

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Zn²⁺ KATKILI SPION'LAR VE
DEMİR OKSİT SPİNEL FERRİT
SİSTEMLERİNİN BİYOMEDİKAL GÖRÜNTÜLEME İÇİN
OPTİMİZASYONU

TUĞBA BETÜL SÜMER CEBECİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Zn²⁺ KATKILI SPION’LAR VE DEMİR
OKSİT SPİNEL FERRİT SİSTEMLERİNİN
BİYOMEDİKAL GÖRÜNTÜLEME İÇİN
OPTİMİZASYONU

TUĞBA BETÜL SÜMER CEBECİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. NURCAN DOĞAN BİNGÖLBALİ

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**OPTIMIZATION OF Zn^{2+} DOPED SPIONs
AND IRON OXIDE SPINEL FERRITE
SYSTEMS FOR BIOMEDICAL IMAGING**

TUĞBA BETÜL SÜMER CEBECİ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PYHSICS

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. NURCAN DOĞAN BİNGÖLBALİ

GEBZE
2020

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/01/2020 tarih ve 210/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/02/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Tuğba Betül SÜMER CEBECİ'nin tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Doç. Dr. Nurcan DOĞAN BİNGÖLBALİ



ÜYE

: Prof. Dr. Faik A. MİKAİLZADE



ÜYE

: Doç. Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tezde hidrotermal ve birlikte çöktürme yöntemleri ile çinko katkılı demir oksit sistemleri sentezlenmiş; elde edilen parçacıkların, yapısal ve manyetik özellikleri analiz edilerek medikal görüntüleme için uygunluğunun araştırılması amaçlanmıştır. Karakterizasyon ölçümleri için; X-Işını Difraksiyometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Yayılımlı X-Işını Dedektörü (EDX), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR), Elektron Spin Rezonans Spektrometresi (ESR), Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) kullanılmıştır.

Bu çalışmada, birinci aşamada nanoparçacıklar hidrotermal ve birlikte çöktürme kimyasal sentez yöntemleriyle elde edilmiştir. Medikal görüntülemede kullanılan süperparamanyetik nanoparçacıkların boyutlarını ve manyetizasyon özelliklerini optimum olarak belirlemek amacıyla her iki yöntemde de çinko katkılama oranı, sentez sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametreleri değiştirilerek örnekler sentezlenmiştir.

İkinci aşamada ise elde edilen nanoparçacıkların yapısal özellikleri ve manyetik davranışları incelenmiştir. Böylece, sentezlenen nanoparçacıkların karakterizasyon verileri analiz edilerek kristal yapıları, boyutları ve manyetik özellikleri bakımından değerlendirmesi yapılmıştır.

Nanoparçacıkların analiz sonuçları, değişen parametrelere ve sentez tekniğine bağlı olarak kendi aralarında karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir. Tüm bu veriler ışığında çinko katkılı demir oksit sistemlerinin medikal görüntüleme için uygunluğu tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çinko Oksit, SPION, Spinel Ferrit, Süperparamanyetizma, Hidrotermal, Birlikte Çöktürme, Medikal Görüntüleme, Manyetik Parçacık Görüntüleme (MPG).

SUMMARY

In this thesis, zinc doped iron oxide systems were synthesized with Hydrothermal and Coprecipitation methods; it was aimed to investigate the suitability of the obtained particles for medical imaging by analyzing their structural and magnetic properties.

For characterization measurements; X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy (EDX or EDS), Electron Spin Resonance Spectrometer (ESR), Physical Properties Measurement System (PPMS), Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) devices were used to characterize nanoparticles.

In this work, nanoparticles were obtained by hydrothermal and co-precipitation chemical synthesis methods in the first phase. In order to optimally determine the sizes and magnetization properties of the superparamagnetic nanoparticles used in medical imaging, samples were synthesized by changing the zinc addition rate, synthesis temperature and reaction time parameters in both methods.

In the second phase, the structural properties and magnetic behavior of the obtained nanoparticles were investigated. Thus, the characterization data of nanoparticles were analyzed and the evaluation of nanoparticles in terms of their crystal structures, sizes and magnetic properties has been done.

Analysis results of nanoparticles were compared among themselves depending on the changing parameters and synthesis technique and then evaluated. In the light of all these data, the suitability of zinc doped iron oxide systems for medical imaging has been discussed.

Key Words: Zinc Oxide, SPION, Spinel Ferrite, Superparamagnetism, Hydrothermal, Coprecipitation, Medical Imaging, Magnetic Partical Imaging (MPI).

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca gerek bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, gerekse manevi olarak üzerimden alakasını eksik etmeyen; laboratuvar çalışmalarım ve tez yazım sürecim boyunca her konuda sabırla destek olan çok değerli danışmanım Doç. Dr. Nurcan DOĞAN BİNGÖLBALİ'ye,

Yüksek lisans tez jürimde yer alan değerli Prof. Dr. Faik A. MİKAİLZADE, Doç.Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN'a,

Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Bölümünden değerli hocam Doç. Dr. Ayhan BİNGÖLBALİ'ye, aynı laboratuvarda çalışmaktan büyük keyif aldığım Dr. Fatmahan ÖZEL'e ve Yüksek Fizik Müh. Özge MERCAN DOĞAN'a,

Teknik sorunlar yaşadığımda çok yardımlarını gördüğüm Dr. Erdem DEMİRCİ'ye, ekip arkadaşlarım Dr. Ali OLAMAT'a ve Muhammad IRFAN'a,

GTÜ çalışanları Dr. Perihan AKSU, Mehmet Emre AKÖZ, Ahmet NAZIM ve Adem ŞEN'e,

Bu günlere gelmemde büyük emeği olan annem Türkân SÜMER'e ve kayınvalidem Aylâ CEBECİ'ye,

Manevi olarak hep yanımda hissedip sevgiyle andığım rahmetli babalarım Selâhattin SÜMER ile Dilâver CEBECİ'ye,

Bütün öğretmenlerime, destekleri için sevgili akrabalarım KIRNIK, ÖNCAN, SAĞLAM, UNAN, AKSARAY, SENER, ÖZMAYA, BERBER ailelerine; iyi ki tanıdım dediğim sevgili Doç. Dr. Nermin ÖZCAN ÖZER'e; bütün arkadaşlarıma ve Mehtap ÇELİK'e,

Henüz çok başında olduğum bu yolda birlikte ilerlediğim; motivasyonumu artırıp her koşulda sabırla yanımda olarak bilime yaptığı dolaylı katkılar için sevgili eşim, evdeşim Çağrı Fatih CEBECİ'ye içtenlikle sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezin orijinal fikri 115E776 numaralı TÜBİTAK projesine ait olup bütün çalışmalar 115E776 ve 115E777 numaralı “Manyetik Parçacık Görüntüleme (MPI) Tekniğine Dayalı Medikal Görüntüleme Cihazının Geliştirilmesi” başlıklı TÜBİTAK 1003 projelerinin desteğiyle yapılmıştır.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Nanoteknoloji: Başlangıç Süreci, Tanımı, Uygulamaları	4
2.2. Manyetizma Türleri	8
2.2.1. Diamanyetizma	10
2.2.2. Paramanyetizma	10
2.2.3. Ferromanyetizma	11
2.2.4. Antiferromanyetizma	13
2.2.5. Ferrimanyetizma	14
2.2.6. Süperparamanyetizma	14
2.3. Manyetik Nanoparçacıklar	15
2.3.1. Ferritler ve Spinel Ferritler	16
2.3.2. Magnetit, Maghemit, Hematit	19
2.3.3. Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıklar	21
2.3.4. Çinko Ferritler	23
2.4. Nanoparçacıkların Üretim Yöntemleri	26
2.4.1. Mikroemülsiyon Yöntemi	27
2.4.2. Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi	28
2.4.3. Termal Parçalama Yöntemi	29
2.4.4. Sol-Jel Yöntemi	29
2.4.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi	30

2.4.6. HidroTermal Reaksiyon Yöntemi	31
3. DENEYSEL YÖNTEM VE BULGULAR	32
3.1. Nanoparçacıkların Hidrotermal Yöntemle Sentezi ve Karakterizasyonu	32
3.1.1. Hidrotermal Yöntemle Nanoparçacıkların Sentezi	32
3.1.2. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların Karakterizasyonu	34
3.1.2.1. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların XRD Analizi	34
3.1.2.2. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların FT-IR Analizi	38
3.1.2.3. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların SEM Analizi	42
3.1.2.4. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların Elektron Spin Rezonans (ESR) Analizi	46
3.1.2.5. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların Fiziksel Özellikleri Ölçüm Sistemi (PPMS) Analizi	50
3.2. Nanoparçacıkların Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Sentezi ve Karakterizasyonu	54
3.2.1. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Nanoparçacıkların Sentezi	54
3.2.2. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Sentezlenen Nanoparçacıkların Karakterizasyonu	55
3.2.2.1. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Sentezlenen Nanoparçacıkların XRD Analizi	55
3.2.2.2. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Sentezlenen Nanoparçacıkların FT-IR Analizi	56
3.2.2.3. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Sentezlenen Nanoparçacıkların SEM Analizi	57
3.2.2.4. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Sentezlenen Nanoparçacıkların ESR Analizi	58
3.2.2.5. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Sentezlenen Nanoparçacıkların PPMS Analizi	59

4. SONUÇLAR ve YORUMLAR	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Acıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Zn	: Çinko
Fe	: Demir
O	: Oksijen
°C	: Santigrat derece
Oe	: Oersted
kOe	: Kilo Oersted
nm	: Nanometre
NP	: Nanoparçacık
MNP	: Manyetik nanoparçacık
dk	: Dakika
sn	: Saniye
SPION	: Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacık
XRD	: X-ışınları kırınımı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi
ESR	: Elektron Spin Rezonans spektrometresi
PPMS	: Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi
T _C	: Curie sıcaklığı
MRG	: Manyetik Rezonans Görüntüleme
MPG	: Manyetik Parçacık Görüntüleme
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Diamanyetik malzemelerin M-H eğrisi.	10
2.2: Paramanyetik malzemelerin M-H eğrisi.	11
2.3: Manyetizma türlerinin spin düzenlenimi: a) Paramanyetizma, b) Ferromanyetizma, c) Antiferromanyetizma, d) Ferrimanyetizma.	12
2.4: Ferromanyetik malzemelerin histerezis eğrisi.	12
2.5: Ferromanyetik malzemelerin bir manyetik alan uygulanırken M-H eğrisi.	13
2.6: Manyetizma türlerinin manyetik duyarlılığının sıcaklıkla değişimi.	14
2.7: Süperparamanyetik malzemelerin M-H eğrisi.	15
2.8: Kübik ferrit malzemelerin kristal yapısı.	16
2.9: Spinel ferrit olan magnetitin kristal yapısı.	17
3.1: Hidrotermal sentez sırasında kullanılan sistemin fotoğrafı.	32
3.2: Teflon ve çelik kaplar.	33
3.3: Sentezlenmiş nanoparçacıkların kurutulmadan önceki görünümü.	33
3.4: Hidrotermal yöntem ile 150°C’de 3 saat ısıtılma tabi tutularak sentezlenen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ örneklerin XRD grafiği, (a) $x=0.0$; (b) $x=0.25$; (c) $x=0.5$.	35
3.5: Hidrotermal yöntem kullanılarak (a) 3 saat; (b) 12 saat süresince 150°C ısıtılma işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerin XRD grafiği.	36
3.6: Hidrotermal yöntemi kullanılarak (a) 3 saat ; (b) 12 saat süresince 180°C ısıtılma işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin XRD grafiği.	37
3.7: Hidrotermal yöntem ile 150°C’de 3 saat ısıtılma tabi tutularak sentezlenen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ örneklerinin FT-IR grafiği, (a) $x=0.0$; (b) $x=0.25$; (c) $x=0.5$.	39

3.8:	Hidrotermal yöntem kullanılarak (a) 3 saat; (b) 12 saat süresince 150°C ısıtım işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin FT-IR grafiği.	40
3.9:	Hidrotermal yöntem kullanılarak (a) 3 saat; (b) 12 saat süresince 180°C ısıtım işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin FT-IR grafiği.	41
3.10:	150°C'de 3 saat süre ile hidrotermal işleme tabi tutularak sentezlenen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ örneklerinin SEM resimleri, (a) $x=0.0$; (b) $x=0.25$; (c) $x=0.5$.	43
3.11:	Hidrotermal yöntem kullanılarak (a) 3 saat; (b) 12 saat süresince 150°C ısıtım işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin SEM resimleri.	44
3.12:	Hidrotermal yöntem kullanılarak (a) 3 saat; (b) 12 saat süresince 180°C ısıtım işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin SEM resimleri.	45
3.13:	150°C'de 3 saat süre ile hidrotermal işleme tabi tutularak sentezlenen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ örneklerinin ESR spektrumu, (a) $x=0.0$; (b) $x=0.25$; (c) $x=0.5$.	47
3.14:	Hidrotermal yöntem kullanılarak (a) 3 saat; (b) 12 saat süresince 150°C ısıtım işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin ESR spektrumu.	48
3.15:	Hidrotermal yöntem kullanılarak (a) 3 saat; (b) 12 saat süresince 180°C ısıtım işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin ESR spektrumu.	49
3.16:	150°C'de 3 saat süre ile hidrotermal işleme tabi tutularak sentezlenen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ örneklerinin oda sıcaklığı PPMS grafiği (a) $x=0.0$; (b) $x=0.25$; (c) $x=0.5$.	51
3.17:	Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen $x=0.25$ katkı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin oda sıcaklığı PPMS grafiği, (a) 150°C'de 3 saat; (b) 150°C'de 12 saat.	52
3.18:	Hidrotermal yöntem kullanılarak (a) 3 saat; (b) 12 saat süresince 180°C ısıtım işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin oda sıcaklığı PPMS grafiği.	53

3.19:	Birlikte çöktürme yöntemi sentez sisteminin fotoğrafı	54
3.20:	80°C’de 45 dk süresince ortak (birlikte) çöktürme yöntemi ile sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ numunesinin XRD grafiği.	55
3.21:	80°C’de 45 dk süresince ortak (birlikte) çöktürme yöntemi ile sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ numunesinin FT-IR spektrumu.	56
3.22:	80°C’de 45 dk süresince ortak (birlikte) çöktürme yöntemi ile sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ numunesinin SEM fotoğrafı.	57
3.23:	80°C’de 45 dk süresince ortak (birlikte) çöktürme yöntemi ile sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ numunesinin ESR spektrumu.	58
3.24:	80°C’de 45 dk süresince ortak (birlikte) çöktürme yöntemi ile sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ numunesinin oda sıcaklığı PPMS grafiği.	59

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanoparçacıkların ($Zn_xFe_{3-x}O_4$) sentez şartları.	34
3.2: Hidrotermal yöntemle sentezlenen numunelerin manyetik sonuçları.	50

1. GİRİŞ

Nanoyapılar boyutları genellikle 1 nm ile 100 nm arasında olan yapılardır. Nanoparçacıklar (NP'ler) yığın (bulk) muadillerinden farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler [1]. Nanoyapıların farklı elektronik, optik, manyetik ve kimyasal özellikler sergilemesi nanoparçacıkların boyutuna büyük ölçüde bağlı olduğundan biyomedikal uygulamalarda nanoparçacıkların tekli dağılım (monodispers) boyutunun kontrolü çok önemlidir. Boyutlar belirli bir büyüklükten sonra çoklu domain yapısı oluşturup ferromanyetik veya ferrimanyetik davranış sergilerler. Ayrıca NP özellikleri, boyutları yanı sıra morfolojilerine ve parçacıkların arasındaki mesafeye de bağlıdır [2-4].

Manyetik Nanoparçacıklar (MNP) birçok disiplinden araştırmacıların ilgi odağındadır. Uygulama alanlarından bazıları kataliz, manyetik sıvılar, veri depolama, çevresel iyileştirme, biyotıp ve biyoteknoloji, Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG veya MRI) ve Manyetik Parçacık Görüntüleme (MPG veya MPI) olarak sayılabilir. Bu uygulama alanlarının birçoğunda 10-20 nm boyutlarındaki parçacıklar daha kullanışlı olmaktadır.

Nanoparçacıkların boyutları manyetik davranışını etkilemektedir. Belirli bir boyut altındaki manyetik nanoparçacıklar süperparamanyetik davranış sergilemektedir. Manyetik nanoparçacıkların süperparamanyetik davranış sergilemesi biyomedikal uygulamalar için çok verimlidir. Çünkü bu özellikleri sayesinde, manyetik nanoparçacığa bir dış manyetik alan uygulandığında kolayca mıknatıslanabilmeleri ve dış manyetik alan kaldırıldığında ise hemen dağılabilmeleri sağlanmaktadır. Böyle bir davranış süperparamanyetik nanoparçacıkların hipertermi ile kanser tedavisinde, doku onarımında, biyomoleküllerin ve hücrelerin manyetik ayırmasında, hedefe yönelik ilaç vermede, manyetik ilaç taşıyıcıları olarak ilaç dağıtımında, manyetik görüntülemeye karşıt (kontrast) ajan olarak kullanılmasında çok faydalı olabilmektedir. Dolayısıyla son yıllardaki araştırmalarda ve çalışmalarda da bunun üzerine yoğunlaşarak farklı kompozisyonlarda, fazlarda, tekli dağılıma sahip, yüksek kalitede kararlı manyetik nanoparçacıkları elde etmeye yönelik sentez teknikleri geliştirmeye yönelinmiştir. Demir (Fe) ve kobalt (Co) gibi metaller, Fe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 ve CoFe_2O_4 gibi spinel tipi ferro mıknatıslar, Fe_3O_4 ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gibi demir oksitler olarak MNP sentezleri yapılmaktadır [3,5-6].

Demir oksitler sahip oldukları yüksek manyetik momentleri, düşük üretim maliyetleri ve nispeten kolay sentezlenebilir özellikte olmalarından dolayı büyük ilgi gören metal oksitlerdendir. Bu özellikler demir tabanlı nanoparçacıkları biyomedikal uygulamalar için mükemmel adaylar haline getirmektedir [7]. Hem doğal halde bulunabilirler hemde laboratuvarında kimyasal sentez yöntemleri kullanılarak üretilirler. Demir oksitlerin Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacık (SPION) sınıfında yer alan hematit (α -Fe₂O₃), magnetit (Fe₃O₄) ve ferrit (Fe₂O₄) formları medikal uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Demir oksitin bu üç formunun laboratuvarında üretiminde; katı hâl reaksiyon yöntemi, sol-jel, hidrotermal, birlikte çöktürme, mikro emülsiyon ve termal parçalama yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Biyomedikal uygulamalarda ve özellikle yeni bir görüntüleme yöntemi olan Manyetik Parçacık Görüntüleme (MPG/MPI) kullanılabilmesi açısından oksit veya metalik manyetik nanoparçacıkların [5] özel parçacık morfolojisi ve boyutuna, parçacık boyutu dağılımına, özel yüzey kimyasına ve yüksek doygunluk manyetizasyonuna sahip olmaları gerekir [8]. Aranan bu özellikler sentezleme için kullanılan metoda bağlıdır. Bu amaçla; birlikte çöktürme, termal ayrışma, hidrotermal veya sol-jel içeren sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Bu sentez tekniklerinin her birinin kendine has avantaj ve dezavantajları bulunmakla birlikte, kullanılacak olan sentez yöntemi elde edilmesi hedeflenen nanoparçacığa ve özelliklerine göre tercih edilebilir.

Bu tezde Zn²⁺ katkılı SPION'lar, klasik SPION'lardan daha yüksek manyetik duyarlılığa sahip olduğundan [6] karşıt görüntüleme ajanı ve ilaç taşıyıcıları olarak Zn²⁺ katkılı SPION sentezlendi ve medikal görüntüleme alanındaki araştırmalara bir katkı sağlanmaya çalışıldı.

Medikal görüntüleme için demir oksit ve çinko ferrit nanoparçacıkların üretilmesi amacıyla hidrotermal ve birlikte çöktürme sentez yöntemleri kullanıldı. Sentezlenen manyetik nanoparçacıkların kristal yapısı, boyutları, manyetik karakterizasyonları araştırıldı.

Deneyssel olarak elde edilen manyetik nanoparçacıkların kristal yapısı, faz yapısı, kristalin tane boyutu hakkında bilgi edinmek için Rigaku markasının CuK α ($\lambda = 0.154$

nm) bandı X-Işını Kırınımı (XRD) cihazı; yüzey bileşimi, ligand bağlanması için 400-4000 cm^{-1} aralığında çalışan ATR aparatlı Perkin Elmer marka Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR); yüzeylerin yüksek çözünürlüklü görüntülemesi için Jeol, JSM5910 LV marka Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) Spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Sentezlenen örneklerin manyetik özellikleri Quantum Design Marka Model 6000 cihazının Fiziksel Özellikleri Ölçme Sistemi (PPMS) ve JEOL Marka JES-FA 300 medeli Elektron Spin Rezonans (ESR) veya diğer adıyla Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) tekniği ile belirlenmiştir. PPMS cihazı ile manyetik alana (H) bağlı olarak mıknatıslanmadaki (M) değişim ölçümleri $M(H)$ yapılmıştır.

En iyi değerlerin elde edildiği numunelerde hidrotermal yöntem için çinko katkılama oranı $x=0.25$, reaksiyon sıcaklığı 180°C ve reaksiyon süresi 12 saat olup M_s değeri 81 emu/g bulunmuştur. Birlikte çöktürme yöntemi için çinko katkılama oranı $x=0.25$, reaksiyon sıcaklığı 80°C ve reaksiyon süresi 45 dakika olup M_s değeri 81 emu/g bulunmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanoteknoloji: Başlangıç Süreci, Tanımı, Uygulamaları

Son yüzyıllarda bilim ve teknolojide çok önemli gelişmeler olmuştur. Tekstil endüstrisinde bu gelişmeler 1770’lerde başlayıp 1800-1853 yılları arasındaki gelişme süreciyle yaygınlaşmış, 1853’ten sonra da gelişimini tamamlama sürecine girerek olgunlaşmış. Benzer şekilde demiryollarındaki gelişmeler 1825’te başlangıç (buluş), 1853-1913 yılları arası gelişme, 1913’ten sonra gelişimini tamamlama (olgunlaşma) sürecine girmiş. Otomobil endüstrisi buluş süreci 1886’da başlamış, 1913-1969 arası gelişme sürecini bitirmiş ve sonrasında olgunlaşma evresine geçmiştir. Bilgisayar teknolojisinin buluş süreci 1939’da başlamış ve gelişme sürecine 1960’ların sonunda girmiş, günümüzde hâlen gelişme sürecinde olup benzer mantıkla 2025’ten sonra olgunlaşma sürecine gireceği tahminen söylenebilir [9]. *Nanoteknoloji* ise 1900’lü yılların sonlarında başlamış ve henüz başlangıç (buluş) aşamasında olan çok çok yeni bir alandır. Benzer yaklaşımla, 2025 yılından sonra gelişme aşamasına başlayacağı ve 2080’li yıllarda olgunlaşma sürecine gireceği tahmin edilebilir.

Nanoölçek kavramı çok yeni olmasa da nanoölçekteki araştırma ve çalışmalar devrim niteliğinde olup çok yenidir. Fizik, kimya, malzeme bilimi, hatı hâl fiziği, yoğun madde fiziği ve daha pek çok alan nanoteknolojiye hizmet eder.

Nanoteknolojinin başlangıcını, fizikçi Richard P. Feynman’ın 29 Aralık 1959 tarihinde Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü’nde (Caltech) yaptığı “There’s Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics” başlıklı konuşmasına dayanıyor olarak kabul edebiliriz. Amerikan Fizik Derneği’nin Caltech’teki yıllık toplantısında yaptığı bu konuşmada Feynman bu yeni alanı, temel fiziğin çoğunu anlatmayacağından diğerleriyle tamamen aynı olmayan ama prensipte muazzam miktarda şeylerin yapılabileceği bir alan olarak tanıtmıştır. Daha çok katı hâl fiziğine benzer ve karmaşık durumlarda ortaya çıkan garip olaylar hakkında büyük fayda sağlayabileceğini belirtmiştir. Bahsetmek istediği, küçük ölçekli şeyleri manipüle etme ve kontrol etme sayesinde bu alanın çok sayıda teknik uygulamaya sahip olacağı hakkındadır.

Feynman konuşmasında şunları da söylediği Engineering and Science’da şu şekilde geçmektedir:

“Aşağılarda şaşırtıcı derecede küçük bir dünya var. 2000 yılında, bu çağa dönüp baktıklarında, neden 1960'a kadar kimsenin bu yönde hareket etmeye ciddi bir şekilde başlamış olmadığını merak edeceklerdir” [10].

Konuşmasının adının sadece “Aşağıda Yer Var” değil, “Aşağıda Çokça Yer Var” olduğuna vurgu yaparak gösterdiği şey, cisimlerin boyutunu pratik bir şekilde azaltabileceğimiz yer olmasıdır. Çokça yer olduğunu da bilgisayarların minyatürleştirilmesi olgusunda gösteriyor. O yıllarda bilgisayarların bir *odayı* dolduracak kadar büyük olduğundan yola çıkarak da konuşmasına bu başlığı verdiği anlaşılıyor. Sonrasında da konuşma başlığında kastettiği fikrini anlatıyor. Feynman; neden bilgisayarları çok küçük yapamadıkları, küçük teller, küçük elementler yapamadıkları ve başlığı kastederek de *küçük* vurgusunu yapıyor. Tellerin 10 veya 100 atom çapında ve devrelerin birkaç bin Angstrom (Å) olması yönünde örneğini veriyor. Feynman bilgisayarları küçültmek için *bolca yer var* olduğunu, fiziksel yasalarda bilgisayar elemanlarının o yıllarda olduğundan çok daha küçük yapılamayacağını söyleyen hiçbir şeyin olmadığını ve aslında bunun bazı avantajları olabileceğini söylüyor. Nitekim günümüzde de gerçekten bu olmuştur ve nanoteknoloji ile *küçüklerin* dünyasında benzersiz şeyler yapılabileceği görülmüş ve çeşitli çalışmalar devam etmektedir.

“Nanoteknoloji” terimi 1974'te ortaya çıkmış ve Norio Taniguchi tarafından “On the Basic Concept of Nano-Technology” (“Temel Nano-Teknoloji Kavramı Hakkında”) başlıklı makalede ilk kez kullanılmıştır. Sonrasında da K. Eric Drexler 1987 yılında yayınladığı “Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology” adlı kitabında, atomları her türlü uygun dizilişte yerleştirmeye olanak sağlayacak bu yeni tür teknolojiyi tanımlamıştır. Sumio Iijima 1991 yılında karbon nanotüpleri keşfetmiş ve ardından nanoölçekteki malzemeler yoğun bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır [11].

Nanoteknoloji, maddenin genelde 100 nm'den 1 nm'ye (nanometre) kadar olan ölçekte kontrol edildiği, çalışıldığı teknolojileri kapsayan çok yeni bir alandır. Özetle atom ve moleküllerin bir araya getirilerek nanometre ölçeğinde işlevli yapıların oluşturulmasıdır da denebilir. Nanometre, metrenin milyarda biri kadar bir ölçüdür ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Daha anlaşılabilir olması için kıyaslanacak örnekler verecek olursak; bir iğnenin başı $\sim 1 \text{ mm}$ (10^{-3} m), bir toz akarının büyüklüğü $\sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ ($2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$) [11] insan saç telinin genişliği yaklaşık $100 \text{ }\mu\text{m}$ ($\sim 100.000 \text{ nm}$), hücrelerin genişliği

~10-100 µm, eritrosit (alyuvar) denilen kırmızı kan hücrelerinin çapı ~ 7-8 µm [12] virüsler ~ 100 nm boyutlarında (örneğin Covid19'un boyutu 125 nm), proteinler 10 nm, genlerin uzunluğu ~ 5-8 nm, çift sarmallı DNA'nın genişliği ~ 2 nm, yan yana koyulmuş 10 tane hidrojen atomu ~ 1nm, bir atomun çapı ~ 0.1 nm yani 1 Angstromdur ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$).

Geleneksel (nanoölçekte olmayan) malzemeler, yapılar ve cihazlar sıklıkla *yığinsal teknoloji* olarak adlandırılır [11]. Yığın (bulk) durumundan nanoölçeğe inildikçe ebatları küçülen nanoboyutta bir malzemenin, yapının artık kuantum özellikleri ortaya çıkmaya başlar. Makroskobik boyutundaki yığın özelliklerinden çok farklı fiziksel, elektriksel, optiksel, manyetik özellikler sergiler. Buna verilebilecek bence en basit örneklerden biri altındır. Altın elementi makroskobik büyüklükte sarı renkte görülürken nanoölçekte kırmızı renkte görünür [9]. Dolayısıyla nanoölçekteki nesneler için işleyen fizik yasaları; gündelik nesnelerin hareketleriyle, davranışlarıyla ilgilenen *klasik mekanik (Newton mekaniği)* ile çok küçüklerin etkileşimleriyle ilgilenen *kuantum mekaniğini* birleştirir.

Nanoteknolojide atom seviyesinden başlanarak kontrollü bir atomsal / moleküler yerleştirme ve diziliş yapılarak benzersiz özelliklere sahip malzemeler, yapılar ve cihazlar elde edilebilir.

Nanomalzemelerin özellikleri fizik yasalarının sınırlarını zorlayabilir. Nanomalzemeler, yığın benzerlerinden çok farklı fiziksel, optik, elektronik ve manyetik özellikler gösterebilirler. Örneğin, belli bir boyutta ferromanyetik davranış sergileyen bir malzeme boyutları çok küçültüldüğünde süperparamanyetik özellik göstermeye başlayabilir. Nanomalzemelerin yüzey özellikleri de uygulamalarda kullanılmaları açısından çok önemlidir. Çünkü malzemelerin yüzeyleri, pek çok işlemin gerçekleştiği yerlerdir. Nanoboyutlara inildikçe parçacıkların yüzeyleri hacimlerine göre daha büyük kalır. Yani büyük yığın emsallerine kıyasla nanoparçacıkların yüzey/hacim oranı daha büyüktür. Böylece yığın emsallerinden daha çok işlevsel olabilirler.

Nanoteknolojinin leke tutmayan, su geçirmeyen hidrofobik nano-kumaşlardan bilişim ve robotiğe, tarımdan uzay çalışmalarına kadar çok geniş uygulama alanları vardır. Özellikle yeni alanlar olan nanotıp ve biyonanoteknoloji için büyük gelişmeler sağlayacaktır. Bir yandan biyomedikal sistemler geliştikçe pek çok yeni sorun aydınlatılabilecektir. Diğer yandan güvenlik, etik, toksisite gibi yeni sorunlar

oluşabilecektir. Nanoteknoloji, yeni ilaçların bulunmasını, tasarımını, geliştirilmesini ve üretme sürecini de büyük ölçüde etkileyebilir.

Daha küçük ilaçlar üretilmesini sağlayacağından işlevleri artıp önceden kısıtlandığı membranları veya bariyerleri aşabilecektir. Örneğin, nanoparçacıkların kan-beyin bariyeri gibi bir membranı aşabilmelerine olanak sağlayabilir ve böylece beyin yaralanmalarının tedavisinde, psikiyatrik bozukluklarda işe yarar yeni yöntemler ortaya çıkabilir.

Birçok nanomalzeme, biyomoleküllerin çoğundan daha küçük ya da aynı büyüklükte olabilirler. Hücreler, nanoölçekten çok daha büyük olup mikrometre ile ifade edilen büyüklüklerdedir. Hücrelerin genişliği yaklaşık 10-100 μm , virüslerin genişliği ~ 100 nm, proteinler ~ 10 nm, genlerin uzunluğu 5-8 nm kadardır. Nanoparçacıklar hücre veya bileşenlere yaklaşabilir, böylece biyolojik hedeflerin etiketlenmesinin ve manipülasyonunun sağlanması amacıyla yüzey kimyalarını değiştirmek için biyomoleküllerle kaplanabilir ya da işlevsel hale getirilebilir [11]. Üretilen biyouyumlu nanomalzemeler yeni biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir.

Önceden pek çok bilim dalı birbirinden ayrılmış şekilde çalışabilirken gelişen nanoteknoloji ile disiplinler arası çalışma birlikteliği çok sıkı olmaya başlamış ve bu sıkı birliktelik yeni bağlar kurarak artacaktır. Farklı alanlardan bilim insanları çok çeşitli projelerde birlikte çalışmaktadır. Örneğin kimyacılar yeni ışık türleri geliştirmekte, fizikçiler kanser tanı ve tedavisine yeni yeni yaklaşımlar getirmektedir [11].

Sağlık hizmetleri uzmanlarının etkin olarak özellikle tanı koymak istediği bazı önemli hastalıkların birçok tanı yönteminin sınırlı olduğu görülmektedir. Örneğin kanser, nanoteknolojinin en çok etkiyebileceği alanlardan biri olup hem gelişmiş tanı, hem de gelişmiş tedavilerde etkisini gösterebilir.

Kanser, bir an evvel çözülmesi gereken son derece önemli bir sağlık problemidir. Zor bir süreç olan kemoterapi, hastaya fiziksel ve psikolojik olarak dâhil birçok yönden zarar verebilmektedir. Nanotıp ve nanoteknolojik yöntemler, kemoterapinin aksine vücudun geri kalanına ve sağlıklı hücrelere zarar vermeden kötü huylu hücreleri yok etmemize izin verebilir. Bununla birlikte, tanı açısından in vitro'nun aksine özellikle in vivo ortamlarda kullanılacak nanoparçacıkların toksisitesi, tedaviden sonra vücuttan atılabilmesi ile ilgili endişeler ve bunun üzerine çalışmalar da olacaktır [11].

Günümüzde çeşitli nanoparçacık türleri kullanılarak yapılan biyomedikal uygulamalardan bazıları şunlardır; manyetik rezonans görüntüleme (MRI/MRG), kontrast geliştirme, manyetik hücre ayrımı, hipertermi ile kanser tedavisi, ilaç hedefleme, anti-kanser ilaçlarının manyetik kontrollü taşınması, genetik tarama, hastalık saptanması, biyolojik sıvıların detoksifikasyonu. Ayrıca yeni bir teknik olan manyetik parçacık görüntüleme (MPI/MPG) için de kullanımı geliştirilmektedir.

Manyetik nanoyapılar; optik olarak opak canlı dokular aracılığıyla uzaktan hareket olanağı sağladığından, harici manyetik alan manipülasyonu ile biyomedikal uygulamalar için yüksek seviyede işlevseldirler. Görüntülemede manyetik nanoyapılar zamanla değişen manyetik alana yanıt olarak rezonans yapabildiklerinden kullanılmaktadır.

Manyetik nanoparçacıklar bir dış manyetik alan kullanılarak manyetik ısı üretimiyle (hipertermi) tedavi için vücutta tanımlanan hedef bölgelere (organa, dokuya veya tümöre) yönlendirilip hastalığın tedavisi gerçekleştirilebilir. Ayrıca, bölgeye ve fonksiyona özgü karşıt (kontrast) maddeleri olarak işlev görerek manyetik rezonans ve manyetik parçacık görüntülemenin tanılabilirliğini artırabilir [13,14]. Dolayısıyla istenilen özelliklerde biyoyumlu nanoparçacıklar elde edilebilmesi ve geliştirilebilmesi için manyetik özellikleri üzerine de çalışmalar yapılması gerekmektedir.

2.2. Manyetizma Türleri

Manyetizma, günümüzde Türkiye’de bulunan Manisa şehrinden adını almıştır. Antik Yunanlılarda ise Magnesia’daki kayalar anlamında “magnet” sözcüğü kullanılmış olup bu kayaların magnetit olduğu kaydedilmektedir [15,16]. Magnetit veya magnetit (Fe_3O_4) denilen bu demir cevheri yaygın ve iyi bilinen önemli bir ferrimanyetik bileşiktir. Ayrıca oktahedral spinel kristalleri olarak magmatik ve metamorfik kayaların ortak bir bileşeni olup doğada bol miktarda bulunan manyetik bir mineraldir [16]. Elektronların hareketi sonucunda meydana gelen çekme ya da itme kuvvetine kendiliğinden manyetizma (M) denir. Günümüzde ise manyetizma, mıknatıslanmış maddelere ilişkin özelliklerini inceleyen bir fizik dalıdır.

Bilim insanları Curie ve Weiss, kendiliğinden manyetizmayı ve manyetizmanın sıcaklıkla olan ilişkisini açıklamayı başardılar. Sonrasında ise Bloch, Landau ve

Néel'in ayrıntılı çalışmalarıyla manyetik maddelerin, özellikle manyetik domain bölgeleri sınırlarındaki manyetik davranışları ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Yığın manyetik malzemeler çok sayıda manyetik bölgelerden oluşur ve manyetik özellikleri, bu manyetik bölgelerin dışarıdan uygulanan manyetik alan ve sıcaklık değişimiyle birlikte nasıl hareket ettiği, yapısında meydana gelen değişime bağlıdır. Bir maddenin $\mathbf{M} = \mathbf{m} / V$ manyetizasyonu, birim hacim başına manyetik moment ile ifade edilir. Burada $\mathbf{m}$, materyalin V hacmi üzerindeki manyetik momenttir. Manyetizasyon, uygulanan manyetik alana,

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.1)$$

şeklinde bağlıdır. Bu ifade, $\mathbf{H}$ manyetik alan tarafından bir malzemede indüklenen mıknatıslanmayı tanımlar [17].

χ , manyetik duygunluk olup maddenin uygulanan dış manyetik alana tepkisinin bir ölçüsüdür ve boyutsuzdur. Düzenli malzemelerde duyarlılık sadece sıcaklığa değil, aynı zamanda $\mathbf{M-H}$ eğrisinin karakteristik şekline yol açan $\mathbf{H}'$ 'ye bağlıdır. Çok büyük $\mathbf{H}$ değerlerinde $\mathbf{M}$ doygunluk değerine yaklaşır. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde genellikle manyetik domain duvarlarının, malzeme içindeki safsızlıklara veya tane sınırlarına sabitlenmesi ve kristal örgüsünün manyetik anizotropisi gibi içsel etkilerle ilişkili olan mıknatıslanma işleminde, geri dönüşü olmayan bir histerezis görülür. Bu histerezis döngüleri olarak adlandırılan $\mathbf{M-H}$ eğrilerine yol açar [17].

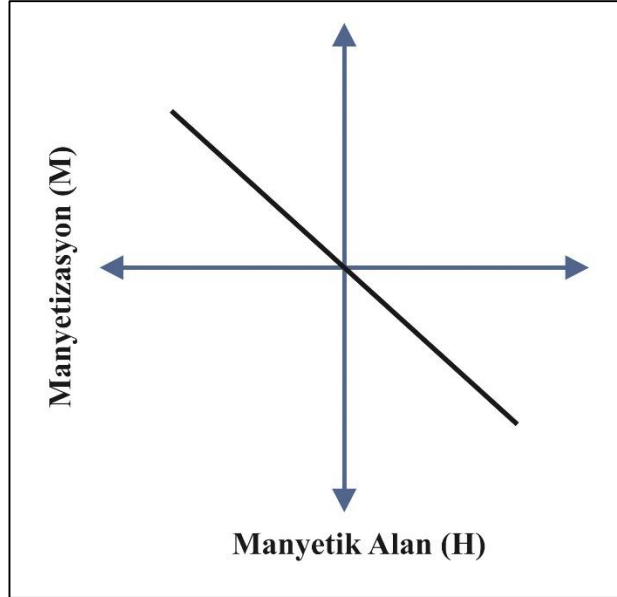
Manyetik duygunluğun büyüklüğü maddelerin manyetik olarak sınıflandırılmasında kullanılır.

Diğer tüm katılar gibi nanoparçacıklarda manyetik özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılırlar:

- Diamanyetizma
- Paramanyetizma
- Ferromanyetizma
- Antiferromanyetizma
- Ferrimanyetizma
- Süperparamanyetizma

2.2.1. Diamanyetizma

Diamanyetik malzemeler dış manyetik alanın yokluğunda net bir manyetik momenti olmayan malzemelerdir. Eğer bu tür malzemelere dışardan bir manyetik alan uygulanırsa, malzemenin içinde çok küçük bir alan indüklenir ve bu alan dış manyetik alana zıt yöndedir. Diamanyetik malzemelerin manyetik duygunluğunun sıcaklığa bağıllığı çok zayıf olup 1'den küçük ve negatif değerler alır. Diamanyetik malzemelerde manyetik duygunluk (χ) değeri sıfırdan küçük, o malzeme için bağıl manyetik geçirgenlik (μ_r) değeri birden küçük ama bire yakındır. Örneğin iyonik kristaller, inert atomlar, altın, kurşun diamanyetiktir.

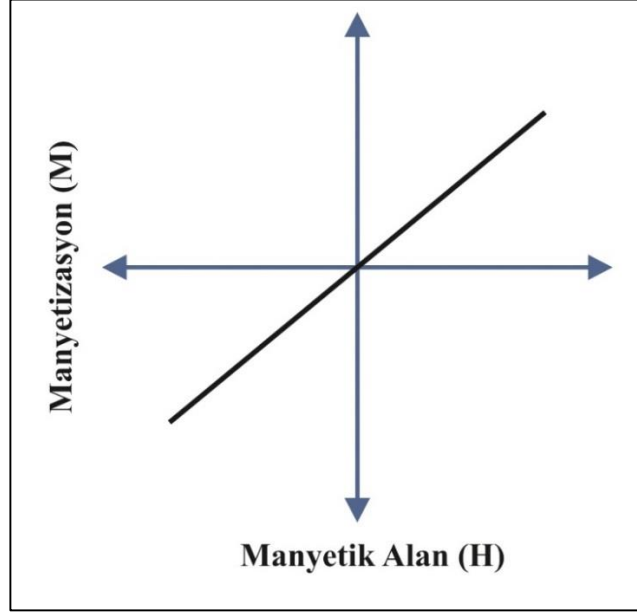


Şekil 2.1: Diamanyetik malzemelerin M - H eğrisi.

2.2.2. Paramanyetizma

Paramanyetik malzemeler dışarıdan herhangi bir manyetik alan uygulanmadığında elektron spininden kaynaklı net bir manyetik momente sahiptirler. Bununla birlikte atomları arasında etkileşim olmadığından atomların dipollerini dolayısıyla manyetik momentlerini yönlendirmek için büyük dış manyetik alanlara ihtiyaç duyarlar. Dış bir manyetik alan uygulandığında, paramanyetik malzemenin manyetik momentleri uygulanan alan ile aynı yönde sıralanırlar. Dış manyetik alan kaldırıldığında ise alanla ortaya çıkan manyetik özellikleri ortadan kalkar. Paramanyetik malzemelerin manyetik duygunluğu pozitif ve 1'den küçük bir değere

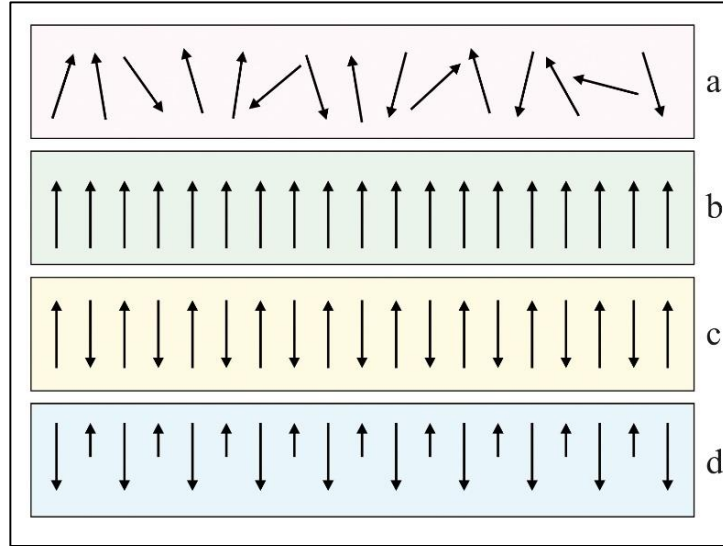
sahiptir ($0 < \chi < 1$). Örneğin alkali metaller, geçiş elementleri paramanyetik malzemelerdir.



Şekil 2.2: Paramanyetik malzemelerin M - H eğrisi.

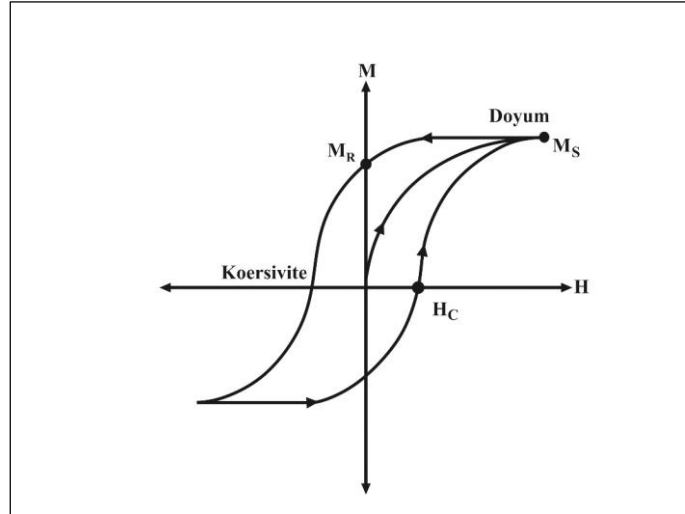
2.2.3. Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemeler çok sayıda çiftlenmemiş elektrona sahip olup dış manyetik alanın yokluğunda net bir manyetik momentleri vardır. Spin düzenlenimi Şekil 2.3.'te gösterilmiştir. Ferromanyetik bir malzemede aynı yönde yönelmiş çok sayıda atomik momentin (10^{12} - 10^{15}) birleşmesiyle oluşmuş özel bölgeler vardır. Bu özel bölgelere *domain* adı verilir ve her bir bölge diğer bölgeden domain duvarları ile ayrılmıştır. Her bir domain bölgesindeki manyetik kuvvet çok güçlüdür. Böyle bir malzemeye dış bir manyetik alan uygulandığı zaman, bu domainler manyetik alan ile aynı yönde olmak için dönerler ve çok güçlü bir dış alan altında tüm domainler dış manyetik alan ile aynı yönde olurlar. Tüm domainlerin dış manyetik alan ile aynı yönde yöneldiği bu durumda manyetizasyon artık doyuma ulaşmıştır. Bundan sonra dış manyetik alan ne kadar arttırılırsa arttırılsın manyetizasyon değeri değişmeyecektir. Dış manyetik alan ortadan kaldırıldığı zaman bazı domainler alan yönündeki yönelimlerini kaybedecektir fakat eski ilk haline dönemeyerek kalıcı bir manyetizasyona sahip olacaktır.



Şekil 2.3: Manyetizma türlerinin spin düzenlenimi: a) Paramanyetizma, b) Ferromanyetizma, c) Antiferromanyetizma, d) Ferrimanyetizma.

Bu tür malzemelerin manyetizasyon ile dış manyetik alan değişimi, histerezis eğrisini ($M-H$) oluşturur. Ferromanyetik bir malzemenin histerezis eğrisi şekil 2.4'te gösterilmiştir.



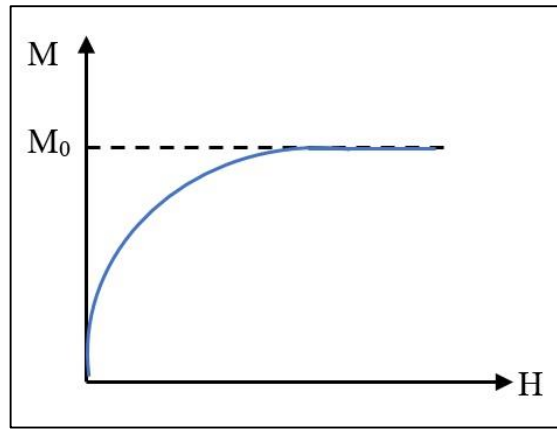
Şekil 2.4: Ferromanyetik malzemelerin histerezis eğrisi.

Bir ferromanyetik malzemenin histerezis zarfı çok geniş ise sert ferromanyetik malzeme, dar ise yumuşak ferromanyetik malzeme olarak adlandırılır. Ayrıca kısmen de mikron büyüklüğünde veya daha büyük parçacıklarda domain duvarlarının hareket etmesi nedeniyle dar bir histerezis döngüsü görülürken daha küçük parçacıklarda ise geniş bir histerezis döngüsü görülür. Ferromanyetik malzemelerde χ

değeri sıfırdan büyük olup uygulanan manyetik alanın şiddetine çok bağlıdır. Manyatıslanmanın sıfır olduğu durumda, manyetik alan şiddeti koersivite (H_c) olarak adlandırılır.

Ferromanyetik malzemenin manyetik duygunluğu sıcaklık değişimine karşı çok hassastır ve artan sıcaklıkla birlikte manyetik duygunluk azalır. Ferromanyetik bir malzemede Curie sıcaklığı (T_C) olarak adlandırılan bir kritik sıcaklık noktası vardır ki bu noktanın üstünde malzeme artık ferromanyetik değil paramanyetiktir.

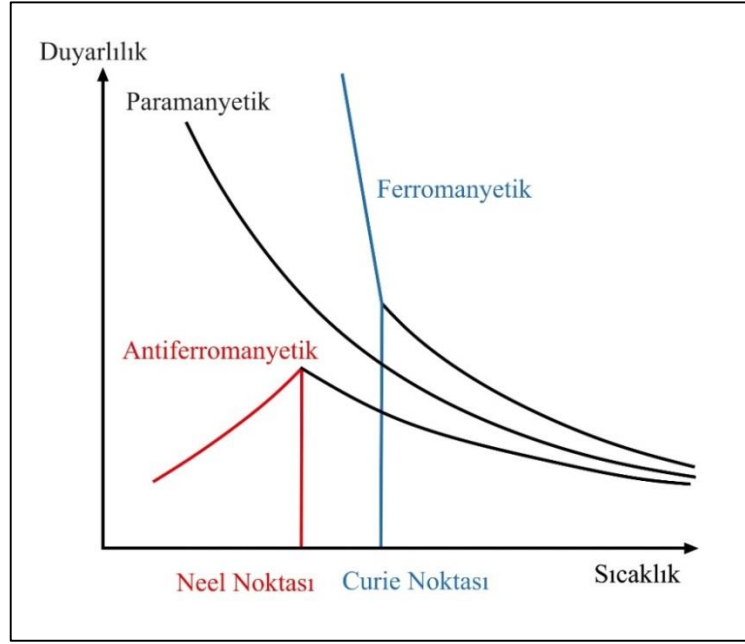
Benzer şekilde ferromanyetik bir malzemenin sadece ilk manyetik alan uygulanırkenki M-H eğrisinin yükseliş grafiği Şekil 2.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Ferromanyetik malzemelerin bir manyetik alan uygulanırken M - H eğrisi.

2.2.4. Antiferromanyetizma

Bu malzemelerin manyetik momentleri Néel sıcaklığı olarak adlandırılan kritik bir sıcaklığın altında antiparalel bir düzenlenime sahiptirler. Sıcaklık arttırıldığı zaman, manyetik duygunluk artar ve Néel sıcaklığında en büyük değerini alır. Manyetik duyarlılığı pozitif olup Néel sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gittikçe azalan bir değere sahiptir. Şekil 2.6.'da bazı manyetizma türlerinin manyetik duyarlılığının sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Nikel oksit, mangan oksitler, mangan sülfat, Kromium oksitler antiferromanyetik malzemelerdir.



Şekil 2.6: Manyetizma türlerinin manyetik duyarlılığının sıcaklıkla değişimi.

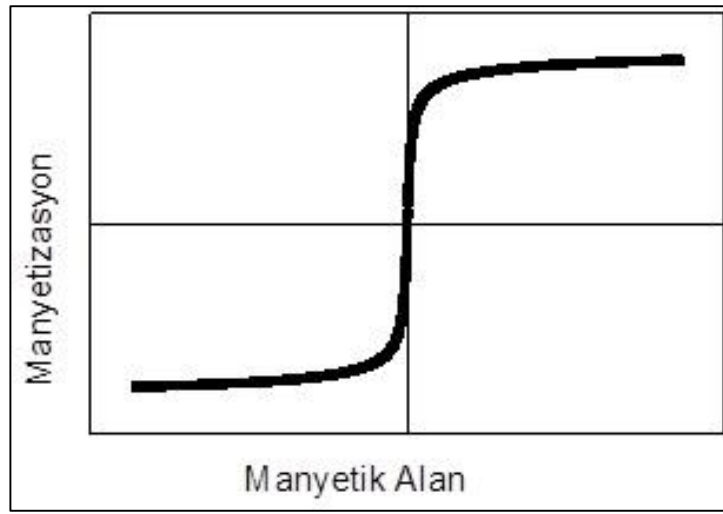
2.2.5. Ferrimanyetizma

Antiferromanyetik malzemelerin, manyetik dipolleri büyüklüklerinin farklı olması gibi özel bir durumu vardır. Manyetik dipoller antiparalel düzende olduklarından kendiliğinden bir manyetizasyonları vardır ve böylece ferromanyetik malzemeler gibi Curie sıcaklığının altında sıfır olmayan bir manyetizasyonları vardır. Şekil 2.3.c’de antiferrimanyetizma spin düzenlenimi gösterilmiştir. Bu malzemeler çok küçük bir dış manyetik alan uygulandığında bile yüksek manyetizasyonlara sahiptirler. Manyetik duygunlukları pozitif olup Néel sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda çok büyük değere sahiptir. Bu tür malzemeler ferromanyetik Curie sıcaklığı olarak tanımlanan özel sıcaklığın üstünde paramanyetik, altında ferromanyetik davranış sergilerler. Ferrimanyetik olarak tanımlanan ilk malzemeler, spinel yapısında kristalleşen ve moleküler alanının ilk kez uygulandığı ferrittir (MFe_2O_4). Manyetit (Fe_3O_4) bilinen en yaygın ferrimanyetik malzemedir.

2.2.6. Süperparamanyetizma

Manyetik bir malzemenin boyutları küçüldükçe manyetik davranışlarında da değişimler meydana gelmektedir. Malzemenin boyutları küçüldükçe öncelikle çoklu domain yapılar artık tekli domain yapılara dönüşmektedir. Tekli domain yapıdan

dolayı artık domain sınırları ya da bölgelerinden çok bahsedilmez ve manyetik olarak bir faz değişimi gözlenmektedir. Bu tür malzemelerde zorlayıcı manyetik alan ve kalıcı manyetizasyon parametreleri sıfır olması nedeniyle de $M-H$ eğrilerinde histerezis gözlenmez. Tipik bir süperparamanyetik malzemelerin $M-H$ eğrisi Şekil 2.7’de görülmektedir. Süperparamanyetik malzemeler bazı özel koşullar altında hem ferromanyetik hemde paramanyetik davranış sergilerler. Parçacık boyutunun maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) için 20 nm’den düşük olması durumunda süperparamanyetik davranış gözlenirken, parçacık boyutu 20 nm’den daha büyük olduğu zaman ise ferromanyetizma gözlenir.



Şekil 2.7: Süperparamanyetik malzemelerin $M-H$ eğrisi.

2.3. Manyetik Nanoparçacıklar

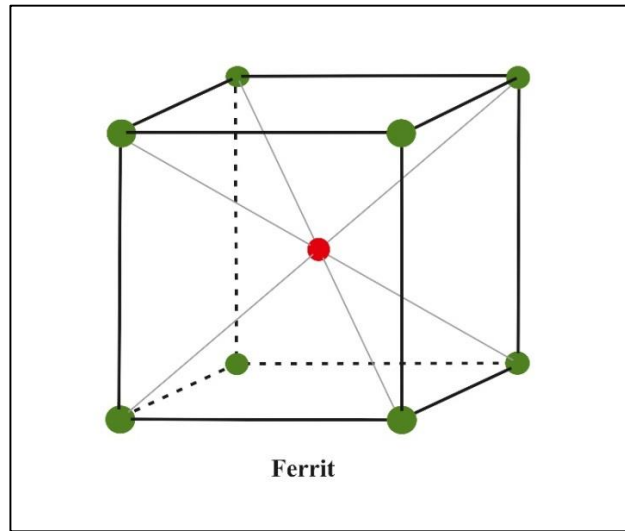
Manyetik nanoparçacıklar (MNP), çeşitli özellikleri yığın dediğimiz malzemelerinkinden çok farklı olan ve benzersiz manyetik özellikleri sayesinde birçok teknolojik uygulamaları olması nedeniyle oldukça dikkat çekmiştir. Örneğin, bilgi teknolojisinde sabit disklerde veri depolamak için, manyetik hedeflenmiş ilaç taşınımı ve manyetik rezonans görüntülemede (MRI/MRG) kontrast ajan olarak [16], kalıcı mıknatıslar, manyetik cihazlar, sabit disk kayıt ortamı, okuma-yazma kafaları, kayıt bantları, esnek kayıt ortamı, renkli görüntüleme, ferro-akışkanların aktif bileşenleri yeni bir teknik olan manyetik parçacık görüntüleme (MPI/MPG) olarak medikal alanda, biyoteknolojide, su arıtımı gibi çevresel uygulamalarda, tarım uygulamalarında, askeri alanda ve daha bir çok yerde kullanılırlar. Manyetik NP'lerin toksik olmayan davranışı ve biyoyumlu uygulamaları; enzimler, nişastalar, ilaçlar,

nükleotidler, proteinler, antikorlar, yüzey aktif maddeler, noniyonik deterjanlar ve polielektrolitler dâhil olmak üzere organik veya inorganik moleküller ile özel yüzey kaplaması ile daha da zenginleştirilebilir [13]. Fakat yine de nanoparçacıklar ile biyolojik sistemler arasında gerçekleşen moleküler düzeydeki etkileşim mekanizması büyük ölçüde bilinmemektedir [1]. Ferromanyetik malzemelerden oluşan ve 10-20 nm'den küçük MNP'ler benzersiz bir manyetizma formu kazanır, süperparamanyetizma davranışı gösterirler [13].

2.3.1. Ferritler ve Spinel Ferritler

Ferrit, herhangi bir ferrimanyetik malzeme için kullanılan genel bir terimdir. Kristal yapı temelinde ferritler; spinel, garnet ve altıgen (hekzagonal) olmak üzere üç sınıfa ayrılmakta olup her ferrit tipi farklı manyetik özelliklere sahiptir.

Ferritlerin kristal yapısı genel olarak MFe_2O_4 veya MOFe_2O_3 kimyasal formülü şeklinde gösterilir. Spinel ferrit NP'leri genellikle küresel, kübik, oktahedral veya simetrik yıldız benzeri şekillerde olurlar [21]. Şekil 2.8'de kübik yapıdaki ferrit gösterilmiştir.



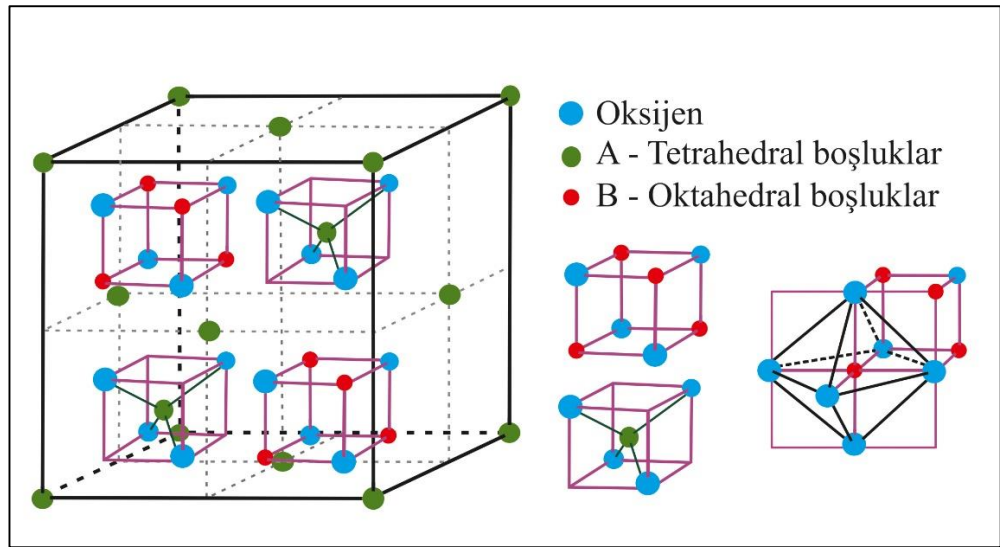
Şekil 2.8: Kübik ferrit malzemelerin kristal yapısı.

Ferrit nanoparçacıklar, sahip oldukları yüksek manyetik momentleri, düşük üretim maliyetleri ve nispeten kolay sentezlenebilir olmalarından dolayı büyük ilgi gören metal oksitlerdendir. Bu özellikleri sayesinde ferrit nanoparçacıklar elektronik, mekanik ve biyomedikal gibi çok çeşitli uygulamalar için çok cazip adaylar haline

gelmektedir. Ferritlerin elektrik iletkenliğinin metalik malzemelerden daha düşük olması bir avantajdır.

Yapısı ilk olarak 1915 yılında W. H. Bragg ve Nishikawa tarafından belirlenmiş olan spinel ferritlere, mineral spinel ($MgAl_2O_4$) ile aynı kristal yapıda olmasından dolayı ferro-spinel denir [18].

Spinel yapıya sahip bir bileşik gösterimini AB_2O_4 olarak yapacak olursak tetrahedral A bölgeleri (boşlukları) yani dört atom arasındaki boşluk ve oktahedral B bölgeleri yani altı kürenin arasındaki boşluk olmak üzere iki katyon alt-örgüsü içerdiği bilinir. Bir spinel ferrit olan magnetitin kristal yapısı şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9: Spinel ferrit olan magnetitin kristal yapısı.

Spinel kafes, kristal yapıdaki en küçük tekrar eden birim olan birim hücreden 32 oksijen iyonunun bulunduğu kapalı bir oksijen iyonu düzenlemesinden oluşur. Bu anyonlar, anyonlar arasında iki tür boşluk bırakarak yüzey merkezli kübik (fcc) düzeninde paketlenir. Spinel yapının sadece M katyonunun iyonik yarıçapı 1 Angstromdan ($\text{\AA}$) 'dan küçük veya yaklaşık 1 $\text{\AA}$ olduğunda oluşur. 1 $\text{\AA}$ 'dan büyükse, elektrostatik Coulomb kuvveti kristalin kararlılığını sağlamak için yetersizdir. Örneğin Ca^{2+} (iyonik yarıçap 1.06 $\text{\AA}$) spinel kristal oluşturmazken, Mn^{2+} (0.91 $\text{\AA}$) spinel kristal oluşturur.

Spinel ferritlerin genel formülü $(M_xFe_{1-x})[M_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ 'tür. İki değerlikli metal iyonu M ($M = Zn^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ veya bunların bir karışımı) soldan sağa sırasıyla tetrahedral (A) veya oktahedral [B] bölgelerini işgal edebilir. Spinel kafeslerde, tetrahedral (A) bölgesinin oktahedral [B] bölgesine göre daha küçük

iyonik yarıçapa sahip olmasından dolayı Co^{2+} , Ni^{2+} gibi büyük katyonlardan ziyade daha küçük katyonlar tetrahedral (A) bölgesini işgal etmeyi tercih eder. Üç değerlikli iyonlar iki değerlikli iyonlardan genellikle daha küçük olduğundan ters yapıyı destekleme eğilimindedirler.

$(\text{M}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{M}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ formülünde $x = 1$ olduğunda buna *normal spinel* denir. $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ gibi normal spinel ferritlerde tüm iki değerlikli metal iyonları (A) boşluklarını işgal eder ve tüm üç değerlikli iyonlar [B] boşluklarını işgal eder. Ara O_2 iyonları vasıtasıyla metal iyonları arasındaki A-A, B-B ve A-B etkileşimleri süper değişim mekanizması ile mümkün olmaktadır. Normal spinel ferritlerde (A) boşlukları herhangi bir manyetik iyon içermediğinden A-B etkileşimi yoktur. B-B etkileşimi de manyetik iyonların yarısı ile bir doğrultuda sıralandığından B alt kafeslerinin alternatif düzlemleri zıt yönde mıknatıslanır. Böylece manyetik olmayan bir ferrit olur.

ZnFe_2O_4 ve CdFe_2O_4 normal ferritlere verilebilecek örneklerdir. Benzer şekilde $x = 0$ olduğunda yapıya *ters spinel* denir ve katyon dağılımı $(\text{Fe}^{3+})^{\text{A}}[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]^{\text{B}}\text{O}_4^{2-}$ olarak gösterilebilir. Bu yapıyı Verwey ve Heilmann (1947) normal düzenlenimin aksine *ters* olarak adlandırmışlardır. Ters spinel ferritte, bir üç değerlikli ferrit iyon Fe^{3+} tetrahedral (A) boşluklarında, diğer Fe^{3+} demir iyonları ve metalik iyonlar M^{2+} [B] boşluklarında olup basit ferritlerin çoğu ters spinel yapıdadır. NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 ters spinel ferritlere örnek olarak verilebilir.

Elektronik konfigürasyonuna göre d-kabuğunu dolduran Zn^{2+} , Ge^{4+} gibi iyonların genellikle sp^3 hibrid orbital oluşturma ve spinel kafeslerde tetrahedral (A) boşlukları işgal etme eğilimi olduğu gözlenir [19]. d^3 ve s^8 elektronik konfigürasyona sahip Cr^{3+} ve Ni^{2+} iyonların d^3 sp^3 hibrid orbital oluşturma ve spinel yapıda oktahedral boşlukları işgal etme eğilimi gözlenir [20].

Spinel ferritlerin, parçacık halindeki ortamda manyetit (Fe_3O_4 veya FeFe_2O_4) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) haricinde, genellikle yumuşak manyetik malzemelerdir [16].

Demirin ve iki değerlikli metal iyonlarının spinel kafesin oktahedral ve tetrahedral bölgeleri arasındaki dağılımından yola çıkarak spinel ferritlerin ilginç ve faydalı elektriksel, manyetik özellikleri bulunabilir. Katyon dağılımı; hazırlama yöntemine, iyonik yarıçapa, elektrostatik enerjiye, elektronik konfigürasyona bağlıdır ve aynı bileşime sahip malzemeler iki farklı yöntemle hazırlandığında spinel ferritler farklı manyetik ve elektriksel özellikler sergileyebilir.

Manyetik iyonların tipi, inter (J_{AB}) ve intra alt-kafes (J_{BB} , J_{AA}) etkileşimlerinin göreceli güçleri vasıtasıyla spinel ferritlerin manyetik özellikleri belirlenir. A-B arası alt-kafes etkileşimleri (J_{AB}) diğer ikisinden daha güçlü olduğunda spinler (A) ve [B] bölgelerindeki manyetik momentler ile paralel ve eşdoğrultuda hizalanır [21].

Spinel ferrit sisteminde Mn^{2+} , Co^{2+} , ve Fe^{3+} gibi manyetik iyonların olması manyetik yapıyı arttırdığından faz diyagramını değiştiren tek eksenli anizotropiyi ortaya çıkarır. Alt-kafes içi etkileşimlerden biri, alt-kafes arası etkileşimlerle karşılaştırılabilir hale geldiğinde doğrusal olmayan bir spin yapısına yol açar [22].

Néel'in ferrimanyetizma teorisinde, aslında süper değişim etkileşimleri olan yani anyon p orbitalleri yoluyla dolaylı değişim olan etkili alt ve alt-örgü etkileşimleri A – B, A – A ve B – B anlatılmıştır [16]. Ama Neel'in manyetik momenti ile gözlemlenen doygunluk manyetik momenti arasındaki sapmayı açıklayamamaktadır. Bu anormalliği Yaffet ve Kittel, spinel ferritlerde bir alt kafeste manyetik olmayan katyonun ikame edilmesi üzerine doğrusal olmayan veya eğimli bir spin düzenlemesinin meydana geldiği şeklinde açıklamıştır [21].

Spinel ferrit NP'ler mükemmel manyetik özelliklere sahiptir. NP'lerin manyetik tepkisi parçacık boyutuna ve bir kademeye kadarda şekline göre ayarlanabilir. Örneğin, parçacık boyutu ve şekli manyetik alan destekli hipertermi ile tedavilerde önemli olduğu gibi Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRI), Manyetik Parçacık Görüntüleme (MPI) gibi biyomedikal görüntülemelerde de oldukça önemlidir [22].

2.3.2. Magnetit, Maghemit, Hematit

Demir oksit parçacıkları doğada farklı formlarda bulunmaktadır. Demir oksitlerin başlıca formları: Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetit (Fe_3O_4) ve onun oksitlenmiş formları olan hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve ferrit (Fe_2O_4).

$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$ veya Fe_3O_4 magnetit oda sıcaklığında, demir iyonlarının üçte biri tarafından Fe^{3+} iyonları olarak işgal edilen tetrahedral A boşluklarında Fe^{+3} ve oktahedral B boşluklarında hem Fe^{+2} hem de Fe^{+3} iyonunun bulunduğu kübik ters spinel yapıya (uzay grubu $O_h^7 - Fd3m$) sahip olan yaygın bir manyetik demir oksit malzemedir. Magnetitin kristal yapısı şekil 2.9'da gösterilmiştir.

Fe_3O_4 magnetit yapısında, süper değişimli etkileşimlerin gücü, katyonların elektronik yapısına ve ayrıca etkileşen katyonların ve ara anyonun göreceli

konfigürasyonunun geometrisine bağlıdır. Özellikle, Fe^{3+} iyonları arasındaki antiferromanyetik A – B etkileşiminin çok güçlü olduğu bilinmektedir. Spinel yapısında çok sayıda 3d-metal oksit bileşiği içermesinden dolayı düşük sıcaklıklarda ferrimanyetik davranış sergileyebilir [16].

Fe_3O_4 magnetit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2 \text{O}^{2-}_4$), ferrimanyetik özellik gösterir ve 20 veya 15 nm'nin altında parçacık büyüklüğüne sahip olduğunda süperparamanyetik davranış sergiler [23]. Bu süperparamanyetik davranışı bir dış manyetik alanın varlığında gösterirler. Dış manyetik alan uygulaması kesildiğinde bu MNP'ler hemen manyetik olmayan durumlarına geri dönecektirler [24]. Doymuş mıknatıslanma değerleri ve zorlayıcı manyetik alan değerleri, artan Fe_3O_4 boyutları ile artar [25]. Bu davranışları biyolojik uygulamalarda çok istenen bir özelliktir. Bu özelliğinden dolayı Fe_3O_4 magnetit medikal görüntüleme, hedefe yönelik ilaç taşınımında kullanılacak önde gelen adaylar arasındadır.

Farklı sıcaklıklarda ve atmosferlerde işleminden geçirilerek Fe_3O_4 nanoparçacıkları, kolayca $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) veya $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) parçacıklarına dönüştürülebilir. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e oksitlenebilirken daha yüksek sıcaklıklarda ise $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e dönüşebilir.

İyonik konfigürasyonlarda herhangi bir değişiklik olmaması durumunda, nanoyapılı malzemelerde bulunan doyumluk mıknatıslanması (M_s) değerleri, ilgili yığın (bulk) fazlarından genellikle daha küçüktür. Buna göre, Binh VT. v.d tarafından 1998'de yapılan çalışmada magnetit nanoparçacıklarındaki M_s için deneysel değerlerin, yığın magnetit değerinden (90 emu/g) daha düşük olan 30–50 emu / g aralığını kapsadığı rapor edilmiş [1, 26].

Hematit malzemenin magnetitten farkı, demir iyonlarının tamamı üç değerlikli (Fe^{3+}) olarak rhombohedral kafes sisteminde kristallenmiş halde bulunmasıdır ve magnetit nanoparçacıkları yüksek sıcaklıklarda hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dönüşebilir [25]. Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), zayıf ferromanyetik veya antiferromanyetik özellik gösterir [23].

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oda sıcaklığında demir oksidin metyari satabil bir fazıdır. Maghemitin katyon eksikliği olan bir spin yapısı $\text{Fe}[\text{Fe}_{0.33}\text{Fe}_{1.67}]\text{O}_4$ 'tür ve katyon boşluğu B bölgelerinde bulunur. Maghemit sadece 450°C'nin altındaki sıcaklıklarda magnetitin oksidasyonu veya demir hidroksitlerin dehidrasyonu ile hazırlanabilir. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 450°C'nin üzerinde kararlı α -fazına dönüşür. Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferrimanyetik özellik gösterir [23].

2.3.3. Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıklar

Süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklar (SPION), çekirdek büyüklüğü 10 nm'den küçük sentetik γ -Fe₂O₃ veya Fe₃O₄ parçacıklarına verilen bir isim olup, bu malzemeler üzerine organik veya inorganik kaplama yapılabilir.

Normal paramanyetik malzemelere kıyasla süperparamanyetik mıknatıslanma çok daha yüksek olup ferromanyetik demir oksidin mıknatıslanma doygunluğuna neredeyse ulaşabilir [27].

Yapılan çalışmalarda mekanokimyasal veya sol-jel yöntemlerle sentezlenen nanoboyuttaki spinel ferrit parçacıklarının, yığın emsallerinden belirgin şekilde farklı manyetik özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir [28].

Çeşitli metal iyonları arasında çinko, Fe₃O₄ katkılama yaygın olarak kullanılmaktadır. Zn-katkılı demir oksit nanoparçacıklar (Zn_xFe_{2-x}O₄) ile ilgili çalışmalar programlanmış hücre ölümü (apoptoz) süreçleri gibi manyetik olarak aktive edilmiş hücre işaretlemelerinde, ısı iletiminin yanı sıra MPI ve manyetik hipertermi tedavilerinde umut vericidir.

Klasik SPION'lardan daha yüksek manyetik duyarlılığa sahip olduğundan dolayı ilaç taşıyıcıları ve zıtlık görüntüleme ajanları olarak Zn²⁺ katkılı SPION'lar, önemli ölçüde avantaja sahiptirler. Daha yüksek bir görüntüleme hassasiyetine yol açmasını beklediğimiz SPION'ların manyetik özelliklerini iyileştirmek için hala bazı zorluklar vardır [29].

Manyetik nanoparçacıkların biyomedikal uygulamalarda özel parçacık morfolojisi ve boyutu, dar parçacık boyutu dağılımı, özel yüzey kimyası ve yüksek doygunluk manyetizasyonu gerektirmesi; sentez yönteminin seçimine bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca parçacıkların uygun kaplamasının seçimi de kan akışında dolaşımı uzatması, kolloidal kararlılığı ve hedeflenmeyi sağlaması, farklı hücrelerle etkileşimlerinin belirlemesi ve canlı dokularda nanoparçacık dağılımını etkilemesi bakımından çok önemlidir [3].

Biyomedikal ve biyoteknoloji, küçük boyutlarından dolayı moleküler düzeyde biyolojik sistemlerle etkileşime girmelerini sağlayan nanomalzemelerden yararlanırlar. Biyomedikal uygulamalar için incelenen çeşitli nanomalzemeler arasında manyetik nanoparçacıklar, biyosensörler ve manyetik ayırma gibi alanlarda önemli bir rol oynamaktadır. İlaç salınımı [13], doku onarımı, hipertermi, Manyetik Rezonans Görüntüleme için kontrast ajanları olarak, Manyetik Parçacık Görüntüleme

(MPI) için iz bırakıcı malzeme olarak kullanılır [1]. Uygun yüzey kimyasına sahip SPION'lar ayrıca immünoanaliz, hücre ayrılması, biyolojik sıvıların detoksifikasyonu, radyonüklidler için iletim sistemleri olarak, genetik araştırma [1] gibi çok çeşitli in vivo uygulamalar için ve hücrelerin, proteinlerin, virüslerin, bakterilerin, DNA / RNA'nın, ve diğer biyomoleküllerin bağışıklık manyetik ayrışmasına (IMS) dayanan teknolojiler gibi tıbbi teşhislerdeki in vitro uygulamalar için [30] yaygın olarak kullanılmaktadır.

SPION'lar, manyetik ilaç hedeflemede (MDT) bir dış manyetik alan ile ilaç salınırken ve bölgesel olarak hareket ederken istenen hedef alana parçacıkların verilmesini ve o belirli bölgede sabitlenmesini sağlar. SPION kullanılarak manyetik olarak hedeflenmiş 4-epidoxorubicin ile katı tümörlere saldırarak veya hedefli retansiyon yoluyla atar damar içine verilen kemoterapinin etkinliğini artırarak son yıllarda veterinerlikte ve insan tıbbında kanser tedavisi klinik çalışmalarında ilerlemeler kaydedilmiştir [27].

Süperparamanyetik kristal süspansiyon, bu manyetik özelliğinden faydalanılarak salınımlı bir manyetik alanın enerjisini emmek için kullanılabilir. Bu enerji, hipertermi ile patolojik doku veya hücreleri (in vivo) yok etmek için ısıya dönüştürülerek sağlıklı hücrelere zarar vermeden tümörleri yok etmek üzere uygulanır çünkü tümör hücreleri sağlıklı olanlara kıyasla yüksek sıcaklığa daha duyarlıdır [30].

Sabale ve arkadaşlarının 2015'te yaptıkları bir çalışmada inceledikleri tüm nanoparçacıklardan sadece $ZnFe_2O_4$ ve $CoFe_2O_4$ MNP'lerinin eşik hipertermi sıcaklığı üretebildiğini bildirmişlerdir. Sıcaklıktaki artışın, manyeto-yapısal özellikleri açısından ayrıntılı olarak tartışılması nedeniyle $ZnFe_2O_4$ ve $CoFe_2O_4$ MNP'lerin geliştirilmiş kararlılığı, manyetik indüksiyonla ısıtma ve hücre canlılığının manyetik hipertermi için uygun adaylar olduğunu söylemişlerdir.

Ayrıca, manyetit nanoparçacıkları, tanı ve tedavi için insan kanser hücrelerinin incelenmesinde de çok etkilidir [16,31].

Bir kan damarı içine enjekte edilen manyetik NP'ler, parçacık büyüklüğüne bağlı olarak çok domainli, tek domainli veya süperparamanyetik (SPM) $M(H)$ eğrisi sergiler. Kan damarının manyetik yanıtı, hem demir içeren hemoglobin moleküllerinden dolayı paramanyetik yanıtı, hem de sadece hidrojen, karbon, azot ve oksijen atomları içeren damar içi proteinlerden dolayı bir diyamanyetik yanıtı içerir. Hangi boyutlarda olursa olsun enjekte edilen parçacıklardan gelen sinyal, kan

damarından gelenden çok daha fazla olacaktır. Bu özelliklerinden dolayı MNP'ler biyomedikal uygulamalar için önemlidir [17]. Özellikle hedefe yönelik ilaç taşınımı için umut vadetmektedir. İlaç taşıyıcı kompleksler hastaya verildikten sonra manyetik nanoparçacıklar kan dolaşımına katılır ve bir dış manyetik alan kullanılarak kompleks istenilen bölgede, örneğin in vivo hedeflenen bir tümörde konsantre edilerek ilacın tümör hücreleri tarafından alınabilmesi sağlanmaktadır. Böylece manyetik rezonans görüntüleme (MRI) veya yeni bir teknik olan manyetik parçacık görüntüleme (MPI) gibi medikal görüntülemeler için daha etkin bir biçimde kullanılabilecektir.

Manyetik nanoparçacıkların, özellikle süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklar üzerine çalışmalar yoğunlaşmış ve hedef bölgelere ilaç verebilmek için bu nanoparçacıkların geliştirilmesi, optimizasyonu ve fonksiyonelleştirilmesi çalışmaları hâlen devam etmektedir.

Yaygın olarak kullanılan ilaç taşıyıcılar olarak kullanılan magnetit (Fe_3O_4) veya maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) genellikle biyo-uyumlu bir polimer ile kaplanır ve çevresindeki ortamdan korunması sağlanır.

2.3.4. Çinko Ferritler

Çinko (Zn^{2+}) katkılı spinel ferritlerde elektronik konfigürasyonunu göz önüne aldığımızda d-kabuğunu dolduran iyonların genellikle sp^3 hibrid orbital oluşturma ve spinel kafeslerde tetrahedral (A) bölgelerini işgal etme eğilimi olduğu gözlenir.

$(\text{M}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{M}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ formülüne uygun saf Zn ferrit ($x=0$) normal spinel yapısına sahiptir ve Zn^{2+} manyetik olmadığından (A) bölgesi manyetik moment taşımaz. B-B etkileşiminin daha sonra B kafesinde antiferromanyetik düzene yol açması beklenir. x , 0 ile 1 arasında değiştiğinde ara düzenlemeler ortaya çıkması beklenir. ZnFe_2O_4 için Curie sıcaklığı (T_C) 10-15 K'dir [16].

M^{2+} 'nin tercih edilen konumu, manyetik davranış söz konusu olduğunda belirleyicidir. Tetrahedral (A) ve oktahedral (B) bölgelerindeki manyetik iyonlar arasındaki antiferromanyetik etkileşim B-B ve A-A etkileşimlerinden daha güçlüdür.

Oktahedral ve dört yüzlü alt-yapılar bu nedenle karşıttır ve oktahedral yerlerin sayısı iki yüzlü tetrahedral yer sayısının iki katı olduğundan telafi edilmeyen bir manyetik moment oluşur. Bu yapıya ferrimanyetik denir. Tetrahedral bölgelerdeki çok sayıda manyetik iyonun yerini manyetik olmayan iyonlar alırsa, bir yandan

tetrahedral ve oktahedral (AB) bölgeler arasında ve diğer yandan oktahedral yerler (BB) arasındaki antiferromanyetik etkileşimler, doğrusal olmayan yapılara yol açar [2-5] (B bölgelerindeki manyetik momentler, yerel olarak A bölgelerindeki manyetik momentle antiparalel değildir). Tüm tetrahedral bölgeler manyetik olmayan iyonlar tarafından işgal edilirse (Zn^{2+} gibi), manyetik etkileşim sadece oktahedral yerler arasında gerçekleşir.

Manyetik bir materyalin boyutunun küçültülmesi, küçük hacim (süperparamanyetizma) veya yüksek yüzey / hacim oranı nedeniyle yığın (bulk) malzemeye kıyasla yeni özelliklere yol açar.

Oktahedral ve tetrahedral sitelerde Fe^{3+} dağılımındaki değişiklikler manyetik özelliklerde ciddi değişikliklere neden olur [32]. Basit ferritlerin $ZnFe_2O_4$ ile karıştırılmış serileri, ikame ile mıknatıslanmanın artması olgusu nedeniyle önemlidir.

(A)[B] $_2O_4$ gösterimine göre, manyetik olmayan Zn iyonları (A) bölgelerinde bulunur, bu da tetrahedral ve oktahedral alt-örgüler arasındaki antiferromanyetik bağlantının bir sonucu olarak kendiliğinden mıknatıslanmanın artmasına neden olur. [16].

Oktahedral ve tetrahedral sitelerde Fe^{3+} dağılımındaki değişiklikler manyetik özelliklerde ciddi değişikliklere neden olur [32].

Ters bir spinel yapısına (Fe_3O_4 'te olduğu gibi) $ZnFe_2O_4$ ferrit ilavesinin, elde edilen karışık spinel yapısının net manyetik momentini artırabildiği gösterilmiştir [32]. Ayrıca Zn konsantrasyonunun artması ile Neel sıcaklığı azalır ve $x \sim 0.5$ konsantrasyonunun üzerinde (A) ve [B] alt örgülerinin antiparalel manyetik yapısı, spin-eğimli (spin-canting) ve spin-cam (spin-glass) yapılarla değiştirilir [16].

Stokiyometrik olmayan çinko ferrit nanokristalleri, benzer büyüklüğe sahip diğer ferrit nanoparçacıklarına kıyasla özel davranış gösterir. Bu muhtemelen, alt-örgüler arasındaki manyetik iyon etkileşimlerindeki bir azalmanın neden olduğu manyetik düzensizlikteki bir artıştan kaynaklanmaktadır.

Bu olağandışı manyetik özellikler, manyetik bir düzensizliği indükleyen ferrit nanokristallerine manyetik olmayan çinko iyonlarının dahil edilmesine bağlanır.

Zhu S. v.d. tarafından 2016'da yapılan $Zn_{0.4}Fe_{2.6}O_4$ nanoparçacıklarının manyetik hassasiyetinin incelendiği bir çalışmada, Zn^{2+} katkılamanın (doping) nanoparçacıkların manyetik hassasiyetini artırdığı gibi kararlılığını da önemli ölçüde artırdığı, bu durumun Zn^{2+} katkılı Fe_3O_4 nanoparçacıklarını ilaç olarak ağız yoluyla kullanım içinde uygun hale getirdiği ve manyetik rezonans görüntüleme kontrastını önemli ölçüde artırdığı

bildirilmiştir [6,33]. Oleik asitle kapladıkları NP'lerin manyetizasyon değerini Fe_3O_4 nanoparçacıkları (Fe_3O_4 NP) için 47 emu/g bulmuşlardır.

Liu, J. v.d. tarafından 2012'de yapılan bir çalışmada çinko (Zn) katkılı Fe_3O_4 nanoparçacıkları, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$) aralığında farklı Zn konsantrasyonlarıyla (sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS)) varlığında sentezlenmiştir. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 'ün doyum mıknatıslanmasının (M_s) $x = 0.2$ Zn katkılama oranında en yüksek değere ulaştığını ve bu değer 80.93 emu/g olduğunu bildirmişlerdir. Zn katkılama oranını $x = 0.2$ 'den fazla artırdıklarında M_s değerinin azaldığını görmüşlerdir. $\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ için 80,93 emu/g bulunan M_s değeri katkısız Fe_3O_4 'le karşılaştırıldığında % 37,75 artmış olduğunu, ayrıca bu değer sadece katkısız Fe_3O_4 'ünkünden çok daha yüksek olmakla kalmayıp aynı zamanda mıknatıslanması 100 emu/g ötesinde, fakat ölçülebilir histerezis döngüsü sağlayan Cu-Zn ferritleri dışındaki diğer metalik elementlerle katkı yapan ters-spinel ferrit malzemelerinin çoğu arasında en yüksek olduğunu bildirmişlerdir [34].

Petrova v.d'nin 2015'te yaptıkları çalışmada $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ katı çözeltileri ($x = 0, 0.18, 0.45, 1$) olarak çinko katkılayıp yapısal karakterizasyonunu ve manyetik özelliklerini analiz etmişlerdir. Sol-jelin inorganik bir çeşidi ile elde ettikleri nanoparçacıklar 5 K'da ferromanyetik davranışlar ve 300 K'da süperparamanyetik davranış göstermiştir. En yüksek manyetizasyonu oda sıcaklığında $\text{Zn}_{0.18}\text{Fe}_{2.82}\text{O}_4$ bileşiminde 59 emu/g ve 5 K sıcaklığında ise en yüksek manyetizasyonu $\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_{2.55}\text{O}_4$ için 86 emu/g olarak belirlemişlerdir. Katkısız manyetitin doyma manyetizasyonunu ise sırasıyla 62 ve 49 emu/g olarak ölçmüşlerdir [29].

Matsuo v.d. tarafından 2016'da yapılan çalışmada birlikte çöktürme (CP) yöntemiyle en iyi manyetizasyonu değerini $x=0.2$ Zn katkılama oranında bulmuşlardır [34].

Raeisi Shahraki v.d. tarafından yapılan çalışmada 40°C'de çöktürülen çinko ferrit nanoparçacıkları için 10 kOe'de maksimum 7.3 emu/g manyetizasyon elde edilmiştir [35].

2.4. Nanoparçacıkların Üretim Yöntemleri

Manyetik demir oksit NP'ler, kuru işlemler, ıslak kimyasal veya mikrobiyolojik teknikler gibi çeşitli yöntemlerle hazırlanabilir.

Fiziksel yöntemler, nanoparçacıkların büyüklüğünün kontrol edilemediği karmaşık işlemlerdir [36]. Biyolojik yöntemler [37] ve kimyasal yöntemler NP'lerin boyutunun, bileşiminin ve şeklinin dahi yönetilebildiği basit, izlenebilir ve etkili işlemlerdir [23]. Sentezlenen demir NP'lerinin çoklu dağılımı, şekli, boyutu ve bileşimi kullanılan tuzun türüne, Fe^{2+} ve Fe^{3+} oranına, pH ve iyonik güce bağlıdır [4]. Bunlar düşük üretim maliyeti ve yüksek verimi olan yöntemlerdir. Manyetitler genelde sulu Fe^{2+} çözeltisine baz eklenerek sentezlenir.

NP'ler genellikle büyük yüzey-alan-hacim oranı ve yüzey enerjisini azaltmak amacıyla topaklanır [38]. Anyonik yüzey aktif malzemeler dağıtıcı ajanlar olarak tepkimeye eklenir. Demir NP'lerin oksidasyonunu ve birikmesini (aglomerasyon) önlemek için Fe_3O_4 NP'ler genellikle organik veya inorganik moleküller ile kaplanır. Ayrıca manyetik NP'leri oksijensiz ortamda sentezlemek için en çok tercihen azot (N_2) gazı atmosferidir. Azot gazı hem NP'lerin oksidasyonunu korur hem de boyutunu azaltır [13]. Fe_3O_4 NP'leri çok kararlı değildir ve Fe_2O_3 'e kolayca oksitlenebilir veya asidik bir ortamda çözülebilir. Özellikle magnetit NP'leri kolayca oksitlenebildikleri için genellikle dağılabilirlik ve manyetizma kaybına uğrar.

Oksidasyona bağlı olarak Fe_3O_4 NP'ler, Fe_2O_3 NP'leri sentezlemek için kullanılabilir. Asidik veya alkali ortamdaki kimyasal kararlılık nedeniyle, oksidasyon Fe_2O_3 NP'leri etkilemez.

Sentezden sonra demir NP'ler yüzeylerinde hızla demir oksit katmanları oluştururlar. Bu katmanların tüm parçacığa nüfuz etmemesi nedeniyle NP'nin kendisi, saf demir NP'ye bir çekirdek-kabuk (core-shell) yapısı haline getirilir [39].

Organik moleküller, polimerler, sürfaktanlar, biyomoleküller veya silika, metal, metal sülfür gibi inorganik tabaka ile uygun yüzey kaplaması (veya aşılama) yapılarak manyetik demir oksit NP'lerin kararlılıklarının devamlılığı açısından önemlidir [23]. Demir oksit NP'leri kararlı hale getirmek için genellikle yüksek yoğunluklu bir kaplama arzu edilir.

Kaplanmamış yüzeye sahip demir oksitler, parçacıklar arasındaki güçlü manyetik çekim, van der Waals kuvvetleri ve yüksek enerji yüzeyi nedeniyle topaklanma eğilimindedir [40]. Uygun yüzey kaplamasının biyolojik uygulamalar

için, toksik olmayan (nontoksik) ve biyouyumlu olması gerekir. NP'ler için kaplama türleri uygulamaya bağlı olup daha çok antikanser ajanlarını hedefler. Enzimlere, antikorlara, proteinlere, ilaçlara, nükleotitlere manyetik NP'ler bağlanabilir ve manyetik alan kullanılarak belirli bir bölgede soğurulabilir, hipertermide kullanım için alternatif manyetik alanlarda ısıtılabilir [13].

Kimyasal yöntemler arasında kimyasal buharlaştırma, mikroemülsiyon, termal parçalama, birlikte çöktürme, sol-jel, hidrotermal reaksiyon gibi bazı yöntemler kullanılarak nanoparçacıkların sentezlenmesinde nanoyapı kristallerinin hasar görmesi ve yüzeylerde kusurlar gözlenmesi gibi büyük zorluklarla karşılaşmaktadır.

Sentez yöntemlerini seçerken biyolojik ortamda kullanılacağı gözönüne alınırsa, sulu bir çözelti içinde ve koloidal formda çözünür demir oksit olması gerekir. Bu gereksinimi organometalik öncüllerin birlikte çöktürülmesi ve termal ayrışması gibi ıslak kimyasal yöntemler karşılar [13].

2.4.1. Mikroemülsiyon Yöntemi

Mikroemülsiyon, surfaktan yani mevcut yüzey aktif madde varlığında iki karışmayan fazın (su ve yağ) termodinamik olarak kararlı bir izotropik dağılımıdır. İkili sistemlerde (su/yüzey aktif madde veya yağ/yüzey aktif madde) olduğu gibi, farklı türlerde yapılar da olabilir. Mikroemülsiyon sistemlerde organik faz ortamında nano boyutta su küreleri bulunur. Bunlar organik faz/su ara yüzeyinin yüzey aktif maddelerle kararlı hale getirilmesiyle oluşurlar [41]. Yağ içinde su mikroemülsiyonunda da, yüzey aktif madde molekülleri tarafından kararlı hale getirilen yağ fazında dağılmış nano boyutta su damlacıkları bulunur [42]. Su küreleri nanoyapıda taneciklerin üretilmesi için gerekli olan mikro reaktörlerdir. Oluşacak taneciklerin boyutunu etkileyen en önemli parametrelerden birisi su kürelerinin büyüklüğüdür [41]. Nanoboşluklar parçacıkların büyümesine, çekirdeklenmesine ve topaklanmasına neden olur [43].

Yüzey aktif madde, fizyolojik koşullar gibi nedenlerle NP'lerin çeşitliliği bu metodun ana avantajıdır. Bu işlem sürecinde yüksek sıcaklığa, yüksek basınca ve özel ekipmanlara gerek olmadan bir veya daha fazla reaksiyon gerçekleştirilebilir. Deneysel parametreler ile nanoparçacıkların şekli, büyüklüğü, kristal yapısı kontrol edilebilir [44].

Zhang ve arkadaşları, mikro emülsiyon yöntemi kullanarak sodyum dodesilbenzen sülfonat (DBS), stearik asit ve heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) yüzey aktif maddeler ile $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP'leri kaplamıştır. Sürfaktanların rolü, EXAFS analizi ile araştırılmış ve bütün örneklerin Fe-O bağ uzunluğunu uzatma eğilimi gösterdiği bulunmuştur [45].

2.4.2. Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi

Bu metotta, yüksek sıcaklık altında gaz fazında olan bir malzemenin, bir katalizör veya plaka üzerinde nanoparçacığa dönüşmesi sağlanır. Bu sayede yüksek performanslı ve çok saf katı nano malzemeler elde edilmesi mümkündür.

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminde nanoparçacık elde edilmesi dört aşamadan oluşur Bunlar piroliz, homojen çekirdekleşme, kristalleşme ve toplama aşamalarıdır.

İşlem basamakları ise şöyledir:

- Başlangıç molekülü yüksek ısı etkisi ile buharlaştırılarak reaktör üzerine taşınır,
- Yüzey üzerine başlangıç molekülünün yayılımı sağlanır,
- Ardından yüzey tarafından soğurulması beklenir,
- Daha sonra başlangıç molekülünün ayrışması ve birleşmesi gelir,
- Sonrasında ise yan ürünlerin moleküler olarak ayrışması ve gaz fazı tarafından emilimi ile işlem sonlanır.

Bu yöntemin avantajları arasında topaklanmamış parçacıklar üretilebilmesi, neredeyse her tür malzemeye uygulanabilmesi, kolay ulaşılabilen ve pahalı olmayan malzemeler kullanılabildiği sayılabilir.

Hazırlanan NP'ler, kristallliği geliştirmesi ve manyetik özellikleri arttırması için genellikle son bir termal işleminden geçirilir. Bu yolla elde edilen NP'ler sıvı fazda artık dağılabilir değildir ve bu nedenle uygulamaları sınırlıdır. Mikroemülsiyon tekniği, karışık ferritlere sahip NP'lerin hazırlanması için kullanılabilir.

2.4.3. Termal Parçalama Yöntemi

Termal ayrışma kararlı tekli dağılıma sahip (monodispers) nanoparçacıklar sentezlemek için, kontrollü bir nanometrik boyut ve şekil elde etme zorluğunun üstesinden gelmesi bakımından nanoteknoloji araştırmalarında yenilikçi bir yöntemdir. Aynı zamanda çok miktarda nanoparçacığın bir defada üretilmesine imkân sunabilen fiziksel bir yöntemdir.

Termal ayrışmanın ardından açık bir duman dolabında, reaksiyon kabı oda sıcaklığında sıcaklığı düşürülerek soğutulur. Nanoparçacıklar deiyonize su, soğuk polar solventler olan metanol ve etanolde kolayca çöktürler oluşturabilir. Aşırı reaksiyon malzemelerinin uzaklaştırılmasına bu çözücüler yardımcı olur. Çöktürleri kolloidal nanoparçacıklardan ayırma adımı olarak santrifüjleme işlemi yapılır ve ayrıca bu adım nanoparçacıkları da temizler, çöktürlerde homojenlik olduğu zaman işlem tamamlanır. Yıkamadan sonra birkaç saat süresince 100°C'den düşük bir sıcaklıkta alkol kurutma (kimyasal ekstraksiyon), dondurarak kurutma (termik olmayan) veya vakumlu fırında (termal olarak) nanoparçacıkların kurutulma işlemi gerçekleştirilir.

Termal ayrışma, yüksek kaliteli nanokristallerin, istenilen şekillerde ve büyüklükte kontrollü bir şekilde sentezi için uygun bir yöntemdir.

2.4.4. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel işlemi, spinel ferrit NP'leri sentezlemek için uygulanan kullanışlı ve ıslak bir kimyasal yöntemdir. Nanoyapılı metal oksitlerin sentezi için sol-jel metodu çözeltideki moleküler öncülerin hidroksilasyonuna, yoğunlaşmasına dayanır ve 'sol' nanometrik parçacıkları oluşturur. Daha fazla yoğunlaşma ve inorganik polimerizasyon, üç boyutlu bir metal oksit ağının ıslak jeline yol açar. Oda sıcaklığında bu reaksiyonlar gerçekleştikten sonra daha fazla ısı muamelesine tabi tutularak nihai nanokristal elde edilmelidir. Bir jelin özellikleri, sol-jel işleminin sol aşaması sırasında oluşturulan yapıya çok bağlıdır. Jelin yapısını ve özelliklerini sıcaklık, çözücü, kullanılan tuz öncüllerinin konsantrasyonu, pH gibi parametreler etkilediğinden dolayı hidroliz, kinetik, büyüme ve yoğunlaşma reaksiyonları da

etkilenmiş olur. Tanecik boyutu tavlama sıcaklığı ile yeterince değiştirilebilir. Farklı spinel ferritler hazırlanabilir [21].

Sol-Jel yöntemi önceden belirlenmiş bir yapıya sahip materyaller ve saf amorf fazlar elde etme olasılığı, monodisperslik ve parçacıkların iyi kontrolü bakımından bazı avantajlar sunarken; verimin çok az olması yani giren ürüne nazaran elde edilen ürün miktarının çok az olması ayrıca pahalı ve zahmetli olması gibi dezavantajları da vardır. Metal oksitler için sol-gel işlemi; yüksek saflık, iyi homojenlik, düşük maliyet gibi avantajlar sunmaktadır [25].

2.4.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnFe_2O_4 gibi bütün kübik spinel ferrit NP'lerin hazırlanması için kullanılabilen öncü bir yoldur. Genelde iki *suda çözünür metalik tuz* kullanılır [21]. Birlikte çöktürme Fe_3O_4 veya $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gibi demir oksitleri, sulu $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ tuz çözeltilerinden, oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklardaki bir baz ilave ederek sentezleme yöntemidir.

Birlikte çökeltme yöntemi ile hazırlanan NP'lerde katyon dağılımı, ZnFe_2O_4 sıklıkla karışık spinel yapısına karşılık gelir. Birlikte çöktürmede reaksiyon, NP'lerin özelliklerini geliştirmek için kısmen kontrol edilebilir ve anlık parçacık üretimiyle sonuçlanır fakat boyut dağılımı ve parçacık büyüklüğü bakımından iyi kontrol edilemez. Hidroksitler, kloritler, sülfatlar, karbonatlar ve oksalatlar birlikte çöktürme işleminde en sık kullanılan maddelerden bazılarıdır.

Pahalı ekipman, karmaşık prosedürler veya sert reaksiyon koşulları gerektirmeyen birlikte çöktürme işleminin ana avantajı çok miktarda nanoparçacık sentezlenebilmesi olsa da sadece kinetik faktörler kristalin büyümesini kontrol etmekte olduğu için parçacık boyutu dağılımının kontrolü sınırlıdır.

Genellikle, daha düşük kristallğe sahip olan ve dolayısıyla daha az önemli manyetik özelliklere sahip olan, çok-dağılmış (polidispers) NP'leri sağlayan kolay bir yöntem olarak bilinir. Ayırma yöntemleri için metal oleatlar ve asetilasetonatlar gibi yaygın kullanılan organik kompleksler kullanıldığında çok iyi manyetik özelliklere sahip, monodisper sınırına yakın, yüksek oranda kristalin parçacıklar elde edilebilir [21].

2.4.6. Hidrotermal Reaksiyon Yöntemi

Hidrotermal gibi solvotermal yollar genellikle yüksek basınçta gerçekleştirilir. Hazırlanan NP'ler genel olarak çok iyi kristallik gösterir hatta bazen metal oleatlar kullanılanlar gibi ayrışma yollarından elde edilen NP'ler ile yakın özellikte sonuçlar elde edilebilir [21].

Hidrotermal reaksiyonlar, bir otoklavda veya reaktörde sulu bir ortam içinde gerçekleştirilir, basınç ve sıcaklık korunur. Metal tuzlarının dehidrasyonu ve oksitlerin sulu fazda düşük çözünürlüğü olan ortamdır [46].

Hidrotermal sentez yoluyla ferritlerin oluşması için hidroliz ve karışık metal hidroksitlerin oksitlenmesi veya nötralizasyonu olmak üzere iki ana yol vardır. Bu iki reaksiyon birbirine çok benzer olmasına karşın ilk yöntemde demirli tuzlar kullanılır. Bu işlemde sıcaklık, çözücü ve süre gibi reaksiyon parametrelerinin değiştirilmesinin ürünler üzerinde önemli etkileri vardır. Hidrotermal işlemde, kristalizasyondaki parçacık büyüklüğü, çekirdeklenme ve tane büyümesi hız süreçleri aracılığıyla kontrol edilir. Öncülerin konsantrasyonu parçacık boyutunu arttırırken reaksiyonda reaksiyon süresi konsantrasyondan daha fazla etkiye sahip olup tekli dağılımlı nanoparçacıklar genellikle kısa reaksiyon sürelerinde üretilir [47].

3. DENEYSEL YÖNTEM VE BULGULAR

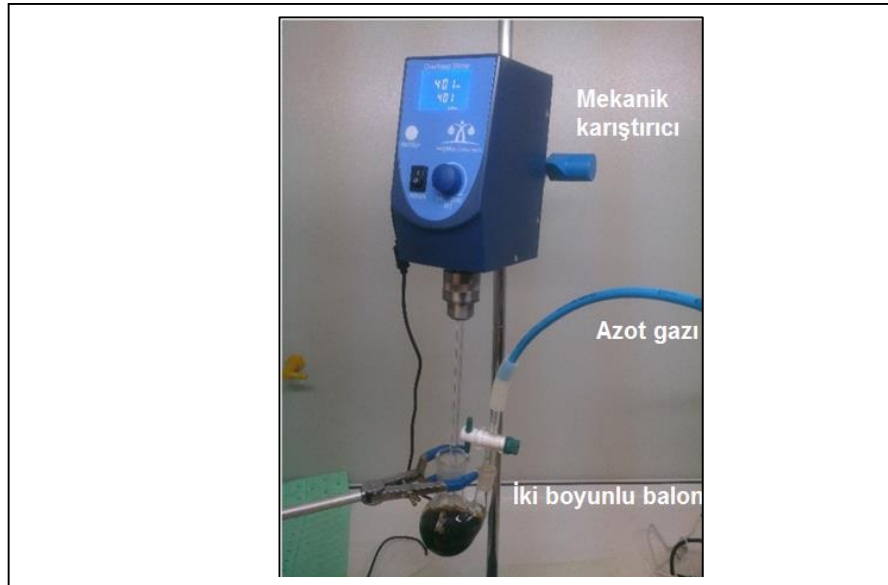
Yapılan bu tez kapsamında katkısız demir oksit ve Zn katkılı demir oksitler, hidrotermal ve birlikte çöktürme yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir.

3.1. Nanoparçacıkların Hidrotermal Yöntemle Sentezi ve Karakterizasyonu

3.1.1. Hidrotermal Yöntemle Nanoparçacıkların Sentezi

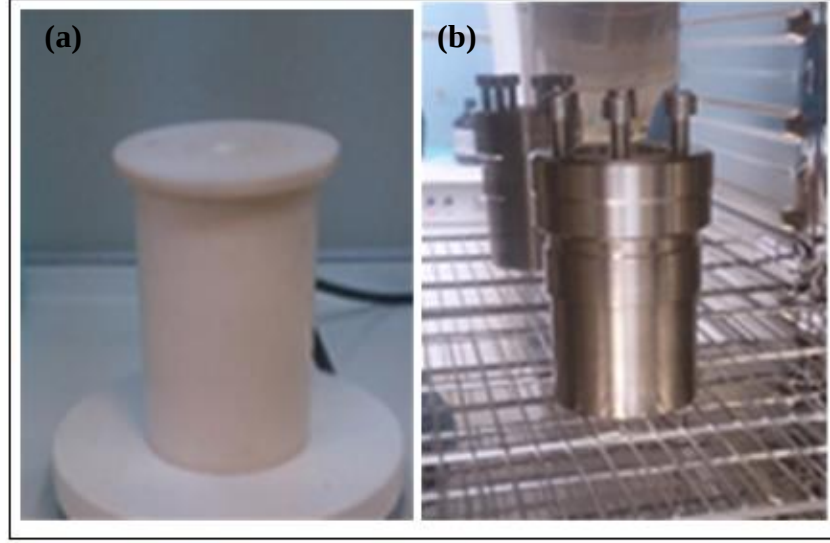
$Zn_xFe_{3-x}O_4$ nanoparçacıkları, hidrotermal yöntemle çinko oranı, reaksiyon zamanı ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerine bağlı olarak sentezlenmiştir. Farklı hidrotermal şartlarda nanoparçacıklar büyütülerek kristalliklerinin ve manyetik özelliklerinin artırılması sağlanmıştır. Ayrıca çinko içeriği değiştirilerek, doyum manyetizasyonu değerinin artırılarak en uygun oranın belirlenmesi amaçlanmıştır.

1.094 g demir (III) klorür heksahidrat ($Cl_3Fe.6H_2O$); 0.298g demir (II) klorür tetrahidrat ($Cl_2Fe.4H_2O$) ve 0,075 g çinko klorit ($ZnCl_2$), çeker ocaktaki iki boyunlu balon içerisine koyup üzerine 40 ml su eklendi. Azot (N_2) gazı geçirilen düzenekte çözelti 400 rpm ile mekanik karıştırıcıda karıştırıldı. İyice homojenize olmuş çözelti %25'lik amonyak solüsyonundan 5 ml ekledikten sonra 400 rpm ile 1 dk daha karıştırıldı. Hidrotermal metodu için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1'de verilmiştir.



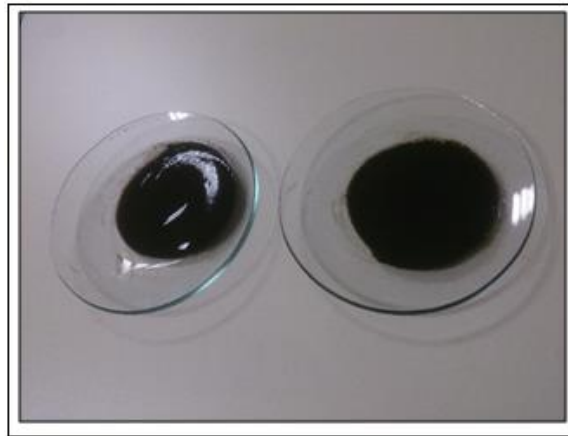
Şekil 3.1: Hidrotermal sentez sırasında kullanılan sistemin fotoğrafı.

Elde edilen çözelti teflon kaba boşalttıktan sonra basınca dayanıklı çelik kabın (otoklav, Şekil 3.2) içine yerleştirildi ve 150°C’de 3 saat boyunca etüv içerisinde hidrotermal işleme tabi tutuldu. Sentez şartlarının nanoparçacıkların kimyasal, morfolojik ve manyetik özellikleri üzerindeki etkinin incelenmesi amacıyla sentez şartları değiştirilmiştir. Değiştirilen bu parametrelerin nanoparçacıkların özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sentez şartları Tablo 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.2: a) Teflon, ve b) çelik kaplar.

Reaksiyon süresi sonunda elde edilen parçacıkları mıknatıs yardımı ile ayırarak saf su ile yıkandı. Ayrıştırılıp yıkanmış nanoparçacıklar cam plaka üzerine alınarak 65°C’de 4 saat boyunca kurutuldu ve ardından öğütüldü. Elde edilen numune Şekil 3.3’te görülmektedir.



Şekil 3.3: Sentezlenmiş nanoparçacıkların kurutulmadan önceki görünümü.

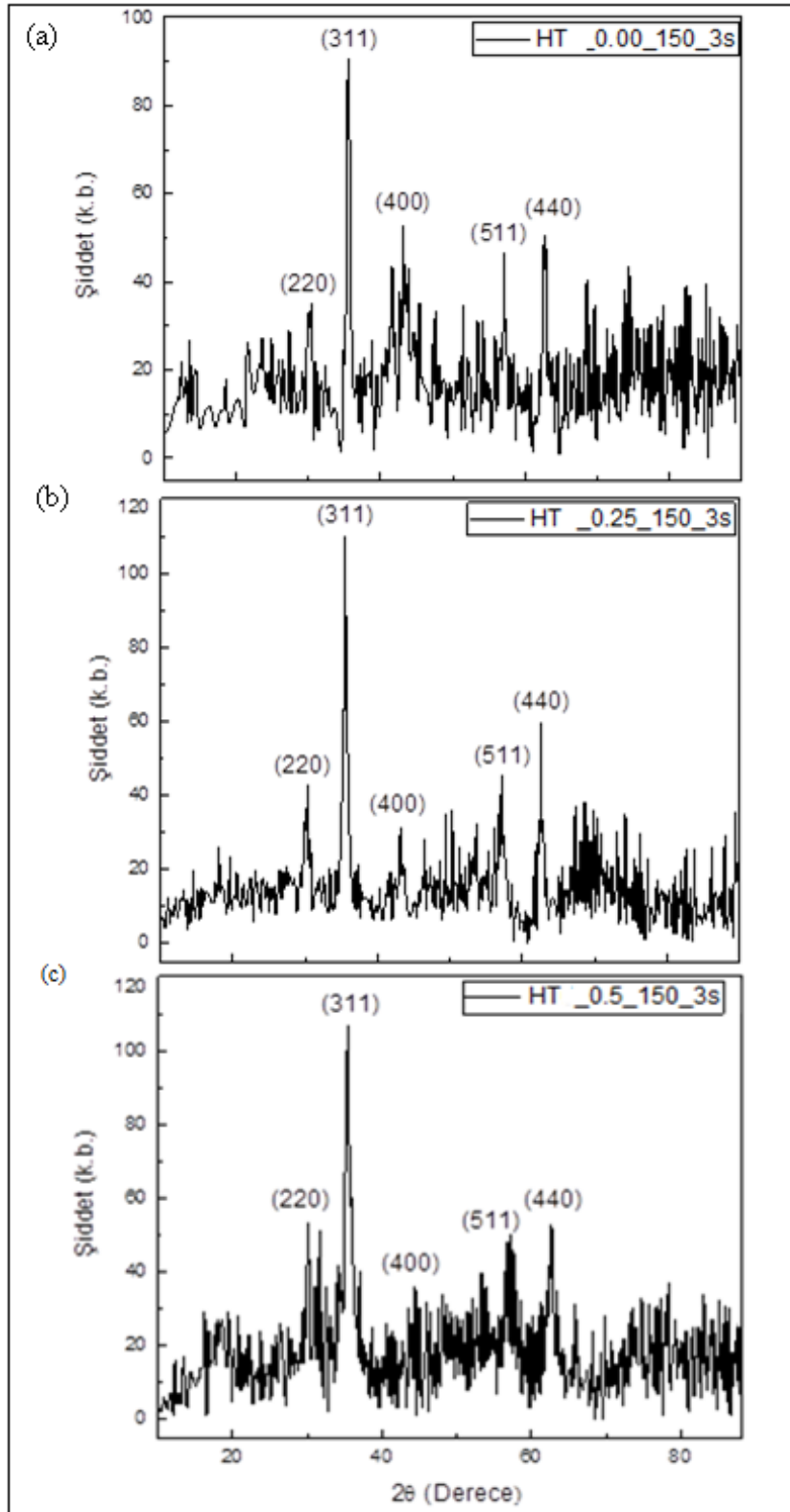
Tablo 3.1: Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanoparçacıkların ($Zn_xFe_{3-x}O_4$) sentez şartları.

Numune	Formülasyonu	Fe^{3+} (mmol)	Fe^{2+} (mmol)	Zn^{2+} (mmol)	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)
HT_x=0.00	$FeFe_2O_4 = (Fe_3O_4)$	4	2	-	150	3
HT_x=0.25	$Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$	4	1.5	0.5	150	3
HT_x=0.25	$Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$	4	1.5	0.5	150	12
HT_x=0.25	$Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$	4	1.5	0.5	180	3
HT_x=0.25	$Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$	4	1.5	0.5	180	12
HT_x=0.50	$Zn_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	4	1	1	150	3

3.1.2. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

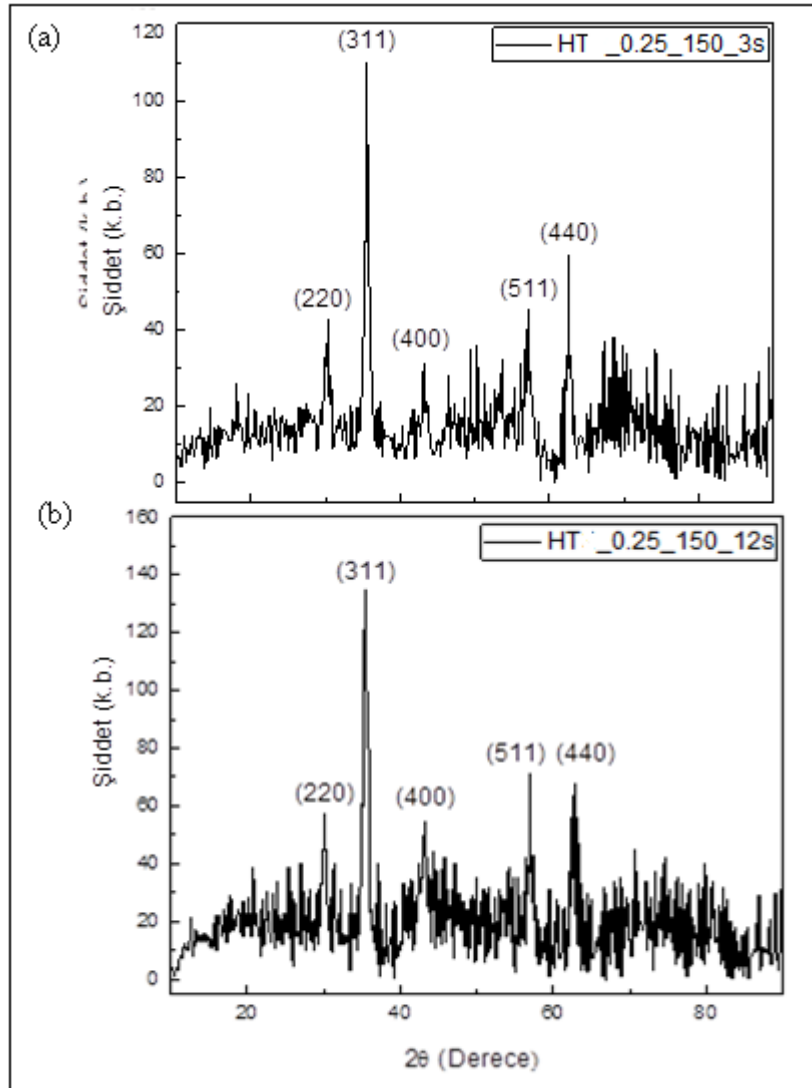
3.1.2.1. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların XRD Analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak 150°C sıcaklıkta ve 3 saat reaksiyon süresinde sentezlenen $x=0.0; 0.25; 0.5$ oranında katkı $Zn_xFe_{3-x}O_4$ numunelerin XRD desenleri Şekil 3.4 (a,b,c)'de gösterilmiştir. Sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenlerine bakıldığında, $2\theta=30^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 57^\circ, 63^\circ$ civarında magnetite ait ana XRD pikleri (JCPDS no. 019-0629) görülmektedir. Sentezlenen tüm numunelerde aynı pikler gözlenmiştir. $x=0.25$ katkı sistemin XRD sinyalleri daha şiddetli ve az gürültülü çıkmıştır. $x=0.25$ katkısında pik şiddetinin daha keskin olmasından dolayı bu katkı oranı için sıcaklık ve süre parametreleri değiştirilerek kristal yapıdaki değişim incelenmiştir.



Şekil 3.4: 150°C’de 3 saat süre ile hidrotermal işleme tabi tutularak sentezlenen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ örneklerinin XRD grafiği, a) $x=0.0$, b) $x=0.25$, c) $x=0.5$.

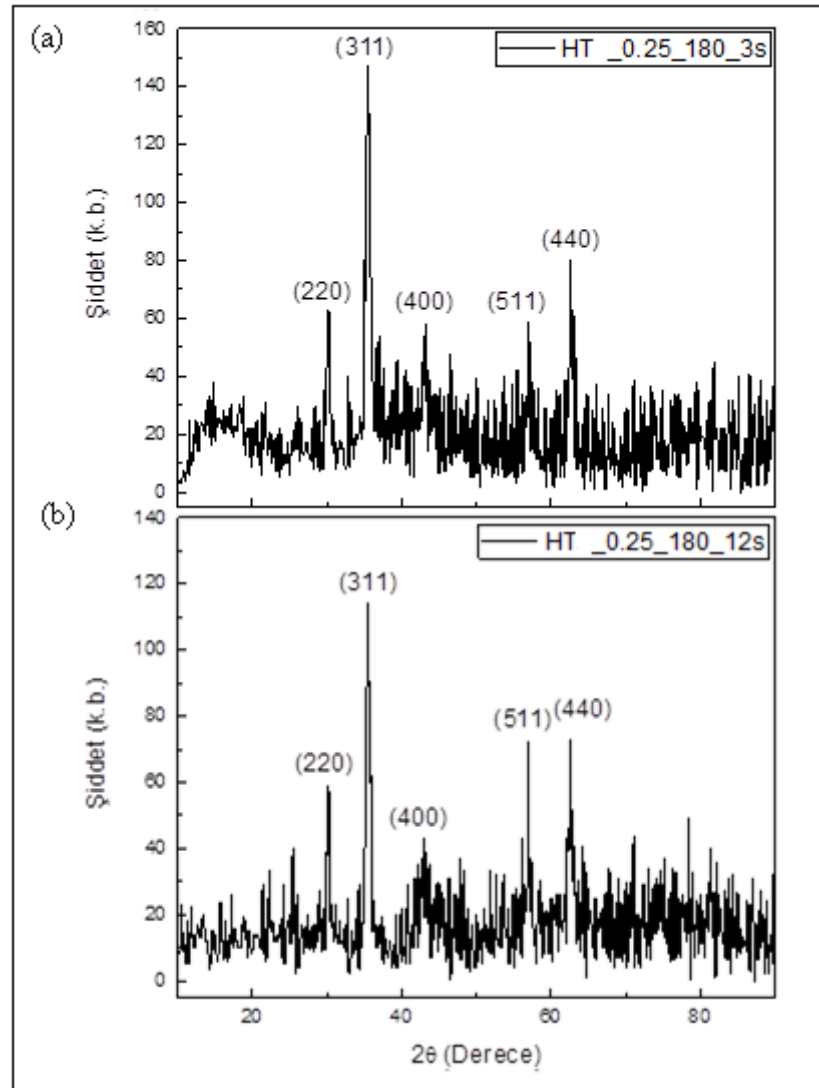
Öncelikle ısıtma işlem sıcaklığı 150°C sıcaklıkta sabit tutulup, ısıtma işlem süresi arttırılmıştır. 3 saat ve 12 saat ısıtma işlemine maruz bırakılan örneklerin XRD desenleri Şekil 3.5 (a,b)'de verilmiştir. Isıtma işlem süresi arttıkça pik konumları, XRD düzlemleri değişmemiş fakat pik şiddeti artmıştır.



Şekil 3.5: Hidrotermal yöntem kullanılarak a) 3 saat, b) 12 saat süresince 150°C ısıtma işlem altında sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin XRD grafiği.

İkinci aşamada ise $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örnek setinde ısıtıl işlem sıcaklığı $180^{\circ}C$ sıcaklıkta sabit tutulup, ısıtıl işlem süresi arttırılmıştır. 3 saat ve 12 saat ısıtıl işleme maruz bırakılan örneklerin XRD desenleri Şekil 3.6 (a,b)'de verilmiştir. Isıtıl işlem süresi arttıkça pik konumları, XRD düzlemleri değişmemiş fakat pik şiddetleri azalmıştır.

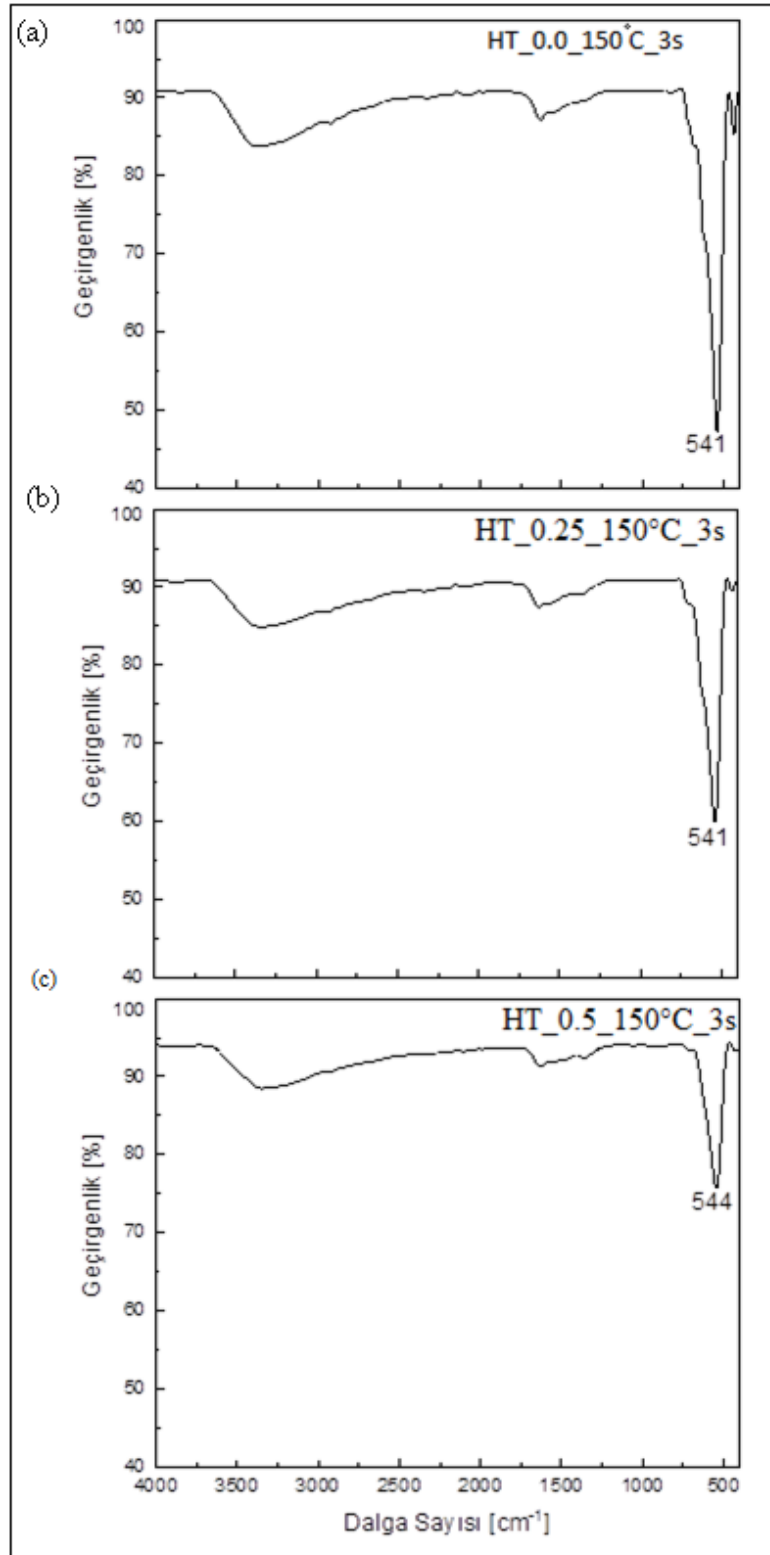
Hidrotermal yöntemi kullanılarak üretilen $x=0.25$ katkılı sistem için tüm XRD desenleri göz önüne alındığında optimum parametrenin $150^{\circ}C$ de 12 saat olduğu görülmektedir.



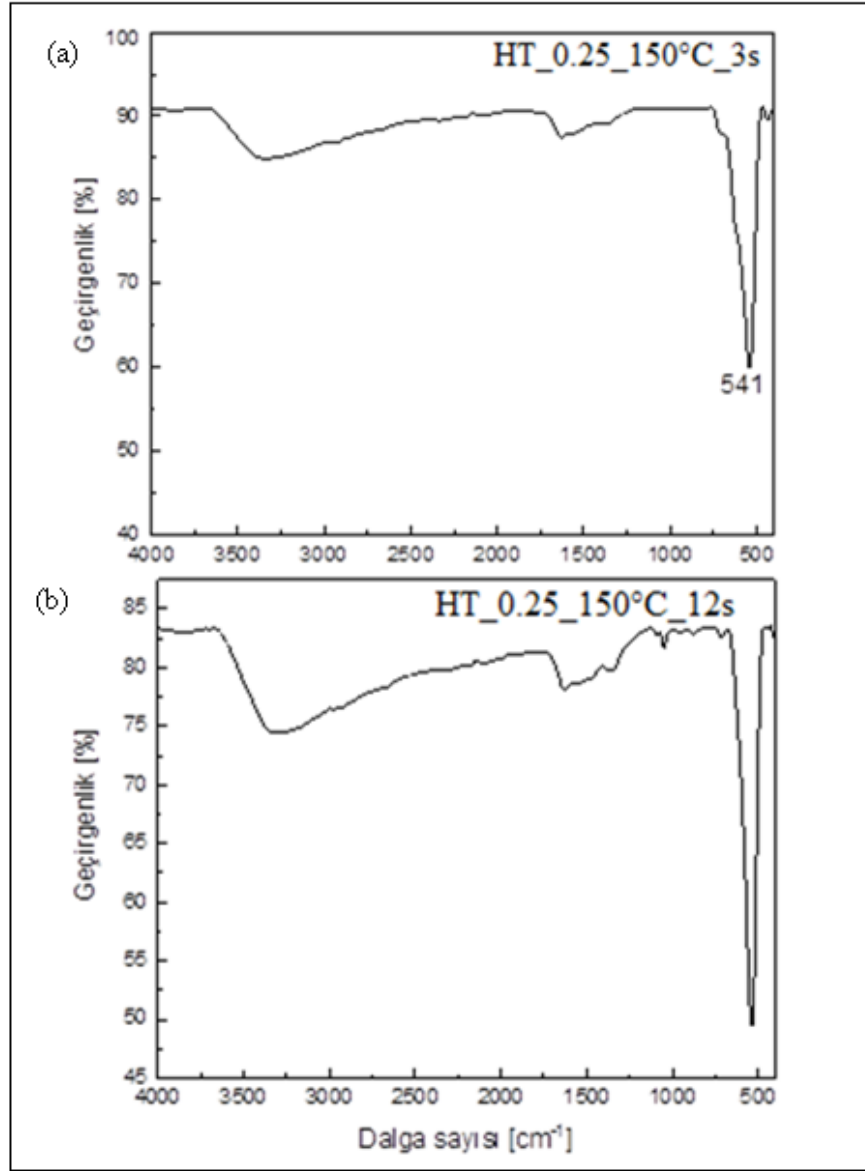
Şekil 3.6: Hidrotermal yöntemi kullanılarak a) 3 saat, b) 12 saat süresince $180^{\circ}C$ ısıtıl işlem altında sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin XRD grafiği.

3.1.2.2. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların FT-IR Analizi

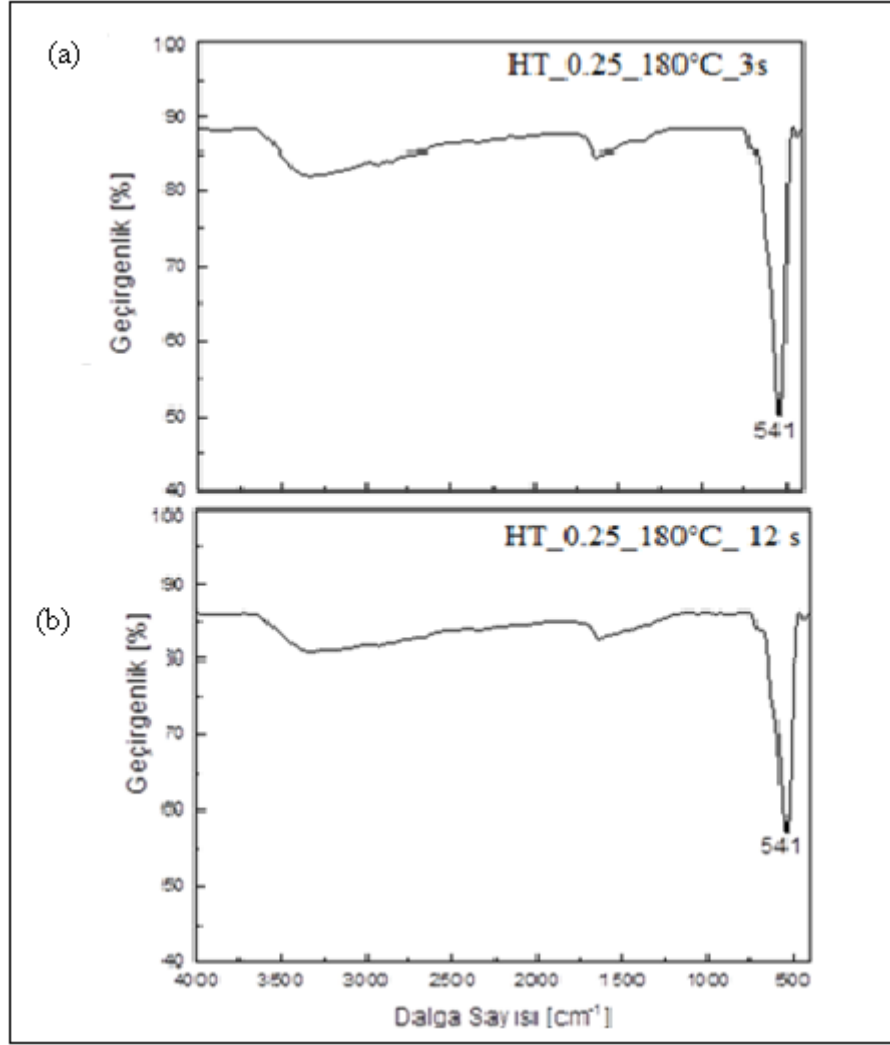
Farklı hidrotermal şartlarda sentezlenmiş numunelerin FT-IR spektrumları Şekil 3.7 (a,b,c)'de verilmiştir. Tüm numunelerde 541 cm^{-1} civarında Fe-O piki görülmektedir. Zn miktarındaki değişime bağlı olarak FT-IR spektrumunda bir değişim görülmemiştir. Farklı ısıtma işlemleri ve ısıtma süreleri uygulanan örnek sistemleri içinde spektrum pozisyonunda bir değişim meydana gelmemiştir. Şekil 3.8 (a,b)'de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 3 saat ve 12 saat süresince ısıtma maruz bırakılan örneklerin, Şekil 3.9 (a,b)'de ise $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 3 saat ve 12 saat süresince ısıtma maruz bırakılan örneklerin FT-IR spektrumları görülmektedir. Reaksiyon süresi ve sıcaklığının değişmesi FT-IR spektrumunun Fe-O pik pozisyonunda herhangi bir değişiklik meydana getirmemiştir.



Şekil 3.7: Hidrotermal yöntem ile $150^\circ C$ 'de 3 saat ısıtılma tabi tutularak sentezlenen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ örneklerinin FT-IR grafiği, a) $x=0.0$, b) $x=0.25$, c) $x=0.5$.



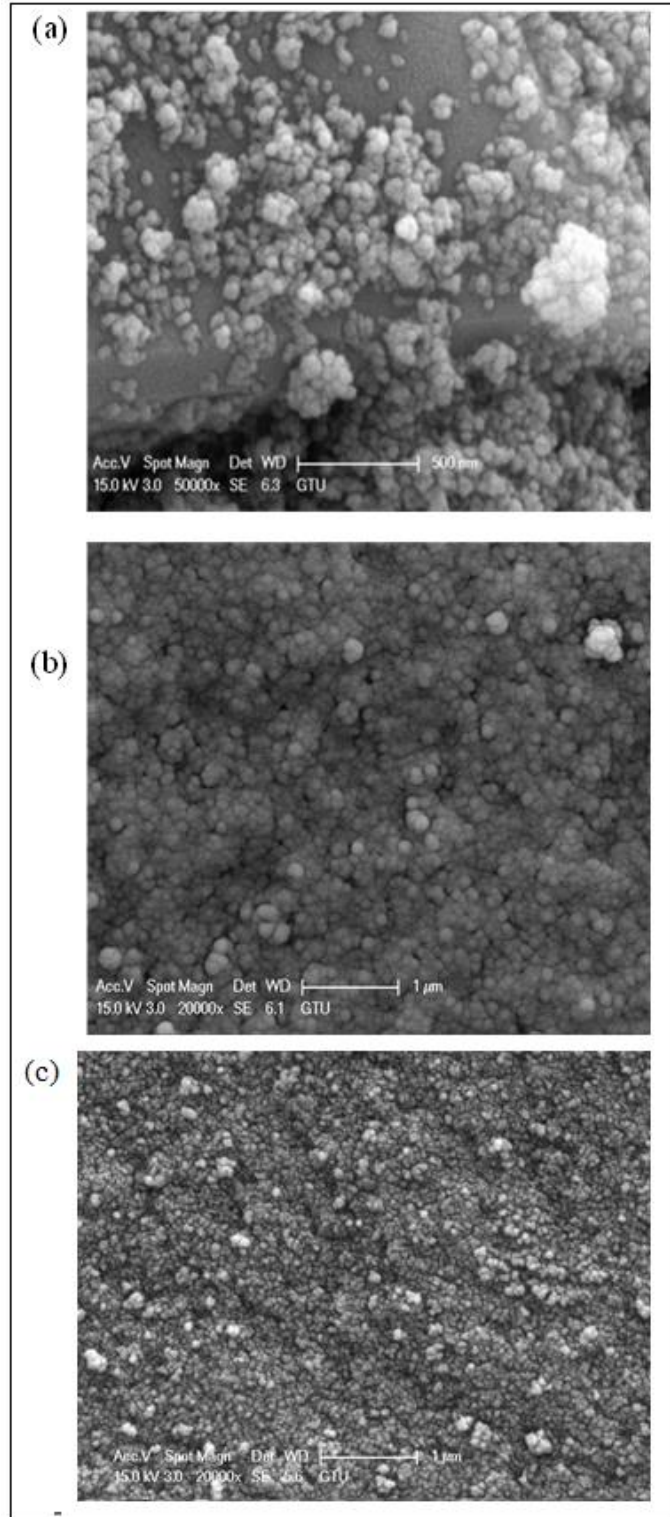
Şekil 3.8: Hidrotermal yöntem kullanılarak a) 3 saat, b) 12 saat süresince 150°C ısıtıl işlem altında sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin FT-IR grafiği.



Şekil 3.9: Hidrotermal yöntem kullanılarak a) 3 saat, b) 12 saat süresince 180⁰ ısıtıl işlem altında sentezlenen x=0.25 katkılı Zn_{0.25}Fe_{2.75}O₄ örneklerinin FT-IR grafiği.

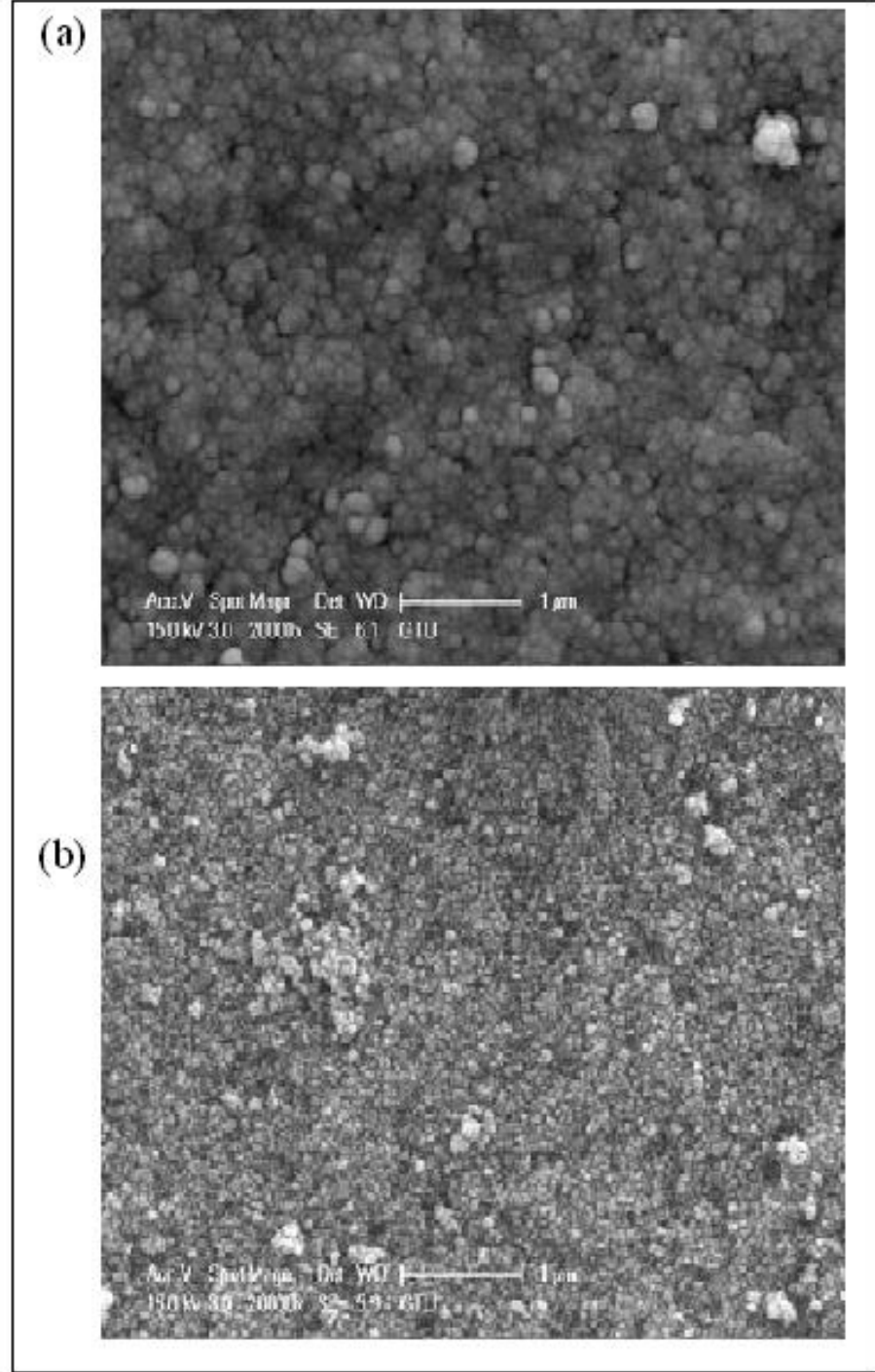
3.1.2.3. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların SEM Analizi

150°C’de 3 saat ısıtılma işlemi tabii tutularak üretilen katkısız, 0.25 ve 0.5 katkılı $Zn_xFe_{3-x}O_4$ örneklerinin SEM fotoğrafları Şekil 3.10 (a,b,c)’de verilmiştir. Tüm nanoparçacıklar küresel geometriye sahip olup parçacık boyutları farklılık göstermiştir. Şekil 3.10-a ve 3.10-b’de görüleceği üzere 150°C’de 3 saat süre ile hidrotermal işleme tabi tutularak ve çinko miktarı artırılarak sentezlenen numunenin ($x=0.5$) SEM fotoğrafı görülmektedir. Elde edilen parçacıklar küreseldir. Yani reaksiyon sıcaklığının artırılması nanoparçacıkların geometrisini değiştirmemiş fakat boyutlarını artırmıştır.



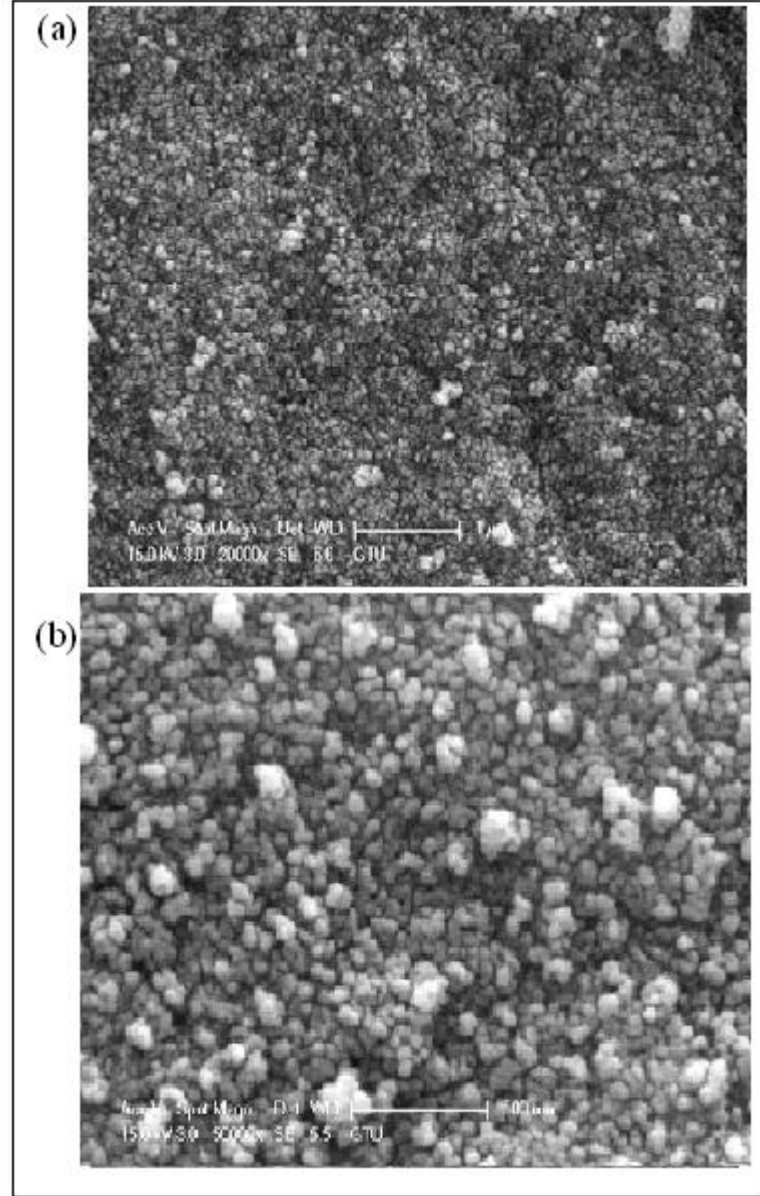
Şekil 3.10: 150°C’de 3 saat süre ile hidrotermal işleme tabi tutularak sentezlenen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ örneklerin SEM resimleri, a) $x=0.0$, b) $x=0.25$, c) $x=0.5$.

Şekil 3.11 (a,b)'de $x=0.25$ katkılı $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ örnek sisteminin 150°C 'de 3 saat ve 12 saatte ısıtılma işlemine maruz bırakılarak sentezlenen numunelerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Buna göre sentezlenen numuneler küreseldir. Reaksiyon süresine bağlı olarak nanoparçacıkların şekilleri değişim göstermemiştir.



Şekil 3.11: Hidrotermal yöntem kullanılarak a) 3 saat, b) 12 saat süresince 150°C ısıtılma işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkılı $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ örneklerinin SEM resimleri.

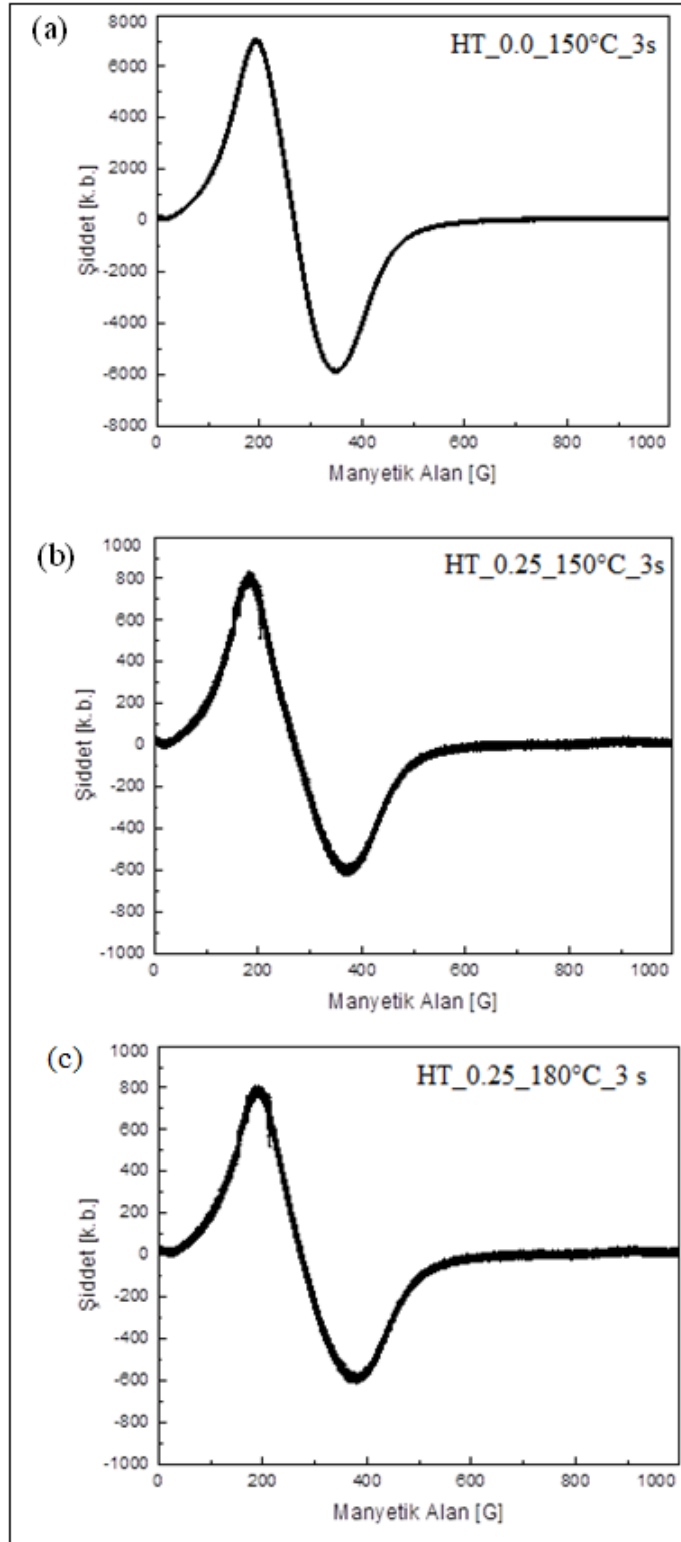
Şekil 3.12 (a,b)'de $x=0.25$ katkılı $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ örnek sisteminin 180°C 'de 3 saat ve 12 saatte ısıtılma işlemine maruz bırakılarak sentezlenen numunelerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Buna göre sentezlenen numuneler küreseldir.



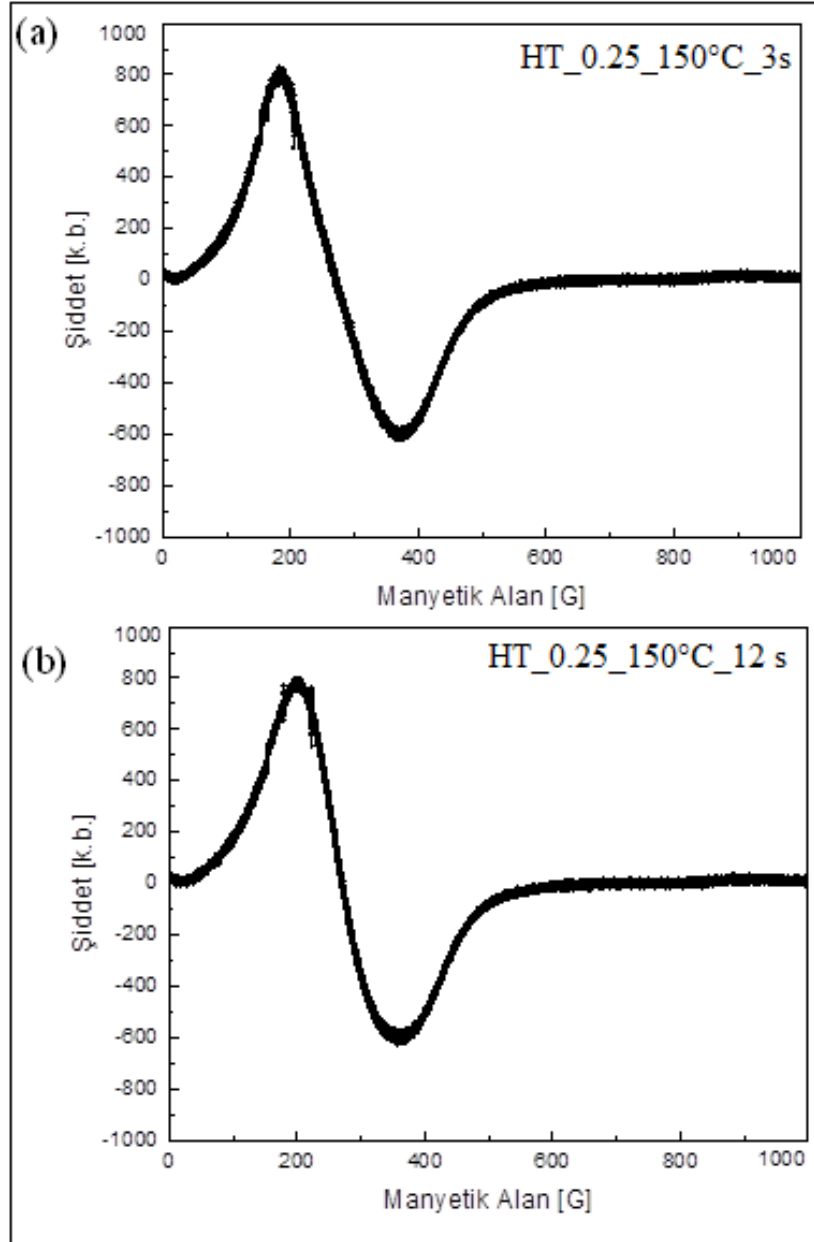
Şekil 3.12: Hidrotermal yöntem kullanılarak a) 3 saat, b) 12 saat süresince 180°C ısıtılma işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkılı $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ örneklerinin SEM resimleri.

3.1.2.4. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların Elektron Spin Rezonans (ESR) Analizi

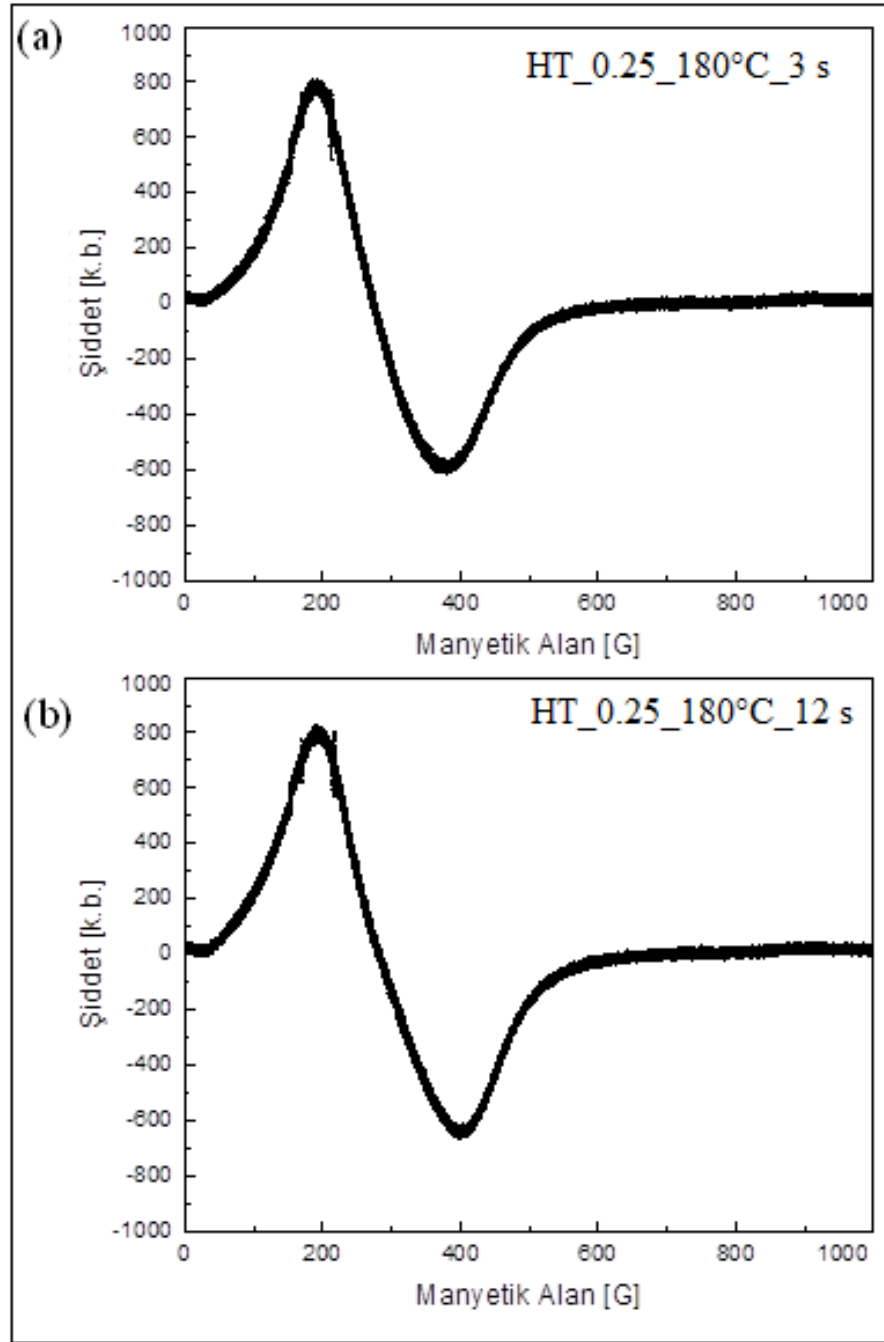
Şekil 3.13 (a,b,c)'de farklı katkı oranlarında sentezlenen örneklerin ESR spektrumları görülmektedir. Farklı çimko katkı oranları için tek bir ESR sinyali görülmüştür. Pik pozisyon ve şiddetinde ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 3.14 (a,b)'de 150⁰C sıcaklıkta 3 saat ve 12 saat süresince ısıtılma maruz kalmış olan örneklerin ESR spektrumları görülmektedir. Şekil 3.15'te 180⁰C'de ve farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin ESR spektrumları verilmiştir. Buna göre sentezlenen tüm numuneler manyetik özellik göstermektedir. Tüm örneklerde çiftlenmemiş elektron bulunmaktadır.



Şekil 3.13: 150°C’de 3 saat süre ile hidrotermal işleme tabi tutularak sentezlenen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ örneklerin ESR spektrumu, a) $x=0.0$, b) $x=0.25$, c) $x=0.5$.



Şekil 3.14: Hidrotermal yöntem kullanılarak a) 3 saat, b) 12 saat süresince 150°C ısıtılma işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin ESR spektrumu.



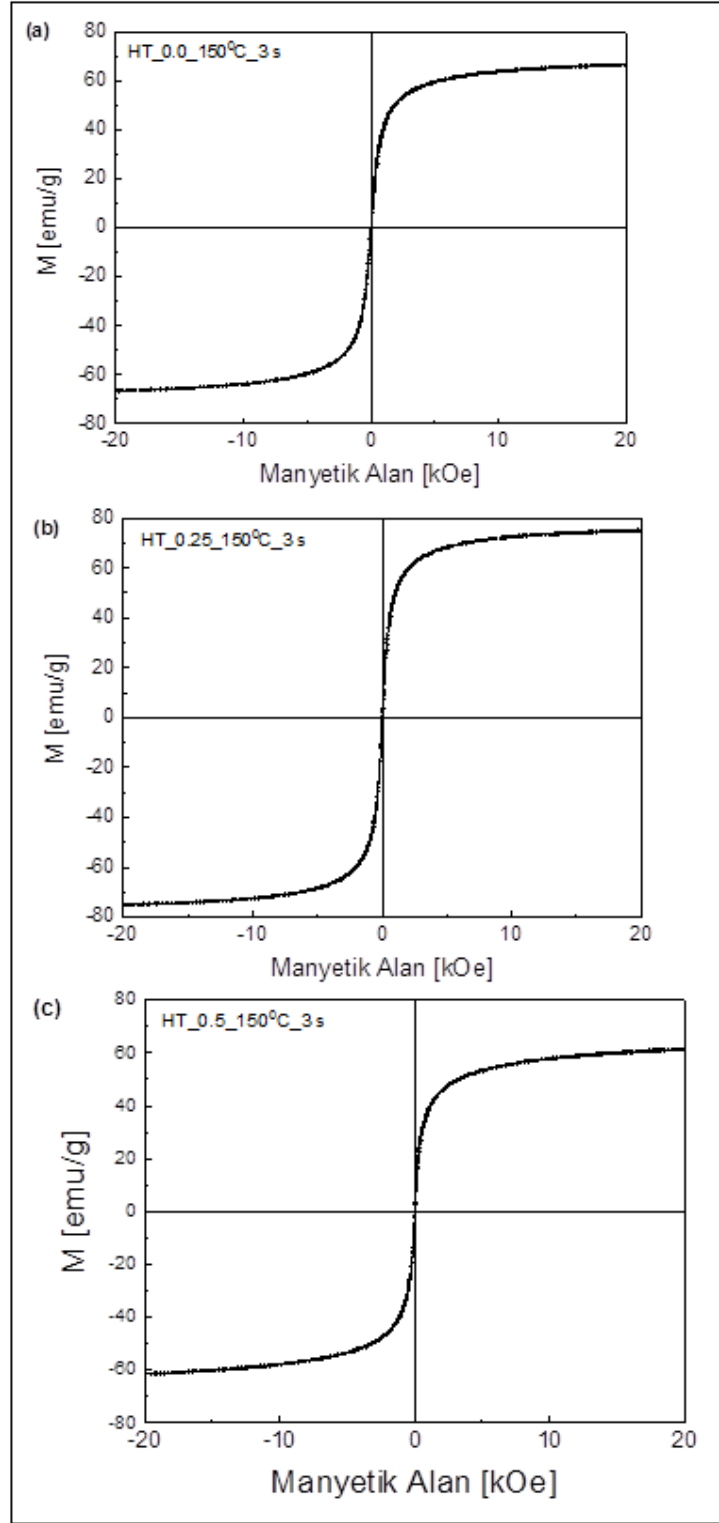
Şekil 3.15: Hidrotermal yöntem kullanılarak a) 3 saat, b) 12 saat süresince 180°C ısıtıl işlem altında sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneklerinin ESR spektrumu.

3.1.2.5. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanoparçacıkların Fiziksel Özellikleri Ölçüm Sistemi (PPMS) Analizi

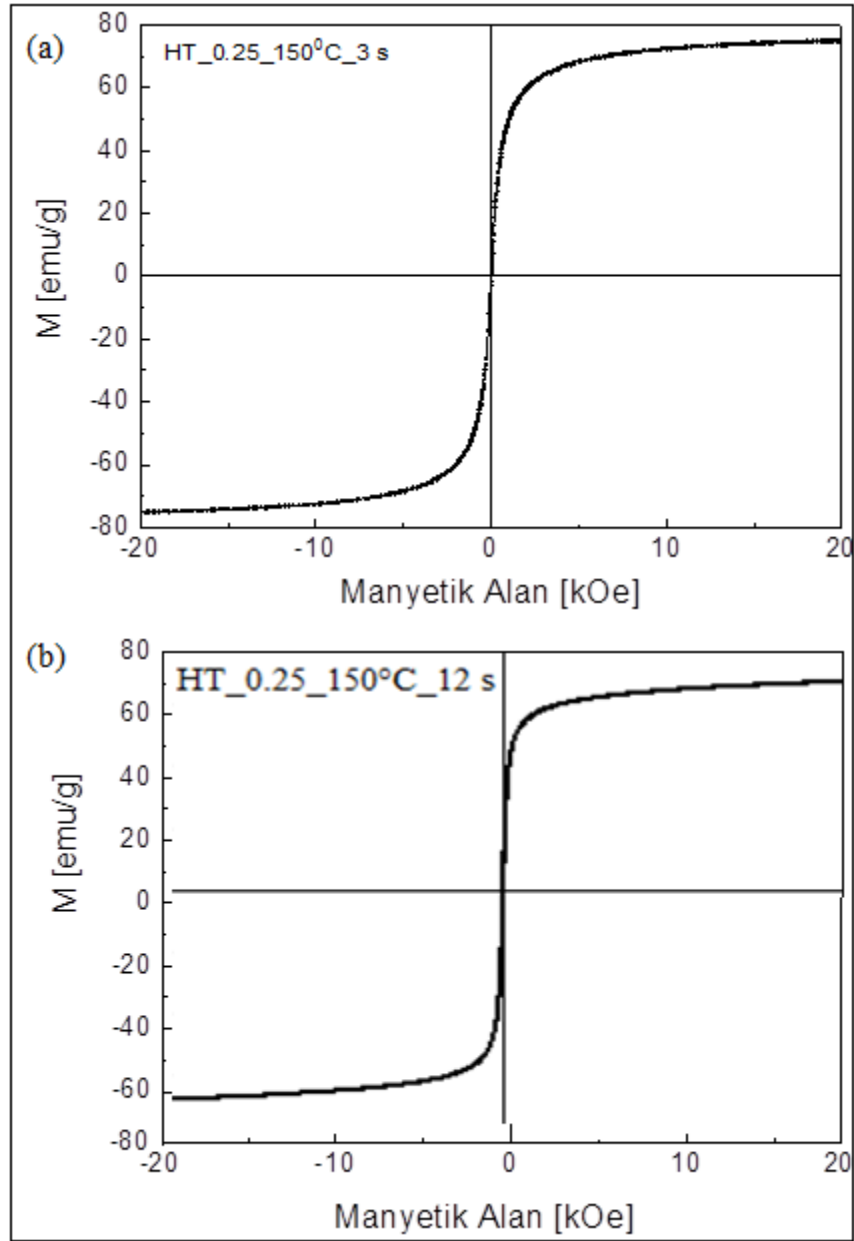
Şekil 3.16 (a,b,c)'da 150°C sıcaklıkta 3 saat boyunca ısıtılma maruz bırakılarak sentezlenen numunelerin PPMS grafikleri verilmiştir. Sentezlenen tüm numuneler süperparamanyetik özellik göstermektedir. Doyum manyetizasyonu değerleri, sentezlenen sıcaklığa, reaksiyon süresine ve çinko katkısına bağlı olarak değişim göstermiştir. Farklı parametrelerde sentezlenen tüm numunelerin manyetik analiz sonuçları Tablo 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.16 (a,b,c)'da görüldüğü gibi, 150°C'de 3 saat süreyle sentezlenen nanoparçacıklardan magnetit (Fe_3O_4) doyum manyetizasyonu değeri 67 emu/g'dır. $x=0.25$ oranında Zn katkılanması yapıldığında ise doyum manyetizasyonu 75 emu/g iken aynı koşullarda $x=0.5$ katkı için doyum manyetizasyonu 61 emu/g elde edilmiştir. En yüksek doyum manyetizasyonu $x=0.25$ katkılama oranı için elde edildiğinden sıcaklık ve süre parametresi incelenmiştir. Tablo 3.2. çizelgesinde görüldüğü gibi optimum parametreler çinko katkılama oranı $x=0.25$ 'de, 180°C'de ve 12 saatte elde edilmiştir. Sıcaklık ve reaksiyon süresi arttırıldığında parçacık boyutu ve buna bağlı olarak da doyum manyetizasyonu artmıştır. Bu numune için doyum manyetizasyonu 81 emu/g'dır.

Tablo 3.2: Hidrotermal yöntemle sentezlenen numunelerin manyetik sonuçları.

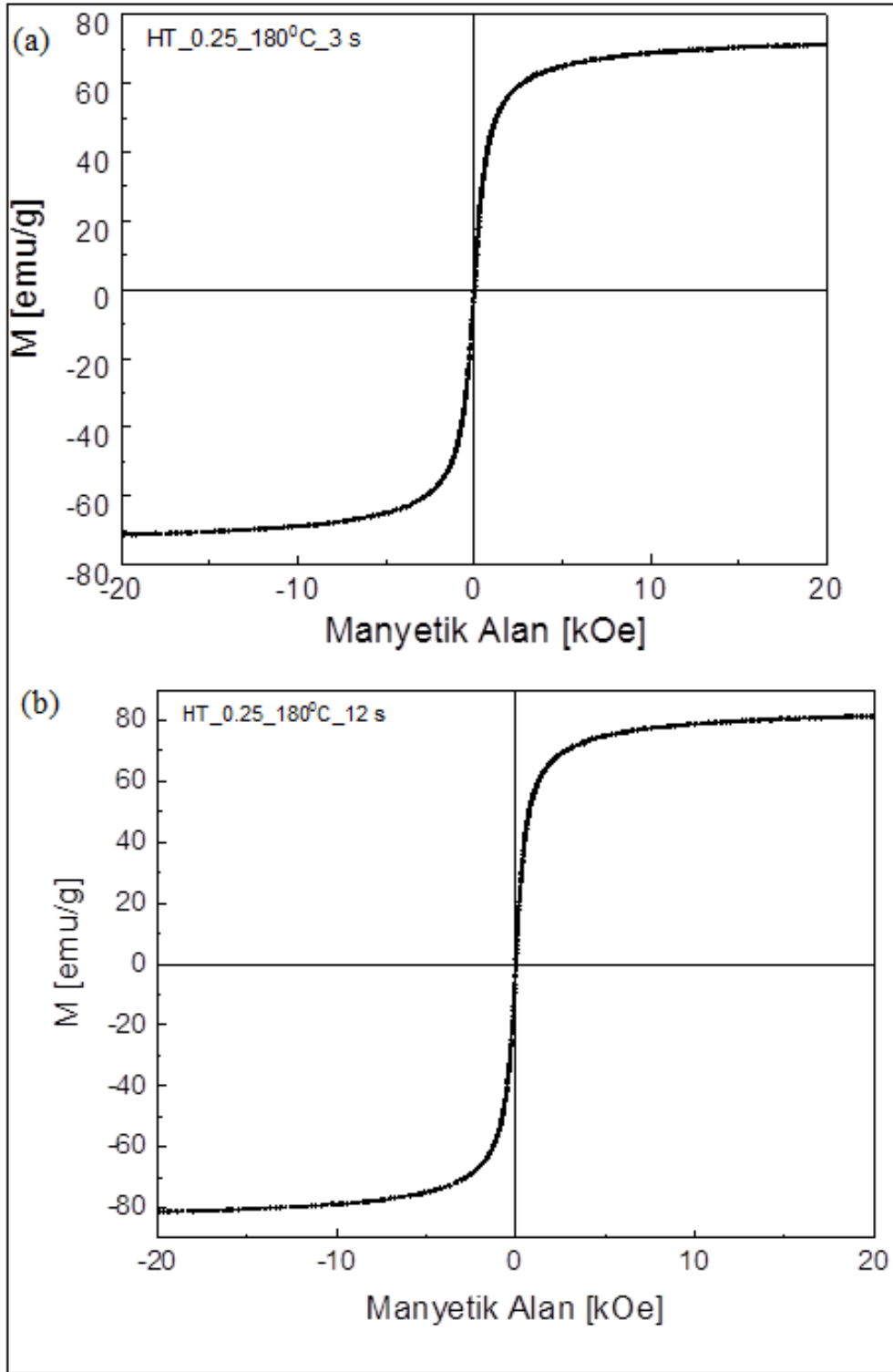
Numune	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	M_s (emu/g)
HT_x=0.00	150	3	67
HT_x=0.25	150	3	75
HT_x=0.25	150	12	75
HT_x=0.25	180	3	71
HT_x=0.25	180	12	81
HT_x=0.50	150	3	61



Şekil 3.16: 150°C’de 3 saat süre ile hidrotermal işleme tabi tutularak sentezlenen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ örneklerin oda sıcaklığı PPMS grafiği a) $x=0.0$, b) $x=0.25$, c) $x=0.5$.



Şekil 3.17: Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen $x=0.25$ katkılı $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ örneklerinin oda sıcaklığı PPMS grafiği, a) 150°C 'de 3 saat, b) 150°C 'de 12 saat.

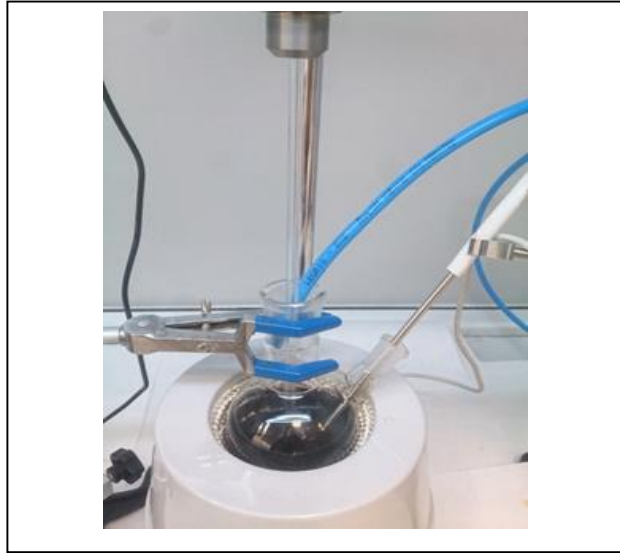


Şekil 3.18: Hidrotermal yöntem kullanılarak a) 3 saat, b) 12 saat süresince 180°C ısıtılma işlemi altında sentezlenen $x=0.25$ katkılı $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ örneklerinin oda sıcaklığı PPMS grafiği.

3.2. Nanoparçacıkların Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Sentezi ve Karakterizasyonu

3.2.1. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Nanoparçacıkların Sentezi

Demir oksit ve Zn katkılı ferritler birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Hidrotermal yöntem ile yapılan çalışmada en yüksek manyetizasyon ve en iyi kristallik $x=0.25$ için elde edildiğinden birlikte çöktürme yöntemi için de doğrudan bu oran incelenmiştir. Bu yöntemle, $x=0.25$ oranında Zn katkılanarak nanoparçacık sentezlenmiştir. Doyum manyetizasyonu değerinin hidrotermal yöntemle sentezlenen numuneninkiyle karşılaştırılması amaçlanmıştır.



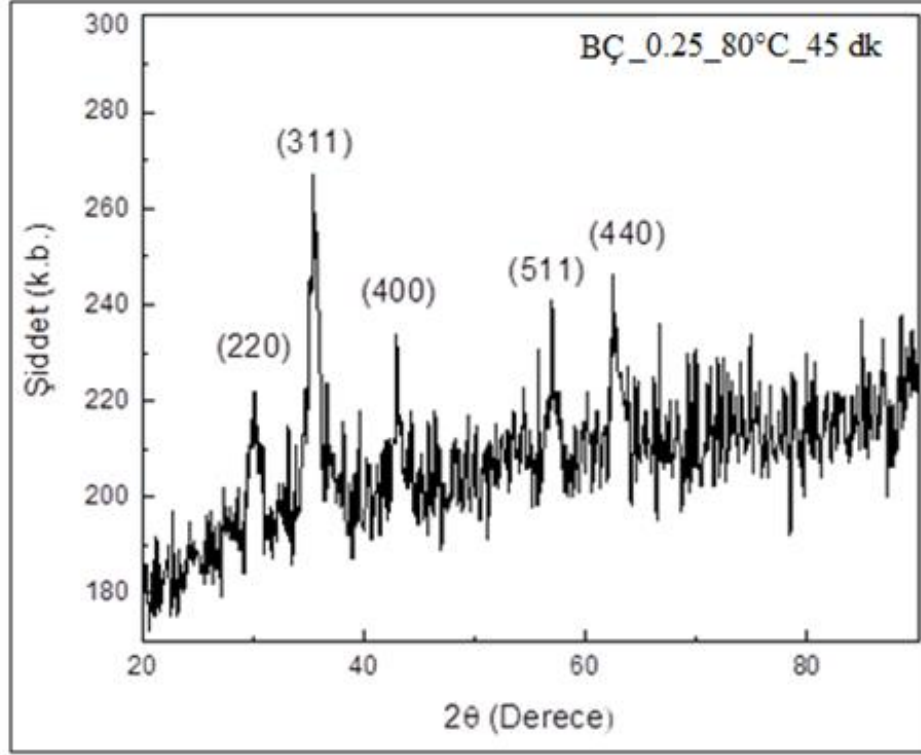
Şekil 3.19: Birlikte çöktürme metodu sentez sisteminin fotoğrafı

2.164 g demir (III) klorür hekzahidrat ($\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 0.597g demir (II) klorür tetrahidrat ($\text{Cl}_2\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve 0,144 g çinko klorit (ZnCl_2) karıştırılarak hazırlanmış çözeltiyi, üç boyunlu balon içerisine koyup üzerine 80 ml distile su eklendi. Azot (N_2) gazı geçirmekte olduğumuz düzenekte çözeltiyi 400 rpm ile mekanik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırıldı. Çeker ocaktaki iyice homojenize olmuş çözeltiye %25'lik amonyak solüsyonundan 10 ml ekledikten sonra 400 rpm ile 1 dk daha karıştırıldı. Karıştırma hızını 750 rpm'ye çıkardıktan sonra sıcaklık 80°C 'de sabitlendi ve 45 dk boyunca karıştırıldı. Deney düzeneği Şekil 3.19'da verilmiştir. Daha sonra soğumaya bırakıldı ve ardından iki kere yıkamama işleminden geçirildi. Cam tabakalara alıp etüv içerisinde 65°C 'de 4 saat kurutuldu ve öğütüldü.

3.2.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Sentezlenen Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

3.2.2.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Sentezlenen Nanoparçacıkların XRD Analizi

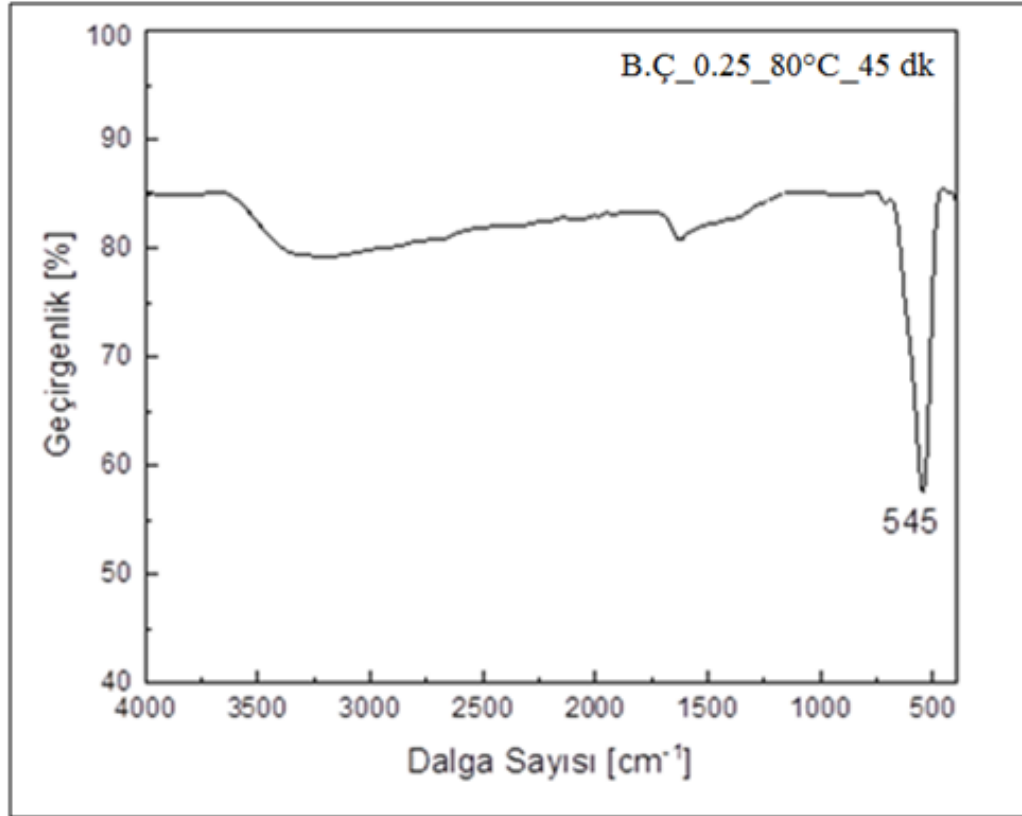
Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen numunenin XRD deseni Şekil 3.20’de görülmektedir. Sentezlenen nanoparçacığın XRD desenine badiğında, $2\theta=30^\circ$, 35° , 43° , 53° , 57° , 63° civarında pikler görülmektedir. Buna göre XRD piklerinin (JCPDS no. 019-0629) magnetite ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.20: 80°C’de 45 dk süresince ortak (birlikte) çöktürme yöntemi ile sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ numunesinin XRD grafiği.

3.2.2.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Sentezlenen Nanoparçacıkların FT-IR Analizi

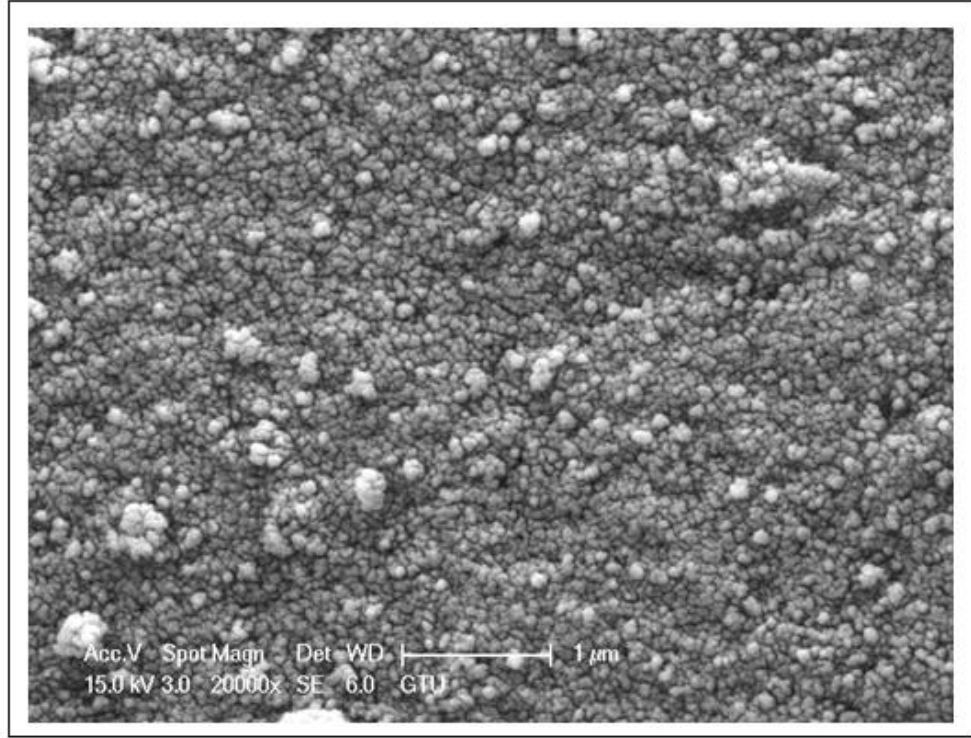
Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen numunenin FT-IR spektrumları Şekil 3.21’de verilmiştir. Numunede 545 cm^{-1} civarında Fe-O piki görülmektedir.



Şekil 3.21: 80°C 'de 45 dk süresince ortak (birlikte) çöktürme yöntemi ile sentezlenen $x=0.25$ katkılı $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ numunesinin FT-IR spektrumu.

3.2.2.3. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Sentezlenen Nanoparçacıkların SEM Analizi

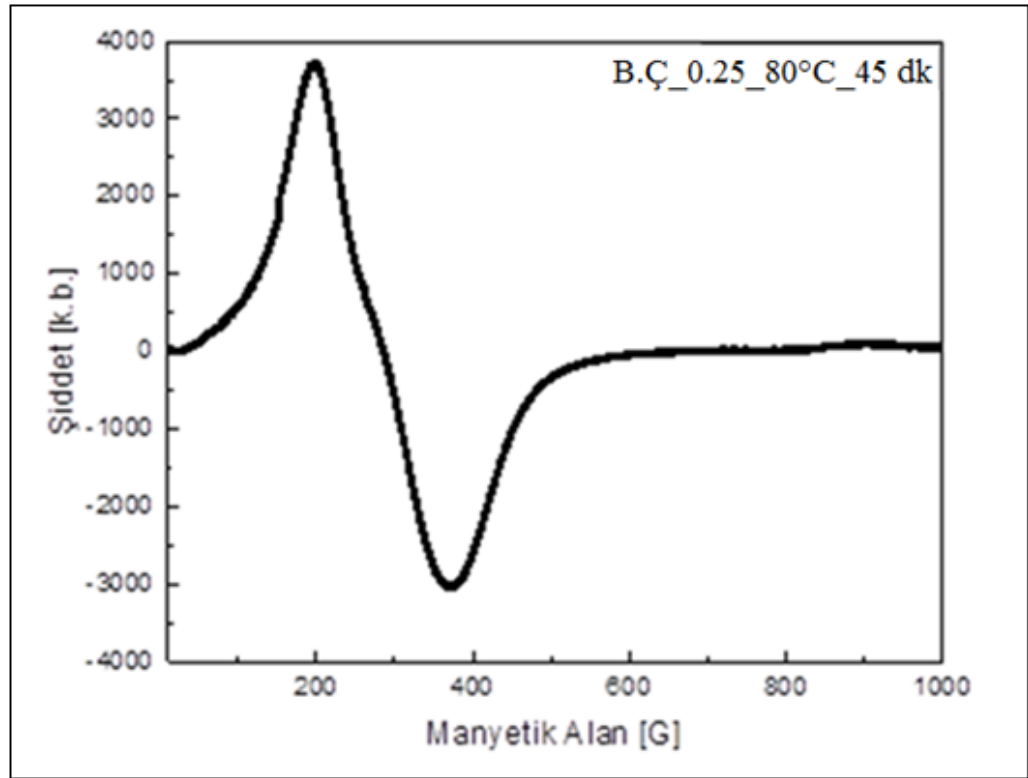
Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen numunenin SEM fotoğrafı Şekil 3.22’de verilmiştir. Buna göre sentezlenen numuneler küreseldir.



Şekil 3.22: 80°C’de 45 dk süresince ortak (birlikte) çöktürme yöntemi ile sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ numunesinin SEM fotoğrafı.

3.2.2.4. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Sentezlenen Nanoparçacıkların ESR Analizi

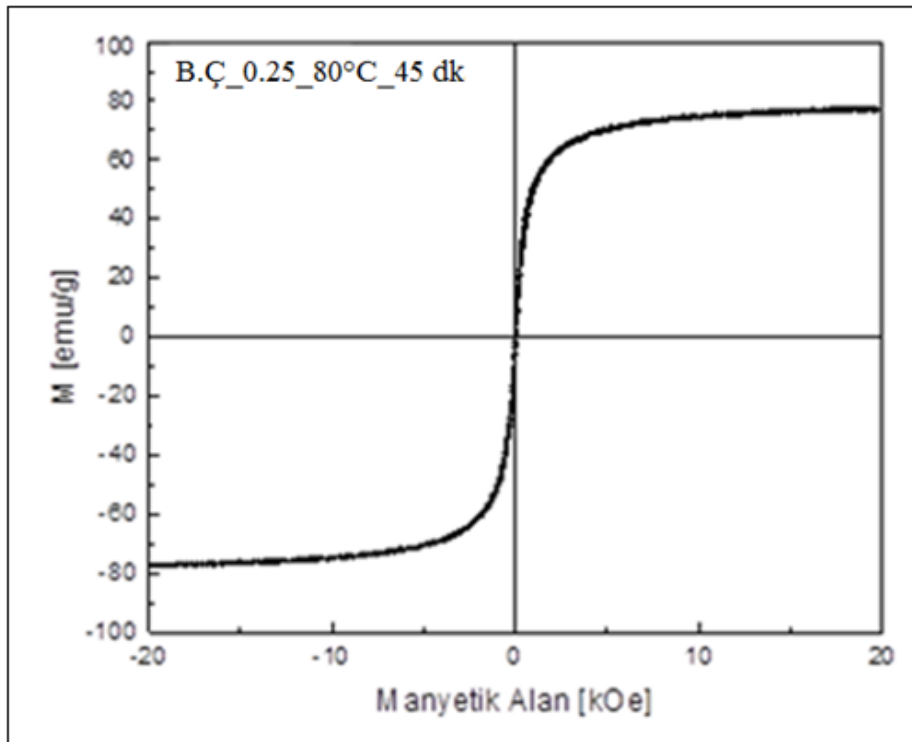
Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen numunenin ESR spektrumu Şekil 3.23'te verilmiştir. Buna göre sentezlenen numune manyetik özellik göstermektedir.



Şekil 3.23: 80°C’de 45 dk süresince ortak (birlikte) çöktürme yöntemi ile sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ numunesinin ESR spektrumu.

3.2.2.5. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Sentezlenen Nanoparçacıkların PPMS Analizi

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen numunenin oda sıcaklığı PPMS grafiği Şekil 3.24'te verilmiştir. Doyum manyetizasyonu değerleri ise 81 emu/g'dır. Kalıcı manyetizasyon değeri ve zorlayıcı manyetik alan cihazın hata sınırları içinde olup örnek tam olarak süperparamanyetik davranış sergilemiştir. Hidrotermal yöntemle kıyaslandığında oldukça kısa zaman diliminde yüksek doyum manyetizasyonu elde edilebilmiştir.



Şekil 3.24: 80°C'de 45 dk süresince ortak (birlikte) çöktürme yöntemi ile sentezlenen $x=0.25$ katkılı $Zn_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ numunesinin oda sıcaklığı PPMS grafiği.

4. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu çalışmada, hidrotermal ve birlikte çöktürme metotları kullanılarak demir oksit, çinko ferrit ve Zn katkılı demir oksit nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Hidrotermal sentezde farklı paramterelerin, sentezlenen nanoparçacıklara etkileri incelenmiştir. Bu sentezde incelenen parametreler; Zn katkılama oranı, sıcaklık ve reaksiyon süresidir. Literatürde, demir oksit nanoparçacıklarına Zn katkılamanın doyum manyetizasyonunu arttırıcı bir etki yaptığı ortaya koyulmuştur. Ayrıca hidrotermal yöntemle sentezlenen demir oksit nanoparçacıklarına Zn katkılanmış, katkılanan Zn oranına bağlı olarak doyum manyetizasyonu değerlerindeki değişimler incelenmiştir. Buna göre, doyum manyetizasyonun en yüksek olduğu katkılama oranı belirlenmiştir. Farklı sentez teknikleri ile sentezlenen nanoparçacıkların yapısal karakterizasyonları, X-ışını kırınımı (XRD), kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yapılmıştır. Bütün numunelerde aynı magnetite ait XRD deseni elde edilmiştir. SEM sonuçlarına göre küresel nanoparçacıklar elde edilmiştir. Sentezlenen nanoparçacıkların manyetik karakterizasyonu Elektron Spin Rezonans Spektrometresi (ESR) ve Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) ile yapılmıştır. $x=0.25$ ve $x=0.5$ için ($Zn_xFe_{3-x}O_4$) farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde sentezlenen bütün numunelerin süperparamanyetik özellikte olduğu görülmüştür. $150^{\circ}C$ 'de 3 saatte hidrotermal sentezle elde edilen numunenin (Fe_3O_4) doyum manyetizasyonu 67 emu/g iken, Zn katkılandığında bu değer 75 emu/g'a yükselmiştir. En yüksek doyum manyetizasyonu $Zn=0.25$ için $180^{\circ}C$ 'de reaksiyon süresi 12 saat olduğunda elde edilmiştir ve değer 81 emu/g'dır. Sıcaklık ve reaksiyon süresi arttırıldığında parçacık boyutu ve buna bağlı olarak da doyum manyetizasyonu artmıştır. Bu çalışmada nanoparçacıkların uygulama alanları göz önüne alındığında, farklı hidrotermal şartlarda ve çinko oranlarında, manyetik özellikleri açısından optimum değerde nanoparçacıklar elde edilmeye çalışılmıştır.

Tetrahedral A boşluklarında az miktarda Fe^{3+} 'ün $x=0.25$ katkılama oranına karşılık gelen Zn^{2+} ile değiştirilmesiyle en yüksek $M_s = 81$ emu/g değerine ulaşabilmemizin nedenini hem örgü (lattice) boşluğu ve kristalit boyutundaki değişiklikler, hem de süper-değişim etkileşimi açısından analiz edebiliriz.

x'i 0,5'e yükselterek tepe noktası daha düşük açığa doğru kaydırılmış ve 0,5'in ötesinde daha yüksek bir açığa ters olarak kaydırılmıştır. Bu, (311) düzlemleri arasındaki örgü mesafesinin, birlikte listelenen a ekseninin bir dönüşümü ile değiştiği anlamına gelir. x'i 0,5'e yükseltince a ekseninin uzunluğu uzamış olur, ancak x'teki daha fazla artış, örgü mesafesinin azalmasına neden olmuş olabilir. Bu, Fe^{3+} 'ün A bölgesinde 0.5'e kadar Zn^{2+} ile değiştirilmesinin, kristal birim hücresinin yüzey merkezli kübik ters-spinel yapı ile genişlemesine neden olduğu anlamına gelir.

Birlikte çöktürme metodu ile yapılan çalışmada ise $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ sisteminin daha az sürede daha düşük ısı işlem uygulanması ile elde edilen manyetizasyon değerleri, hidrotermal için belirlenen optimum değer ile aynıdır. Böylece birlikte çöktürme yönteminin hidrotermal yöntemine kıyasla daha avantajlı olduğu saptanmıştır.

Bu tez çalışmasının devamı olarak elde edilen optimum parametreler ışığında $\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ sistemi farklı kaplama türleri ile çekirdek-kabuk yapısına getirilip medikal görüntüleme için uygunlukları incelenmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Gupta A. K., Gupta M., (2005), "Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications", *Biomaterials*, 26 (18), 3995-4021.
- [2] Mourdikoudis S., Pallares R. M., Thanh N. T. K., (2018), "Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity Upon Studying Nanoparticle Properties", *Nanoscale*, 10, 12871-12934.
- [3] Patsula V., Moskvina M., Dutz S., Horák D., (2016), "Size-dependent Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 88, 24-30.
- [4] Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L. V., Muller R. N., (2008), "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations and Biological Applications", *Chemical Reviews*, 108 (6), 2064-2110.
- [5] Lu A., Salabas E., Schüth F., (2007) "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization and Application", *Angewandte Chemie*, 46 (8), 1222-1244.
- [6] Zhu S., Xu X., Rong R., Lia B., Wang X., (2016), "Evaluation of Zinc-doped Magnetite Nanoparticle Toxicity in the Liver and Kidney of Mice After Sub-chronic Intragastric Administration", *Toxicology Research*, 5, 97-106.
- [7] Naidek K. P., Bianconi F., Rocha T. C. R. d., Zanchet D., J. Bonacin A., Novak M. A., Vaz M. d. G. F., Winnischofer H., (2011), "Structure and Morphology of Spinel MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Ni) Nanoparticles Chemically Synthesized From Heterometallic Complexes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 358 (1), 39-46.
- [8] Sabale S., Jadlav V., Khot V., Zhu X., Xin M., Chen H., (2015), "Superparamagnetic MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Zn, Mn) nanoparticles: synthesis, characterization, induction heating and cell viability studies for cancer hyperthermia applications", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 26, 127.
- [9] Ş. Erkoç S., (2011), "Nanobilim ve Nanoteknoloji", 5. Baskı., Ankara: ODTÜ Yayıncılık.
- [10] Feynman R. P., "There's Plenty of Room at the Bottom", (1960), *Engineering and Science*, 23 (5), 22-36.

- [11] Allhoff F., Lin P., Moore D. (2017), “Nanoteknoloji Nedir ve Neden Önemlidir?”, 1. Baskı, TÜBİTAK.
- [12] Web 1, (2020), <https://opentextbc.ca/anatomyandphysiology/chapter/18-3-erythrocytes/> (Erişim Tarihi 12.01.2020).
- [13] Attarad A., Zafar H., Zia M., Haq I., Phull A. R., Ali J. S., Hussain A., (2016), “Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles”, Nanotechnology, Science and Applications, 9, 49-67.
- [14] Bedanta S., Barman A., Kleemann W., Petravic O., Seki T., (2013), “Magnetic Nanoparticles: A Subject for Both Fundamental Research and Applications”, Journal of Nanomaterials, 2013, 1-22.
- [15] Buschow K., Boer F., (2003), “Physics of Magnetism and Magnetic Materials”, Springer, Boston, MA-USA.
- [16] Brabers V. A. M., (2007), “Ferrimagnetic insulators Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials”, 4, 2079–2097.
- [17] Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J., (2003), “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine”, Journal of Physics D: Applied Physics, 36(13), R167–R181.
- [18] Web 2, (2020), <https://www.mindat.org/min-3729.html/>, [Erişim tarihi: 9 Ocak 2020].
- [19] Wilkinson C., (1930), “Advanced inorganic chemistry”, 4th Edition, John Wiley&Sons.
- [20] Ajzenberg F., Lauritsen T., (1955), “Energy levels of light nuclei. v”, Reviews of Modern Physics, 27 (1), 77-166.
- [21] Web 3, (2020), <https://www.intechopen.com/books/magnetic-spinels-synthesis-properties-and-applications/spinel-ferrite-nanoparticles-correlation-of-structure-and-magnetism/>, [Erişim tarihi: 18 Ocak 2020].
- [22] Yafet Y., Kittel C., (1952), “Antiferromagnetic Arrangements in Ferrites”, 87 (2), 290-294.
- [23] Wu W., He Q., Jiang C., (2008), “Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies”, 3 (11), 397-415.
- [24] Lu Y., Yin Y., Mayers B. T., Xia Y., (2002), “Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through A Sol–Gel Approach”, Nano Letters, 2 (3), 183–186.

- [25] Xu J., Yang H., Fu W., Du K., Su, Y., Chen J., Zeng Y., Li M., Zou G., (2007), "Preparation and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles by Sol–Gel Method", 309 (2), 307-311.
- [26] Binh V. T., Purcell S. T., Semet V., Feschet F., (1998), "Nanotips and nanomagnetism", 130 (132), 803-814.
- [27] Neuberger T., Schoph B., Hofmann H., Hofmann M., Von Rechenberg B., (2005), "Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system", 293 (1), 483-496.
- [28] Chinnasamy C., Narayanasamy A., Ponpandian N., Chattopadhyay K., (2001), "The Influence of Fe^{3+} Ions at Tetrahedral Sites on the Magnetic Properties of Nanocrystalline ZnFe_2O_4 ", Materials Science and Engineering A, 304-306, 983-987.
- [29] Petrova E., Kotsikau, Pankov, (2015), "Structural characterization and magnetic properties of sol–gel derived $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 378, 429-435.
- [30] Mahmoudi M., Sant S., Wang B., Laurent S., Sen T., (2011), "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy", Adv Drug Delivery Rev., 63 (1), 24–46.
- [31] Zhang Y., Kohler N., Zhang M., (2002), "Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake" Biomaterials, 23 (7), 1553–1561.
- [32] Hocheplied J. F., Bonville P., Pileni M. P., (2000), "Nonstoichiometric Zinc Ferrite Nanocrystals: Syntheses and Unusual Magnetic Properties", The Journal of Physical Chemistry B, 104 (5) 5, 905–912.
- [33] Zhu S., Xu X., Rong R., Li B., Wang, (2016), "Evaluation of Zinc-doped Magnetite Nanoparticle Toxicity in the Liver and Kidney of Mice After Sub-chronic Intragastric Administration", Toxicology Research, 5 (1), 97-106.
- [34] Liu J., Bin Y., Matsuo M., (2012), "Magnetic Behavior of Zn-Doped Fe_3O_4 Nanoparticles Estimated in Terms of Crystal Domain Size" The Journal of Physical Chemistry C, 116 (1), 134–143.
- [35] Shahraki R., R., Ebrahimi M., Seyyad Ebrahimi S. A., Masoudpanah S. M., (2012), "Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324 (22), 3762-3765.

- [36] Cuenya B. R., (2010), "Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: size, shape, support, composition, and oxidation state effects", *Thin Solid Films*, 518 (12), 3127–3150.
- [37] Narayanan K. B., Sakthivel N., (2010), "Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes", *Adv Colloid Interface Sci.*, 156 (1–2), 1–13.
- [38] Kim D. K., Zhang Y., Voit W. Rao K. V., Muhammed M., (2001), "Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 225 (1), 30–36.
- [39] Sun Y. P., Li X. Q., Zhang W. X., Ang H. P., (2007), "A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles" *Colloids and Surfaces A Physicochem Eng Aspects*, 308 (1), 60–66.
- [40] Xia T., Wang J., Wu C., Meng F., Shi Zhan., Lian J., Feng J., Meng J., (2012), "Novel complex-coprecipitation route to form high quality triethanolamine-coated Fe₃O₄ nanocrystals: Their high saturation magnetizations and excellent water treatment properties", *Crystal Engineering Comm.*, 14 (18), 5741–5744.
- [41] S. Sarıbuğa, (2014), "Manyetik Nanopartiküllerin Analitik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [42] Tavakoli A., Sohrabi M., Kargari A., (2007), "A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds", *Chem Papers*, 61 (3), 151–170.
- [43] Pileni M. P., (1993), "Reverse micelles as microreactors", *Journal of Physical Chem.*, 97 (27), 6961–6973.
- [44] Curri M. L., Agostiano A., Manna L., Monica M. D., Catalano M., Chiavarone L., Spagnolo V., Lugarà M., (2000), "Synthesis and Characterization of CdS Nanoclusters in a Quaternary Microemulsion: the Role of the Cosurfactant", *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (35), 8391-8397.
- [45] Liu T., Guo L., Tao Y., Hu T., Xie Y., Zhang J., (1999), "Bondlength Alternation of Nanoparticles Fe₂O₃ Coated With Organic Surfactants Probed by EXAFS", *Nanostructured Materials*, 11 (8), 1329-1334.
- [46] Hao Y., Teja A. S., (2003), "Continuous hydrothermal crystallization of α -Fe₂O₃ and Co₃O₄ nanoparticles", *Journal of Materials Res.*, 18 (02), 415–422.
- [47] Hong S. A., Kim S. J., Chung K. Y., Chun M. S., Lee B. G., Kim J., (2013), "Continuous hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate particles in subcritical and supercritical water", *J Supercrit Fluids*, 44 (1), 92–97.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba Betül SÜMER CEBECİ, Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü lisans öğrenimini 2016 yılında bitirdi. 2016'da Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi'nde Pedagojik Formasyon eğitimini tamamladı. 2018 yılında yüksek lisans öğrenimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında başladı. “Manyetik Parçacık Görüntüleme (MPI) Tekniğine Dayalı Medikal Görüntüleme Cihazının Geliştirilmesi” başlıklı TÜBİTAK 1003 projesinde bursiyer olarak nanoparçacık sentezi ve manyetik özelliklerinin incelenmesi konusunda çalıştı.