

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA SOĞURUCU POLİMER DESTEKLİ
MANYETİK NANO-KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ ve
KARAKTERİZASYONU

İBRAHİM SAİM ÜNVER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA SOĞURUCU POLİMER
DESTEKLİ MANYETİK NANO
KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ ve
KAZARAKTERİZASYONU

İBRAHİM SAİM ÜNVER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. BULAT Z. RAMİ

GEBZE
2017

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**IMPROVING AND CHARACTERIZATION
of POLYMER BASED MAGNETIC
NANOCOMPOSITES' MICROWAVE
ABSORBING**

İBRAHİM SAİM ÜNVER

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. BULAT Z. RAMİ**

GEBZE

2017

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
--------------------------------------	--------------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/06/2017 tarih ve 2017/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/07/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan İbrahim Saim Ünver'in tez çalışmasının Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Bulat Z. Rami

ÜYE : Doç Dr. Fikret Yıldız

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Bektaş Çolak

ONAY

GTÜ Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun____ tarih ve ____ sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Mikrodalga soğurucu malzemeler 2. Dünya savaşından itibaren özellikle askeri uygulamalarda (radarda görünmezlik) çok önemli hale gelmiş bir teknolojidir. Daha sonra ki yıllarda yarıiletken ve bilişim teknolojilerinin hızla gelişmesi nedeniyle elektromanyetik dalga ışınlamına, özellikle de mikrodalga bandına çalışan cep/akıllı telefon ve kablosuz ağ (wi-fi) cihazları dahil, hem insanlar hem de başka elektronik cihazlar çok daha fazla maruz kalmaya başlamıştır. Bu sebeplerden dolayı mikrodalga soğurucu malzemeler, görünmez uçaklarda, tüketici elektroniğinde ekranlama (elektromanyetik kalkanlama) elemanlarında, elektronik cihazların elektromanyetik uyumluluk testlerinin yapıldığı yankısız odaların (anechoic chamber) iç döşemelerinden, tıbbi cihazlarla donatılmış hastanelere ve bilgi güvenliğinin üst düzey olduğu devlet ve askeri binalarda ve diğer kullanım alanları ile uygulama alanları hızla genişlemektedir. Bu sebeple bu tez kapsamında mikrodalga soğurucu polimer destekli manyetik nano kompozit malzemeler geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu tez kapsamında sol-jel ve in-situ polimerizasyonu teknikleri ile nano yapıdaki spinel Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 ferritleri, Politiyofen (Polythiophene) Polipirol (Polypyrrole) ve Polianilin (Polianiline) iletken polimerleri ile kaplanarak kompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen bu kompozitlerin XRD, SEM, TEM, TGA ile VSM ve VNA ile detaylı yapısal ve elektromanyetik analizleri yapılmış ve RL (Reflection Loss – Yansıma Kaybı) değerleri hesaplanarak mikrodalga soğuruculuk özellikleri belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda; ferrit – polimer, kompozitler, parafinle karıştırılarak toroidal şeklindeki yaklaşık 3 mm kalınlıklı numuneler elde edilmiş ve ilgili numuneler 2-18 GHz arasında VNA ile ölçümü yapılarak frekansa bağlı elektromanyetik özellikleri belirlenmiş, gerçek ve sanal olmak üzere elektrik ve manyetik geçirgenlik değerleri (permittivity ve permeability) bulunmuştur. Bu parametreler kullanılarak, politiyofen ile kaplanmış Fe_3O_4 kompozit numune için, yaklaşık 6 GHz’lik bir band genişliğinde 50.83 dB’lik maksimum yansıma kaybı değeri hesap edilmiş ve diğer numunelerin içinde, en etkin polimer destekli mikrodalga soğurucu nano-kompozit malzeme olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrodalga Soğuruculuk, Ferritler, Polimerler, Nano Kompozit Malzemeler, Radar Soğurucu Malzemeler.

SUMMARY

Microwave absorbing materials have become a very important technology especially at military applications (radar invisibility) since World War 2. Due to the rapid development of semiconductor and information technologies in the following years, both mankind and electronic devices started to suffer from increased level of electromagnetic waves including radiation from microwave-band mobile / smart phone and wireless network (wi-fi). Because of this reason, microwave absorbing materials are used in various fields such as stealth planes, electromagnetic shielding for consumer electronics, cover materials of interior of anechoic chambers (which are used for electromagnetic compatibility tests for electromagnetic devices), shieldings of hospitals equipped with sensitive medical devices, information protection of critical government and military buildings. Application areas for these materials continue to expand rapidly. For this reason, this thesis aims to develop microwave absorbing materials based on polymer supported magnetic nanocomposites.

In this thesis, sol-gel and in-situ polymerization techniques are used respectively for producing composite materials by coating nano spinel Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 ferrites with intrinsically conductive polymers which are Polythiophene, Polypyrrole and Polyaniline. Detailed structure and electromagnetic analysis performed for produced composites by using XRD, SEM, TEM, TGA and VSM and VNA. RL (Reflection Loss) values are calculated to determine microwave absorption characteristics. Finally the samples of ferrite-polymer composites were mixed with paraffin and toroidal samples with nearly 3 mm thickness were obtained. The samples were measured with VNA between 2-18 GHz to determine frequency-dependent electromagnetic properties. As a result, the real and virtual permittivity and permeability values were determined and, a maximum reflection loss value of 50.83 dB at a bandwidth of approximately 6 GHz, was calculated for the Fe_3O_4 nanoparticles coated with polythiophene. Thus, it was established that this sample is as the most effective effective microwave absorbing material compared to others.

Keywords: Microwave Absorption, Ferrites, Polymers, Nanocomposite Materials, Radar Absorbing Materials.

TEŞEKKÜR

Bu tez, TÜBİTAK desteğiyle 113F158 No'lu “Mikrodalga Soğurucu nano Malzemelerin (MİSONAM) Geliştirilmesi” isimli proje kapsamında yapılmış olup TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

Tüm tez boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşarak bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen tez danışman hocam Prof. Dr. Bulat RAMEEV’e teşekkür ederim.

Tez ve proje çalışmaları süresince yapılan çalışmalarda ki yardım ve katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Zehra Durmuş Hocam’a ve isimlerini sayamadığım üzerimde emeği geçen tüm hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi hiçbir fedakârlığı esirgemeyen ve çalışmalarım boyunca bana sabır ve anlayış gösteren sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Önemi, Literatürdeki Yeri ve Amacı	1
2. MİKRODALGA SOĞURMA TEORİSİ	9
2.1. Yansıma ve Geçme Katsayıları	11
2.2. Nicholson-Ross-Weir Algoritması	15
2.3. Yansıma – Geçme Ölçümleri için NRW Algoritması	16
2.4. Yansıma Kaybı (RL) Hesabı	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
3.1. Polimer Kaplı Manyetik nano Parçacıkların Sentezi	21
3.2. Kristal Özellikleri - XRD Analizi	23
3.3. Morfolojik Özellikleri – SEM ve TEM Analizi	27
3.4. Termogravimetrik Analiz	31
3.5. Manyetik Özellikleri – VSM Analizi	32
4. MİKRODALGA DENEYİ VE ANALİZLERİ	36
4.1. Yansıma Kaybı Hesaplamaları –VNA Analizleri	37
4.1.1. Pthi Kaplanmış Farklı Ferritlerin VNA Analizleri	37
4.1.2. Farklı Polimerle Kaplanmış Ferritlerin VNA Analizi	42
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	50
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57
EKLER	58

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Γ	: İletim katsayısı
Λ	: Dalgaboyu
μ	: Kompleks manyetik geçirgenlik
E	: Kompleks elektrik geçirgenlik (dielektrik sabiti)
Γ	: İletim katsayısı
Θ	: Açık
Γ	: Yansıma Katsayısı
Λ	: Dalgaboyu
Z	: Empedans
dB	: Desibel
μd	: Mikrodalga
μdSM	: Mikrodalga Soğucucu Malzeme
EM	: Elektromanyetik
EMR	: Elektromanyetik Radyasyon
GHz	: Gigahertz
MHz	: Megahertz
Nm	: Nanometre
Pani	: Polianilin
Ppy	: Polipirol
Pthi	: Politiyofen
RF	: Radyo Frekansı
RL	: Yansıma Kaybı (Reflection Loss)
RSM	: Radar Soğurucu Malzemeler
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopu (Transmission Electron Microscope)
TGA	: Termogravimetrik Analiz
VNA	: Vektör Network Analizör
VSM	: Titreşimli Örnek Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer)
XRD	: X Işını Kırınım Ölçer (X-Ray Diffractometer)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Çekirdek – Kabuk yapısına ait görsel.	4
2.1: Gelen, Yansıyan ve Geçen EM Dalganın farklı bir ortam içerisindeki davranışı.	9
2.2: EM dalganın madde ile etkileşiminde elektriksel ve manyetik bağlı geçirgenlik katsayılarının EM soğuruculukla ilişkisi.	10
2.3: Geçme Yansıma katsayılarının numune ile etkileşen EM dalganın gösterimi.	11
2.4: a) E8364B Agilent VNA ve b) geçen - yansıyan dalganın S-parametreleri açısından gösterimi.	16
3.1: Sol-jel ve in-situ polimerleşme sonucu oluşan çekirdek-kabuk yapısının oluşumu.	21
3.2: VNA ölçümü için hazırlanan toroidal şekilde ki numuneler.	23
3.3: XRD Bruker D8 Discover X-Işını Kırınım Ölçer Cihazı.	24
3.4: Fe_3O_4 ve onun Pthi, Pani, Ppy ile kaplanmış numunelere ait XRD deseni.	25
3.5: Politiyofen ile kaplanmış Fe_3O_4 'e ait XRD Deseni.	26
3.6: Politiyofen ile kaplanmış $CoFe_2O_4$ 'e ait XRD Deseni.	26
3.7: Politiyofen ile kaplanmış $MnFe_2O_4$ 'e ait XRD Deseni.	27
3.8: Numunelerin SEM, TEM ve parçacık boyut dağılım histogram görüntüleri.	29
3.9: Politiyofen ile kaplanmış ferrite nano parçacıkların SEM (500 nm) ve TEM görüntüleri ve parçacık boyut dağılım histogramları..	30
3.10: Saf Fe_3O_4 ve farklı polimerler ile kaplanmış olan Fe_3O_4 numunelerinin TGA grafiği.	32
3.11: Quantum Design PPMS 9T VSM opsiyonlu Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi cihazı.	33
3.12: Saf haldeki Fe_3O_4 ve farklı polimerlerle kaplanmış Fe_3O_4 'lere ait mıknatıslanma grafikleri	34
3.13: Politiyofen ile kaplanmış Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ ve $MnFe_2O_4$ numunelerinin mıknatıslanma grafikleri.	35

4.1:	a) Toroidal Numune, ve b), c) ve d) Agilent 85050C koaksiyel hat (Coaxial Line) ölçüm kitine ait görüntüler.	37
4.2:	Pthi ile kaplanmış ve saf haldeki Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 numunelerinin Permittivite ve Permeabilite değerleri.	38
4.3:	Politiyofenle kaplanmış farklı ferritlerin maksimum yansıma kaybı değerleri.	40
4.4:	Polimerle Kaplanmış Fe_3O_4 numunelerinin ve polimerlerin ϵ' grafikleri	42
4.5:	Polimerle kaplanmış Fe_3O_4 ve polimerlerin ϵ'' grafikleri.	43
4.6:	Polimerle Kaplanmış Fe_3O_4 numunelerinin ve polimerlerin μ' ve μ'' grafikleri.	43
4.7:	Farklı polimerler ile kaplanmış Fe_3O_4 kompozitlerin yansıma kaybı (Reflection Loss) Grafiği	46
4.8:	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$ numunesinin frekansa bağlı yansıma kayıp eğrileri.	48
4.9:	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$ numunesi için frekans ve kalınlığa bağlı yansıma kayıp yüzey eğrileri.	49

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Sentezlenen spinel ferritler ile üzerine kaplanan polimerler.	22
3.2: XRD deseninden hesaplanan hücre parametreleri ve hacim değerleri.	27
3.3: TEM ve XRD sonuçlarından elde edilen ortalama parçacık ve kristal boyutları.	31
4.1: Saf haldeki Ferrit ve onların Polimerle kaplanmış numunelerin, 10 GHz'deki permittivite ve permeabilite değerleri.	39
4.2: Saf haldeki Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 ve Pthi ile kaplanmış numunelerine ait kalınlık bilgisi.	40
4.3: Politiyofen ile kaplanmış farklı ferritlerin maksimum yansıma kaybı değerleri.	41
4.4: Fe_3O_4 ve onun farklı polimerlerle kaplanmış numunelerin 10 GHz'de ki permittivite and permeabilite değerleri.	44
4.5: Farklı polimerler ile kaplanmış demir ferrit kompozit yapıların kalınlıkları.	45
4.6: Fe_3O_4 ve onun farklı polimerlerle kaplanmış numunelerinin maksimum RL değerleri.	46

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Önemi, Literatürdeki Yeri ve Amacı

Gelişen ve hızla gelişmeye de devam eden elektronik ve yüksek frekanslı elektromanyetik cihazlar, sivil ve savunma amaçlı kullanılan sinyal alıcı ve vericiler, mobil iletişim cihazları, radyo, TV ve benzeri iletişim cihazları çevreye büyük oranda elektromanyetik sinyal ve gürültü yaymaktadır. Yayılan bu elektromanyetik sinyallerin büyük bir kısmı yüksek frekanslı, radyo frekansı (RF) ve mikrodalga bandında olup, başta insan olmak üzere tüm canlı hayatına zarar vermektedir. Aynı zamanda yüksek frekanslı diğer cihazların düzgün çalışmasına engel olup, Cihazların doğruluk ve hassasiyetini azaltmaya neden olan gürültü sinyalleri oluşturmaktadır. Cihazların çalışması esnasında cihazın bileşenlerinden kaynaklanan RF ve mikrodalga gürültü sinyalleri, bilgi aktarımı sırasında parazit etkileşmelere neden olduğundan, bilginin doğruluğunu zayıflatmaktadır. Bu kaçak sinyallerin casus algılayıcılar tarafından algılanarak bilgi hırsızlığına ya da güvenli olarak aktarılmasını engellenmesi ya da yanlış veya eksik bir şekilde iletilmesine neden olabilmektedir. Bu ve benzeri problemlerin çözümü için kullanım alanına bağlı olarak EMR (Elektromanyetik Radyasyon) soğurucu, Diğer bir ismi ile Radar Soğurucu Malzemeler (RSM), (Radar Absorbing Material – RAM) veya kalkan özelliği gösteren (Electromagnetic Interference Shielding – EMI Shielding) malzemeler kullanılmaktadır. Radar soğurucu malzeme geliştirme günümüzde hala sık çalışılan konulardan olup, yeni RSM malzemeler üzerinde araştırmalara devam edilmektedir. Ayrıca, AB ticaret ve uyum yasaları gereği elektronik ürünlerin CE sertifikası (Conformite European - European Conformity) alabilmeleri için, elektromanyetik uyumluluğa sahip olması gerekmektedir. Bu tür cihazların elektromanyetik yalıtımı ve Elektromanyetik Uyumluluk (EMU) (Electromagnetic Compability-EMC) testlerinin yapılabilmesi için yüksek oranda Mikrodalga Soğurucu Malzeme (μ dSM) ile tamamen kaplanmış “anechoic chamber” (Karanlık veya Yankısız Oda) denen özel odalar gerekmektedir. Diğer yandan günümüzde savunma ve savaş teknolojilerinde Radar Soğurucu Malzemelerin (RSM) kullanımı daha da önemli hale gelmiştir. Bu malzemeler, askeri araçların görünmezliğinde ve askeri gizliliğin söz konusu olan savunma teknolojilerinin geliştirilmesinde oldukça büyük önem arz etmektedir. Yüksek çözünürlüğe sahip sensörlerin geliştirilmesinde

ve yüksek soğuruculuk veya yansıtma özelliğinin kullanılabildiği savunma amaçlı cihazların geliştirilmesinde Radar Soğurucu Malzeme (RSM) kullanımının ve tasarımının önemi son yıllarda yapılan deney ve araştırmalarla daha da arttığı gözlemlenmiştir. Savaş ve Savunma Teknolojisi olarak adlandırılan bu tür malzemelerden, radardan saklanması gereken uçak, gemi ve benzeri stratejik hedeflerin kaplanması için gereken mikrodalga soğurucu malzeme araştırmaları tüm dünyada stratejik bir öneme haizdir.

Bu tez çalışmasının amacı, yukarıda bahsi geçen konularda yani, yüksek frekanslı (GHz mertebesinde) elektromanyetik sinyalleri büyük oranda soğuran ince katmanlı, hafif, düşük maliyetli ve yüksek verimlilikte çalışan Mikrodalga Soğurucu Polimer Destekli Manyetik nano-Kompozit Malzemelerin (μ dSM) Geliştirmesi ve Karakterizasyonu üzerine olmuştur.

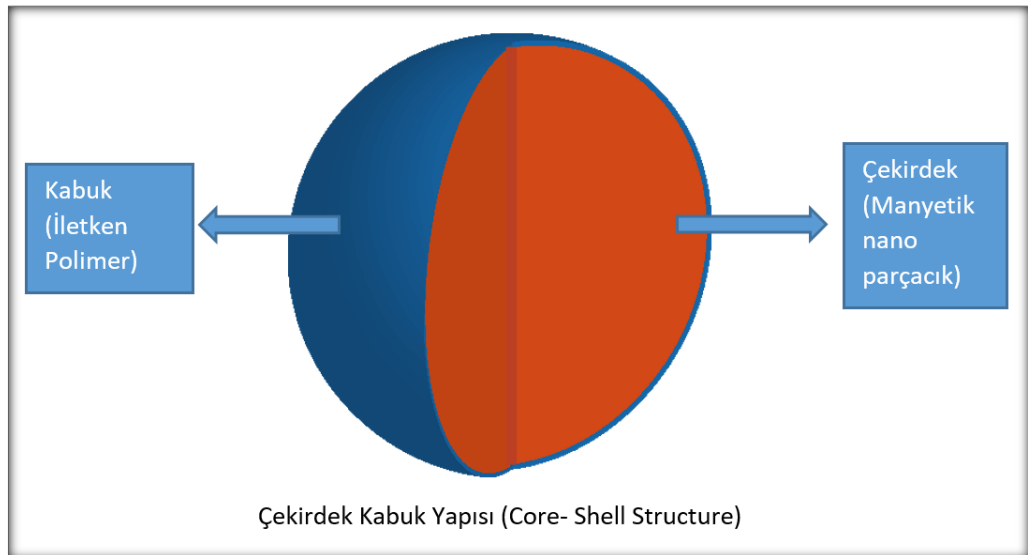
Literatürde ilk kez 1930 yıllarında karşımıza çıkmaya başlayan μ dSM çalışmaları üzerine ilk patent Hollanda menşeli Machinerieen firması tarafından 1936 yılında alınmıştır. Patenti alınan ilk μ dSM'nin dolgu maddesi olarak enerji soğurucu özelliğiyle siyah karbon ve yüksek dielektrik sabite sahip olan TiO_2 karışımı kullanılmıştır [1], [2], [3]. Daha sonra 2. Dünya Savaşı ile birlikte daha da yaygınlaşan μ dSM çalışmaları 1952 yılında Salisbury'nin aldığı patent, öne çıkmıştır [4]. Savaş sonrası yapılan diğer çalışmalarda ise karanlık odalarda kullanılmak ve daha geniş band soğurmaya yönelik yapılan çalışmalar sırasında malzeme yapısı çalışmalarına ek olarak farklı geometrik uygulamalar yapılmıştır. Bu malzemelerde kayıplı ortam oluşturmak için plastik bir matris içerisine karbon, demir oksit, alüminyum tozları katkılanmıştır. 1960 – 1970 yıllarında yapılan çalışmalarda ise demir oksit tabanlı ferrit içerikli RSM'ler yapılmaya başlanmış ver RSM'lerin kalınlıkları daha ince hale getirilmiştir [5], [6], [7]. Bu tez kapsamında polimer destekli manyetik nano kompozitlerden bahsedeceğimiz için literatür incelemesine bu yönde daha detaylı devam edilecektir.

Manyetik nano parçacıklar birçok alanda birçok araştırmanın ve araştırmacının odaklandığı önemli bir malzemelerdir. Bunların en çok araştırılanlarından olan magnetite yani demir oksit (Fe_3O_4) ve onun diğer spinel ferrite yapıdaki ($CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ ve $NiFe_2O_4$ gibi) türevleri manyetik ve dielektrik etkilerinden dolayı kendilerine birçok alanda çalışma konusu ve kullanım alanı bulmuşlardır. Örnek olarak; Manyetik rezonans görüntüleme, hedef odaklı ilaç yapımı, çevresel iyileştirme, kataliz, biyotıp ve mikrodalga soğurucu gibi bir çok çeşitli alan örnek

olarak gösterilebilir [8]. Radar soğuruculuk bakımından Ferrit yapıdaki manyetik nano parçacıklar malzeme içinde kayıplı ortam olabilmesi için önemli bir dolgu maddesidir. Elektromanyetik dalganın sadece elektrik alan değil aynı zamanda manyetik alanında malzeme ile etkileşime girmesi ve bunların eşit oranda soğurabilmesi soğuruculuk teorisi açısından önemli bir etkidir. Soğuruculuk teorisi ile ilgili açıklamaları ilgili bölümlerde daha detaylı verileceğinden dolayı burada daha fazla detaya girilmeyecektir. Ayrıca bu parçacıklar nano boyutlara kullanıldıklarında sadece elektromanyetik etkileşiminde değil aynı zamanda fiziksel diğer parametrelerde de önemli değişiklikler meydana gelmektedir. Bununla beraber nano boyutlarda yüzey alanının hacmine oranındaki değişimler bile önemli etkiler sağlayabilmektedir.

Bu tez kapsamında kullanılan ve odak noktalarımızdan biri olan Ferritelerle yapılan çalışmalara göz attığımızda en başta magnetite yani Fe_3O_4 sadece bu tez çalışmasında değil aynı zamanda birçok çalışmanın da konusu olduğunu görmekteyiz. Chenyang Guo ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada 1-18 GHz arasında 500 nm boyutlarına sahip Fe_3O_4 nanoparçacıklarıyla oluşturulmuş bir numune ile -5 dB'den daha az bir Reflection Loss (RL), yani yansıma kaybı elde edebilmişler [9]. Ancak bu sonuç literatür açısından pek parlak değil. Xueai Li ve ekibinin çalışmasında 2 mm kalınlığındaki bir numune ile 2-18 GHz arasında 5.4 GHz'de 15.334 dB 15.8 GHz'de 18.029 dB gibi bir sonuç elde edebilmişlerdir [10]. Jing Zheng ve çalışma arkadaşlarının bir çalışmasında ise boşluklu ve küre şeklinde demir ferrite nano parçacıklar 80 nm ve 340 nm boyutlarında üretilmiş ve bunlar ile sırasıyla 2 ve 2.5 mm'lik numuneler hazırlanmış. Hazırlanan numuneler ile 2-18 GHz arasında yapılan ölçümde hesaplanan RL değerleri sırasıyla çeşitli frekanslarda 22 dB'lik sonuçlar elde edilmiş [11]. Ferrit yapıda olan ve tez kapsamında kullanılan Kobalt Ferrit (CoFe_2O_4) önemli bir manyetik nano parçacık olup, mikrodalga soğuruculuk çalışmalarında da yerini almıştır. Demir ferrit kadar kendisine yer bulamada yine de önemli dolgu malzemelerinden biri olmuştur. Bu çalışmalardan bazılarına baktığımızda; P. C. Fannin ve ekibi, 600 nm ve 28 nm boyutlarında 2 farklı parçacık üretmiş ve bunlarla 0.1 - 6 GHz arasında ki RL değeri sırasıyla 13 ve 17 dB olmuştur [12]. Bir başka çalışmada Meng Zong ve onun grubu 15-25 nm arasında değişen Kobalt ferrit nano parçacıklar sentezlemiş ve RL değerini 3 mm'lik numune yaptıkları ölçümde 2-18 GHz aralığında 3 dB olarak bildirmişlerdir [13]. Guo Li ve ekibinin çalışmasında 2-18 GHz arasında ki sonuçlarda 3 mm'lik bir

numune için 10 dB bir RL değeri olduğunu söylemişlerdir [14]. Tezde kullanılan son manyetik nano parçacığımız olan $MnFe_2O_4$ 'e baktığımızda onunda kendine yine Fe_3O_4 kadar olmasada litaretürde yer bulduğunu fakat daha çok Çekirdek – Kabuk (Core-Shell) yapısında karşımıza çıktığı görülmektedir. (Şekil 1.1) Xue Fang ve ekibi 2 mm'lik bir numune ile 0.5 - 18 GHz arasında yapılan bir ölçümde Saf $MnFe_2O_4$ ile 10 GHz de maksimum 6.5 dB RL değerini görebilmişlerdir [15]. $MnFe_2O_4$ core - shell yani çekirdek-kabuk yapısıyla karşımıza çıkan örneklerine bakacak olursak, S. Hosseini ve ekibinin bir çalışmada $MnFe_2O_4/PPy$ ile yapılan bir çalışmada 1.5 mm'lik numune ile 8-12 GHz arasında yapılan ölçümde ortalamada 9.5 dB maksimum 12 dB RL'ye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [16]. Politiyofen/ $MnFe_2O_4$ çekirdek - kabuk yapısında ki bir çalışmada yine S. Hosseini ve ekibi 8-12 GHz arasında 1.5 mm kalınlıktaki numunesinin 11.5 dB bir RL değerine sahip olduğunu bildirmişlerdir [17]. Çekirdek –kabuk yapısı ile üretilen numuneler ile yapılan çalışmalar saf halde bulunan ferritlere göre mikrodalga soğuruculuk açısından daha iyi sonuçlar verdiğini yukarıdaki örneklerden görebilmekteyiz. Bu sebeple bu tez kapsamında manyetik nano parçacık olarak kullandığımız Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ ve $MnFe_3O_4$ numunelerini iletken polimerlerle birlikte çekirdek – kabuk yapısı yani manyetik nano parçacıklarımız olan ferritleri iletken polimerler ile kaplayarak mikrodalga soğurucu malzeme elde edilmiştir.



Şekil 1.1: Çekirdek – Kabuk yapısına ait görsel. Çekirdekte manyetik olan ferritler ve kabukta ise manyetik olmayan iletken polimerler yer almaktadır.

Kendiliğinden iletken polimerler (Intrinsincally Conductive Polymers - ICPs) tek ve çift bağlardan oluşan konjuge zincir yapısına sahiptir. Bu çift bağlı zincirler nedeniyle iletkenlik özelliğine sahiptirler ve molekül zincirleri boyunca elektriği dağıtabilen veya iletebilen bir yapıya sahiptirler. İletken polimerler iletken olmanın yanı sıra birçok farklı özelliğe de sahiptirler. Bu özelliklerinin avantajını birlikte kullanıldığı diğer malzemelerle de birlikte gösteren iletken polimerler birçok konuda kullanılmış ve hala odak noktası olmaya devam etmiştir. Son yıllarda özellikle İletken polimerler, manyetik nano parçacıklarla birlikte kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle manyetik nano parçacıklar ile iletken polimerler çekirdek – kabuk yapısına sahip olacak şekilde kullanımı oldukça sık rastlanan bir kullanım yöntemi olmaya başlanmıştır. İletken polimer ve manyetik nano parçacıkların kullanımı sadece hafif, kolay sentezlenebilir, mükemmel çevresel kararlık, korozyon direnci, iyi işlenebilirlik, kontrol edilebilir elektriksel iletkenliği, dielektrik kayıp yetenekleri ve etkin mikrodalga soğurucu özelliklere sahip olmasında değil, aynı zamanda bileşenlerin sinerjik etkilerinden meydana gelen özel elektromanyetik özelliklerde kazandırması onların birlikte kullanımını cazip hale getirmiştir [8], [18]. Bu özellikleri sebebiyle iletken polimerler ile kaplanmış manyetik nano parçacıklar sadece μ dSM olarak değil aynı zamanda, güneş pilleri, bilgi teknolojileri, manyetik rezonans görüntüleme, kataliz, telekomünikasyon, elektronik device ve bunun gibi bir çok farklı konuda kullanılmaktadır [18]-[21]. Literatür incelemesine iletken polimerler başta olmak üzere, yine manyetik nano parçacıklar ile birlikte mikrodalga soğuruculuk özelliklerinden bahsedilecektir. Bu sebeple sadece saf halde ki iletken polimerlerin soğuruculuk özelliği değil aynı zamanda çekirdek – kabuk yapısında bulunan örnekler üzerinden de anlatılamaya devam edilecektir.

Literatüre baktığımızda kendiliğinden iletken polimerler (Intrinsically Conductive Polymers - ICPs) olarak Poliasetilen (Polyacetylene) (Pas) Politiyofen (PolyThiophene) (Pthi) , Polipirol (PolyPyrrole) (Ppy) ve Polianilin (PolyAniline) (Pani) karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan en çok karşımıza çıkan ise Pani'dir. Pani, benzersiz katılama mekanizması, kontrol edilebilir iletkenliği, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri (örneğin; nispeten yüksek çevresel ve termal kararlılık) nedeniyle iletken polimerler arasında en çok incelenenlerden biri olmuştur [22], [23]. Mikrodalga soğuruculuk özellikleri için Zheng He ve diğerlerinin yaptığı Pani çalışmasına baktığımızda 2 mm kalınlığa sahip numune ile 9.94 GHz'de 7.36 dB'lik bir sonuç paylaştıklarını görüyoruz [24]. Bunun yanında, Kun Cui ve ekibinin

tarafından yapılan çalışmada sırasıyla 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00 mm kalınlıklarla numuneler yapılmış ve bu numunelerden 11.2, 10.7, 10.8, 10.1, 10.1, 9.8 dB değerlerini yine sırasıyla 8.9, 7.5, 6.4, 5.4, ve 4.7 GHz frekansında görmüşlerdir. Band genişliğine göz önüne aldıklarında bu numunelerden en verimli olanı ise 9-15 GHz arasında 6 GHz band genişliğine 11.2 dB'lik bir sonuçla 2.5 mm kalınlıkta olan Pani numunesinin sağladığı görülmüş. [25]. Hong Bi ve ekibinin çalışmasında parmak şeklinde 100 nm parçacık boyutuna sahip Pani sentezlenmiş, coaxial transmission airline tekniği (koaksiyel hat) ile 4 mm kalınlığında numune 2-18 GHz aralığında ölçülmüştür. Buna göre 5.4 GHz'de 2 GHz'lik band genişliğine sahip 12 dB yansıma kaybı (Reflection Loss - RL) değeri elde edilmiştir [26]. H. Hosseini ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise pure Pani yankısız oda içerisinde anten metodu ile ölçülmüştür. 1 mm kalınlığa sahip numune ve 8-12 GHz arasında yapılan ölçümde ortalama 7 dB RL değeri elde edilmiştir [27]. R.T Ma ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise -8) 50 nm parçacık boyutunda sentezlenen Pani ile 18x18x2 (en x boy x kalınlık) cm boyutlarında bir kalıptan, büyük ebatlı 2 cm kalınlıkta 18 cm'lik kare şeklinde numune elde edilmiştir. Radar kesit (Radar Cross Section) yöntemiyle yapılan ölçümde Pani 13.8 GHz'de 23dB RL değerine sahip olduğu görülmüştür. Sadece saf halde değil aynı zamanda Pani gibi diğer iletken polimerler çekirdek-kabuk (Core-Shell) yapısıyla kullanarak oldukça etkili sonuçlar elde edilmiştir [28]. Namita Ghandi ve ekibinin Çekirdek - kabuk yapısıyla yapılan çalışmasında Pani-CoFe₂O₄ numunesi in-situ polimerleşme ile sentezlenmiştir. Dalga kılavuzu yöntemiyle yapılan ölçümde 12.4 – 18 GHz frekans aralığında 21.5 dB RL değerini 15 GHz'de elde etmişlerdir [29]. Bir diğer çalışma olan Libo Sun ve ekibinin Fe₃O₄/Pani Çekirdek - Kabuk yapısındaki çalışmasında 3 mm kalınlığındaki numune 1-18 GHz frekansları arasında ölçülmüş ve 10.52 GHz'de 25.40 dB RL değerini elde etmişlerdir [30]. Yine Fe₃O₄/Pani çekirdek - kabuk yapısındaki çalışmalardan biri olan Bin Zhang ve arkadaşlar 1-18 GHz arasında koaksiyel hat (coaxial line) tekniği ile yaptıkları ölçümde Pani kabuğunun kalınlığına bağlı olarak değişen sonuçlar elde etmişlerdir. Buna göre sırasıyla 60 nm, 80 nm ve 100 nm'lik Pani Kabuk kalınlığına sahip numuneler 15.6 GHz'de 17.2 dB, 32.5 dB ve 15.4 GHz'de 37.4 dB RL değeri elde edilmiş. 100 nm parçacık boyutuna sahip Pani ile yapılan çalışma, farklı kalınlıklarda kalıp numuneler yapılarak devam edilmiş ve 1.5 - 4 mm arası yapılan numuneler ölçülmüş. 2.5 mm kalınlığa sahip numuneyle 37.4 dB RL ile en verimli sonuç elde etmişlerdir [31].

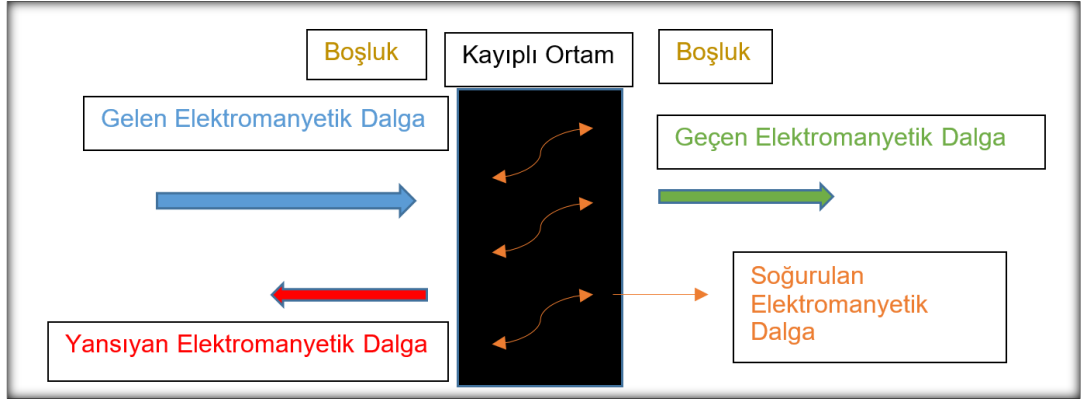
Polipirol (Ppy) sahip olduğu iyi elektriksel iletkenliği çevresel karalılığı, kolay hazırlanabilmesi, hafif ve ucuz olması gibi özellikleri nedeniyle onu radar soğuruculuk için oldukça uygun bir mazeleme yapar [32]-[35]. Zhou ve ekibinin yaptığı Ppy çalışmasında Ppy'nin Yansıma kaybı (Reflection Loss - RL) 2.7 mm kalınlığındaki numune ile 2-18 GHz arasında yapılan ölçümde 4 dB olarak ölçülmüştür. [36]. Yang ve ekibinin Ppy ile yapılmış olan bir çalışmasında ise 9.2 - 12.4 GHz arası ortalama 10 dB RL 10.2 GHz'de ise maksimum 12.09 dB RL değerini görmüşlerdir. [37]. Çekirdek - kabuk yapısına ait olan bir çalışmada ise Xiaohe Liua ve çalışma arkadaşları çekirdek olarak Fe_3O_4 100 nm kalınlığa, kabuk olarak Ppy'nin 70 nm kalınlığa sahip olduğu 2.3 mm'lik bir numune için 2-18 GHz arasında yapılan bir ölçümde 12.9 GHz'de maksimum 22.4 dB ve 5 GHz'lık band genişliğinde ortalama -10 dB RL sağlanmış [38]. H. Hossein ve arkadaşları - 6 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Ppy}$ çalışmasında Ppy'nin ortalama RL değeri 6.5 dB, 1.5 mm kalınlıktaki $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Pani}$ Çekirdek - kabuk yapısının ortalama RL 9.5 dB, maksimum RL değeri ise 11.3 GHz'de 12 dB olarak ölçülmüştür [16].

Politiyofen (Pthi), kimyasal ve optik sensörler, ışık yayan diyotlar (LED) ve ekranlar, fotovoltaiik cihazlar, moleküler cihazlar, DNA saptama, polimer elektronik ara bileşenler, güneş pilleri ve transistör yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin en tanınmış üyelerinden biridir [39]. Ancak Pthi Radar Soğuruculuk çalışmalarında diğerleri kadar pek fazla karşımıza çıkmaz. S. Hossein ve ekibi tarafından yapılmış olan Fe_3O_4 ve MnFe_2O_4 Ferrit yapıdaki manyetik nano parçacıklar ortak çöktürme yönetimi ile hazırlanmış ve pthi ile in-situ polimerleşme yöntemi ile pthi kaplanarak çekirdek - kabuk yapısına getirilmiştir. Hazırlanmış 50 x 50 x 1.5 mm düz metal yüzeye sürülerek hazırlanan numune 8 - 12 GHz bandında ölçülmüştür. Sonuca göre Pthi 10 GHz'de 5 dB, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pthi}$ çekirdek - kabuk ikilisi 9.3 GHz'de 8 dB ve $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Pthi}$ ikilisi ise 12 GHz'de 11.5 dB RL değerlerine sahip olduklarını gözlemişler [17]. Literatürden de görüldüğü gibi iletken polimerler tek başlarına yüksek yansıma kaybına sahip olamazken manyetik nano parçacıklarla yapılan özellikle çekirdek kabuk yapısıyla bir araya geldiklerinde yüksek yansıma kayıpları sağlayabilmişlerdir. Daha önce saydığımız ayarlanabilir dielektrik özellikleri, çevresel ve termal kararlılıkları sadece yansıma kaybı veya mikrodalga soğuruculuk özelliği değil farklı fiziksel özellikleride beraberinde getirerek malzemenin dayanıklılığını optik veya diğer fiziksel özellikleri değiştirebilir ayarlanabilir veya kontrol edilebilirliğini sağlayabilmektedirler.

Bu bahsi geçen özellikleri sebebiyle bu tez kapsamında daha öncede belirtildiği gibi farklı nano yapıda ferritler ile bunların farklı polimer kaplamalarından oluşturulmuş kombinasyonları sentezlenmiştir. Nano boyutlu ferrit parçacıklar olarak Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 ve bu nano-parçacıkları kaplamak için Politiyofen (PolyThiophene) (Pthi) , Polipirol (PolyPyrrole) (Ppy) ve Polianilin (PolyAniline) (Pani) gibi iletken polimerler kullanılmıştır. Üretilen manyetik nano parçacıklar sol-jel metoduyla sentezlenmiş olup in-situ polimerizasyon tekniği ile üzerlerine polimer kaplanarak nano tozlardan oluşturulan çekirdek - kabuk ikili yapısına kompozit malzemeler oluşturulmuştur. Elde edilen μd soğurucu polimer destekli manyetik nanokompozitler üzerinde mikrodalga ölçümleri yapmak için torodial şekilde örnekler hazırlanmıştır. Yapısal ve manyetik özelliklerine ilişkin karakterizasyonlardan sonra üretilen bu numuneler, koaksyal metoda dayanan özel bir kit ile TRL karakterizasyonu yapılarak, 2-18 GHz frekans aralığında ölçümler yapılmış ve mikrodalga soğuruculuk katsayılarına ilişkin değerleri belirlenmiştir. Bahsedilen deneysel karakterizasyonlar ve mikrodalga soğurma ölçümleri ilerleyen bölümlerde detaylı olarak anlatılacaktır.

2. MİKRODALGA SOĞURMA TEORİSİ

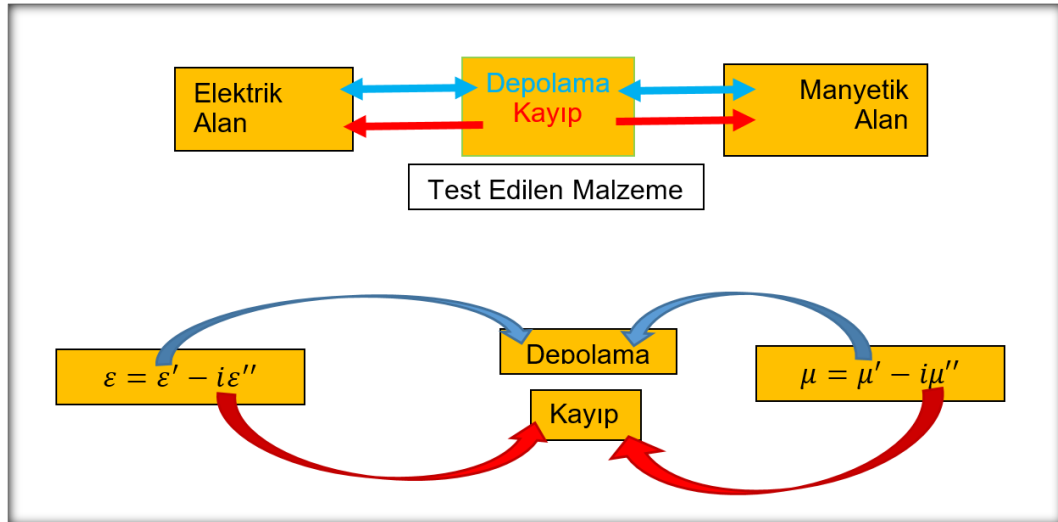
Herhangi bir ortam içerisinde elektromanyetik (EM) dalganın ilerleyebilme durumunu etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Buna göre elektromanyetik dalga farklı bir ortam içerisinde ilerleyip ortamdan çıkıp bir miktar zayıflama yaşayarak yoluna devam edebilir, ikinci ortamdan yansıyabilir. Ancak her iki durumda da bir miktar zayıflar ve bu zayıflama soğurulma olarak tanımlanabilir. Bu tez kapsamında sentezlenecek olan malzemelerin mikrodalgayı soğurabilme kabiliyetinin yüksek olması gerektiği için sentezlenen malzemeye, gelen elektromanyetik dalganın malzeme yüzeyinden yansımada, içerisine girip soğurularak malzemedan çıkamadan ilerleyişinin sona ermesi beklenir. Bu soğurulmanın gerçekleştiği ortama kayıplı ortam (lossy medium) denir. Tüm bunlar göz önüne alındığında elektromanyetik dalganın boşluktan farklı bir ortam içerisine giriş çıkışı genel olarak düşünüldüğünde Şekil 2.1’de gösterildiği gibi bir mekanizma karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 2.1: Gelen, Yansıyan ve Geçen EM dalganın Farklı bir ortam içerisindeki davranışı.

Buna göre elektromanyetik (EM) dalga malzeme ile etkileştiğinde, yansıma, soğurulma ve geçmesiyle ilişkili olan ve etki eden 3 kayıp mekanizması bulunmaktadır. Birincisi; ortamın iletkenliği, yani ortam içerisinde ki yüklerin akışı olup, söz konusu kayıp Elektrik alan ($\vec{E}$) ve iletkenlik (σ) ile doğru orantılıdır. EM dalganın malzeme ile etkileşmesinden doğan ve EM soğurmaya katkısı olan ikinci mekanizma ise elektrik dipollerinin elektrik alandan etkilenecek hareketlenmesidir. Bu mekanizmanın sonucunda elektrik dipollerinin elektrik alandan ne kadar etkilendiğinin bir ölçüsü olarak ifade edilen dielektrik katsayının (ϵ) gerçek bileşeni elektrik kutuplaşmanın büyüklüğünü, sanal bileşeni ise harekete geçen dipollerinin

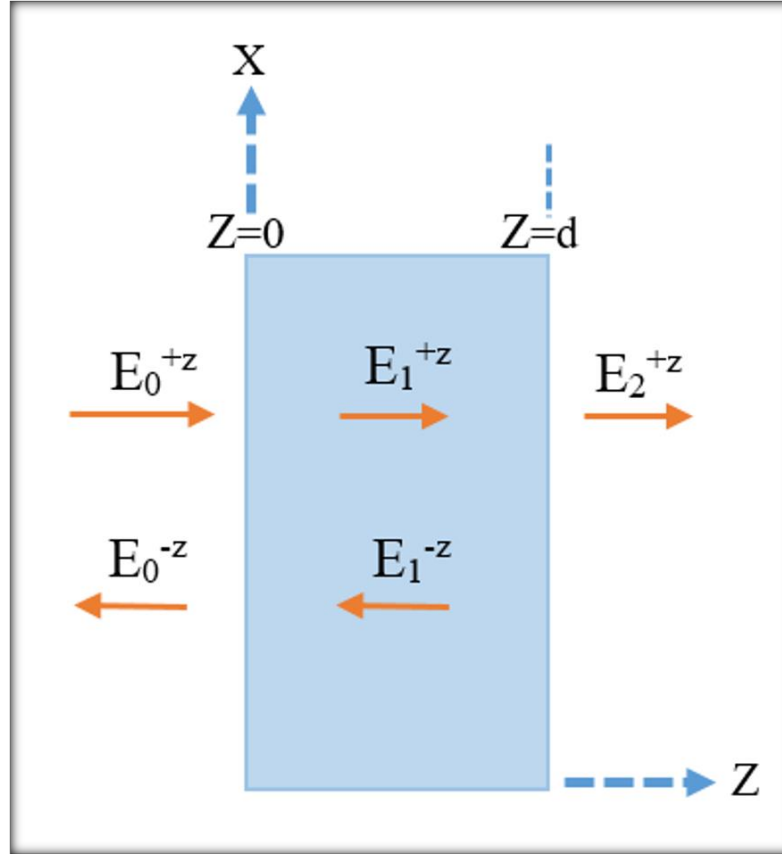
sönümlenmesini ve dolayısıyla enerji kaybını ifade eder (yalıtkanlık, permittivity: $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$). Üçüncü kayıp mekanizması elektromanyetik alanın diğer bileşeni olan manyetik alan ile ilişkili olup, manyetik geçirgenlik katsayısı (μ) ile ifade edilmektedir (geçirgenlik, permeability: $\mu = \mu' - i\mu''$). Manyetik geçirgenliğin gerçek bileşeni manyetik dipollerin manyetik alandan dolayı ne kadar kutuplandığının bir göstergesi olup, sanal bileşeni ise manyetik momentlerinin salınım hareketlerinin sönümlenmesini ve dolayısıyla enerji kaybını ifade eder. İletkenlik, yalıtkanlık (dielektrik sabiti / geçirgenlik olarak ta adlandırılır) ve Manyetik geçirgenlik (Permittivite ve Permeabilite) değerleri frekansa bağlı olup, madde içinde EM dalganın yayılışı bu parametrelere bağlıdır. Manyetik geçirgenlik ve dielektrik katsayıları boşluktaki değerlerine göre ifade edilirler ve göreceli terimlerdir. Maddenin ve ya ortamın elektriksel ve manyetik bağıl geçirgenlik katsayıları boşluktaki değerlerine göre normalize edilerek ifade edildiğinde; $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ ve $\mu_r = \mu/\mu_0$ şeklinde yazılırlar. ε_0 ve μ_0 boşluğun elektriksel ve manyetik geçirgenlikleridir. Daha öncede ifade edildiği gibi sanal bileşenler kayıp mekanizmasıyla, reel kısımları ise depolama ile doğrudan ilişkilidir. Ortamdaki dielektrik kayıp ε_r'' içinde çok farklı mekanizmalar olup aslında ortamın AC iletkenliğine ve μ_r'' ise mıknatıslanma şiddetine bağlıdır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: EM dalganın madde ile etkileşiminde elektriksel ve manyetik bağıl geçirgenlik katsayılarının EM soğuruculukla ilişkisi.

2.1. Yansıma ve Geçme Katsayıları

Yansıma ve Geçme katsayıları 1990 yılında Baker ve Jarvis tarafından bahsedilmiş olup, boşluktan başka bir ortam içerisine gelen elektromanyetik dalganın ilgili durumlarına ilişkin katsayılar hakkında ilk prensiplerini ortaya koymuşlardır [40] (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Geçme Yansıma katsayılarının numune ile etkileşen EM dalganın gösterimi.

Yukarıdaki numune ile etkileşimi gösterilen, yansıyan ve geçen olarak tabir edilen elektromanyetik dalga z yönünde ilerleyen TEM dalga olarak ele alınmıştır. 0, 1, 2 sayıları ise ortamı ifade etmektedir.

$$\gamma = -\omega^2 \mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 = \gamma_0^2 \mu_r \epsilon_r, \quad \gamma = \gamma_0 \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \quad (2.1)$$

γ ilerleme katsayı olup ω açısal frekans, μ manyetik geçirgenlik (permeabilite), γ_0 boşluğun ilerleme katsayısı ve ε permittivitedir. Elektrik ve Manyetik alan denklemleri her bir ortam için ayrı ayrı yazılacaktır [41].

Elektrik ve Manyetik alan ($H_0 = \frac{E_0}{\eta_0}$) bileşenleri 0 no'lu ortamdan gelen

elektromanyetik dalga ($\varepsilon_0, \mu_0, \eta_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}, z \leq 0$), için aşağıdaki gibi yazılır:

$$E_0 = E_0^{+z} + E_0^{-z} = E_0^{+z} e^{-\gamma_0 z} + E_0^{-z} e^{\gamma_0 z} \quad \hat{x} \quad (2.2)$$

$$H_0 = H_0^{+z} + H_0^{-z} = \frac{1}{\eta_0} (E_0^{+z} e^{-\gamma_0 z} - E_0^{-z} e^{\gamma_0 z}) \quad \hat{y} \quad (2.3)$$

Tüm Elektrik ve Manyetik alan bileşenleri her bir ortam için ayrı ayrı yazılırsa; 1 no'lu ortamın gelen ve yansıyan EM dalgalar için; (1 nolu ortam: $\varepsilon_1, \mu_1, \eta_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{\varepsilon_1}}$,

$0 \leq z \leq d$), Elektrik alan ve Manyetik alan ($H_1 = \frac{E_1}{\eta_1}$);

$$E_1 = E_1^{+z} + E_1^{-z} = E_1^{+z} e^{-\gamma_1 z} + E_1^{-z} e^{\gamma_1 z} \quad \hat{x} \quad (2.4)$$

$$H_1 = H_1^{+z} + H_1^{-z} = \frac{1}{\eta_1} (E_1^{+z} e^{-\gamma_1 z} - E_1^{-z} e^{\gamma_1 z}) \quad \hat{y} \quad (2.5)$$

2. ve Son ortamda geçen EM dalga için; (2 nolu ortam: $\varepsilon_0, \mu_0, \eta_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}, d \leq z$),

Elektrik alan ve Manyetik alan ($H_2 = \frac{E_2}{\eta_0}$);

$$E_2 = E_2^{+z} + E_2^{-z} = E_2^{+z} e^{-\gamma_0(z-d)} \quad \hat{x} \quad (2.6)$$

$$H_2 = H_2^{+z} + H_2^{-z} = \frac{1}{\eta_0} E_2^{+z} e^{-\gamma_0(z-d)} \quad \hat{y} \quad (2.7)$$

Elektrik alanın ve manyetik alanın 0,1 ve 2 no'lu ortamlara geçişinde sürekliliğinden,

$$E_0 = E_1 \quad \text{ve} \quad H_0 = H_1 \quad z = 0 \quad (2.8)$$

$$E_1 = E_2 \quad \text{ve} \quad H_1 = H_2 \quad z = d \quad (2.9)$$

$z = 0$ noktasında;

$$E_0^{+z} + E_0^{-z} = E_1^{+z} + E_1^{-z} \quad (2.10)$$

$$E_0^{+z} - E_0^{-z} = \frac{\eta_0}{\eta_1} (E_1^{+z} - E_1^{-z}) \quad (2.11)$$

Elde edilen her iki denklemin sırasıyla toplanıp çıkartılmasından,

$$E_0^{+} = \left(\frac{\eta_1 + \eta_0}{2\eta_1} \right) E_1^{+} + \left(\frac{\eta_1 - \eta_0}{2\eta_1} \right) E_1^{-} \quad (2.12)$$

$$E_0^{-} = \left(\frac{\eta_1 - \eta_0}{2\eta_1} \right) E_1^{+} + \left(\frac{\eta_1 + \eta_0}{2\eta_1} \right) E_1^{-} \quad (2.13)$$

elde edilir.

$z = d$ noktasında;

$$E_1^{+z} e^{-\gamma_1 d} + E_1^{-z} e^{\gamma_1 d} = E_2^{+z} \quad (2.14)$$

$$E_1^{+z} e^{-\gamma_1 d} - E_1^{-z} e^{\gamma_1 d} = \frac{\eta_1}{\eta_0} E_2^{+z} \quad (2.15)$$

Elde edilen her iki denklemin sırasıyla toplanıp çıkartılmasından

$$E_1^{+z} = \left(\frac{\eta_1 + \eta_0}{2\eta_0} \right) E_2^{+z} e^{\gamma_1 d} \quad (2.16)$$

$$E_1^{-z} = - \left(\frac{\eta_1 - \eta_0}{2\eta_0} \right) E_2^{+z} e^{-\gamma_1 d} \quad (2.17)$$

elde edilir. Denklem 2.16 ve 2.17, Denklem 2.12’de yerine konulursa gelen dalganın geçen dalga cinsinden ifadesi elde edilir:

$$E_0^{+z} = E_2^{+z} \frac{e^{\gamma_1 d}}{4\eta_1 \eta_0} \left[(\eta_1 + \eta_0)^2 - (\eta_1 - \eta_0)^2 e^{-2\gamma_1 d} \right] \quad (2.18)$$

Toplam iletim katsayısı $= T^b = \frac{E_{geçen}}{E_{gelen}} = \frac{E_2^{+z}}{E_0^{+z}}$ olur.

$$T^b = \frac{4\eta_1 \eta_0 e^{-\gamma_1 d}}{(\eta_1 + \eta_0)^2 - (\eta_1 - \eta_0)^2 e^{-2\gamma_1 d}} \quad (2.19)$$

Denklem 2.12 de olduğu gibi Denklem 2.16 ve 2.17, Denklem 2.13’de yerine konulursa yansıyan dalganın geçen dalga cinsinden ifadesi elde edilir:

$$E_0^{-} = E_2^{+} \frac{e^{\gamma_1 d}}{4\eta_1 \eta_0} (\eta_1^2 - \eta_0^2) (1 - e^{-2\gamma_1 d}) \quad (2.20)$$

Toplam yansıma katsayısı $= \Gamma^b = \frac{E_{yansans}}{E_{gelen}} = \frac{E_0^{-}}{E_0^{+z}}$ olur.

$$\Gamma^b = \frac{(\eta_1^2 - \eta_0^2) (1 - e^{-2\gamma_1 d})}{[(\eta_1 + \eta_0)^2 - (\eta_1 - \eta_0)^2 e^{-2\gamma_1 d}]} \quad (2.21)$$

Sade bir şekilde yazabilmek için, $\Gamma = \frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_1 + \eta_0}$, $1 - \Gamma^2 = \frac{4\eta_1 \eta_0}{(\eta_1 + \eta_0)^2}$ ve $T = e^{-\gamma_1 d}$

ifadeleri kullanılırsa:

$$T^b = \frac{(1 - \Gamma^2) \Gamma}{1 - \Gamma^2 T^2} \quad (2.22)$$

$$\Gamma^b = \frac{(1 - T^2) \Gamma}{1 - \Gamma^2 T^2} \quad (2.23)$$

Malzemenin elektrik ve manyetik geçirgenliğine bağlı yansıma katsayısı ifadesi aşağıdaki gibi elde edilmiş olur.

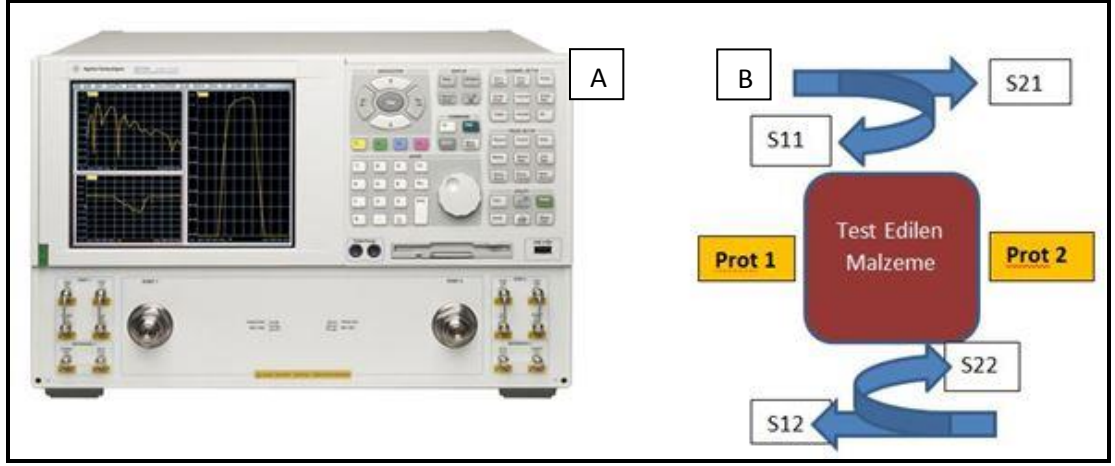
$$\eta_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{\epsilon_1}} = \sqrt{\frac{\mu_r \mu_0}{\epsilon_r \epsilon_0}} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \eta_0, \quad \text{ise} \quad \frac{\eta_1}{\eta_0} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \quad (2.24)$$

$$\Gamma = \frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_1 + \eta_0} = \frac{\eta_1 / \eta_0 - 1}{\eta_1 / \eta_0 + 1} \quad \text{ya da} \quad \eta_1 / \eta_0 = \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \quad (2.25)$$

$$\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} = \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \quad (2.26)$$

2.2. Nicholson-Ross-Weir Algoritması

Daha önceki bölümde bir elektromanyetik dalganın farklı bir ortam içerisinde nasıl bir davranış gösterdiğinden bahsedilmişti. Buna göre geçme ve yansımaya katsayıları mikrodalga soğurma hesaplamalarının temelini oluşturmaktadır. Bu sebeple Geçme ve yansımaya katsayıları Vektör Network Analizör ile Saçılma (Scattering) parametrelerine yani S-parametrelerine dayanarak ölçülüp buradan çıkan veriler aracılığıyla hesap edilirler. Numuneler dalga kılavuzu ve ya coaxial bir yapı içerisinde ölçüm yapıldığı sırada numunelerden geçen ve yansıyan elektromanyetik dalgalarının VNA ile durgun dalga oranlarından (Standing Wave Ratio – SWR) elde edilen geçme ve yansımaya katsayıları üzerinden işlem yapılır. Bu katsayılar Scattering parametre olarak isimlendirilir. Elektromanyetik dalganın geçme ve yansımalarının bir ifadesi olarak sinyalin üretildiği ve algılandığı porta göre S11 ve S21 gibi isimlendirmelere sahip olurlar. Birinci ortamdan numuneye gelen ve numuneden yansiyarak geri gelen ve gönderilen ve geri gelen dalganın gerilimlerinin oranlayarak yansımaya katsayısı S11 elde edilir. Birinci ortamdan gelip numuneden geçerek ikinci ortama geçen dalga ile numuneye birinci ortamdan gönderilen dalganın gerilim şiddetleri oranı olan geçme katsayısı S21 katsayıları elde edilir. S11 ve S22 fiziksel olarak aynı şeyi ifade etmekte olup VNA cihazında sinyalin üretildiği ve algılandığı port göre isimlendirilir. Buna göre 1.Port'dan üretilip gönderilen sinyal yine 1. Port tarafından algılanıp ölçülürse S₁₁, 2. port tarafından algılanırsa S₂₁ olarak, sinyalin üretildiği bölüm 2. port olduğu tam tersi durumda ise S₂₂ ve S₁₂ olarak Şekil 2.4'de gösterildiği gibi isimlendirilir.



Şekil 2.4: a) E8364B Agilent VNA ve b) geçen - yansıyan dalga'nın S-parametreleri açısından gösterimi.

İlk önce Nicolson ve Ross ve daha sonra Weir'in katkısıyla, bu katsayılar kullanılarak malzemelerin permittivite ve permeabilitelerinin nasıl hesaplanacağına dair ilgili matematiksel denklemleri formülize etmişlerdir [42], [43]. Bu formülasyona Nicolson-Ross-Weir (NRW) algoritması denir. Numunelerin permittivite ve permeabilite değerlerinin belirlenebilmesinde VNA tarafından belirlenen S11 ve S21 parametreleri kullanılarak 85071E yazılımı yardımıyla yansıma ve geçme metoduna uygun, içerisinde NRW tabanlı algoritması kullanılmıştır. Ölçülen bu parametreler sayesinde Malzemenin Geçme ve Yansıma katsayıları ile birlikte permittivite ve permeabilite değerleri hesaplanarak bulunabilir. Buna bağlı olarak da nihai amacımız olan Yansıma Kaybı (Reflection Loss – RL) Hesaplanarak malzemelerin ilgili frekans aralığında ne kadar soğurulduğu belirlenebilir.

2.3. Yansıma – Geçme Ölçümleri için NRW Algoritması

Elektromanyetik dalga'nın ilk ortam olan havadan numuneye ve numuneden çıkarak yine hava ortamına geçtiği durumlardaki numune ve hava sınır koşullarında, durgun dalga oranı (SWR- Standing Wave Ratio) için Vektör Network Analizörden elde edilecek toplam yansıma ve geçme katsayıları aşağıdaki Denklem 2.27 ve 2.28 da belirtildiği gibi ifade edilir. [44].

$$S_{11} = \frac{(1 - T^2)\Gamma}{1 - \Gamma^2 T^2} \quad (2.27)$$

$$S_{21} = \frac{(1-\Gamma^2)T}{1-\Gamma^2T^2} \quad (2.28)$$

Yukarıdaki iki denklem aşağıdaki gibi düzenlendiğinde;

$$DI = S_{11} + S_{21} = \frac{T + \Gamma - \Gamma T(T + \Gamma)}{1 - \Gamma^2T^2} \quad (2.29)$$

$$DII = S_{21} - S_{11} = \frac{T - \Gamma + \Gamma T(T - \Gamma)}{1 - \Gamma^2T^2} \quad (2.30)$$

$$DI - DII = 2S_{11} = \frac{2(1-T^2)\Gamma}{1-\Gamma^2T^2} \quad (2.31)$$

$$DI \times DII = S_{21}^2 - S_{11}^2 = \frac{T^2 - \Gamma^2}{1 - \Gamma^2T^2} \quad (2.32)$$

Burada yansıma katsayısı Γ 'yi çektiğimizde,

$$\begin{aligned} K &= \frac{1 - (S_{21}^2 - S_{11}^2)}{2S_{11}} \\ &= \frac{1 - \Gamma^2T^2 - T^2 + \Gamma^2}{2(1-T^2)\Gamma} = \frac{1 + \Gamma^2}{2\Gamma} \end{aligned} \quad (2.33)$$

K değeri kabul edilir. Elde edilen ikinci dereceden $\Gamma^2 - 2K\Gamma + 1 = 0$ denkleminin çözümü;

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1}, \quad (2.34)$$

ve fiziksel olarak $\Gamma \leq 1$ şartına uygun olarak $\pm$ belirlenir. Denk I'de T yalnız bırakılırsa;

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} \quad (2.35)$$

Denklem 1 ve 26'dan permabilite ve permitivite yansıma katsayısı ve ilerleme katsayısı cinsinden ifadeleri aşağıdaki gibi elde edilir;

$$\mu_r = \frac{\gamma_1}{\gamma_0} \left(\frac{1+\Gamma}{1-\Gamma} \right) \quad (2.36)$$

$$\varepsilon_r = \frac{\gamma_1}{\gamma_0} \left(\frac{1-\Gamma}{1+\Gamma} \right) \quad (2.37)$$

Burada $\gamma_0 = i 2\pi / \lambda_0$ iken malzeme içerisinde ilerleme katsayısı $T = e^{-\gamma d}$, ifadesinden yalnız bırakılarak çıkarılır.

$$\gamma_1 = \frac{\ln(1/T)}{d} \quad (2.38)$$

Yukarıdaki formülde T kompleks bir sayı olup birden fazla değere sahip olur. Bu sebeple γ_1 birden fazla değere sahiptir. T karmaşık uzayda kendini tekrar edecek şekilde $T = |T|e^{j\phi}$ olarak alınırsa ;

$$\gamma_1 = \frac{\ln(1/|T|)}{d} + j \left(\frac{2\pi m - \phi}{d} \right) \quad (2.39)$$

elde edilir. $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ γ_1 'nın reel tarafı tek bir değere sahipken, imajiner tarafı birden fazla değere sahip olabilir. İlerleme katsayısının sanal kısmını faz sabiti olarak

$\frac{2\pi}{\lambda_m} = \frac{2\pi m - \phi}{d}$ alınır ve buradan

$$\frac{d}{\lambda_m} = n - \frac{\phi}{2\pi} \quad (2.40)$$

Denklem 2.40 da ki koşul elde edilmiştir. Numune kalınlığının dalgaboyundan küçük olduğu durumları, $(d < \lambda_m), n=0$ değeri için μ_r ve ε_r tek değerlere sahip olurlar [45], [46]. Numunelerin Vektör Network analizör cihazı ile yapılacak

ölçümleri sonrası S-Parametreleri belirlenmiş olup daha önceki bölümde de bahsedildiği gibi NRW algoritma tabanlı 85071E yazılımı ile permittivite ve permeabilite değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu fiziksel parametreler yardımıyla Yansıma kaybı değerleri bir sonraki bölümde hesaplanmansından bahsedilecektir.

2.4. Yansıma Kaybı (RL) Hesabı

Yansıma kaybı (Reflection Loss – RL) Bu tezin en sonunda sentezlenen malzemelerin mikrodalgayı dB cinsinden ne kadar soğurduğunun bir ölçüsü olarak ifade edilecek bir kavram olup tezin nihai amacını hizmet eden bir bölümdür. Burada daha önce de ifade edilen S11 ve S21 ifadeleri Vektör Network Analizör cihazı tarafından ölçüldükten 85071E yazılımında NRW algoritma tabanlı bir hesaplama ile bulunan malzemelerin permittivite ve permeabilite değerleri kullanılarak ilgili yansıma kaybı (Reflection Loss – RL) formülünün gösterimi yapılacaktır. Elektromanyetik dalgaları iyi bir EM yansıtıcı olarak düz metal bir yüzey önüne yine düz bir numune konularak ölçülen (Reflection Loss – RL) yansıma kaybı $RL = 20\text{Log}(S'_{11})$ olarak dB cinsinden ifade edilir ve sistemin son empedansından türetilir [40], [41].

$$RL = 20\text{Log}(S'_{11}) \quad (2.41)$$

olarak tanımlanmaktadır.

$$S'_{11} = \frac{E_0^{-Z}}{E_0^{+Z}} = \frac{(\eta_1 - \eta_0) - (\eta_1 + \eta_0)e^{-2\gamma_1^d}}{(\eta_1 + \eta_0) - (\eta_1 - \eta_0)e^{-2\gamma_1^d}} = \frac{\eta_1(1 - e^{-2\gamma_1^d}) - \eta_0(1 + e^{-2\gamma_1^d})}{\eta_1(1 - e^{-2\gamma_1^d}) + \eta_0(1 + e^{-2\gamma_1^d})} \quad (2.42)$$

Denklem 2.42 $(1 + e^{-2\gamma_1^d})$ ile sadeleştirildiğinde;

$$S'_{11} = \frac{\eta_1 \frac{(1 - e^{-2\gamma_1^d})}{(1 + e^{-2\gamma_1^d})} - \eta_0}{\eta_1 \frac{(1 - e^{-2\gamma_1^d})}{(1 + e^{-2\gamma_1^d})} + \eta_0} \quad (2.43)$$

Elde edilir. $\tanh(x) = \frac{1 - e^{-2x}}{1 + e^{-2x}}$ dönüşümü yapıldığında,

$$S_{11}' = \frac{\eta_1 \tanh(\gamma_1 d) - \eta_0}{\eta_1 \tanh(\gamma_1 d) + \eta_0} \quad (2.44)$$

Elde edilmiş olur. $Z_1 = \eta_1 \tanh(\gamma_1 d)$ bir katmanlı sistemin empedansına denk gelmektedir.

$$Z_1 = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[\left(-j \frac{2\pi}{c} \right) (f d) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (2.45)$$

Empedans ifadesinin en açık haliyle yansıma kaybı (RL) değeri bu şekilde ifade edilebilir [47].

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_1 - Z_0}{Z_1 + Z_0} \right| \quad (2.46)$$

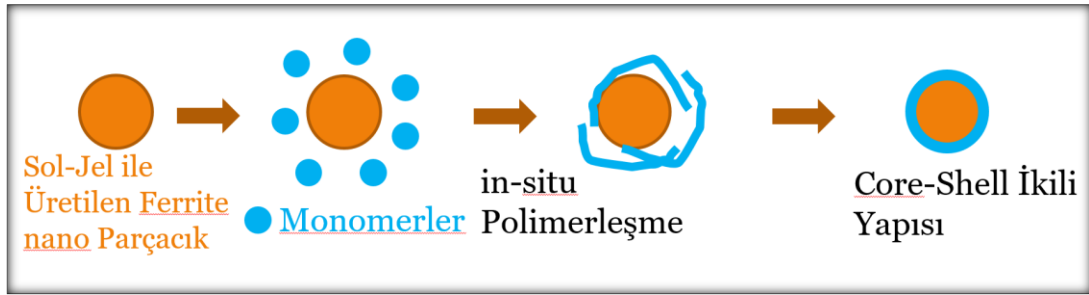
Teorik RL değeri bulunmuş olur.

Elde edilen denklem ile permittivite ve permeabilite değerleri bilinen malzemelerin farklı kalınlıklardaki RL değerleri teorik olarak hesaplanabilir. Bu tez kapsamında üretilen ve en sonunda en yüksek verimlilikte sonuç alınan ürün için farklı kalınlıklarda ki teorik sonuçlarına ilişkin hesaplama ilerleyen bölümlerde verilecektir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Polimer Kaplı Manyetik nano Parçacıkların Sentezi

Pthi, Ppy ve Pani kaplı spinel ferritlerin sol-jel ve in-situ polimerizasyon yöntemleri sıralı kullanılarak elde edilmiştir. Önce Sol-jel metodu ile spinel ferritler daha sonra da in-situ polimerizasyonu sayesinde ferritler ilgili polimerler Şekil 3,1’de temsili olarak gösterildiği gibi kaplanmıştır. Bu üretim yöntemi ve parametreleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.1: Sol-jel ve in-situ polimerleşme sonucu oluşan çekirdek-kabuk yapısının oluşumu.

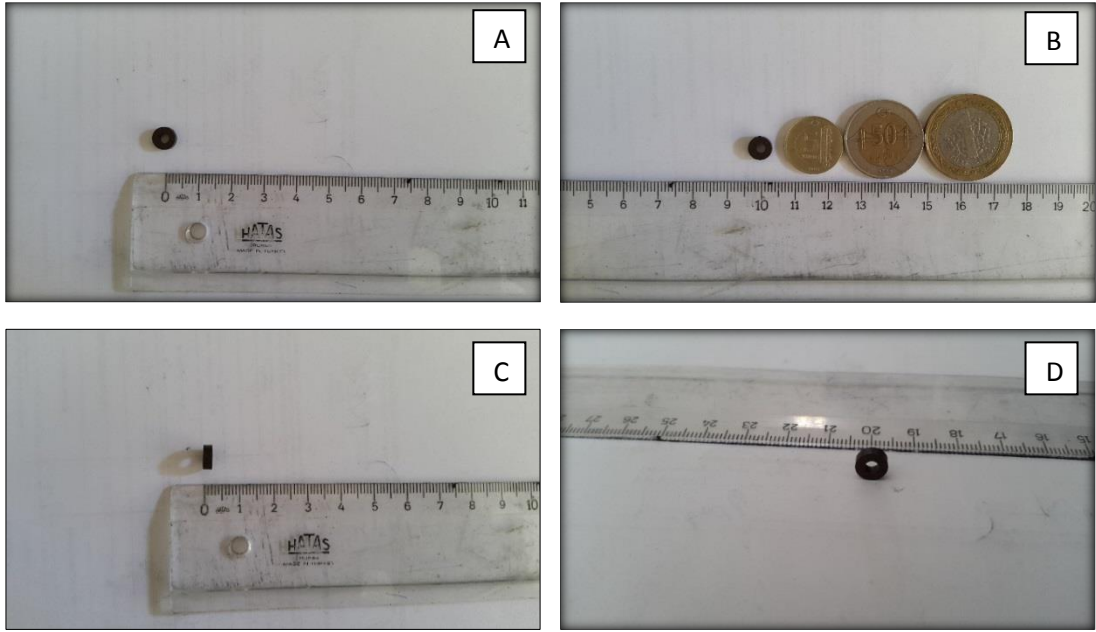
Metal nitrat ve Fe nitrat tuzlarından molar 1/2 oranında alınarak 60 °C etilen glikol içerisinde sitrik asit yardımıyla çözülmüştür. pH değeri 7.0 değerine ayarlamak için etilen di-amin kontrollü olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak ilgili metal ferrit ön çözeltisi hazırlanmıştır. Bu ön çözelti 80 °C’de buharlaştırılarak jel kıvamına getirildikten sonra 850 °C tavlansak spinel ferrit nano parçacıkları elde edilmiştir. Bu elde edilen manyetik nano tozlar 4’e bölünerek 1’ini saf olarak diğerlerini ise ilgili polimerleri kaplamak için kullanılmıştır. Pthi, Ppy ve Pani kaplı spinel ferrit malzemeler; tiofen, pirol ve anilin monomerlerinin in-situ polimerizasyonu ile elde edilmişlerdir. Fe, Mn, Co ferrit nanoparçacıkları sabit miktarlarda 0.5 M HCl asit ve 1mL ilgili polimerin monomerlerini içeren çözeltisinin 35mL’lik kısmına katılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında 120 dakika ultrasonik titreşime tabi tutulmuştur. Bu çözeltiye 3.5 g Ammonium persulfate (APS) içeren 0.5 M lik 20 mL HCl çözeltisi yavaş yavaş damlatılmıştır. Bütün polimerleşme ultrasonik banyoda ve oda sıcaklığında tamamlanmıştır. Kompozit süzülmeden sonra, deiyonize su ve ethanol ile yıkanarak vakum altında 50 °C de 24 saat

kurutulmuştur. Nihai politiyofen, polianilin ve polipirol kaplı nano yapıda spinel ferritler elde edilmiştir. Bu tez kapsamında aynı polimer ortamda ve farklı polimer ortam olmak üzere iki grupta incelenecek şekilde numunler hazırlanmıştır. Buna göre; ilk grupta aynı polimer ortam olarak literatürde daha az bulunan Politiyofen, MFe_2O_4 ($M = Fe, Mn$ ve Co) gibi birbirinden farklı spinel ferritler üzerine kaplanmıştır. İkinci Grupta ise aynı ferrit üzerine olan numunelerde, literatürde en çok çalışılan Fe_3O_4 kullanılmış ve üzerine Pthi, Ppy ve Pani gibi birbirinden farklı polimer kaplanarak çekirdek - kabuk yapısında numuneler sentezlenmiştir. Sentezlenen Çekirdek – Kabuk yapısında polimer kaplı manyetik nano parçacıklar Tablo 3,1’de listelenmiştir. Sentezlenen bu nano tozlar %20 parafin ile ısıtılarak karıştırılmıştır.

Tablo 3.1: Sentezlenen spinel ferritler ile üzerine kaplanan polimerler.

Ferritler / Polimerler	Politiyofen (Pthi)	Polipirol (Ppy)	Polianilin (Pani)
Fe_3O_4	X	X	X
$MnFe_2O_4$	X		
$CoFe_2O_4$	X		

Sentezlenen bu nano tozlar %20 parafin ile ısıtılarak karıştırılmıştır. Kür haline getirilen parafin-polimer kaplı ferrit nano tozlar, ilgili ölçüm kitine uygun olacak hale getirilmek için 7 mm dış çap ve 3 mm iç çapa sahip ve ortalama 3 mm kalınlığında toroid şeklinde (içi boş silindirik) kalıplara döküldükten sonra basınç uygulanarak toroid şeklinde nano-kompozit numuneler hazırlanmıştır (Şekil 3.2). Hazırlanan bu nano kompozit numunelerin kristal yapı, morfolojik ve manyetik özelliklerine yönelik ilgili karakterizasyonları yapılmış, daha sonra elektromanyetik özelliklerini belirlemeye yönelik gerekli deneysel çalışmalardan sonra elde edilen sonuçları kullanarak yansıma kayıpları yani mikrodalga soğuruculuk değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.2: VNA ölçümü için hazırlanan toroidal şekilde ki numunelerin görüntüleri. a) ve b) üstten, c) kalınlık açısından ve d) yatay ekseninden görünüşü.

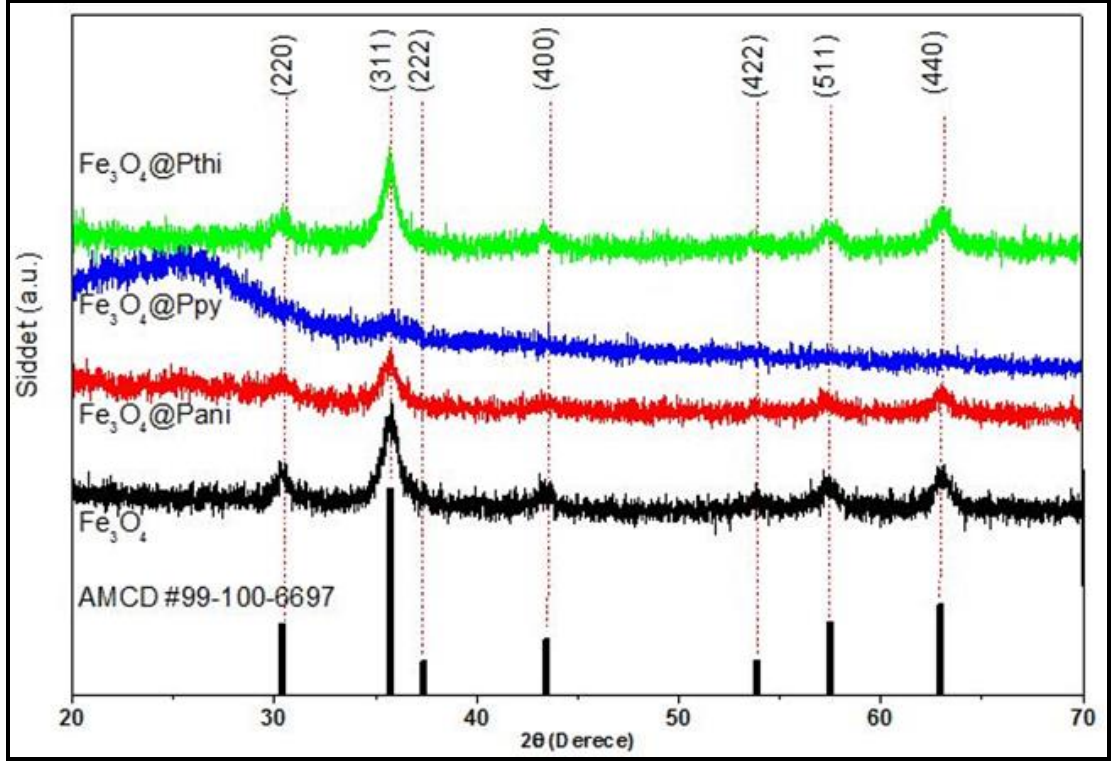
3.2. Kristal Özellikleri - XRD Analizi

Farklı polimer ortamda eş feritler ve Eş polimer ortamda farklı ferrit ile sentezlenen örneklerin X Işınımı Kırınımı (XRD, X-Ray Diffraction) desenleri XRD Cihazı ile belirlenmiştir. Işını Kristolografisi, bir kristal yapı üzerine gönderilen X-ışının esnek saçılımlar sonucu meydana gelen yapıcı girişimin oluşturduğu desenlerdir. Bu desenler kristalin yapısına ve dalga boyuna bağlı olup Bragg denklemi olarak bilinmektedir. ($2d \sin\theta = n\lambda$). Bu kırınım desenleri malzemenin parmak izi gibi olup gerek malzeme türünü doğrulama gerekse kristal yapısı hakkında bilgi vermektedir. Bu tez kapsamında ölçümlerin yapıldığı ve Medeniyet Üniversitesi'ne ait XRD BRUKER D8 DISCOVER Cihazı şekil 3.3'de gösterilmektedir.



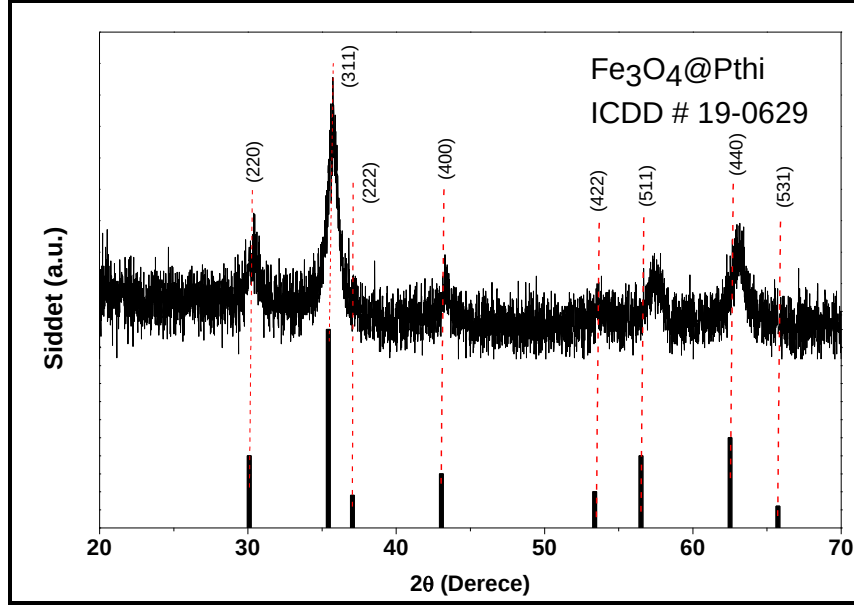
Şekil 3.3: XRD Bruker D8 Discover X-Işını Kırınım Ölçer Cihazı.

Bu numunelere ait XRD desenleri aşağıda ki şekillerde gösterilmiştir. Eş ferrit farklı polimer olarak sentezlenen numunelerin desenlerine bakıldığında, kristalografik yapılarının spinel ferrit yapısıyla tam bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Şekil 3.4’de görüldüğü üzere 3 farklı polimer katkılı Fe_3O_4 için indislenen pikler (hkl) : (220), (311), (222), (400), (422), (511), ve (440) şeklinde olup, Fe_3O_4 dışında herhangi başka bir faz yer almamaktadır. Pikler AMCD #99-100-6697 standart pikleri ile uyumlu olduğu görülmüş ve Fe_3O_4 ’e ait karakteristik piklerin dışında farklı bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre istenilen Fe_3O_4 numunesinin başarılı bir şekilde farklı polimer ortamlarda sentezlenmiştir.

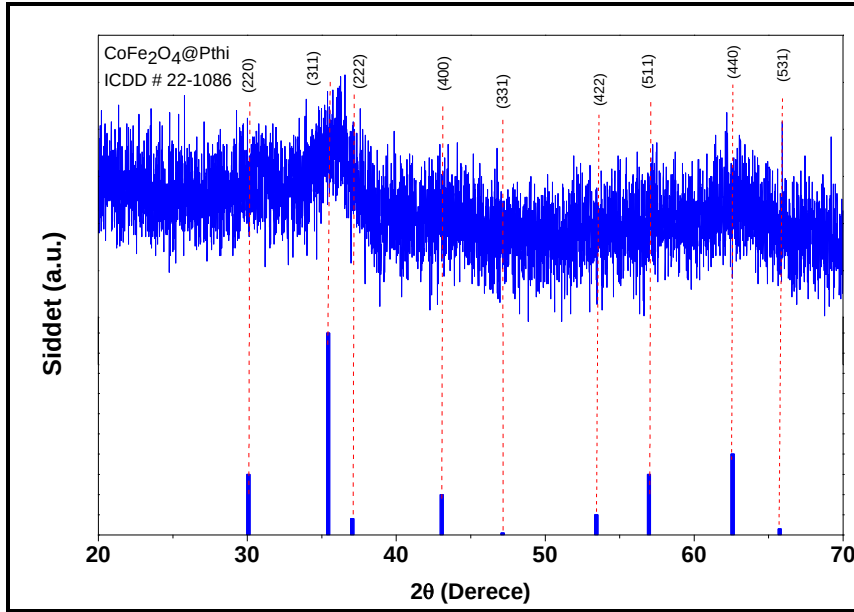


Şekil 3.4: Fe_3O_4 ve onun Pthi, Pani, Ppy ile kaplanmış numunelere ait XRD deseni.

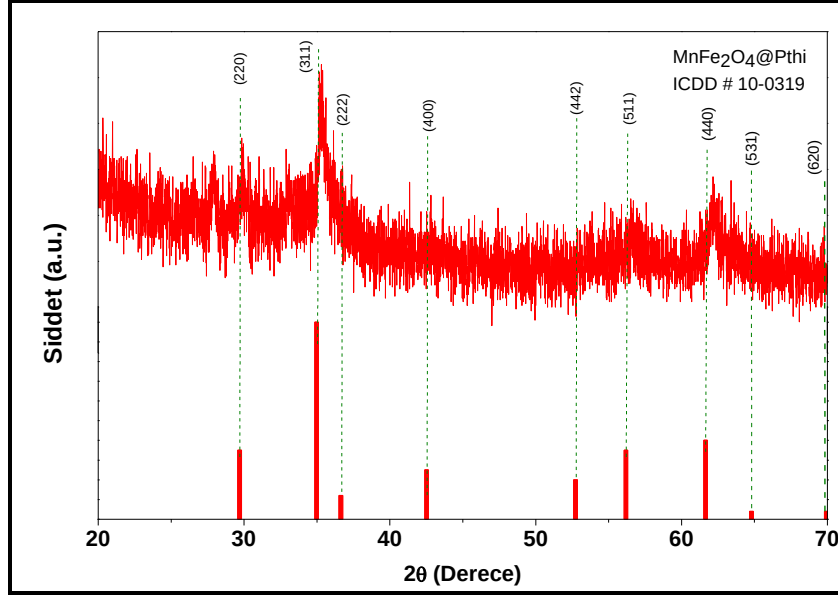
Aynı polimer ortamda yer alan, yani Polythiophene kaplanarak Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 ve CoFe_2O_4 olarak sentezlenen spinel ferrit numunelere ait XRD desenlerinde kristallografik yapılarının spinel ferrit yapısıyla yine tam bir uyum içinde olduğu Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de yer alan X-Işını Kırınımı desenlerinden de görülmektedir. Fe_3O_4 Polythiophene için indislenen pikler (hkl) : (220), (311), (222) (400), (422), (511), (440), ve (531) şeklinde olup “ICDD # 19-0629” yapısına ait standart XRD desenleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Yine diğer numuneler için sırası ile CoFe_2O_4 Polythiophene için indislenen pikler (hkl) : (220), (311), (222), (400), (311), (422), (511), (440), ve (531) “ICDD # 22-1086” standart XRD pikleri ile uyumludur. MnFe_3O_4 Polythiophene için indislenen pikler ise (hkl) : (220), (311), (222), (400), (442), (511), (440), (531), (620)’dır ve “ICDD # 10-0319” standart XRD pikleri ile uyumludur. Buna göre desenlerden elde edilen bilgilere göre 3 numunede de spinel ferrit yapısı net bir şekilde görülmüş olup, özellikle polipirrol polimerine ait polimer piki görülmekte ve sentezin başarılı olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 3.5: Politiyofen ile kaplanmış Fe₃O₄'e ait XRD Deseni.



Şekil 3.6: Politiyofen ile kaplanmış CoFe₂O₄'e ait XRD Deseni.



Şekil 3.7: Politiyofen ile kaplanmış MnFe_2O_4 'e ait XRD Deseni.

XRD piklerinin olduğu açılardan ($n\lambda=2d \sin\theta$) ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ olup, Bakırın X ışını dalga boyu, d ; düzlemler arası mesafe ve θ ; Bragg açısıdır.) Bragg denklemi kullanılarak şekildeki indislenen (hkl) değerleri ile ilgili düzlemler arası mesafe olan d bulunmuştur. Daha sonra hegzagonal kristal yapıları birim hücreler için

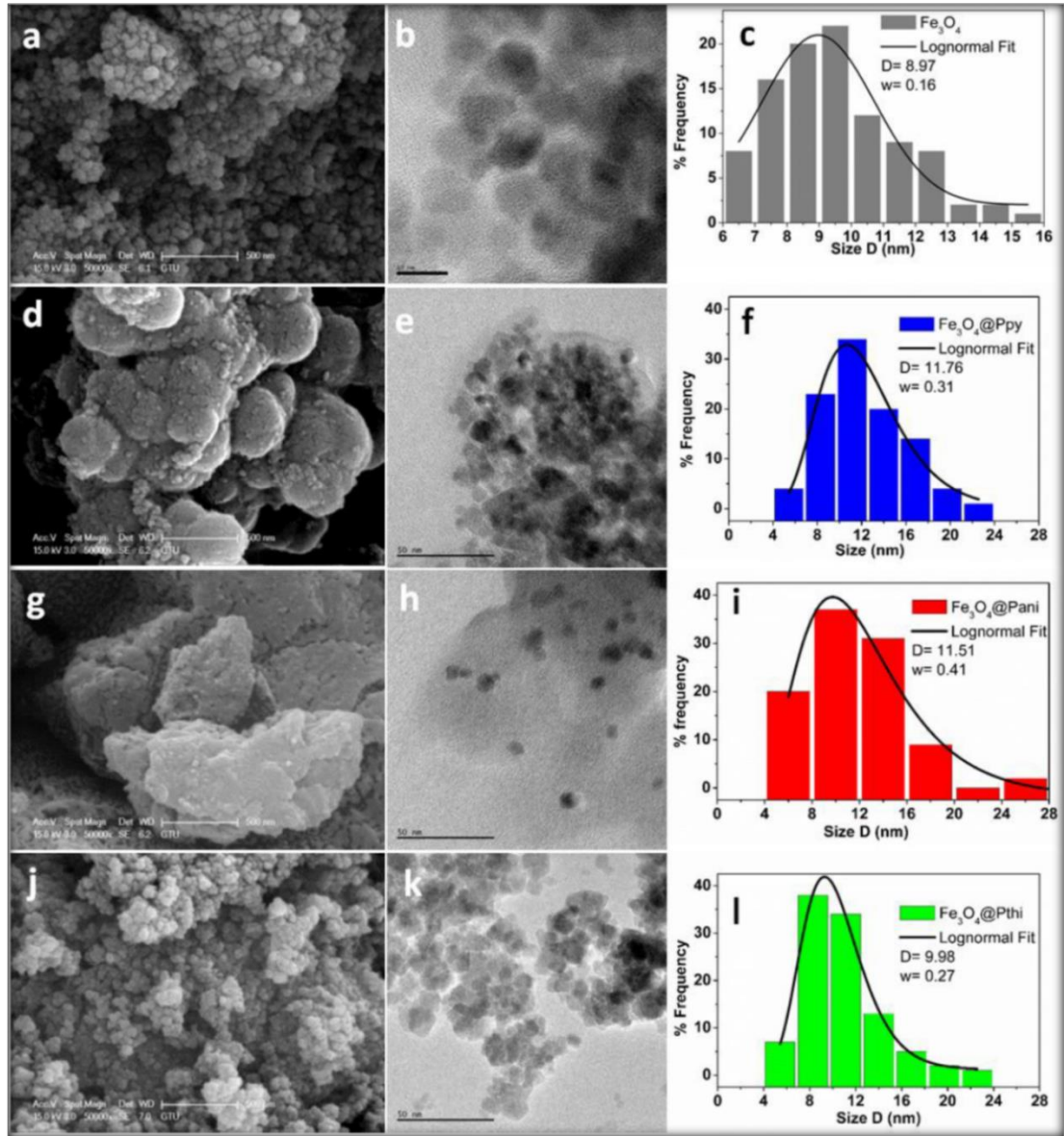
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$
 ifadesini kullanarak en küçük kareler yöntemi (Least Square Method) ile a hücre parametresi ve bu parametreler yardımı ile de hacim $V = a^3$ değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.2'de listelenmiştir.

Tablo 3.2. XRD deseninden hesaplanan hücre parametreleri ve hacim değerleri.

Numune	a ($\text{\AA}$)	V (10^{-28} m^3)
Fe_3O_4	8,3267	5,7732
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pani}$	8,3375	5,7956
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ppy}$	8,3256	5,7709
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$	8,3267	5,7732
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Pthi}$	8,3210	5,7614
$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Pthi}$	8,4410	6,0142

3.3. Morfolojik Özellikleri – SEM ve TEM Analizi

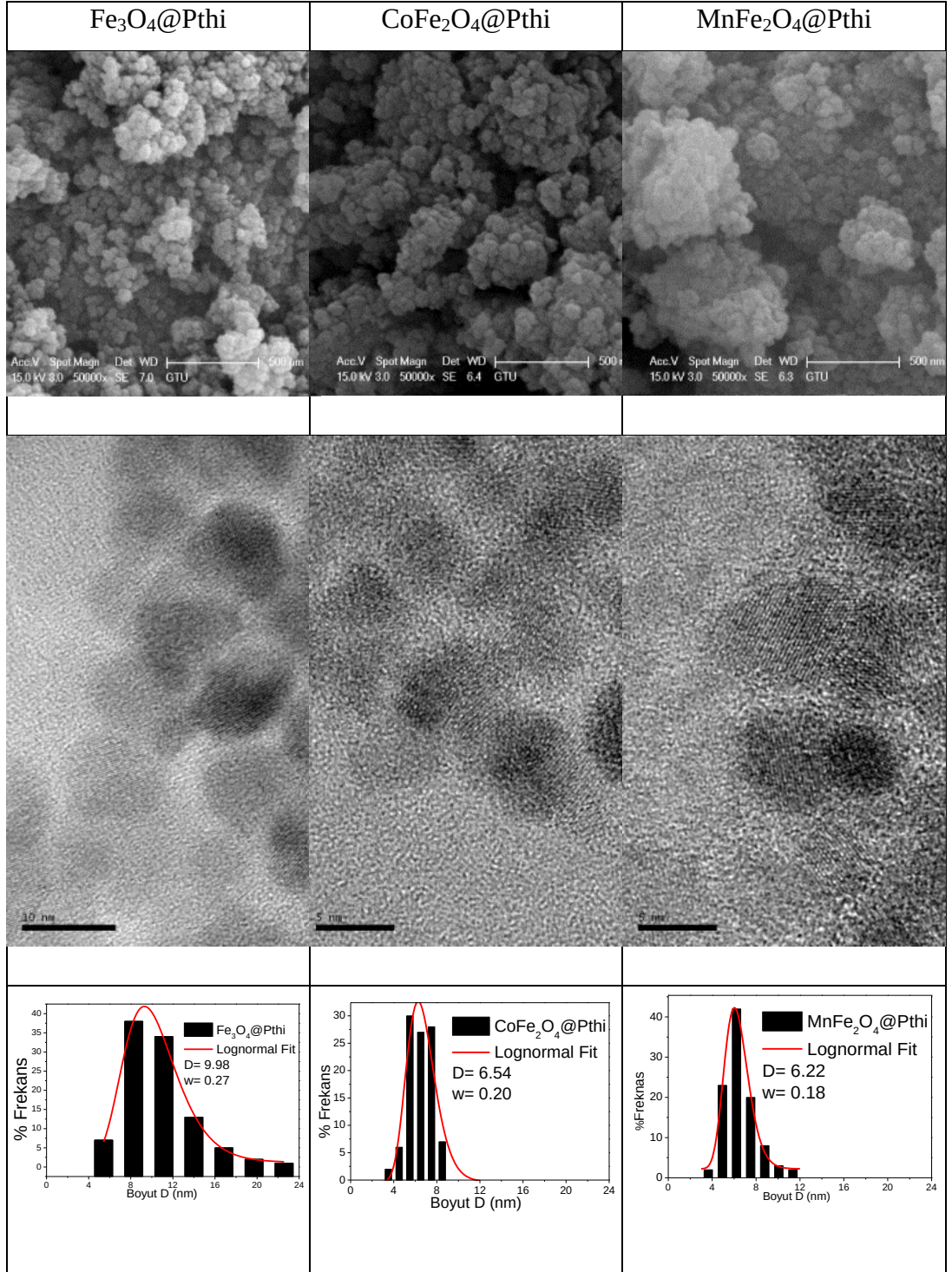
Hazırlanan örneklerimizin morfolojik özelliklerine değineceğimiz bu bölümde numunelerin SEM (Scanning Electron Microscope) ve TEM (Transmission Electron Microscope) ile yapılan görüntülemelerin sonuçlarına göre nano yapıdaki numunelerin parçacık boyutu ve şekil analizi yapılmıştır. Eş ferrit farklı polimer yapılar ve eş polimer farklı ferritlerle hazırlanan 2 farklı grup ait numunelerin görüntüleri Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’da yer almaktadır. İlk olarak çalışmalarımızın temelini oluşturan Fe_3O_4 üzerinden başlayarak analiz yapılacaktır. SEM görüntüleri bize Fe_3O_4 için yaklaşık 80 nm civarında boyutlarda küresel bir geometriye sahip ve kümelenmiş bir yapıda olduğunu göstermektedir. Ancak görüntülerden görüldüğü üzere tüm farklı polimerlerle kaplanmış magnetite nano parçacıkları farklı boyutlarda ve geometrilerde oluşmuşlardır. TEM görüntüleri bu mikro yapıdaki kümelerin 7-10 nm çapında küre şeklindeki ve daha küçük parçacıklardan oluştuğunu göstermektedir. Parçacıkların boyutu ve şekli TEM görüntülerinden görülebilir. Magnetite nano parçacıklarının küre şeklinde 10 nm altında boyutları bulunmaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ppy}$ 300 nm civarı büyük kümeler halinde olup Ppy ile bütünleştiği ve ortalama parçacık büyüklüğünün (standart sapma) 11.76nm (0.31) olmakla birlikte yumru yumru bir geometriye sahiptir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pani}$ kaynaşmış 500 nm ve daha büyük kümelenmiş bir yapıya sahiptir. Bu örneğimizin ortalama parçacık büyüklüğünün (standart sapma) 11.51nm (0.41) olduğu anlaşılmaktadır. Pani ile kaplı olan Fe_3O_4 ‘ün üzerinde çatlaklar mevcut olup bu polimerin Fe_3O_4 üzerine kaplandığı açıkça görülmektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Phti}$ ise yine kaynaşmış ve ortalama 65 nm civarı boyutlarda kümeli bir yapıdan oluşmaktadır ve ortalama parçacık büyüklüğü (standart sapma) 9.98nm (0.27) olarak bulunmuştur. Polimerlerle kaplandığında bileşiğin ortalama boyutu histogramlardan ve log normalinden farklılık göstermektedir. Parçacıklar oldukça bir araya gelmiş olmasına rağmen, çeşitli TEM görüntülerinden sayılan 200 civarı parçacıkların boyutları ve ayrıca fit parametrelerine göre Ppy kaplanmış magnetite, Pani kaplanmış olandan daha kalın olduğunu göstermiştir. Saf halde ki Fe_3O_4 hariç diğer tüm Fe_3O_4 ’ler polimerle kaplanmış olduğunu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. TEM görüntüleri magnetite nano parçacıklarının polimerler ile kaplı karakteristik çekirdek – kabuk yapısını göstermektedir [48], [49].



Şekil 3.8. Numunelerin SEM, TEM ve parçacık boyut dağılım histogram görüntüleri. Sırasıyla a,b ve c) Fe_3O_4 ; d,e ve f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ppy}$; g,h ve i) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pani}$ ve j, k ve l $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$ numunelerine aittir. SEM (50 nm), TEM (50 nm).

İkinci grup olan Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 ve CoFe_2O_4 ferritleri ile aynı polimerle yani Polythiophene (Pthi) ile kaplanarak üretilmiş olan nano parçacıkların morfolojileri ve boyutları, SEM (Scanning Electron Microscopy) ile alınan görüntülerden tespit edilmiştir. Bu aynı polimer ortamda olan ferrit numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 3.9'da verilmiştir. Örneklerimizin SEM görüntülerine göre; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$ ortalama 65 nm civarı boyutlarda ve küresel yapıya sahip parçacıklardan oluşmaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$ nano parçacıkları kümeli halde bir yapıda olduğu görüntülerden görülmektedir. 2. Polimer kaplı numunemiz olan $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Pthi}$ ise yaklaşık 100 nm

veya biraz daha küçük boyutlarda oluştuğunu söyleyebiliriz. Bununla birlikte $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Pthi}$ farklı boyutlarda ve küresel bir geometriye sahiptir.



Şekil 3.9: Politiyofen ile kaplanmış ferrite nano parçacıkların SEM (500 nm) ve TEM görüntüleri ve parçacık boyut dağılım histogramları. (Fe_3O_4 10 nm, diğerleri 5 nm).

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Phti}$ gibi $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Phti}$ 'de birbirleri ile kümelenmiş bir yapı göstermektedir. Aynı polimer ortama sahip ferrit nano parçacıklarımızın sonuncusu olan $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Phti}$ 100 nm civarı küresel ve kaynaşmış yapılar görülmekte ancak polythiophene ile kaplandığı görülmektedir ve diğer iki ferritlerle boyut ve geometri olarak benzer özellikler göstermektedir. Sonuç olarak tüm ferritler polimerle kaplanmış olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmış olup, Bu polimer kaplı farklı ferritler de diğer grupla aynı özelliği göstermiş olup, karakteristik çekirdek – kabuk yapısını göstermektedirler. Numunelerin 200 civarı tanecik için fit edilerek hesaplanan ortalama tanecik boyutları ve Debye-Scherrer formülü $D_{\text{XRD}} = k\lambda / \beta \cos\theta$ (k, şekil faktörü olup hegzagonal yapı için bu değer yaklaşık 0.9'dur. $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ olup, Bakırın X ışını dalgaboyudur. θ ; Bragg açısı ve β ise yarı yükseklikteki tam genişliğin radyan cinsinden ifadesidir.) kullanılarak kristal boyutları hesaplanan Phti kaplanmış $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Phti}$ gibi $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Phti}$ ve $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Phti}$ numunelerine ait boyut bilgileri Tablo 3.3'de verilmiştir.

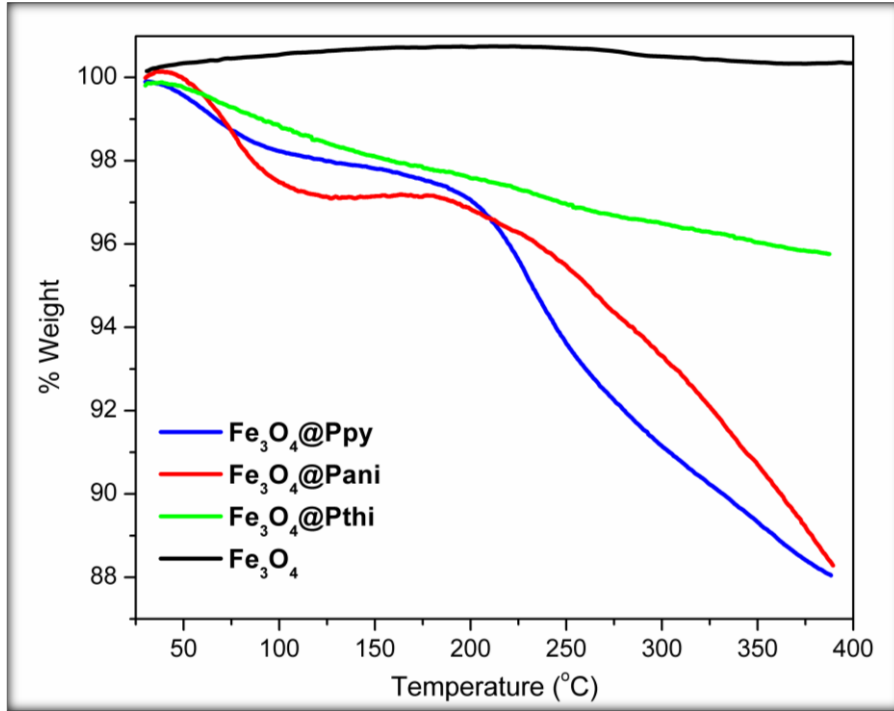
Tablo 3.3: TEM ve XRD sonuçlarından elde edilen ortalama parçacık ve kristal boyutları.

Numune	Ortalama Parçacık Boyutu (nm) (TEM)	Debye-Scherrer Kristalit Boyutu (nm) (XRD)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Phti}$	9.98	10.25
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Phti}$	6.54	3.96
$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Phti}$	6.22	10.86

Sonuç olarak tüm ferritler polimerle kaplanmış olduğu SEM ve TEM görüntülerinden anlaşılmış olup, karakteristik çekirdek – kabuk yapısını göstermektedirler. TEM görüntülerinden bulunan nanoparçacık boyutları ferrit ve polimer türüne göre yaklaşık 6-12 nm boyutları arasındadır.

3.4. Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz ile malzemeler belirli sıcaklara kadar ısıtılarak oluşan kütle kaybı veya kazanımlarını kütle, sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak belirlenmesine yardımcı olan bir çeşit termik analiz yöntemidir [50]. Saf halde ki Fe_3O_4 ve onun polimerle kaplanmış çeşitlerinin termogravimetrik analizine ilişkin grafik Şekil 3.10'da verilmiştir.



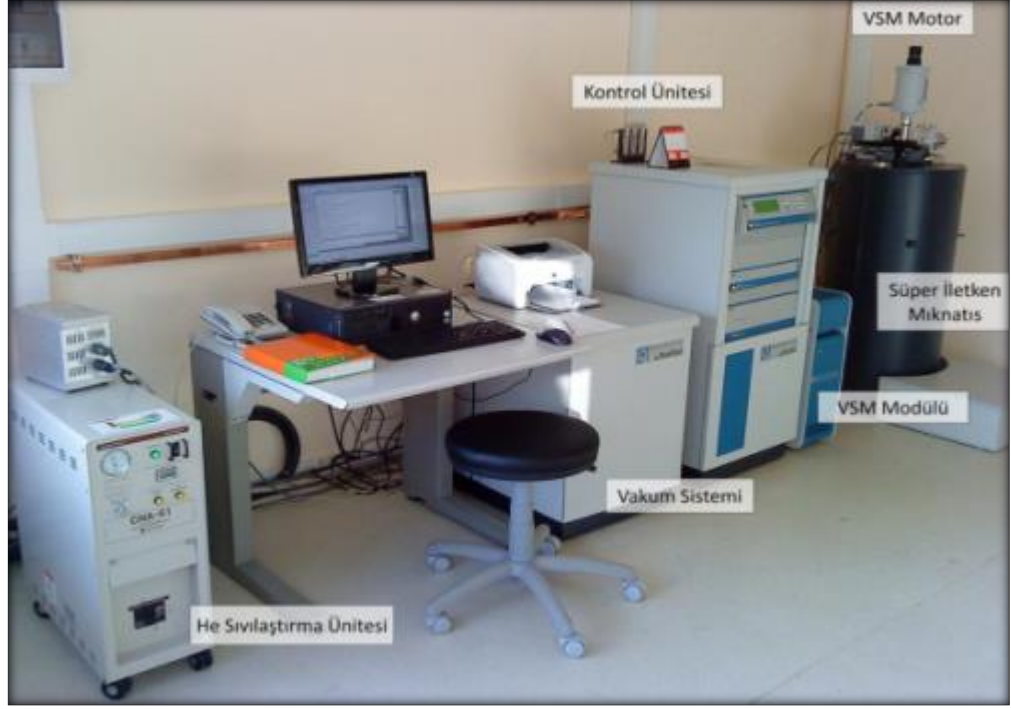
Şekil 3.10: Saf Fe₃O₄ ve farklı polimerler ile kaplanmış olan Fe₃O₄ numunelerinin TGA grafiği.

Elde edilen sonuçlar neticesinde genel olarak 400 °C'ye kadar 2 farklı kütle kaybı eğrisi gözlemlenmiştir. Kütle kaybı sırasında sıcaklık 100 °C'ye dereceye giderken polimer yüzeylerinin emdiği suyun buharlaştığını gözlemlenmiştir. Diğer kütle kaybı eğrisi ise 400 dereceye kadar olan kısımda polimerlerin tamamen yanarak veya karbonlaşarak geriye Fe₃O₄ numunelerin kaldığını göstermektedir. Sonuç olarak, saf Fe₃O₄ % 100 olacak şekilde polimer kaplanmış olan magnetite parçacıklarına baktığımızda geriye kalan Fe₃O₄ yüzdeleri sırasıyla %88.28, %88.05 ve %95.76 ile Fe₃O₄@Ppy, Fe₃O₄@Pani ve Fe₃O₄@Pthi ait değerleridir. Buna göre en çok kaplanmış olan Ppy en az kaplanmış olan polimerimiz ise Pthi'dir. Bu sonuçlar XRD ve TEM ortalama boyut hesaplamalarını doğrular niteliktedir.

3.5. Manyetik Özellikleri – VSM Analizi

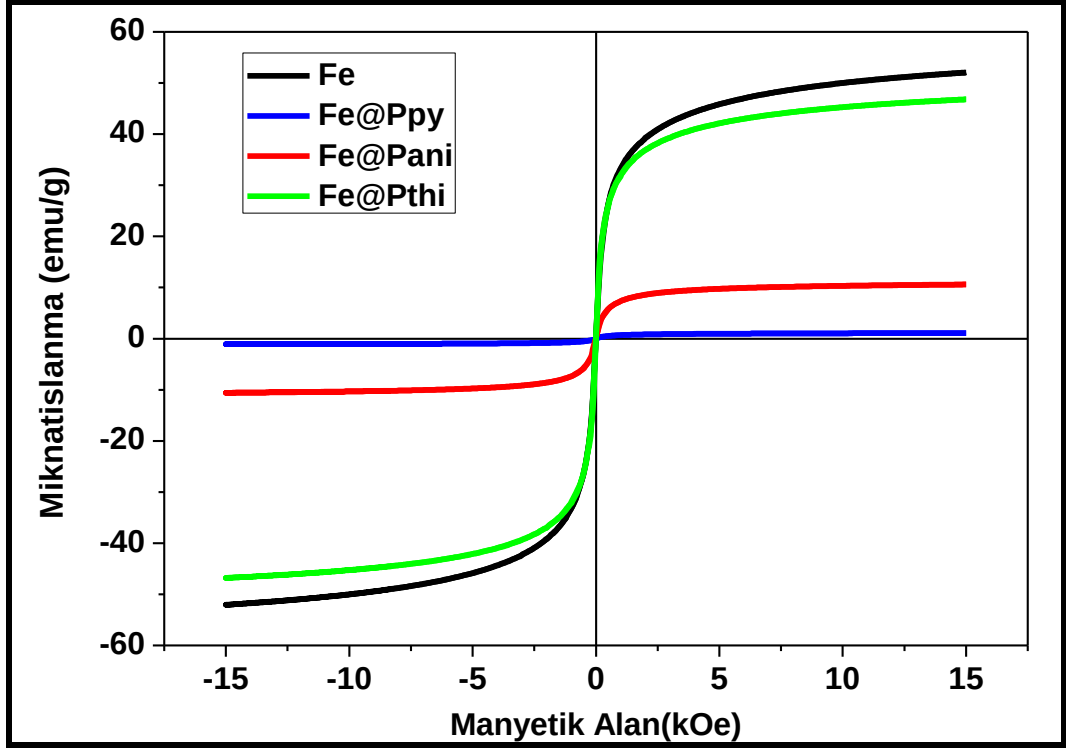
VSM (**Vibrating Sample Measurement**) yani Titreşimli Örnek Manyetometresi, VSM, Faraday yasasına dayanan, manyetik akı değişimi temelli bir ölçüm tekniğidir. Üzerinden akım geçen bir bobinin içerisine manyetik bir malzeme yerleştirilip, sinüzoidal bir şekilde titreştirilirse, bobin üzerinde bir akı değişimi

meydana gelir ve indüksiyon akımı oluşur. [51]. Bu manyetik akının değişim değeri malzemenin mıknatıslanması ile ilgilidir ve ölçülen bu değerler ile malzemenin manyetik özellikleri belirlenerek karakterizasyonu yapılır. VSM ölçümleri Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü'nde bulunan Quantum Design PPMS 9T VSM opsiyonlu Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.11: Quantum Design PPMS 9T VSM opsiyonlu Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi cihazı.

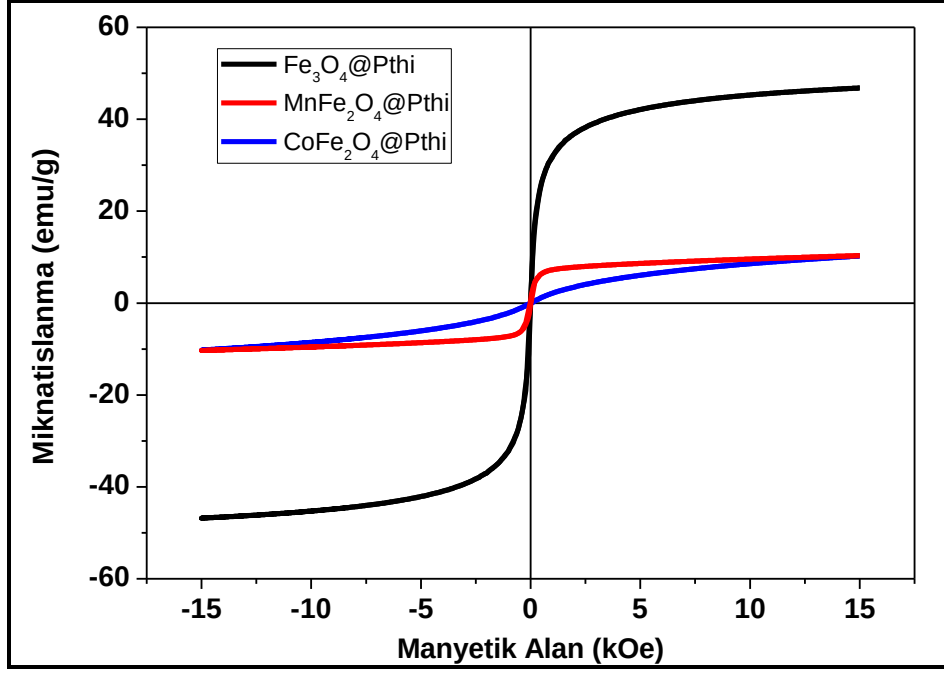
Farklı polimerler ile kaplanmış magnetite ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ppy}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pani}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Phti}$) ve saf Fe_3O_4 'ün de olduğu numunelere ait oda sıcaklığında VSM ile ölçülmüş manyetik histeri eğrileri Şekil 12'de görülmektedir. Ferrit nanoparçacıklara 15 kOe alan uygulanmış olup, doyum mıknatıslanmasına tam olarak ulaşılammıştır.



Şekil 3.12: Saf haldeki Fe_3O_4 ve farklı polimerlerle kaplanmış Fe_3O_4 'lere ait mıknatıslanma grafikleri.

Farklı polimerler kaplanmış magnetite nanoparçacık numunelerin $1/H$ sıfıra giderken ki ekstrapolasyonundan elde edilen maksimum alandaki doyum mıknatıslanma (M_s) değerleri Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ppy}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pani}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pthi}$ için sırasıyla 55.613, 1.169, 11.102 ve 50.013 emu/g'dır. TEM sonuçlara göre nanoparçacıkları süper paramanyetik davranış sergileyerek saf ferrit malzemesine göre çok daha az M_s değeri göstermesi beklenir. Ancak SEM den görüldüğü gibi bazı polimer türleri için parçacıklarının bir birlerine yakın gelerek küme oluşturması gözlenmektedir. Yakın mesafede kümede bulunan parçacıklar arasındaki dipolar etkileşme veya iletken polimer aracılığıyla oluşan değiş-tokuş etkileşme etkisiyle süperparamanyetik durumdan ferromanyetik faza daha da yaklaşması M_s değerini Pthi polimer kaplı Fe_3O_4 ferrit için yükselttiğini düşünülmektedir. Böylece, literatürde spinel ferritlere için verilen 47.92 emu/g gibi M_s değerine [17] saf ve Pthi ile kaplı ferritler için mıknatıslanma değerinin çok yakın çıkması bu tip etkileşmelerini bir göstergesi olarak yorumlanmaktadır.

Diğer grupta yer alan polythiophene kaplanmış ferrit ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pthi}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Pthi}$ ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pthi}$) numunelerinin oda sıcaklığında VSM ile ölçülmüş manyetik histeri eğrileri Şekil 13'de görülmektedir.



Şekil 3.13: Politiyofen ile kaplanmış Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 numunelerinin mıknatıslanma grafikleri.

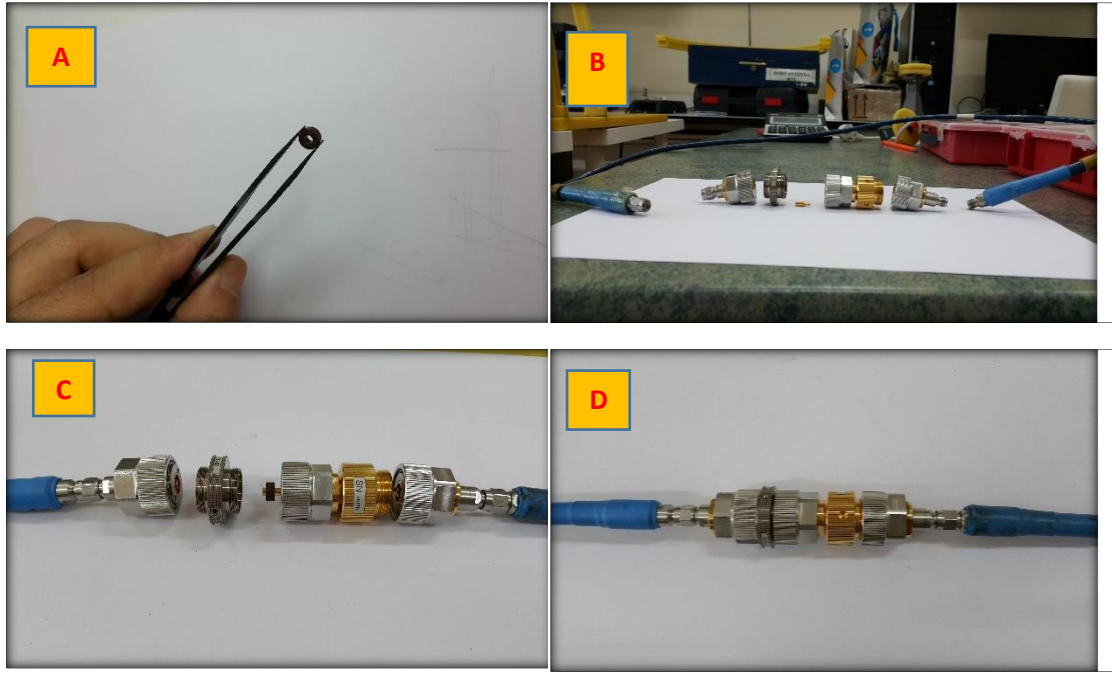
Ferrit nanoparçacıklarının mıknatıslanması ± 15 kOe alanda doyum mıknatıslanmasına ulaşamamıştır. Nanoparçacık numunelerin diğer grupta olduğu gibi burada da $1/H$ sıfıra giderken ki ekstrapolasyonundan elde edilen maksimum alandaki doyum mıknatıslanma (M_s) değerleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Pthi}$ ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Pthi}$ için sırasıyla 50.013, 12.138 ve 14.641 emu/g'dır. Spinel ferritlere ait literatürdeki M_s değeri sırasıyla 47.92, 60.76, 50.1 emu/g [48], [49], [52]. Sonuçlara göre nanoparçacıklar süper paramanyetik davranış sergilemekte olup nanoparçacık boyutlarının Mn ve Co bazlı spinel ferritlerde Fe bazlı malzemeye göre daha küçük olması (6 nm civarında) doyum mıknatıslanma (M_s) değerini azaltmaktadır.

Doyum mıknatıslanmasına yüksek alana rağmen ulaşamamasının sebebi ise Çekirdek-Kabuk ikili yapısı ile açıklanabilir. Bu ikili yapıda polimer kabuktan bir miktar paramanyetik katkı gelir ve bu da mıknatıslanma eğrisini manyetik alan ile sürekli artmasına neden olur.

4. MİKRODALGA DENEYİ VE ANALİZLERİ

Teze ait mikrodalga ölçümleri Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Mikrodalga laboratuvarında yapılmıştır. Ölçümler sırasında 50 GHz kapasiteli 8364B model Agilent marka Vektör Network Analizör (Agilent VNA) kullanılmıştır. VNA en basit haliyle empedans ölçer ancak bu VNA'yı tanımlamak için yetmez. VNA karmaşık yapıların, devreleri ve belirli kitler yardımıyla malzemeleri analiz etmek için kullanılan, mikrodalga çalışmalarının vazgeçilmez cihazlarının başında gelmektedir. Bu analizleri yaparken daha önce de tanımladığımız Scattering Parameters denilen Saçılma parametreleri kısaca S-parametrelerini ölçerek yapmaktadır. S-parametreleri kısaca gelen ve giden dalgaların katsayılarını ifade etmekte olup VNA tarafından S11, S21, S12, ve S22 olarak ifade edilmektedir. Bu S-parametreleri yardımıyla gerek empedans değerleri gerekse elektrik ve manyetik geçirgenlik parametrelerini frekansa bağlı olarak Cihazın kendi yazılımı ile belirli algoritmalar yardımıyla bizlere sunulmaktadır.

Numuneler VNA ile ölçüldükten sonra yine VNA içerisinde bulunan ticari yazılımın (Agilent 85071) içerisinde bulunan NRW tabanlı algoritmaya bağlı olarak istenilen parametreler dönüştürülmektedir. Aslında VNA ile birlikte kullanmak üzere, her frekans bandına, ölçüm metoduna, numune çeşidine göre şekillenen ve amacına özel olarak tasarlanmış birkaç ölçüm kiti bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan kit *Agilent* VNA cihazlar ile kullanılmak üzere özel olarak tasarlanmış *Agilent 85050C* ölçüm kitidir (Şekil 4.1). Bu kit koaksiyel hat (coaxial line) yöntemine göre çalışmakta olup, TRL (Transmission, Reflection and Line) kalibrasyonu yapılarak deneyler yapılmıştır. Bu ölçüm kiti X-band frekans aralığı için başka bir seçenek olarak laboratuvarımızda bulunan dalga kılavuzlu ölçüm kitlerine nazaran çok daha geniş bir banda (2-18 GHz frekans aralığında) ölçümler yapmaya izin vermektedir. Kullanılan koaksiyel ölçüm kitine uygun olarak numunelerin içi boş silindirik yani toridal bir geometride hazırlanması gerekmektedir (daha önceki bölümlerde bahsedilmiştir).

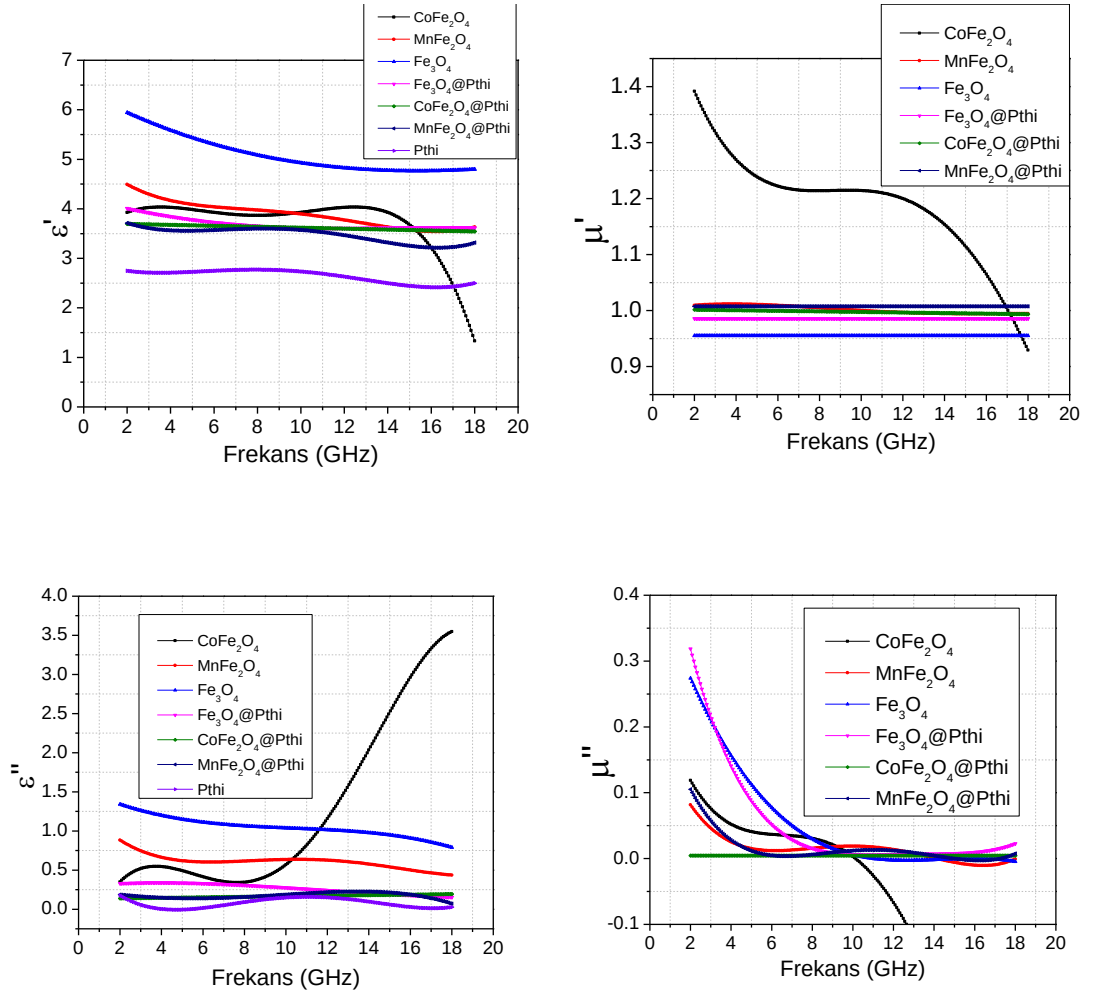


Şekil 4.1: a) Toroidal Numune, ve b), c) ve d) Agilent 85050C koaksiyel hat (Coaxial Line) ölçüm kitine ait görüntüler.

4.1. Yansıma Kaybı Hesaplamaları –VNA Analizleri

4.1.1. Pthi Kaplanmış Farklı Ferritlerin VNA Analizleri

Pthi kaplı spinel ferrit numunelerin 2-18 GHz frekans aralığında koaksiyel metod ile, Thru, Reflect ve Line - TRL kalibrasyonu yapılarak elektromanyetik analiz ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçüm sonucunda malzemenin gerçek ve sanal olmak üzere permittivite ve permeabilite grafikleri Şekil 4.2’de ve 10 GHz’de ki değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.2: Pthi ile kaplanmış ve saf haldeki Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 numunelerinin Permittivite ve Permeabilite değerlerinin reel ve sanal olarak gösterimi.

Bu sonuçlara göre, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$, MnFe_2O_4 , $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Pthi}$, CoFe_2O_4 ve $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Pthi}$ numuneleri ϵ' değerleri 2.5 – 5 aralığında olup, ϵ'' değerleri ise 0.1-1 aralığındadır. Manyetik geçirgenlik μ' değeri 1.00 civarında olup ve μ'' değeri 0.01 ile 0.06 arasında elde edilmiştir. Bazı örneklerde özellikle μ'' ölçümlerinde eksi değerlerin görünmesinin fiziksel bir anlamı olmayıp ölçüm veya kalibrasyon hatasından kaynaklandığını düşünülmektedir. Örneğin, portlardan gelen kablolarının sıfırlanmamış etkisi (kalibrasyon hatası), numune içindeki heterojenliğinden dolayı oluşan iç yansımalarının artması veya dalgaboyunun geometrik olarak rezonans frekansına denk gelmesi eksi değerlerin ölçülmesine neden olabilir.

Tablo 4.1: Saf haldeki Ferrit ve onların Polimerle kaplanmış numunelerin, 10 GHz'deki permittivite ve permeabilite değerleri.

Numune	ϵ'	ϵ''	μ'	μ''
Fe_3O_4	4.95	1.03	0.955	0.0055
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Phti}$	3.63	0.27	0.985	0.0061
MnFe_2O_4	3.89	0.63	1.007	0.018
$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Phti}$	3.57	0.18	1.001	0.012
CoFe_2O_4	3.93	0.56	1.21	0.003
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Phti}$	3.62	0.16	0.997	0.004
Phti	2.73	0.14	-	-

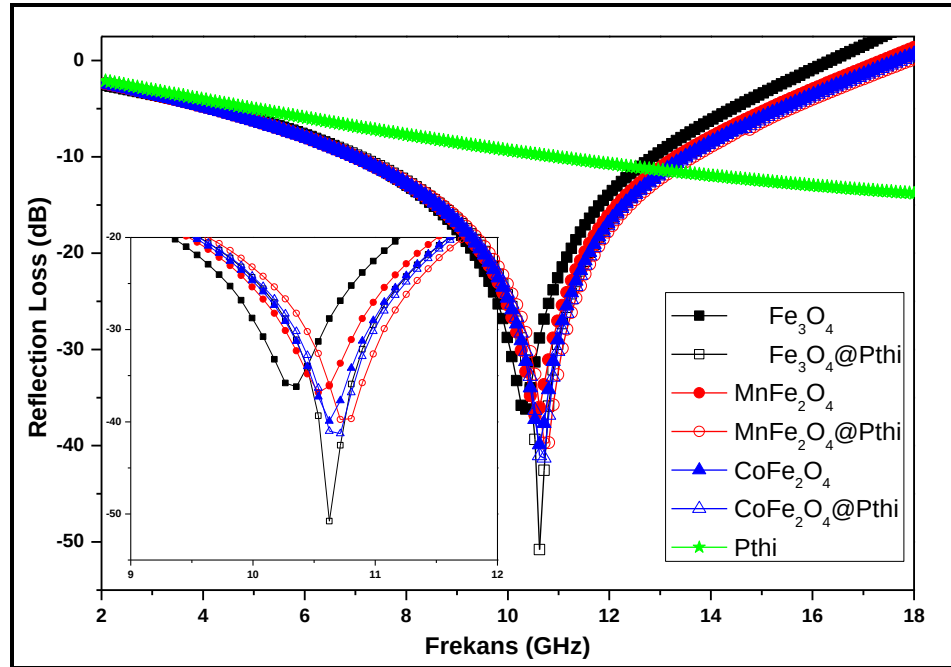
Alınan VNA sonuçlarına göre malzemelerin Permittivite ve Permeabilite değerleri reel ve sanal olmak üzere ölçülmüş olup çıkan sonuçlara göre polimer kaplanması malzemenin reel dielektrik katsayısını düşürdüğü görülmektedir. Phti zayıf paramanyetik bir malzeme olduğundan kendisi bir manyetik faz olarak manyetik geçirgenlik değerine çok az katkısı olduğu düşünülmektedir. Ancak bu polimer ferrit malzemelerin üzerine kaplandığında aslında parçacıklarda oluşan manyetik kümeleri ve dolayısıyla nanoparçacık arası mesafeleri değiştirdiğini ve böylece kompozit malzemenin etkin manyetik geçirgenliğini etkilediği açıktır. Ölçümlerde soğurmaya etkisinden dolayı dikkat edilmesi gereken diğer bir husus ise numune kalınlıklarıdır. Bu etki genel olarak ilgili dalgaboyu ile orantılı olup ölçüm anında numune kalınlık bilgisi sistem girilerek ölçüm yapılır. Alınan değerler bu kalınlık bilgisine göre cihaz üzerinde yer alan yazılıma ait algoritma tarafından dikkate alınarak hesaplama yapılır. Her bir numune belirli kalınlıklarda hazırlanmış olup yaklaşık 3.00 mm civarındadır. Numunelerin kalınlıkları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Saf haldeki Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 ve Pthi ile kaplanmış numunelerine ait kalınlık bilgisi.

Numune	Kalınlıklar (mm)
Fe_3O_4	3.10
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$	3.10
MnFe_2O_4	3.10
$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Pthi}$	3.10
CoFe_2O_4	3.35
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Pthi}$	3.00
Pthi	3.00

Bu katsayıların ve yaklaşık 3 mm kalınlıktaki fiziksel özellikler kullanılarak Reflection Loss (RL) yani yansıma kayıp grafikleri hesaplanmıştır. Bu hesaplama denklem 4.1' e göre yapılmış olup ilgili Yansıma kaybı grafikleri Şekil 4.3'de verilmektedir.

$$RL(\text{dB}) = 20 \log \left| \frac{Z - 1}{Z + 1} \right| \quad (4.1)$$



Şekil 4.3: Polythiophene kaplanmış ferrit numunelerinin maksimum yansıma kaybı eğrileri.

Elde edilen sonuçlar literatürle kıyaslandığında oldukça yüksek soğurucluk değerleri olup maksimum RL piklerine ait değerler Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Politiyofen ile kaplanmış farklı ferritlerin maksimum yansıma kaybı (RL) değerleri.

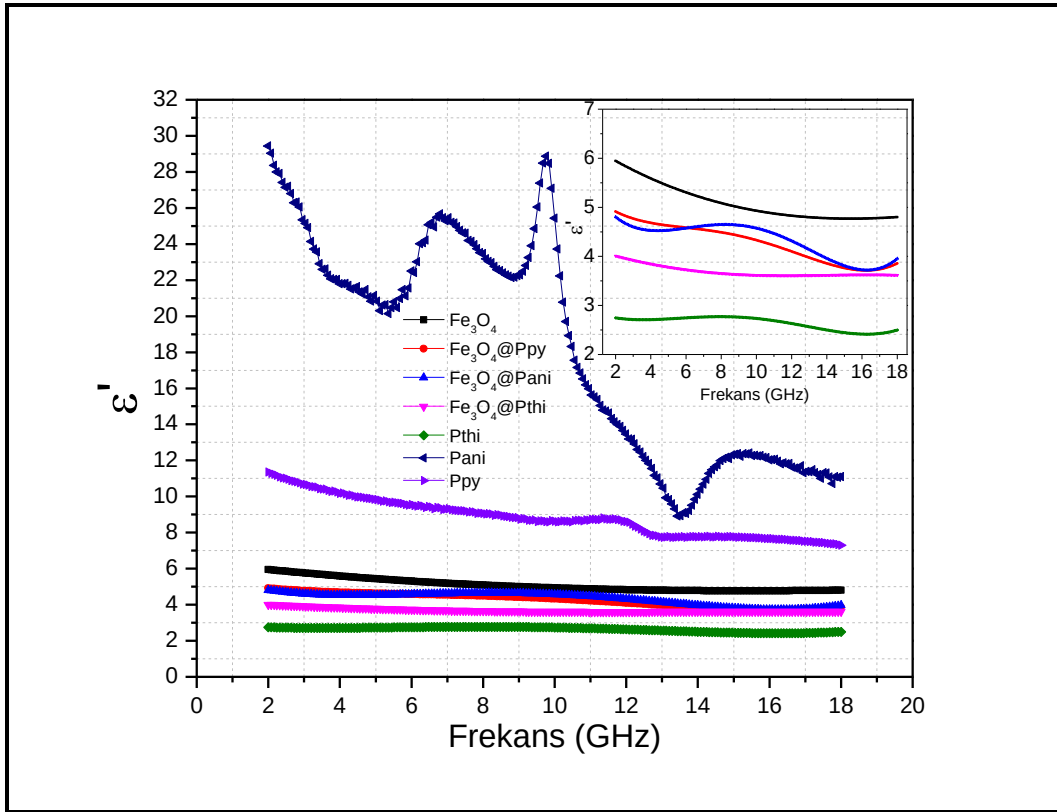
Numuneler	Maksimum Maksimum Yansıma Kaybı (dB)
Pthi	14.15
Fe ₃ O ₄	36.26
Fe ₃ O ₄ @Phti	50.83
MnFe ₂ O ₄	36.83
MnFe ₂ O ₄ @Phti	39.84
CoFe ₂ O ₄	39,92
CoFe ₂ O ₄ @Phti	41.33

Bu sonuçlara göre Fe₃O₄@Phti kompozit numune 50.83 dB’lik çok yüksek bir yansıma kaybı değerine sahip olduğu görülmüş olup daha önceki literatürle kıyaslandığında sonucun çok iyi olduğu görülmektedir. Bunun yanında diğer numuneler de çok yüksek RL değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Pthi numunesinin yüksek frekanslarda yansıma kaybı -10 dB seviyesi altına inerek hemen hemen lineer şekilde artmaya devam etmektedir. Böylece, bazı uygulamalarda hiç ferromanyetik parçacık kullanmadan sadece saf polimer uygulayarak yüksek frekanslarda (>10 GHz) oldukça geniş bir frekans bandında 10 dB’lik bir mikrodalga soğurma değeri elde etmek mümkündür. Ferrit içeren örneklerde ise -10 dB çizgisi altında kalan oldukça geniş (8-13 GHz arasında) bir bölge gözlemlenmektedir. Daha yüksek soğurma seviyesi olan -20 dB çizgisi altında ise yaklaşık 2 GHz frekans aralığında bir soğurma bandı görülmektedir. Manyetik numunelerin Pthi kaplanması neticesinde RL piki bir miktar (Fe₃O₄@Phti numunesinde 0.5 GHz kadar) yüksek frekanslara kaymaktadır. 10-20 nm boyutlarında spinel ferrit parçacıklarının Pthi polimeriyle kaplanması hem Fe₃O₄ numunesinde hem de diğer ferrit bileşiklerinde de yansıma kayıpları (RL) bir miktar arttırmaktadır. Özellikle Fe₃O₄ ferrit için Pthi polimeriyle kaplanması oldukça bariz soğurma pikinin derinleşmesine sebep olmuştur. Bunun yanı sıra Pthi kaplamanın RL pikinin yüksek frekanslara kaydırması ve bu nedenle Pthi polimerin mikrodalga soğurucu kompozit malzemenin kalınlığını veya pik soğurma frekansını ayarlamak için kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Böylece değişik ferrit / polimer kompozitler için X-band frekanslarında (10.4 ile 10.7

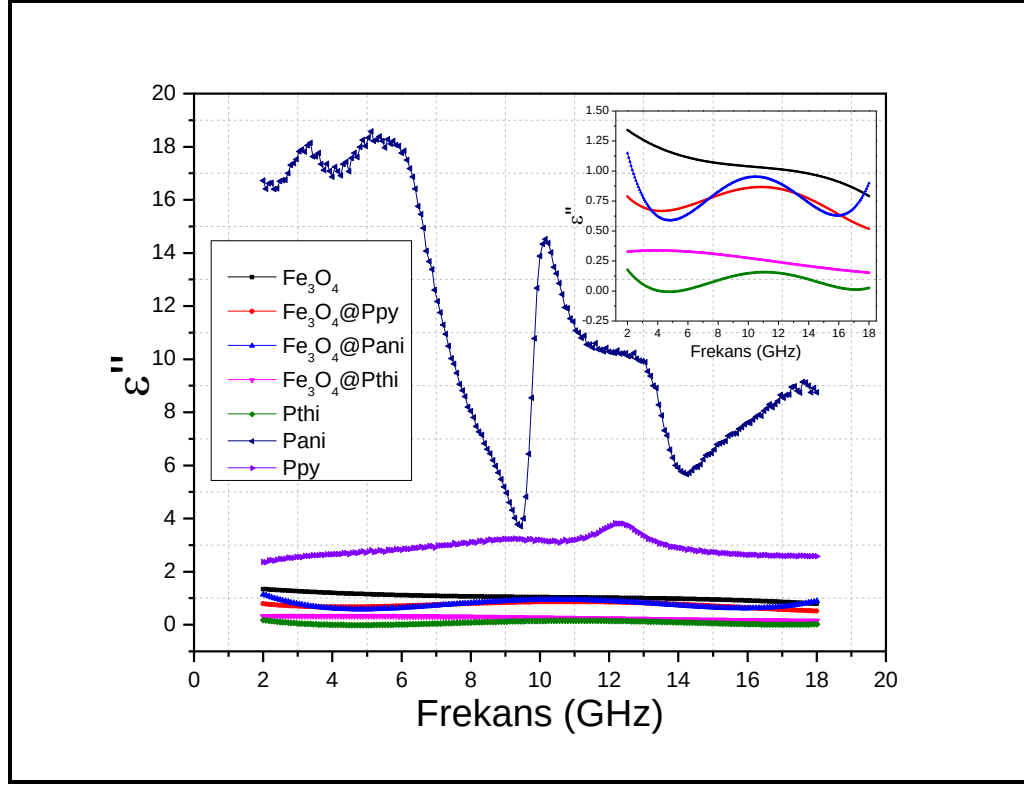
GHz arasında), derinliği maksimumda 30-50 dB'lık ve -20 dB referans çizgisinin altında yaklaşık 2 GHz civarında bir band genişliği ile yansıma kaybı pikleri elde edilmiştir. En yüksek 50.83 dB'lık yansıma kaybı (RL) piki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$ kompozit numunesi için bulunmuştur.

4.1.2. Farklı Polimerle Kaplanmış Ferritlerin VNA Analizi

Nano magnetit ve farklı polimerle kaplanmış kompozitlerin kompleks elektrik ($\epsilon'-j\epsilon''$) ve manyetik geçirgenlik değerleri ($\mu'-j\mu''$) ölçülmüş olup permittivite değerleri Pani örneği hariç 2-18 GHz aralığında az değişerek küçük bir azalma eğilimi göstermişlerdir. Ancak polimer ile kaplanmış ve kaplanmamış örnekleri karşılaştırdığımızda polimer kaplamanın reel ve sanal dielektrik katsayısını azaltmaya yönelik etki gösterdiği Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de ki grafiklerden gözlemlenmiştir.

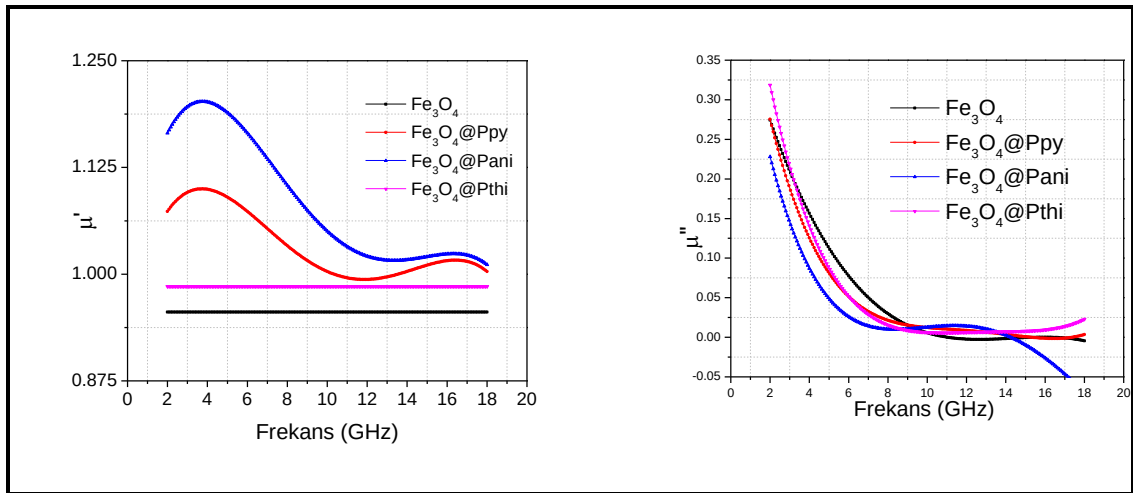


Şekil 4.4: Polimerle Kaplanmış Fe_3O_4 numunelerinin ve polimerlerin ϵ' grafikleri.



Şekil 4.5: Polimerle kaplanmış Fe_3O_4 ve polimerlerin ϵ'' grafikleri.

Saf Pani polimer örneği için elde edilen dielektrik katsayısının hem reel hem de sanal bileşenlerinin başka polimerlere göre daha yüksek çıkması bu polimerin saf durumdayken iletkenliğinin daha yüksek olmasına bağlanabilir. Permeabilite değerlerinde ise çok küçük bir azalma meydana gelmiştir. Bu fiziksel parametrelerin değişimine polimer kaplamanın etkisi Şekil 4.6'de ki grafiklerde görülmektedir.



Şekil 4.6: Polimerle Kaplanmış Fe_3O_4 numunelerinin ve polimerlerin μ' ve μ'' grafikleri.

Numunelerin ölçülen manyetik permabilite sabitleri ise μ' 1 civarında ve μ'' değeri ise magnetite numunesinde düşük frekans (<9 GHz) bölgesinde diğerlerine oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Magnetit örneğinde düşük frekanslarda μ'' değerinin daha yüksek çıkması örnekteki domain duvar hareketlerinden kaynaklanan enerji kayıplarının daha etkin olmasından kaynaklanmaktadır. İlgili numunelere ait 10 GHz'de ki Permittivite ve Permeabilite değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4: Fe₃O₄ ve onun farklı polimerlerle kaplanmış numunelerin 10 GHz'de ki permittivite and permeabilite değerleri.

	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @Ppy	Fe ₃ O ₄ @Pani	Fe ₃ O ₄ @Pthi
ε'	4.9327	4.28	4.57	3.63
ε''	1.0372	0.86	0.96	0.27
μ'	0.9547	1.00	1.04	0.98
μ''	0.0051	0.0123	0.0127	0.006

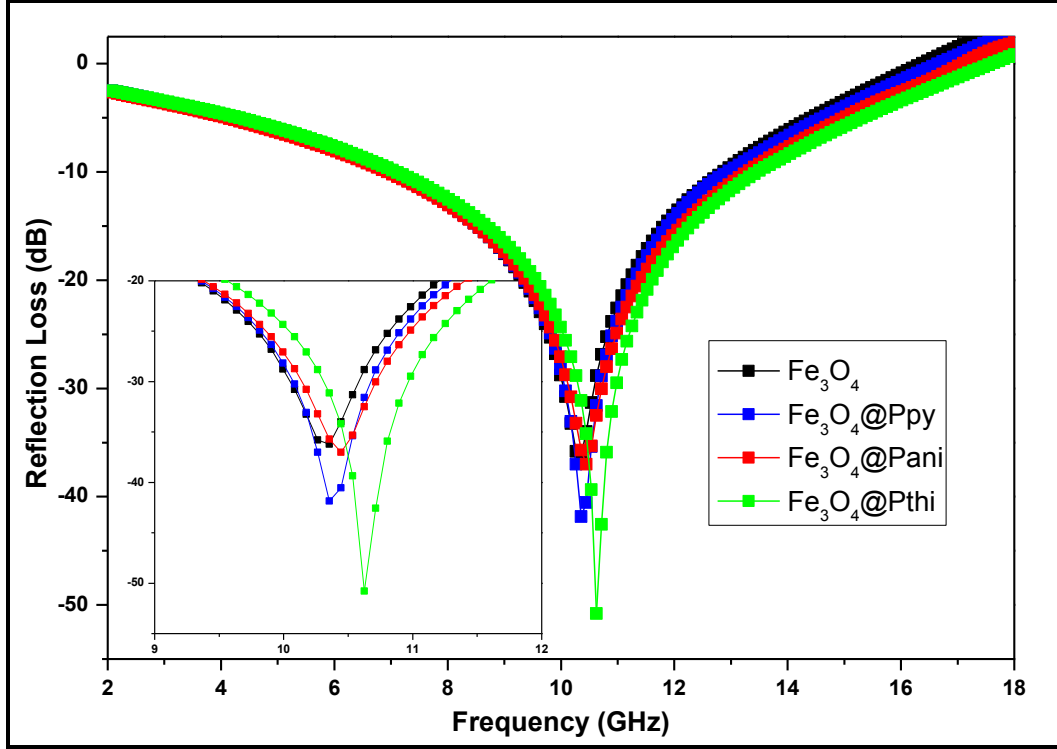
Permeabilitedeki değişim nispeten az olup polimer kaplamanın etkisi çok az olduğu grafiklerdeki sonuçlardan da anlaşılmaktadır. Manyetik permeabilitenin gerçek bileşenin hava veya vakuum değerlere çok yakın çıkması polimer kaplanmanın hacimsel olarak ferrit nanoparçacıklara göre daha fazla olması ile anlatılmaktadır. Örneğin, politiyofen malzemesi için basit bir hesaplama: numunenin ağırlıkça yaklaşık %5'i Pthi ve %95'i ise magnetite parçacığı olduğu TGA analizinden bilinmektedir. Daha önceki bölümlerde ölçülen toroidal numunenin ağırlıkça %20'sinin parafin olduğunu söylemiştik. Buna göre ölçülen numunenin %20'si Parafin ise (parafinden geriye kalan %80'nin %5'i Pthi için ölçülen numunede ağırlıkça %4'e tekabül etmektedir.) ağırlıkça %4'ü Pthi, ve %76'sı Fe₃O₄ olduğu anlaşılmaktadır. Magnetite parçacığının yoğunluğu 5 g/cm³, Pthi 1.3 g/cm³ ve parafin ise 0.8 g/cm³'tür. M kütle, d yoğunluk ve V hacim'dir. 100 gram ölçülen toroidal numune için d=M/V'den her birinin hacmi hesaplandığında sırasıyla; Pthi 3.08 cm³, Parafin 25 cm³ ve magnetite 15.2 cm³ olmaktadır. 100 gram toroidal numune için toplam hacim ise 43.28 cm³ olmaktadır. Buna göre ölçümü yapılan toroidal numunenin hacimce ([3.08 + 25]/43.28 x 100) %64.95'i parafin ve Pthi'den geriye kalanı ise magnetite'ten oluşmaktadır. Ppy ve Pani için bu hesaplamayı yaptığımızda; her iki polimerin Pthi'ye göre TGA analizinden, ağırlıkça daha fazla olduğunu bilmekteyiz ve yoğunluklarının benzer olduğu göz önüne alındığında

Pthi'ye göre hacimce çok daha fazla bir kısmının Ppy, Pani ve parafinden oluştuğu anlaşılmaktadır. Yapılan % hacim hesaplamasının sonucunda parafin ve Pthi polimerinin ölçülen örnekteki toplam hacminin yaklaşık % 65'ini oluşturduğunu göstermektedir. Bu sonuç VSM analizleri ile uyusmaktadır. Bu sonuçlar, incelenen örneklerin hem dielektrik özelliklerinin ayarlanabildiğini hem de havadan gelen elektromanyetik dalganın havaya çok yakın bir empedansa sahip olmasından empedans uyum sorunu yaşamadan numune içerisine nüfuz edebildiğini ve içyapı özellikleri ile sönümlenmesi mümkün olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, μ'' değerinin düşük frekanslardan odaklandığımız X-band merkez frekansına (10 GHz) doğru çok düşük düzeylere inerek daha yüksek frekanslarda da bu düşük seviyelerde seyretmesi manyetik malzemenin FMR rezonans salınımlardan dolayı mikrodalga soğurmasına katkısı elektromanyetik dalga bozucu girişimden kaynaklanan etkiden çok daha az olacağı ıanlamına gelmektedir. Bilindiği gibi, elektromanyetik enerjinin soğurulmasına ikinci tip katkının numunelerin kalınlıkları ile mikrodalganın çeyrek dalgaboyuna oranı ile ilişkilidir. Dolayısıyla numunelerin kalınlıkları ölçümler ve analiz yazılımları için önemli bir parametredir. Numunelere ait kalınlıklar Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5: Farklı polimerler ile kaplanmış demir ferrit kompozit yapıların kalınlıkları.

	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @Ppy	Fe ₃ O ₄ @Pani	Fe ₃ O ₄ @Pthi
Numune Kalınlığı (mm)	3.1	2.98	3.16	3.1

Numunelerin ölçülen Permittivite, permeabilite ve kalınlık bilgilerine göre hesaplanan yansıma kaybı grafiği Şekil X'de verilmiştir.



Şekil 4.7: Farklı polimerler ile kaplanmış Fe_3O_4 kompozitlerin yansımaya kaybı (Reflection Loss) grafiği.

Numunelerin RL değerine bakıldığında yine $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$ 'nin 50.83 dB'lik değeri öne çıktığı görülmektedir. Diğer numunelerde daha önce olduğu gibi literatüre göre iyi soğurma değerlerine sahip olduğu Tablo 4.6'den görülmektedir.

Tablo 4.6: Fe_3O_4 ve onun farklı polimerlerle kaplanmış numunelerinin maksimum RL değerleri.

	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pani}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ppy}$
Maksimum Yansımaya Kaybı (dB)	36.26	50.83	37.52	42.21

Numunelerin bir metal yüzey kaplaması olarak kullanıldığında uzak alan şartlarında ne kadar yansımaya kaybına sebep olacaklarını 4.1 ve 4.2 de ki denklemlerden numune kalınlığı, frekans, kompleks permitivite ve permeabilite değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Z = \frac{Z_{in}}{Z_o} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(j \frac{2\pi d f}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right) \quad (4.1)$$

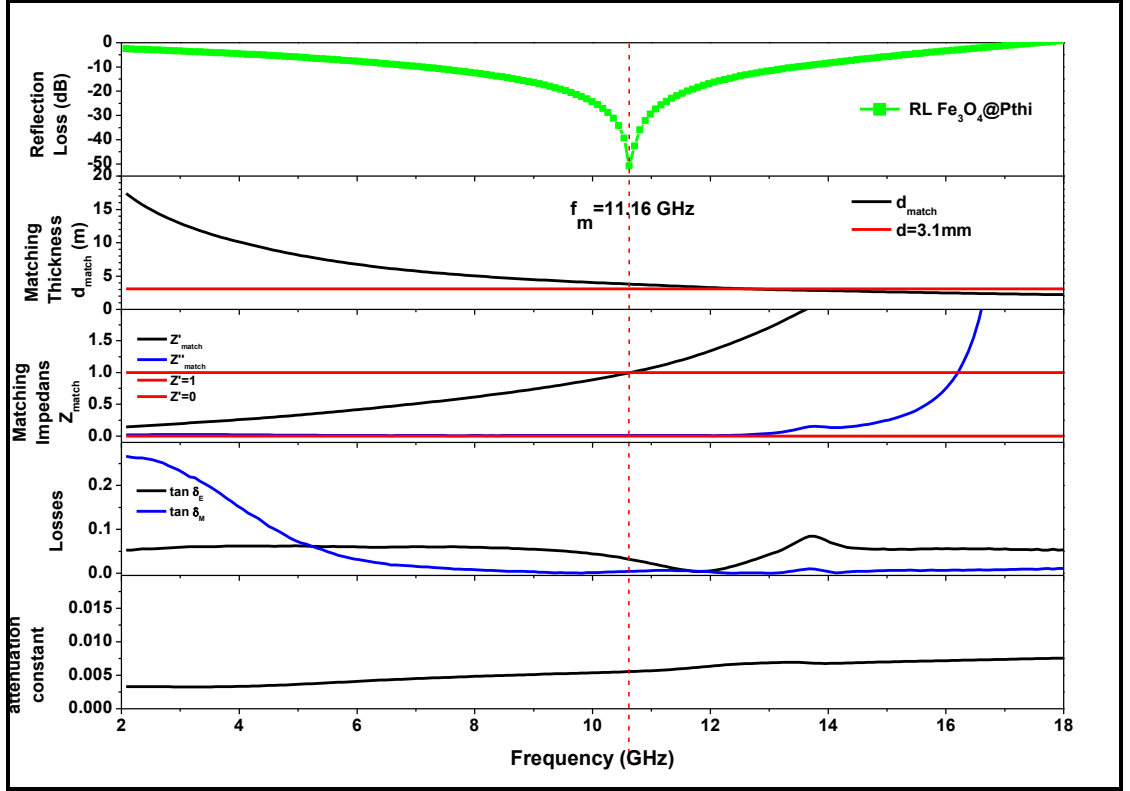
Burada Z boş uzaya göre normalize edilmiş empedanstır:

$$RL(dB) = 20 \log \left| \frac{Z-1}{Z+1} \right| \quad (4.2)$$

Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@Ppy$, $Fe_3O_4@Pani$ ve $Fe_3O_4@Pthi$ örneklerine ait hesaplanan yansıma kayıp pikleri sırasıyla 10.35, 10.36, 10.45 ve 10.63 GHz frekanslarda merkezlenmiş olup 5.83, 5.94, 6.36 ve 6.38 GHz bant genişliğine sahiptirler (-10dB referans çizgisine göre). Polimer kaplanması pik merkez frekansını yüksek frekanslara doğru bir miktar kaydırmaktadır. Ayrıca polimer kaplanması ile 0.5 GHz'lik bant genişliğinde de artış gözlemlenmiştir. Polimer kaplamanın frekans ayarlı soğurucu malzeme olarak kullanılabilme özelliği katmasının yanı sıra numunelerde bulunan nanoparçacık FMR mekanizmasından kaynaklanan manyetik enerji soğurma katkısının çok az olması değişik polimerle benzer yansıma kayıp değerleri vermektedir. Daha fazla miktarda magnetite içeren kompozit malzemesinin hazırlanması ise empedans uyumsuzluğuna sebep olup, nihai amacın gerçekleşmesine engel olacağından etkin bir sonuç elde etmek mümkün değildir. Yansıma kayıp eğrisindeki pikin yerinin tam olarak açıklanabilmesi için uyum kalınlığı (matching thickness) ve zayıflatma sabiti (attenuation constant) sırasıyla denklem 4.3 ve 4.4'den hesaplanmış ve sonuçlar grafiksel olarak şekil 4.7 gösterilmiştir.

$$t_m = \frac{c}{4f \sqrt{|\mu_r \varepsilon_r|}} \quad (4.3)$$

$$\alpha = \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\varepsilon'' \mu'' - \varepsilon' \mu'} \sqrt{(\varepsilon'' \mu'' - \varepsilon' \mu')^2 + (\varepsilon' \mu'' - \varepsilon'' \mu')^2} \quad (4.4)$$

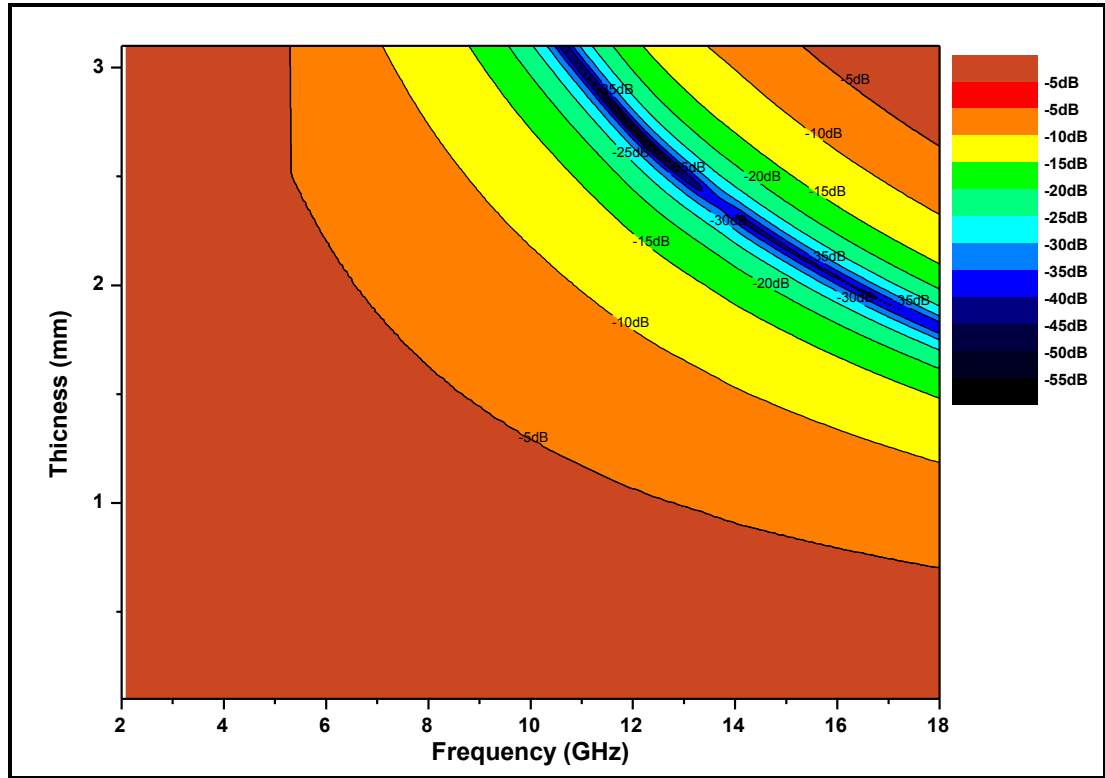


Şekil 4.8: Yukarıdan aşağıya sırasıyla: Fe₃O₄@Pthi numunesinin frekansa bağlı yansıma kayıp eğrileri, uyum kalınlığı, uyum empedansı, dielektrik ve manyetik kayıp tanjant değeri ve zayıflatma katsayısıdır.

Şekil 4.7’de Fe₃O₄@Pthi örneğinin yansıma kayıp eğrisi eş frekans ekseninde uyum kalınlığı, uyum empedansı, manyetik ($\tan(\delta_M) = \mu''/\mu'$) ve dielektrik ($\tan(\delta_E) = \varepsilon''/\varepsilon'$) kayıp tanjantları ve zayıflatma katsayısı ile birlikte verilmiştir. Dielektrik ve manyetik kayıplar ve zayıflatma katsayısı yansıma kaybındaki pike sebep olacak kadar büyük değerlere ve değişimlere sahip değildir. Dolayısıyla RL eğrisindeki soğurma pikin çıkması malzemenin enerji kayıplarını ifade eden manyetik veya dielektrik katsayılarının sanal bileşenleriyle doğrudan bağlantılı değildir. Manyetik ve elektrik geçirgenliklerinin bir birine oranları ise elektromanyetik uyum kalınlığı ve yüzey empedans değerleri olarak dolaylı katkıda bulunmuşlardır.

Sonuç olarak 11.16 GHz de -50 dB değerindeki yansıma kaybı 3.1 mm fiziki numune kalınlığının çeyreğine denk gelen yok edici girişim desenine sebep olan elektromanyetik uyum kalınlığına sahip olması ve dalganın numune içerisine ilk yüzey etkileşmesinde empedans uyumsuzluğundan en az geri yansıma ile numune içerisinde yol alabilmesine sebep olmuştur. Bu iki gerçeğin ortak etkisi ile yansıma

kayıp piki oluşmuştur. Soğuruculuk ve kalınlık ilişkisine dayanan bir diğer grafik ise Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.9: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$ numunesi için frekans ve kalınlığa bağlı yansıma kayıp eş-yüzey eğrileri.

Yansıma kayıp pikinin numune kalınlığına bağlı değişimini analiz etmek için kalınlık ve frekansa bağlı yüzey eğrileri hesaplanarak Şekil 4.8’ de verilmiştir. Yeşil alan -20 dB sınırının başladığı bant olup maviye ve siyaha doğru giden eğri ise etkin yansıma kaybı veren kompozit numunenin kalınlığı 3,1mm’de 10,5 GHz gibi düşük frekanslarda olup daha ince 2mm kalınlıklı numune için ise 18 GHz frekanslara kadar yükseldiğini göstermektedir.

5. SONUÇ VE YORUMLAR

Bu tez kapsamında sol-jel metodu ile Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 ve CoFe_2O_4 manyetik nano parçacıkları üretilmiş olup, in-situ polimerizasyonu ile Pthi, bu manyetik nano parçacıklara yine Pthi, Ppy ve Pani polimerleri sadece Fe_3O_4 numunesine kaplanarak çekirdek-kabuk yapısında polimer kaplı manyetik nano kompozitler sentezlenmiştir.

Sentezlenen polimer kaplı manyetik nano parçacıklar, XRD ile kristal yapı analizi yapılarak sentezlenen numunelerin istenilen fazlarda üretildiği doğrulanmış ve tüm numuneler spinel yapıda uygun piklerle eşleşme göstermiştir. Fe_3O_4 dışında farklı faz olmamakla birlikte standart pikler ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. XRD kırınım desenine bakıldığında en keskin pik saf Fe_3O_4 > $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$ > $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pani}$ > $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ppy}$ şeklinde olup kaplama kalınlığı ile ilişkili olduğu düşünülmüştür. Bu yorumu destekliyiçi sonuçlar TGA analizi ile netleşmiştir.

SEM ve TEM analizleri sonucunda numunelerin parçacık boyutları ve şekillerine ilişkin analizler yapılmıştır. SEM Analizlerine göre Fe_3O_4 yaklaşık 80 nm küresel bir geometriye sahip olup, farklı polimerle kaplanmış magnetite parçacıkları farklı geometrilere oluşmuşlardır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ppy}$ 300 nm yumru yumru bir geometriye ve kaynaşmış bir yapıdayken $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pani}$, 500 nm boyutlarında yassı bir geometri ve yine kaynaşmış bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$ 65 nm küre şeklinde ve kümelenmiş bir yapıya sahip olup TEM görüntüleri tüm bu mikro yapıdaki kümelerin 7-10 nm çapındaki küreciklerden oluştuğunu ve çekirdek kabuk ikilisine sahip olduklarını göstermiştir. Pthi kaplanmış CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 ferritler ise kümelenmiş yapıların yaklaşık 100 nm boyutlarında ve küresel bir geometriye sahip oldukları SEM görüntülerinden görülmektedir. TEM görüntülerinden Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 'ün polimerle kaplanmış oldukları, 6-10 nm çapındaki nanoparçacıklardan oluştuğu ve çekirdek – kabuk yapısına sahip oldukları belirlenmiştir.

Termogravimetrik analiz sadece Fe_3O_4 ve onun farklı polimerler ile kaplanmış türevleri için yapılmıştır. TGA analizine göre 400 °C'ye kadar ısıtılan numunelerin, Fe_3O_4 yüzdeleri %88.28, %88.05 ve %95.76 olup sırasıyla $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ppy}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pani}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pthi}$ ait değerlerdir. Bu sonuçlardan en çok kaplanan polimer Ppy olduğu en az kaplanan polimer ortam ise Pthi olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar XRD'de çıkan sonuçlar uyumlu olduğu görülmüştür.

Manyetik karakterizasyon VSM cihazı ile yapılmıştır. VSM ile 15 kOe alan uygulanmış ancak doyum mıknatıslanmasına ulaşamamıştır. 1/H ekstrapolasyonundan elde edilen doyum mıknatıslanması (M_s) değerleri saf Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@Ppy$, $Fe_3O_4@Pani$ ve $Fe_3O_4@Phti$ için sırasıyla; 56.39, 1.34, 12.54 ve 52.75 emu/g olup hem literatürle hem de TGA ve XRD sonuçlarıyla uyumludur. $Fe_3O_4@Phti$, $MnFe_2O_4@Phti$ ve $CoFe_2O_4@Phti$ için yine aynı şartlarda ölçüm yapılmış olup sonuçlar sırasıyla 52.8, 12.1 ve 14.6 emu/g'dır. VSM grafiklerinden de anlaşıldığı üzere manyetik nano parçacıklar süperparamagnetik bir davranış göstermişlerdir. Doyum mıknatıslanmasına ulaşamaması nanoparçacıkların çekirdek – kabuk yapısının etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu ikili yapıda polimer kabuktan bir miktar paramanyetik katkı gelir ve bu da mıknatıslanma eğrisini manyetik alan ile sürekli artmasına neden olur.

VNA analizi için numuneler, ağırlıkça %20 parafınle ısıtılıp karıştırılarak 3 mm iç çap, 7 mm dış çapa sahip olan toroidal kalıplara dökülerek preslenmiş ve mikrodalga ölçümü yapılan Agilent 85050C koaksiyel kite uygun bir geometride hazırlanmıştır. Daha sonra ilgili kite TRL kalibrasyon uygulanarak VNA ile numunelerin mikrodalga analizlerine yönelik 2-18 GHz arasında ölçümler yapılmıştır. Ölçümler neticesinde elde edilen S_{11} ve S_{21} parametrelerinden yararlanılarak NRW algoritma tabanlı Agilent 85071E yazılımı ile numunelerin permittivite ve permeabilite değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 10 GHz'de ki Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@Ppy$, $Fe_3O_4@Pani$, $Fe_3O_4@Phti$, $MnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4@Phti$, $CoFe_2O_4$ ve $CoFe_2O_4@Phti$ numuneleri için ϵ' : 2.5 ile 5 arasında ϵ'' : yaklaşık 0.1 ile 1 arasında, μ' : 1.00 civarında, μ'' : 0.01 ile 0.1 arasında değişen değerler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre polimer kaplaması permittivite değerlerini düşürmüş ve böylece permittivite değerlerinin polimer kaplama ile istenilen doğrultuda değiştirilebileceğini göstermiştir. Aynı zamanda polimer kaplama permeabilite değerlerini az da olsa düşürmüş. Bu sebeple polimer kaplama havadan gelen EM dalganın numune içine nüfuz etmesine ve yüzeyden yansımaları düşürerek numune içinde soğurulmasına olanak sağlamıştır. Bu empedans uyumunun sağlanabildiğini göstermiştir. Elde edilen tüm bu bilgiler neticesinde RL değeri permittivite ve permeabilite değerleri ve ilgili formül kullanılarak hesaplanmış ve polimer kaplamanın yansıma kaybına etkisi az da olsa etkilediği görülmüştür. En çok etkiyi Politiyofen kaplı Fe_3O_4 numunesinde görülmüş olup 50.83 dB gibi çok iyi bir soğuruculuk değeri sağlanabilmiştir. -10 dB çizgisi altında yaklaşık 6 GHz'lik bir

band genişliğine - 20 dB'nin altında ise 2 GHz'lik bir band genişliği sağlanmıştır. Maksimum yansıma kaybı 11 GHz civarında kümelenmiş olup, polimer kaplamaların soğurucluk piki 0.5 GHz gibi kaydırdığı saptanarak faz kaydırma özellikte kullanılabileceğini belilemiştir. Sağlanan 50 dB'lik RL değerinin soğurma mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için etki eden empedans uyumu, uyum kalınlığı, zayıflatma sabiti ve fiziksel özelliklerinden kaynaklanan tanjant loss faktörleri hesaplanarak içlerinden en baskın faktörün kalınlık ve empedans uyumu faktörlerinin olduğu saptanmıştır. Son olarak 3.1 mm kalınlıkta hazırlanan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pthi}$ numunesinin farklı kalınlıklarda optimum RL değeri teorik hesaplaması sonucu 2 mm kalınlığında 18 GHz gibi daha yüksek frekanslarda etkili olabilecek ve -20 dB değerinin altında etkin ve verimli mikrodalga soğurucu malzeme geliştirmenin mümkün olabileceği hesaplanarak görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Knott E.F, Shaffer J.F, Tuley M.T, (2004), “Radar Cross Section”, 2nd Edition, Scitech Publishing., 8, 297- 357.
- [2] Naamloze V. M., (1936), French Patent 802728.
- [3] Vinoy K.J., Jha R. M., (1995) “Trends in Radar Absorbing Materials Technology”, Sadhana, 20, 5, 815–850.
- [4] Salisbury W.W. (1952), “Absorbent body for electromagnetic waves”, US Patent 2599944 A.
- [5] Connolly, T. M.; Luoma, E. J., (1977), "Microwave Absorbers", US Patent 4038660.
- [6] Pratt, B. C., (1961), “Nondirectional, metal-backed, electromagnetic radiation-absorptive films”, US Patent 2992425 A.
- [7] Vladimir B. B., (2004), “Advantages of Ferromagnetic Nanoparticle Composites in Microwave Absorbers”, IEEE Transactions on magnetics, 1. 40, 1679 – 1684.
- [8] Muñoz B.A., Sánchez M. J., Herrasti P., (2017), "Magnetic Nanoparticles-Based Conducting Polymer Nanocomposites", Springer Series on Polymer and Composite Materials, 45-80.
- [9] Chenyang G., (2015), “Flowerlike iron oxide nanostructures and their application in microwave absorption”, Journal of Alloys and Compounds 631.
- [10] Xueai L., (2008), “Preparation and microwave absorption properties of Ni–B alloy-coated Fe₃O₄ particles", Journal of Alloys and Compounds 464.
- [11] Jing Z., (2014), Reduction synthesis of Fe_xO_y@SiO₂ core–shell nanostructure with enhanced microwave-absorption properties, Journal of Alloys and Compounds 602.
- [12] Fannin P.C., (2011), “Absorbent properties of nanosized cobalt ferrite powders prepared by coprecipitation and subjected to different thermal treatments”, Materials and Design, 32, 1600–1604.
- [13] Meng Z., (2004), “One-pot hydrothermal synthesis of RGO/CoFe₂O₄ composite and its excellent microwave absorption properties”, Materials Letters, 114, 52–55.
- [14] Guo L., (2015), “Electromagnetic and microwave absorption properties of single-walled carbon nanotubes and CoFe₂O₄ nanocomposites”, Materials Science and Engineering B, 193, 153–159.

- [15] Xue F., (2015), "Investigation on microwave absorbing properties of loaded MnFe₂O₄ and degradation of Reactive Brilliant Red X-3B", *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 544–550.
- [16] Seyed H. H., (2012), "Synthesis, Characterization, and Microwave-Absorbing Properties of Polypyrrole/MnFe₂O₄ Nanocomposite", *Journal of Nanomaterials*, 198973, 6 .
- [17] Seyed H. H., (2014), "Magnetic, conductive, and microwave absorption properties of polythiophene nano fibers layered on MnFe₂O₄/Fe₃O₄ core – shell structure", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 24, 272–277.
- [18] Mehdi J., (2015), "Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymer chains: Recent progress in synthesis and applications", *Progress in Polymer Science*, 47, 26-69.
- [19] Qin F., Brosseau C, (2012), "A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles" *Journal of Appl. Phys.*, 111, 061301–061324.
- [20] Jia K., Zhang J., Huang Z., (2014), "Size dependent electromagnetic properties of Fe₃O₄ nanospheres", *Chemical Physics Letters*, 614, 31–35.
- [21] Kalia S., (2014), "Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications", *Colloid Polym Sci*, 292, 2025–2052.
- [22] Chandrasekhar P., (1999), "Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach", 1st Ed., Kluwer Academic Publishers, London. 1, 3-22.
- [23] Olmedo L., Hourquebie P., Jousse F., (1997), "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", Ed. HS Nalwa, John Wiley and Sons Ltd., Chichester,
- [24] Zheng H., (2015), "Preparation and microwave-absorbing properties of silver-coated strontium ferrite with polyaniline via in situ polymerization", *Journal of Alloys and Compounds*, 621, 194–200.
- [25] Kun C., (2012), "Synthesis, characterization and microwave absorption properties of La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/polyaniline composite materials", *Chemistry and Physics*, 138, 810-816.
- [26] Hong B., (2014), "C-dots induced microwave absorption enhancement of PANI/ferrocene/C-dots", *Materials Letters*, 137, 41–44.
- [27] Sayed H. H., (2013), "Polyaniline/Fe₃O₄ coated on MnFe₂O₄ nanocomposite: Preparation, characterization, and applications in microwave absorption", *International Journal of Physical Sciences*, 8, 22, 1209-1217.

- [28] Ma R. T., (2010), "Preparation, characterization and microwave absorption properties of polyaniline/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposite", *Materials Research Bulletin*, 45, 1064–1068.
- [29] Namita G., (2011), "Thermal, dielectric and microwave absorption properties of polyaniline–CoFe₂O₄ nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 71, 1754–1760.
- [30] Sun L., (2014), "Microemulsion synthesis and electromagnetic wave absorption properties of monodispersed Fe₃O₄/polyaniline core–shell nanocomposites", *Synthetic Metals*, 187, 102– 107.
- [31] Zhang B., (2013), "Microwave Absorption Enhancement of Fe₃O₄/Polyaniline Core/Shell Hybrid Microspheres with Controlled Shell Thickness", *J. Appl. Polym. Sci*, 130, 1909–1916,
- [32] Yangming L., (2014), "Preparation of the PBOPy/PPy/Fe₃O₄ composites with high microwave absorption performance and thermal stability", *Composites Science and Technology*, 100, 212–219.
- [33] Luo Y. L., Fan L. H., Xu F. (2010), "Synthesis and characterization of Fe₃O₄/PPy/P(MAA-co- AAm) trilayered composite microspheres with electric, magnetic and pH response characteristics", *Mater. Chem. Phys.*, 120, 2–3, 590–7.
- [34] Hung S. L., Wen T. C., Gopalan A., (2002), "Application of statistical design strategies to optimize the conductivity of electrosynthesized polypyrrole", *Mater. Lett.*, 55, 3, 165–70.
- [35] Paul S., (2005), "Polypyrrole Formation and Use", Technical Memorandum DRDC Atlantic TM, Defence R&D Canada, Atlantic DEFENCE, 004.
- [36] Liming S., Xiangnan C., Xin T., (2015), "Fabrication of polypyrrole/nano-exfoliated graphite composites by in situ intercalation polymerization and their microwave absorption properties", *Composites Part B*, 73, 181–187.
- [37] Yang Y., Shuhua S., Xinxin Z., Qin Y., (2012), "Preparation and microwave absorbing property of silver-coated graphite nanosheet NanoG with Pyrrole", *Materials Letters*, 66, 229–232,
- [38] Xiaohe L., Gen C., Li Q., (2011), "Facile synthesis, magnetic and microwave absorption properties of Fe₃O₄/polypyrrole core/shell nanocomposite", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 4104–4107.
- [39] Liu R. C., Liu Z. P., (2009), Polythiophene: Synthesis in aqueous medium and controllable morphology. *Chinese Sci Bull*, 54, 2028-2032.
- [40] Baker J., (1990), "J NIST Technical Note, National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO,USA.

- [41] Kavas H., (2010), “Nano-manyetik kompozit temelli elektromanyetik radyasyon soğurucu malzeme geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [42] Nicolson, A. M. and Ross, G. F., (1970), “Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques “, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 19, 4, 377–382.
- [43] Weir, W. B., (1974), “Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies”, Proceedings of the IEEE, 62, 1, 33–36.
- [44] Ghodgaonkar D. K., Varadan V.V., (1990), “Free-space measurement of complex permittivity and complex permeability of magnetic materials at microwave frequencies”, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 39, 387-394.
- [45] Baker-Javis J., Janezic, M.D., (1993), Grosvenor, J.H. Jr , Geyer, R.G. NIST Technical Note National Institute of Standards and Technology, Boulder CO.
- [46] Yoshiyui N., Kunihiro S., (1971), Application of Ferrite to Electromagnetic Wave Absorber and Its Characteristics.IEEE trans. microwave Eng. Theory Techn., 65, 19.
- [47] Hewlett –Packard, (1987), Product Note, 8510.
- [48] El G., Zidan H. M., Mostafa M.H., Ismail M., (2012), “Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles”, Int. J. Electrochem. Sci., 7, 5734 – 5745.
- [49] Lee Y.S., Malek F., Cheng E.M., Liu W.W., Wee F.H., Iqbal M. N., Liyana Z., (2013), "An Experimental Thickness of Microwave Absorber Effect Absorption in Ku-band Frequency”, Wireless Technology and Applications , IEEE Symposium on, 172-175.
- [50] Parkin E., (2010), Thermogravimetric Analysis (TGA), Beginner's Guide.
- [51] Mustafa Ö., (2010), “Manyetik malzemelerde kaydırma (exchange bias) etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi.
- [52] Akman Ö., (2012), “Mikrodalga Soğurucu Nanoparçacıkların Araştırılması” Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim Saim ÜNVER 1988’de, İstanbul’da doğmuştur. Liseyi, Habire Yahşi Lisesi’nde, Yabancı Dil Ağırlıklı olarak 2006 yılında İstanbul’da tamamladı. 2013 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde (GYTE) Fen Fakültesi Fizik Bölümünü 2.’likle bitirip aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2014 yılında da Sosyal Bilimler Enstitüsü Strateji Bilimi Anabilim Dalı’na kabul almış ve hala öğrenci olarak eğitimine devam etmektedir. 2015 yılında Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi Uluslararası İlişkiler Bölümünü bitirmiş ve “Tarım ve Ziraî Ürün Test ve Analizi için Probe Tasarımı” adlı projesi ile Sanayi Bakanlığı Teknogirişim Sermaye Desteği (TGSD_1437_2015) ve KOSGEB Ar-GE, İnovasyon ve Endüstriyel Uygulama desteğini kazanarak Hezarfen Teknoloji Ar-Ge ve Danışmanlık Ltd. Şti’yi kurmuştur. Yüksek Lisans eğitimi boyunca Sanayi Bakanlığı TGSD 1437 2015, TÜBİTAK 113F158 “Mikrodalga Soğurucu nano-Malzemelerin (MİSONAM) Geliştirilmesi” ve NATO G500598 “Patlayıcı ve Yasaklı Maddelerin, Mikrodalga ve Manyetik Rezonans Teknikleri ile Belirlenmesi” isimli projelerde çalışmıştır.

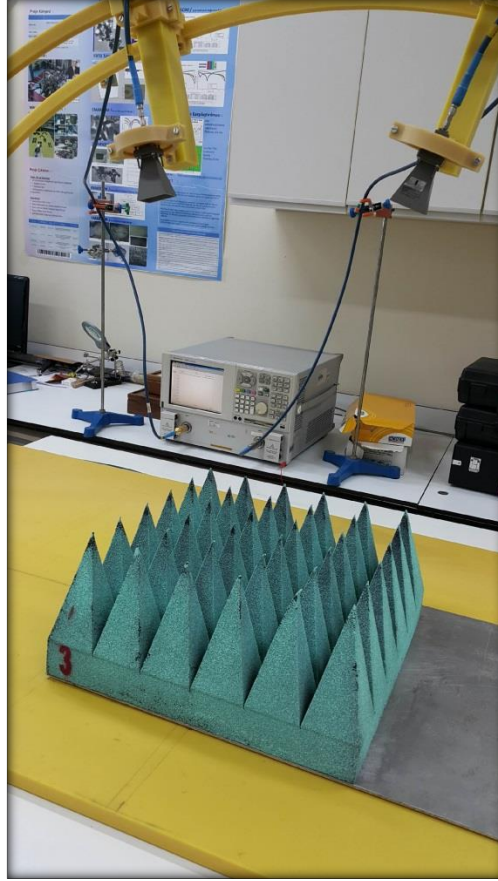
EKLER

Ek A: Tez Kapsamında Yapılan Diğer Çalışmalar.

Proje kapsamında pramit yapılı değişik ebatlar ve şekillerdeki süngerler hazırlanan mikrodalga soğurucu malzemelerle dolgulanıp, yanmazlık boyası ile kaplanarak anechoich chamber yani karanlık odaların döşemesi olarak kullanmak üzere hazırlanmıştır. Laboratuvar yapımı pramit yapılı Mikrodalga Soğurucu Süngerler ve Arc Reflectivite ölçüm sistemine ait görüntüler Şekil Ek A1.1 – A1.3’te gösterilmiştir.



Şekil A1.1: Pramit yapılı süngerlerin yapımı.



Şekil A1.2: Pramit yapılı mikrodalga soğurucu süngerlerin arch reflectivity düzeneğinde ölçümü.



Şekil Ek-A1.4: Farklı şekil ve ebatlardaki mikrodalga soğurucu süngerler.