İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FeNiCo ALAŞIM NANO PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ VE HİDROJEN REDÜKSİYONU (USP-HR) TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem TOPARLI

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FeNiCo ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ VE HİDROJEN REDÜKSİYONU (USP-HR) TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem TOPARLI
(521101025)

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521101025 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Çiğdem TOPARLI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"FeNiCo ALAŞIM NANO PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ VE HİDROJEN REDÜKSİYONU TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmustur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Özgül KELEŞ İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Gökhan ORHAN İstanbul Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **03 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **03 Haziran 2013**

Canım aileme,

ÖNSÖZ

2006 yılında lisans eğitimine başladığım günden bugüne kadar İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden gerek mesleki bilgi gerek hayat tecrübesi açısından çok şey öğrendim. Bu süreçte her zaman yanımda olup bana yol gösteren, kendisinden çok şey öğrendiğim çok kıymetli hocam Prof.Dr.Sebahattin GÜRMEN'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmam süresince karakterizasyon çalışmanlarında bana her türlü desteği veren Prof.Dr. Gültekin GÖLLER'e ve Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN'e, Sn Hüseyin SEZER'e Sn.Talat Tamer ALPAK'a ve Sn.Sevgin TÜRKELİ'ye teşekkür ederim. Lisans ve yüksek lisans eğitimimiz boyunca bilgilerini bizlerle paylaşan İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üye ve yardımcılarına teşekkürü bir borç bilirim. Karakterizasyon çalışmalarıma destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Hakan KÖÇKAR'a ve Araş.Gör.Dr. Öznur KARAAĞAÇ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca en sıkıntılı ve mutlu günlerimde yanımda olan çok kıymetli arkadaşlarım Met. ve Malz. Müh. İlayda KOÇ ve Met. ve Malz. Müh. Ersu LÖKÇÜ başta olmak üzere; Araş.Gör. Burçak Ebin, Araş.Gör.Burcu APAK, Met.ve Malz. Yük.Müh. Münevver KÖROĞLU, Met.ve Malz. Yük.Müh.Burak AŞIK, Met.ve Malz. Yük.Müh.Burak DERMENCİ, Met.ve Malz.Müh.Burak KIRCI ve Met. ve Malz. Müh.Ramazan Oğuzhan APAYADIN'a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmem için maddi ve manevi ellerinden gelen her türlü desteği bana sağlayan babam Musa TOPARLI, annem Emel TOPARLI ve kardeşim Didem Nur TOPARLI'ya sevgilerimi sunarım.

Mayıs 2013

Çiğdem Toparlı
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1.GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2.TEORİK İNCELEMELER **5**
2.1 Malzemelerin Manyetik Özellikleri 5
2.1.1 Ferromanyetizma 6
2.1.1.1 Histeresis eğrileri 7
2.2 Nanoteknoloji & Nanopartiküller 9
2.2.1 Nanoteknoloji 9
2.2.2 Nanopartiküller 10
2.2.3 Manyetik nanopartiküller 11
2.2.3.1 Partikül boyutunun manyetik özellikler üzerine etkisi 11
2.3 Nanopartikül Üretim Yöntemleri 12
2.3.1 Kimyasal buhar çöktürme 14
2.3.2 Hidrotermal üretim yöntemi 15
2.3.3 Sol-jel üretim yöntemi 16
2.3.4 Hidrojen redüksiyonu yöntemi 17
2.3.5 Mekanik aşındırma yöntemi 18
3.ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ **19**
3.1 Ultrasonik Sprey Piroliz Yönteminin Genel Prensibi 19
3.2 Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli 20
4.KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR **25**
5.DENEYSEL TASARIM VE DENEYLERİN YAPILIŞI **29**
5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Teçhizat 29
5.2 Demir-Nikel-Kobalt Nitratın Hidrojen ile Redüksiyonunu Termodinamik Analizi 30
5.3 Deneylerin Yapılışı 31
6.DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER **35**
6.1 X-Işınları Difraksiyonu ile Faz Analizi 35
6.2 Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli ile Partikül Boyut Hesaplamaları 40
6.3 Çözelti Konsantrasyonun Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi 41
6.4 Redüksiyon Sıcaklığının Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi 43
6.5 Manyetik Analiz Sonuçları 46
6.5.1 Redüksiyon sıcaklığının partiküllerin manyetik özelliklerine etkisi 47
6.5.2 Çözelti konsantrasyonun partiküllerin manyetik özelliklerine etkisi 49
6.5.3 Partikül boyut ve morfolojisinin manyetik özelliklere etkisi 51

7.GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER 53
ÖNERİLER..... 55
KAYNAKLAR..... 57
ÖZGEÇMİŞ..... 65

KISALTMALAR

nm	: Nanometre
m	: Metre
USP	: Ultrasonik Sprey Piroliz
CENG	: Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi
MHz	: Megahertz
STM	: Taramalı Tünel Mikroskobu
AFM	: Atomik Güç Mikroskobu
CVC	: Kimyasal Buhar Çöktürme
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
FEG	: Alan Emisyon Tabancası
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
HR	: Hidrojen Redüksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : USP-HR metodu ile FeNiCo alaşım partikülleri üretimi deneysel parametreleri. 32
Çizelge 5.2 : Sıcaklık değişimine bağlı damlacık/partikül fırın içinde kalma süresi.. 33
Çizelge 6.1 : 0,05-0,2 M konsantrasyona sahip çözeltilerden; 600, 800 ve 1000°C redüksiyon sıcaklıklarında üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin kristalit boyutu 40
Çizelge 6.2 : FeNiCo nanopartiküllerinin koersivite ve doyum manyetizasyonu değerleri (0,1 M ; 600°C, 800°C ve 1000 °C) 48
Çizelge 6.3 : FeNiCo nanopartiküllerinin koersivite ve doyum manyetizasyonu değerleri (0,05-0,4 M ; 800°C) 50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Farklı manyetik malzemelerin dış manyetik alana karşı davranışları. 5
Şekil 2.2 : Ferromanyetik bir malzemede domain yapısı 7
Şekil 2.3 : Histeresis eğrisi. 8
Şekil 2.4 : (a) Çift duvarlı karbon nanotüp ve (b) nanomotor. 9
Şekil 2.5 : Partikül boyutuna bağlı koersivite değişimi. 11
Şekil 2.6 : Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar. 13
Şekil 2.7 : Aşağıdan yukarı üretim yöntemleri. 14
Şekil 2.8 : CVC üretim yönteminin şematik gösterimi 15
Şekil 2.9 : Hidrotermal üretim yönteminin şematik gösterimi 16
Şekil 2.10: Sol-Jel tekniğinin temel adımları ve son ürünlerin şematik gösterimi. ... 17
Şekil 2.11: Hidrojen redüksiyon yöntemi. 18
Şekil 3.1 : USP-HR yöntemi 20
Şekil 3.2 : Ultrasonik atomizörde geyser oluşumu. 20
Şekil 3.3 : 3 boyutlu damlacık modeli. 21
Şekil 3.4 : Damlacık-partikül dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi. 22
Şekil 5.1 : Deney düzeneği genel görünümü 1) Atomizör 2) Atomizör güç kaynağı 3) Soğutma sistemi 4) Fırın 5) Akış ölçer 6) Kuvars tüp 7) Toz toplama şişesi 30
Şekil 5.2 : Gibbs standart serbest enerji değişimi (ΔG°) – Sıcaklık (T) değişimi. ... 31
Şekil 6.1 : FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin XRD paternleri (0,05 M; 0,5 l/dak H_2 debisi ve 1,3 MHz 36
Şekil 6.2 : FeNiCo alaşımlarınn faz diagramı 36
Şekil 6.3 : FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin XRD paternleri (0,1M; 0,5 l/dak H_2 debisi ve 1,3 MHz). 37
Şekil 6.4 : FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin XRD paternleri (0,2 M; 0,5 l/dak H_2 debisi ve 1,3MHz). 38
Şekil 6.5 : FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin XRD paternleri (0,4 M; 0,5 l/dak H_2 debisi ve 1,3MHz). 39
Şekil 6.6 : Damlacık partikül dönüşüm modeline göre hesaplanan partikül boyutlarının konsantrasyon ile değişimi. 41
Şekil 6.7 : USP-HR tekniği ile 800°C redüksiyon sıcaklığı, 0,05 l/dak H_2 gaz akış debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,05 M, (b) 0,1M, (c) 0,2 M, (d) 0,4 M konsantrasyonlarına sahip başlangıç çözeltilerinden üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin SEM ve EDS analizleri. 42
Şekil 6.8 : FeNiCo partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (0,05 M başlangıç çözeltisi; 600 °C, 800 °C, 1000°C) 44
Şekil 6.9 : FeNiCo partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (0,1 M başlangıç çözeltisi; 600 °C, 800 °C ve 1000°C). 45
Şekil 6.10: FeNiCo partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (0,2 M başlangıç çözeltisi; 600 °C, 800 °C ve 1000°C). 46

Şekil 6.11: VSM cihazının şematik gösterimi. 47
Şekil 6.12: 0,1 M başlangıç çözeltisinden 600°C, 800°C ve 1000 °C redüksiyon sıcaklıklarında üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin manyetik analizi ... 48
Şekil 6.13: 0,05-0,4 M başlangıç çözeltisinden 800°C redüksiyon sıcaklığında üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin manyetik analizi. 50
Şekil 6.14: Çözelti konsantrasyonu-partikül boyutu-doyum manyetizasyonu karşılaştırılması 51
Şekil 6.15: Çözelti konsantrasyonu-partikül boyutu-koersivite karşılaştırılması 52

FeNiCo ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ VE HİDROJEN REDÜKSİYONU (USP-HR) TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ

ÖZET

Nanoteknoloji nano boyuttaki yapıların özelliklerinin incelenmesi, bu yapıların tasarlanmasını, üretilmesini ve amaca uygun bir şekilde kullanılmasını içermektedir. Nanoteknoloji 21. yüzyılın endüstriyel devriminin temel teknolojisidir. Nano boyutlu metal partiküllerinin kullanımı ile geliştirilen ileri teknoloji malzemelerinin kullanımı son yıllarda giderek artmaktadır. Boyutları 100 nm'nin altında olan tozlar nanopartikül olarak adlandırılmaktadır. Nanoteknolojinin ve nanoteknolojik malzemelerin temelini oluşturan nanopartiküller yüksek yüzey hacim oranı sebebiyle hacimsel yapıda bulunan malzemelere kıyasla beklenmeyen özellikler göstermektedir. Nanopartiküller sergiledikleri üstün özellikleri sebebiyle sanayide de pek çok alanda kullanılmaya başlanmış, elektrik-elektronik, boya, tekstil, otomotiv, kimya ve çevre gibi çeşitli disiplinlerde uygulama alanları bulmuştur.

Nanopartiküllerin üretimi üzerine aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı olmak üzere iki temel yaklaşım mevcuttur. Yukarıdan aşağı 'top down' yaklaşımında hacimsel malzemeye uygulanan kimyasal ve işlemsel sonucu malzeme daha küçük parçalara ayrılmaktadır. Bu yaklaşımı temel alan üretim yöntemleri mekanik öğütme, elektrobiriktirme, litografi olarak sınıflandırılabilir. Yukarıdan aşağı'bottom up' yaklaşımının temeli ise atomik ya da moleküler boyuttaki yapıların kimyasal reaksiyon etkisiyle büyümesi ve partikül oluşturmasıdır. Sol-gel, kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC), asal gaz yoğunlaştırma, atomik/moleküler yoğunlaşma ve aerosol temelli yöntemler bu yaklaşımı esas alan üretim yöntemleridir. Ultrasonik sprey piroliz yöntemi aşağıdan yukarı yaklaşımını esas alan bir üretim yöntemi olup; yöntem çok yönlülüğü, ekonomik oluşu, tek adımda küresel morfolojiye sahip partikül üretimini sağlaması gibi pek çok avantajı ile öne çıkmaktadır.

Manyetik nanopartiküller ferroakışkanlar, manyetik malzemeler, katalizör, tıbbi teşhiş ürünleri ve yüksek yoğunluğa sahip manyetik veri depolama cihazları gibi önemli uygulama alanlarına sahiptir ve bu yüzden son yıllarda, manyetik nano partiküllerin üretimi üzerine çalışmalar hız kazanmıştır. Günümüzde daha çok bilgiyi çok daha küçük alanlara depolamak hedeflenmektedir. Bu nedenle son yıllarda literatürde konu üzerine yapılan çalışmalar NiFe ikili alaşımlarına alternatif olarak daha yüksek doyurma akış yoğunluğu ve daha düşük manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerlerine sahip CoNiFe gibi yeni yumuşak manyetik malzemeler üretmeyi konu kalmaktadır. Bu araştırmaların yanı sıra FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin yakıt pillerinde katalizör olarak ve ferromanyetik karaktere sahip olmaları sebebiyle kanser tanı ve tedavisinde kullanımı yoğun araştırılmaktadır. Ancak yapılan çalışmalar incelendiğinde FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin ultrasonik sprey piroliz ve hidrojen redüksiyonu yöntemi (USP-HR) ile üretimi üzerine çalışma bulunmadığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda bu nano yapılı malzemeleri üretmek için kullanılan tekniklerin iki veya daha aşamalı olduğu, katkı

ajanları kullanıldığı dolayısıyla ekonomik olmadığı görülmektedir.

Bu tez çalışmasında; FeNiCo üçlü alaşım nanopartiküllerinin yüksek safiyetteki tuzlarından hareketle USP-HR tekniği ile üretimi, üretim koşullarının optimizasyonunu ve manyetik özelliklerinin araştırılmasını hedeflenmiştir. Bu amaçla araştırma faaliyetlerinin ilk aşamasını FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin üretim parametrelerinin belirlenmesi oluşturmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılacak olan yüksek safiyetteki metal tuzlarından farklı konsantrasyonlarda çözeltiler (0,05-0,4 M) hazırlanarak USP-HR tekniği ile FeNiCo alaşım nano partiküllerinin üretilmesi gerçekleştirilmiştir. FeNiCo nano partiküllerinin üretiminde; çözelti konsantrasyonu ve redüksiyon sıcaklığı gibi farklı parametreler incelenerek optimum üretim koşulları belirlenmiştir. Üretilen nano partiküllerin karakterizasyon çalışmalarında; boyut, morfoloji, kristal yapı ve kristal boyutu gibi partikül özelliklerinin üretim parametrelerine bağlı olarak değişimi araştırılmıştır.X-ışınları ile faz analizi yapılmış FeNiCo nanopartiküllerinin yapısının FCC ve BCC yapının karışımından oluştuğu belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile morfoloji ve boyut analizi gerçekleştirilmiş ve çözelti konsantrasyonun 0,4 M'dan 0,05 M'a azalması ile alaşım partiküllerinin ortalama boyutunun 695 nm'den 280 nm'ye düştüğü gözlemlenmiştir. FeNiCo alaşım partiküllerinin manyetik analizi oda sıcaklığında titreşimli numune magnetometresi (VSM) kullanılarak belirlenmiştir. 0,1 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden 600°C'de üretilen partiküllerin koersivite değeri 48.24 Oe , aynı koşullarda 1000°C redüksiyon sıcaklığında üretilen partiküllerin koersivite değeri 11.15 Oe bulunmuştur.

PRODUCTION OF FeNiCo ALLOY NANO PARTICLES WITH ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS AND HYDROGEN REDUCTION (USP-HR) METHOD

SUMMARY

Nanotechnology is the ability to work at the atomic, molecular and supramolecular levels in order to understand, create and use material structures, devices and systems with fundamentally new properties and functions resulting from their small structure. Nanotechnologies are being spoken of as the driving force behind a new industrial revolution. It is assumed being industrial revolution of 21 th century. Therefore nanotechnology is become a major research area for both scientific and technological interest during the past few decades.

Nanotechnology encompasses the production and application of physical, chemical, and biological systems at scales ranging from individual atoms or molecules to around 100 nanometers, as well as the integration of the resulting nanostructures into larger systems. What is different about materials on a nanoscale compared to the same materials in larger form is that, because of their relatively larger surface-area-to-mass ratio, they can become more chemically reactive and change their strength or other properties. Moreover, below 50 nm, the laws of classical physics give way to quantum effects, provoking different optical, electrical and magnetic behaviours.

Nanosized particles research has gained considerable scientific attention because of their unique properties. Such nanoparticles often exhibit very interesting electronic, magnetic, optical, and chemical properties. The many properties of bulk materials change when formed from nanoparticles due to nanoparticles have a greater surface area per weight than larger particles which causes them to have size-dependent properties. Therefore, nanoparticles are of great both scientific and technological interest.

Development of simple methods for the preparation of nanosized metal particles has attracted significant attention because of their future applications due to unusual size-dependent optical and electronic propertiesThere are 2 main approaches which are top down and bottom up strategies to obtain nanoparticles. Top-down methods are theoritacally based on sizing materials down starting from bulk (macro-scale) to nano-scale by energy–requiring physical, chemical and mechanical processes. High energy ball milling, electrodeposition, lithography are important examples of top-down approach. On the other hand, sol-gel, chemical vapour condensation (CVC), inert gas condensation (IGC), and aerosol based methods such as flame spray pyrolysis (FSP) and spray pyrolysis (SP) are widely-used methods in bottom-up approach. However, there are plenty of methods can be indexed under these two approaches. It is important to develop a process in which particle characteristics including mean size, size distribution, morphology, and composition can be controlled easily. To be industrially relevant, the process needs to be low cost and capable of both continuous operation and high production rates. One of the candidate methods used to fulfill these requirements is spray pyrolysis.

Production nanopowders by USP methos is based on the precursor atomisation. High purity solution of metal salts or cleaned leached solution of secondary raw materials are used for the production of powders by USP method. The most important and the first step of the process is evolution of aerosol from precursor by using utrasonic atomizer. Inside furnace it is assumed that the following steps are taking part: evaporation of solvent, diffusion of solutes, precipitation, decomposition and densification. Particle morphology in these processes is result of droplet size, precursor concentration and physical characteristics, operating temperature and evaporation rate. It's relatively easy method that doesn't need detailed experimental setup preparations. Additionally, it allows producing different kinds of nanomaterials such as metallic, intermetallic, ceramic or composites in very wide variety of chemical composition, morphology and size. As an advantegous method, USP is a simple, inexpensive choice with the added advantage that it allows the deposition of large thick films and can be adapted for on-line manufacturing processes and it is also convenient for the preparation of a large number of simple or complex oxides with its versatile and easy-applicable properties.

The use of advanced technology materials which are developed by the use of nano size metal particles in the field of nanotechnology is increasing in recent years. Nano-sized metal particles / powders are indispensable raw materials of high technology materials while their fields of application stretch various sectors; including but not limited to, space, aviation, automotive, electric-electronic, chemistry, environmental, energy, medical, and defense industries.

Currently, much attention has been focused on the preparation of magnetic nanomaterials because of their potential application in ferrofluids, advanced magnetic materials, catalysts, optical and mechanic devices, high density magnetic recording media and medical diagnostics. Particularly, the introduction of high densities on recording media around 1990s has meant a dramatic bit-size reduction and track density increase on the media. However, in order to improve the density recording not only the particle size, where the limits seems to be the superparamagnetic behavior, or a narrow particle size distribution are required, but also the magnetic properties need improvement in consequence of this size reduction.

Binary and ternary alloy ferromagnetic nanoparticles have gained great attention because of their modified magnetic and catalytic properties comparing with monometallic nanoparticles as a result, many kinds of compositions including Fe, Ni, and Co such as FeNi and FeCo, CoNi and FeNiCo have been investigated during recent years. FeNiCo ternary alloys have had many important applications not only due to their remarkable magnetic properties, but also because of their suitable catalytic properties. Using nanoparticles of FeNiCo ternary alloys or coatings of FeNiCo are widely investigated since it is known that FeNiCo nanoparticles have good soft magnetic features. In addition to this, using as excellent catalysts for hydrogen generation and synthesis of carbon nanotubes are some of their catalytic applications. Therefore scienctist has been working on the production of FeNiCo ternary alloy nanoparticles for magnetic recording media and catalyst application. The production and production techniques of these alloys are really significant both in industry and in scientific researches because of these important applications. Therefore production of FeNiCo ternary alloy nanoparticles in a simple and single step process is a significant field to investigate the magnetic and catalytic properties .

Our previos papers present the production of nanocrystalline particles of FeNi, FeCo with ultrasonic spray pyrolysis method which is a simple and single method and found that the nanoparticles of these binary alloys can be successfully prepared with uniform particle size and desired compositions.

The main goal of this study is that production of nanostructured FeNiCo ternary alloy particles with USP-HR method and optimization of the production parameters. FeNiCo nanoparticles are generally used as soft magnet materials and their technological application has a significant role in the electronic industry. Affect of the precursor and temperature will be examined to production and optimization of the production process. Crystallite size, chemical composition, crystal structure, morphology, size and size distribution of particles will be studied. Characterization of FeNiCo nanoparticles will be carried on parallel with the production of particles. The crystallite sizes were calculated by Scherer formula using XRD data. The chemical compositions of particles were analyzed by the energy dispersive spectroscopy (EDS) instrument. Particle size and morphology of the samples were investigated by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JEOL JSM 700F). In this step, optimization of the production parameters will be determined. After characterization of general properties of particles, optimum parameters for production process will be determined. Then, the magnetic properties of samples will be measured by Vibrating Sample Magnetometer. The magnetic hysteresis loop measurements will be carried at room temperature with an applied magnetic field up to 20,000 Oe. The coercive force of the samples will be derived from the magnetic hysteresis loop. Temperature and concentration dependence of Hc of the samples will be examined by taking this test. Potential application area of the particles will be specified after magnetic characterization.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Nanoteknoloji milyarda bir boyuta sahip çeşitli malzemelerin tasarlanmasını, üretilmesini, karakterizasyonunu ve bu malzemelerden elde edilen minyatür sistemlerin işlevsel ve ticari olarak kullanımını kapsamaktadır. Küçük boyutları sayesinde ilgi çekici özelliklere sahip olmaları ve uygulama alanlarının çok geniş olması nano yapılı malzemeleri ve nanoteknolojiyi interdisipliner çalışma alanı haline getirmiştir. Gösterdikleri bu üstün özellikler nanoyapılı malzemelerin üretimine ilgiyi son yıllarda artırmıştır. Günümüzde popüler bir araştırma alanı haline gelen nanoteknolojiye olan ilginin sebebi, nano boyutta klasik mekanik teorilerinin geçerliğini kaybederek kuantum etkilerinin belirgin bir şekilde gözükmesi sonucunda nano yapılı malzemelerde farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerin ortaya çıkmasıdır. Nano yapıların bu beklenmeyen özellikleri; kuramla deneysel çalışmaların sıkı bir işbirliği yapmasını ve belli hedeflere odaklanan disiplinler arası araştırma çalışmalarının yapılmasını zorunlu hale getirmiştir. Nanopartikül özelliklerinin çekiciliğinin günümüzde bilinen nedenleri ise kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey / hacim oranı olarak ön plana çıkmaktadır [1-5].

Son yıllarda elektronik devrelerin ve teçhizatın nano boyutlara düşürülmesi bilimsel çalışmaların temelini oluşturmakta, bu alanda yapılan çalışmalar hızla artmakta ve elde edilen sonuçlar çok dikkat çekmektedir. Daha verimli elektronik sistemler geliştirmek ve daha küçük boyuta sahip elektronik aletler elde etmek için bu sistemlerin ve cihazların bileşenlerinin minyatürize edilmesine bağlıdır. Bu konuda yapılan araştırmaların hepsi nano boyuta sahip malzemelerle bu cihazları tasarlamak üzerine yoğunlaşmıştır [6-10].

Özellikle Fe ve Co bazlı manyetik malzemeler, mikro/nano-elektromekanik sistemler, manyetik kayıt kafaları, manyetik okuma kafaları, veri depolama ortamları gibi manyetik cihazların tasarımında yaygınca kullanılmaktadır. Manyetik nano yapılı malzemeler yüksek kapasiteli ve yüksek hızlı tasarlanan bilgisayarlarda kullanılan hard disklerin en önemli parçalarındandır. Yüksek manyetik doyum

noktasına ve düşük koersivitede yumuşak mıknatıslık özelliklerine sahip manyetik okuma-yazma kafalarının geliştirilmesi, yeni nesil yüksek kapasiteli kayıt cihazlarının tasarımının ilk aşamasını oluşturmaktadır. Bu yüzden günümüzde yapılan bilimsel çalışmaların çoğunda yumuşak mıknatıslık özelliklerine sahip malzemeler geliştirmeye yönelik araştırmalar yapılmaktadır [10-12].

Daha hızlı ve yüksek kapasiteli manyetik kayıt cihazların geliştirilmesi için Fe ve Co bazlı malzemeler üretmek ve geliştirmek son yıllarda hız kazanmış çalışma alanlarından biridir. Fe ve Co bazlı malzemeler yüksek doyum manyetizasyon, yüksek geçirgenlik ve düşük anizotropi değerleri gibi olumlu özelliklerin yanında koersivite değerleri yüksektir. Fe, Co bazlı malzemelerin koersivite değerini düşürmek için Ni gibi zorlayıcı alanı (koersivite) düşük farklı elementlerle katkılandırma yapmak veya farklı üretim teknikleri geliştirmek üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu uygulamaların dışında FeNiCo alaşımları yakıt pillerinde katalizör olarak ve manyetik özelliklerinden dolayı kanserin bölgesel ve hipotermik tedavisinde kullanımı ve soğutma sistemlerinde manyeto kalorik malzeme olarak kullanımı yoğun olarak çalışılmaktadır [13,14].

Nanomalzemelerin üretiminde ve işlevsel olarak kullanımındaki ise son gelişmeler metalik nanopartikülleri ikili ve üçlü alaşım halinde üretmek üzerine odaklanmıştır. Bu sayede elde edilen nano yapıların farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri yeni potansiyel kullanım alanlarının ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Potansiyel kullanım alanlarını geliştirmek için son yıllarda yapılan çalışmalarda demir grubu metalleri alaşım olarak üretimi üzerine olan ilgi artmış ve farklı üretim teknikleri ile alaşım partikülleri elde edilmeye çalışılmıştır [15-17].

Ultrasonik sprey piroliz (USP) tekniği, küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu partiküllerin üretilmesine imkân veren çok yönlü bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek safiyette metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılmaktadır. Proses birbirinden ayrık damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltisinden oluşumunu, ısıl parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir [17-20].

Bu çalışmada, USP-HR tekniği ile nano yapılı FeNiCo alaşım partiküllerinin üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonu temel amaçtır. Yaygın olarak manyetik veri

depolama ve manyetik yazıcı kafalarında ve soğutma sistemlerinde manyeto kalorik malzeme olarak kullanılan, yumuşak manyetik özellik gösteren partiküller, ileri teknoloji malzemeler grubu içerisinde yer almaktadır. Kuşkusuz FeNiCo alaşım partiküllerini tek adımda üretmek ve yüksek doğruluk dereceli manyetik parametreler ile karakterize etmek yeni teknolojik gelişmelerin önünü açacaktır. Bu amaca erişebilmek için yüksek safiyetteki metal tuzlarının farklı konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltilerinden USP-HR tekniği ile FeNiCo partikülleri elde edilecektir. Ürün özelliklerini etkileyen başlangıç çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık faktörleri incelenerek istenilen özelliklere sahip partiküllerin üretim koşulları da bu adımda belirlenecektir. Optimum koşullarda üretilecek partiküllerin ikinci aşamada yapı, boyut ve morfolojileri farklı karakterizasyon teknikleri (XRD, SEM, EDS) ile belirlenecektir. FeNiCo alaşım partiküllerinin manyetik özellikleri histeresiz eğrisi tireşimli numune magnetometresi ile (VSM) çıkarılarak üretim parametrelerinin alaşım partiküllerinin manyetik özelliklerine etkisi incelenerek üretim koşullarının optimizasyonu tamamlanacaktır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Malzemelerin Manyetik Özellikleri

Tüm malzemeler atomik yapılarına ve ortam sıcaklığına bağlı olarak manyetik davranış sergilemektedirler. Malzemeler manyetik özelliklerine göre diamanyetik, paramanyetik, ferrimanyetik, antiferromanyetik ve ferromanyetik olmak üzere 5 gruba ayrılmaktadır [21,22]. Şekil 2.1'de malzemelerin dış manyetik alana karşı davranışları gösterilmektedir.

Magnetik Malzeme	Duygunluk	Magnetik Davranış
Diyamagnetik	Küçük ve Negatif	 Spinler dış alan ile zıt yönelim gösterirler.
Paramagnetik	Küçük ve Pozitif	 Atomların magnetik momentleri var ve rastgele yönelmişler
Ferromagnetik	Büyük ve pozitif, uygulanan magnetik alana ve mikroyapıya bağımlı	 Spinler aynı yönelime sahip. Dış magnetik alan olmasa da net magnetizasyonları var
Anti-ferromagnetik	Küçük ve Pozitif	 Spinler zıt yönelime sahip. Dış alan yokken net magnetizasyonları yok
Ferrimagnetik	Büyük ve pozitif, uygulanan magnetik alana ve mikroyapıya bağımlı	 Spinler zıt yönelime sahip. Zıt yönelmiş momentlerin magnetizasyonları farklı olduğu için net magnetizasyonları var

Şekil 2.1: Farklı manyetik malzemelerin dış manyetik alana karşı davranışları [22].

Şekil 2.1'de malzemelerin dış manyetik alan altındaki davranışları şematik olarak gösterilmiştir. Diamanyetik malzemeler sürekli (dipol) manyetik momente sahip olmayıp dış manyetik alan arttıkça, bu alana zıt yönde bir manyetik moment kazanırlar. Dış manyetik alan kaldırıldığında eski durumlarına dönerler. Diamanyetik malzemelerin manyetik alınganlıkları sıcaklıktan bağımsızdır [21-25].

Paramanyetizma çiftlememiş elektron spinleri olarak tanımlanmaktadır. Çiftleşmemiş elektron spinlerine sahip malzemeler sürekli manyetik momente sahip olmakla beraber dış manyetik alan uygulanmadığında net manyetik momente sahip değildir. Paramanyetizmanın bir örneği, metallerde iletim bandındaki elektronların düzenlenmesidir. Malzeme içerisinde oluşan manyetizasyon dış manyetik alanla orantılıdır ancak; diamanyetik malzemelerden farklı olarak pozitif kalmaktadır [21-30].

Antiferromanyetik karaktere sahip malzemelerin net manyetik momentleri değiş tokuş enerjileri sebebiyle birbirlerine ters ve eşit yönlenmektedir. Dış manyetik alan artırıldığında antiferromanyetik karaktere sahip malzemelerin mıknatıslanma eğilimi de artmaktadır [21-30].

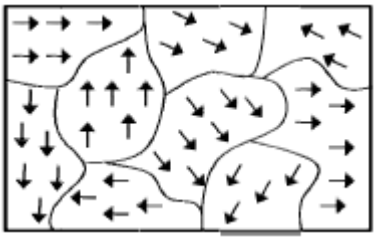
Ferrimanyetik malzemelerin makroskobik ölçekte manyetik davranışları antiferromanyetik malzemelere benzemektedir fakat; iki alt örgünün manyetizasyonu aynı değildir. Bu karaktere sahip malzemelerde değiş tokuş etkileşmeleri manyetik momentleri paralel hale getirir, ancak kristal içerisindeki bazı bölgelerde manyetik momentler genel yönelime ters yönlenmektedir. Ferrimanyetik malzemeler ferromanyetik malzemelere benzemekle beraber ferromanyetik malzemelerden daha düşük doyum manyetizasyonu değerine sahiptirler [21-30].

2.1.1 Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemeler manyetik malzemelerin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Ferromanyetik davranış gösteren malzemeler büyük teknolojik öneme sahiptirler. Geçiş metali iyonları, demir, kobalt, nikel ve gadolinyum (Gd) gibi nadir toprak metallerinin bazıları bu özelliği göstermektedir [21-24].

Ferromanyetizmanın temel kaynağı elektronların spinleri sayesinde sahip olduğu manyetik momenttir. Ferromanyetik davranışla paramanyetik davranış arasındaki fark; ferromanyetik malzemelerin dış manyetik alan olmaksızın yapı içerisindeki

manyetik momentlerin kısa erimli olarak aynı yöne yönelme eğilimidir. Manyetik domainler aynı yöne yönelmiş manyetik momentlerden oluşmaktadır. Ferromanyetik malzemelerde manyetik domainler her ne kadar aynı yöne yönelmiş manyetik momentlerden oluşsa da malzeme içerisindeki manyetik domainler rastgele yöneldiğinden net manyetizasyon paramanyetik malzemelerde olduğu gibi sıfırdır [21-24]. Şekil 2.2'de ferromanyetik malzemelerin domain yapısı verilmiştir.

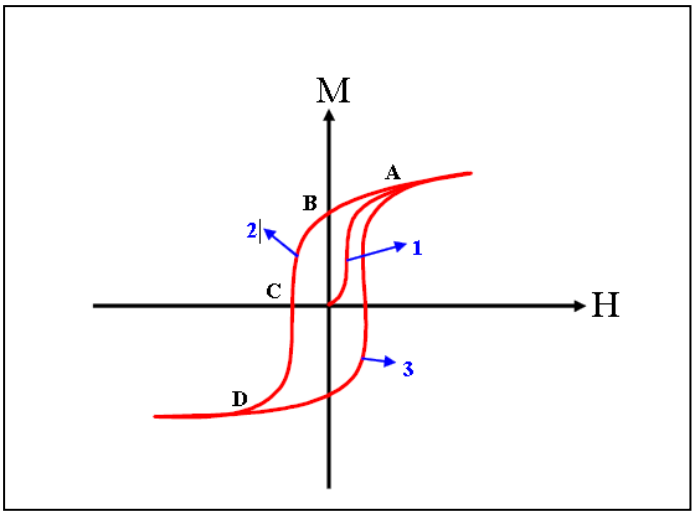


Şekil 2.2: Ferromanyetik bir malzemede domain yapısı [22].

Ferromanyetik malzemelerin dış manyetik alan uygulanmaksızın domain yapısı incelendiğinde; bu karaktere sahip malzemelere dış manyetik alan uygulandığında domain duvarları kaybolarak uygulanan alan yönünde yönlediği gözlemlenmektedir. Malzemenin domainleri dış alana bağlı olarak yönelmiş durumdayken dış alan kaldırıldığında domainler eski haline dönmemekte ve yapı içerisinde kalıcı manyetizasyon oluşmaktadır. Ferromanyetik malzemeler bu özelliklerini ancak kritik bir sıcaklığın altında göstermektedirler. Bu kritik sıcaklık 'Curie sıcaklığı (T_c)' olarak adlandırılmaktadır. Curie sıcaklığının üzerinde domainlerin düzenlenişi bozulmakta ve kalıcı manyetizasyon kaybolmaktadır. Bu durumda malzeme paramanyetik davranış göstermektedir [21-24].

2.1.1.1 Histeresis eğrileri

Histeresis eğrileri dış manyetik alan altındaki malzemenin manyetizasyonu ile uygulanan alan arasındaki ilişkiyi veren grafiklerdir. Bu eğriler malzemenin doyum manyetizasyonu, kalıcı manyetizasyonu, koersivitesi, manyetik geçirgenliği ve manyetik güç kaybı hakkında bilgi vermektedir [21-30]. Şekil 2.3'de tipik bir histeresis eğrisi verilmiştir.



Şekil 2.3: Histeresis eğrisi [24].

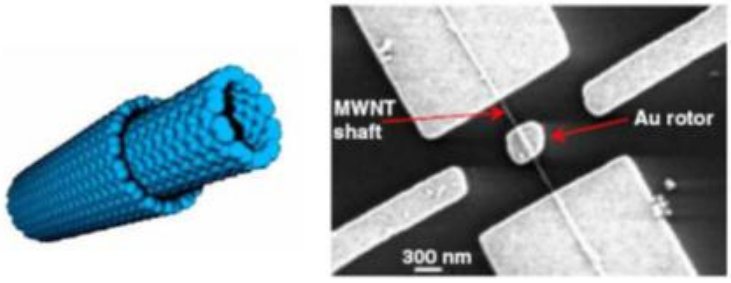
Şekil 2.3'de verilen histeresis eğrisinde; 1 numaralı eğride sıfırdan başlayarak malzemeye dış manyetik alan uygulandığında, malzeme içerisindeki manyetik momentler hemen yönlenmekte ve malzeme "A" noktasında doyum manyetizasyonu değerine ulaşmaktadır. Doyum manyetizasyonu malzeme içindeki bütün manyetik momentlerin dış alan yönünde yönlenmesi durumu olarak tanımlanmaktadır. Histerisis eğrisinde manyetik alan altında numunenin manyetizasyonun değişimi, doyum manyetizasyonu (Ms) olarak tanımlanan değere kadar artar, sabit bir değere ulaşır ve bu değerin üzerinde manyetik alan artırıldığında dahi manyetizasyon değeri değişmemektedir. Dış manyetik alan sıfıra doğru azaltılmaya başlandığında, (2 numaralı eğri) manyetik momentler kolay eksenleri doğrultusunda düzenlenmeye başlar; fakat uygulanan alan sıfır olduğunda bazı manyetik momentler tersine yönlenmeden kalır; bu manyetik bölgelerde "B" noktasında ki kalıcı mıknatıslanma değerini veya artık manyetizasyon (Mr) oluşmaktadır. "C" noktasında dış alan ters yönde uygulanmaya devam edilirse uygulanan alan değerinde malzemeden hiçbir mıknatıslanma elde edilemez, bu durumda dışarıdan bir etkiyle malzemenin mıknatıslanması "sıfır" yapılmış olur. Histeresiz eğrileri üzerinde numuneyi manyetik doygunluğa ulaşmış durumdan sıfır manyetize olmuş duruma götürmek için ters yönde uygulanan alanın büyüklüğü koersivite (zorlayıcı alan Hc) değerini ifade etmektedir. Koersivite, manyetik malzemelerin yumuşak veya sert manyetik karaktere sahip olmasının en önemli ayırt edici parametresidir [24-28].

2.2 Nanoteknoloji & Nanopartiküller

2.2.1 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji terimi; yapısal özellikleri atomlar ile hacimsel malzemeler arasında kalan, en az bir boyutunun nanometre (1 nm = 10^{-9} m) skalasında olan üstün özellikli malzemelerin tasarlanması ve üretimlerini tanımlamakla birlikte, nano yapılara yeni olağanüstü özellikler kazandırmayı ve nano yapılı malzemelerin işlevsel olarak kullanımlarını kapsamaktadır. Nanobilim ve nanoteknoloji metrenin milyonda biri kadar küçük düzenlerde oluşmuş değişik boyutta, değişik materyallerin özelliklerinin incelenmesi ve üretilmesiyle ilgilenen, uygulamalı bilim ve teknolojiden oluşan çok disiplinli bir yapı olarak tanımlanabilir. Fizik, kimya, biyoloji, tıp alanlarında birçok bilim adamının araştırma yaptığı bir alandır [31-36].

Nanoteknoloji konusunda teorik olarak kabul edilebilecek çalışmalara imza atan ilk bilim adamı Faraday olmuştur. Faraday 19. yüzyılda malzemelerin boyutlarının değişmesi ile birlikte malzemenin özelliklerinin farklılaşmasını gözlemlemiştir. Günümüzde ise nanoteknoloji terimini ilk defa Richard Feynman Amerikan Fizik Birliği'nin 29 Aralık 1959 tarihinde düzenlediği yıllık toplantıda ortaya atmıştır. Feynman konuşmasında nano boyutta motorların yapılabileceğini belirtmiştir. Feynman'ın önerisi 2003 yılında gerçekleşmiştir. Şekil 2.4'de çift duvarlı karbon nanotüp ve nanomotorun SEM görüntüleri verilmektedir [31-35].



(a) (b)

Şekil 2.4: (a) Çift duvarlı karbon nanotüp ve (b) nanomotor [32].

Zettl araştırma grubu [32] 2003 yılında, Şekil 2.4' de SEM görüntüsünü gördüğümüz, çapları 20 ve 40 nm olan çift duvarlı karbon nanotüplerden moleküler skalada motor elde etmişlerdir. Feynman'ın bir başka önerisi ise atomik hafızalar konusunda olup, çok güçlü bilgisayarların minyatürize edilebileceğini öngörmüştür. Gordon Moore ise bu teorik öngörüyü matematiksel olarak formüle etmiştir [33-35].

Taramalı tünel mikroskobunun (STM) icadı ve atomik kuvvet mikroskobunun (AFM) geliştirilmesiyle nano boyutta karakterizasyon yapmak mümkün olduğundan nanoteknoloji alanındaki çalışmaların artışı ve hızlı ilerlemeler bu tarihlerden sonra başlamıştır [35].

Nano bilim ve nanoteknolojinin odak noktaları, düşük boyutlarda baskın hale geçen boyut, sınır ve kuantum etkileri gibi temel fizik araştırması içeren konuların yanında, atomik boyutlarda görüntülemede deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, angstrom altı ($<10^{-10}$ m) boyutlarda ölçüm yapabilme teknikleri, düşük boyutlarda malzeme üretebilme, malzeme yapısını atomik boyutlarda kontrol edebilme, kızılaltı ve morötesi radyasyonlara tepkisi kontrol edilebilir malzeme ve özel amaca yönelik aygıt geliştirme yöntemleridir [37-41].

Günümüzde nanoteknoloji çalışmaları, nanoteknoloji ürünlerinin üretimi ve pazara sunulacak son ürüne entegrasyonu olmak üzere 2 genel başlık altında yürütülmektedir. Bu kapsamda nano malzemelerin özelliklerinin tespiti ve üretim koşullarının optimizasyonu üzerinde önemle durulması gereken adım olarak ön plana çıkmaktadır.

2.2.2 Nanopartiküller

Boyutları 1-100 nm arasında olan partiküllere nano partiküller denir. Boyut, şekil, yüzey özellikleri ve atomik dizilimleri hacimsel malzemelerden farklı olan nanopartiküllerin beklenmeyen fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedirler. Yüksek yüzey/hacim oranı bu yapılara üstün mekanik, manyetik, elektriksel, optik, termal özellikler kazandırır. Süper iletkenler, katalizörler, ilaç taşıyıcılar, sensörler, manyetik malzemeler ve pigment gibi pek çok uygulamada nanopartiküllere olan ilgi günden güne arttırmaktadır. Örneğin, ferromanyetik ve manyetik olmayan metallerin birkaç nanometrelik süperlatislerinde gözlenen olay dev magnetorezistans (GMR) ve ferromanyetik alanları birbirinden ayıran çok ince dielektrik alanın (MTJ) keşfi ile GMR, TMJ etkisinin bilgisayar sabit disklerinde üstün manyetik özellikleri sebebiyle kullanılması nanoteknolojiyi bilgi depolama alanına sokmaktadır [32-41].

Nano teknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nanopartiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilebilirler. Günümüzde çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzlü gibi farklı morfolojilere sahip

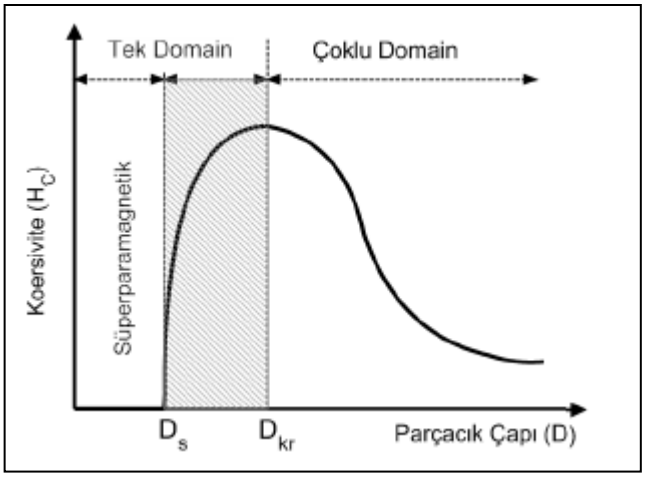
metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından istenilen özelliklere sahip nanopartiküller farklı yöntemler ile üretilmektedir [36-42].

2.2.3 Manyetik nanopartiküller

Nano boyuttaki malzemelerin kristal yapıları hacimsel malzemeyle aynıdır ancak latis parametreleri hacimsel malzemeden daha küçüktür. Nano boyuttaki manyetik partiküllerin latis parametrelerinin küçülmesiyle birlikte domain yapıları küçülür ve kritik bir değerin altına inmesi ile bu yapıların farklı manyetik karakteristik sergilemesine neden olmaktadır. Bu alandaki en büyük değişiklik ferro-ferri manyetik malzemelerin koersivite değerlerinde gözlenmektedir [43-45].

2.2.3.1 Partikül boyutunun manyetik özellikler üzerine etkisi

Yapılan çalışmalar küresel yapıya sahip partiküllerin partikül boyutuna bağlı olarak manyetik özelliklerinin değiştiğini göstermektedir. Şekil 2.5'de partikül boyutuna bağlı olarak koersivite değerinin değişimi gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Partikül boyutuna bağlı koersivite değişimi [22].

Şekil 2.5'de görüldüğü gibi partikül boyutu belli bir boyutun altına düştüğünde koersivite değeri sıfıra düşmektedir. Ancak partikül boyutu belirli bir boyutun üstüne çıktığı zaman ise koersivite değeri düşmekte fakat sıfıra inmemektedir. Malzemeler yığın halden nano boyuta indikçe, fiziksel özelliklerindeki değişimin temel sebebi, nano boyuttaki malzemenin yüksek yüzey-hacim oranıdır ve buna bağlı olarak yüzey atomlarının yığın duruma göre daha fazla olmasıdır. Çok küçük parçacık boyutuna sahip olması, şekil etkisinin baskın hale gelmesi ile birlikte, yüzey atomlarının kesirinin artması, yapının fiziksel özelliklerinin yığın haldekinden oldukça farklılaşmasına neden olur. Bu fiziksel özelliklerin değişimi manyetik nano yapılarda

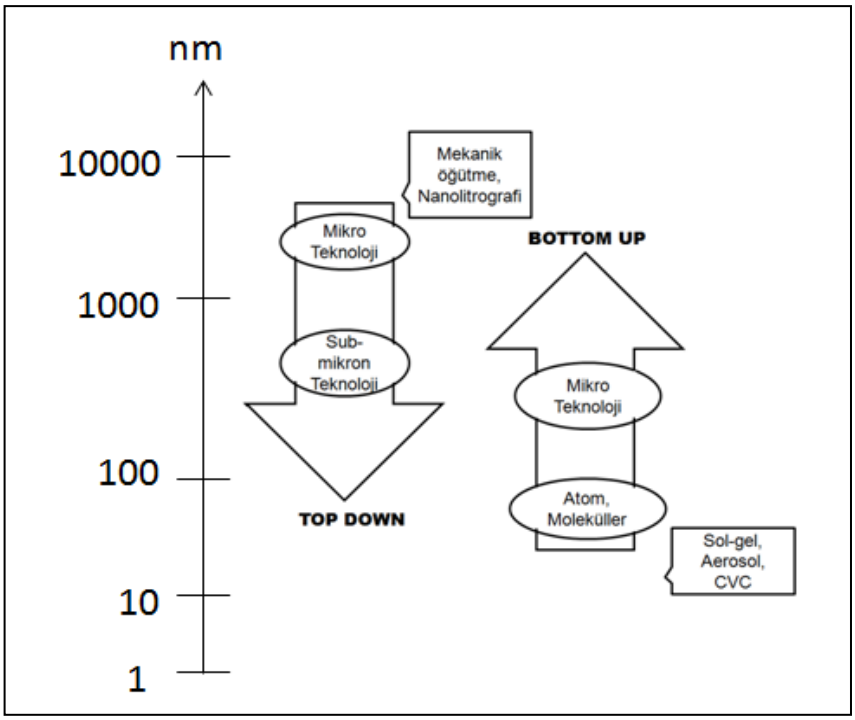
iç ve parçacıklar arası etkileşimi ve yapıda yeni özellikler oluşumunu sağlar. Malzemenin boyutu küçüldükçe, yapı içerisindeki domainler sahip oldukları enerjiye bağımlı olarak büyür ve yapı belirli bir büyüklükten sonra, enerjitik olarak domain duvarının oluşumuna elverişsiz olur. Bu belirli kritik değerde yapı içerisinde sadece tek domain bulunur ve koersivite değeri düşer. Partikül boyutunun artması ile birlikte yapı içerisinde çoklu domainler oluşmakta ve bu durumda domainler içerisindeki değiş-tokuş enerjisi bütün manyetik momentleri tek yöne yönlendirmektedir. Tane sınırları domainlerin hareketini engellemekte ve malzemenin manyetik enerjisini düşürerek koersivite değerinin düşmesine neden olmaktadır [29-45].

Malzemenin bir diğer manyetik karakteristiği de doyum manyetizasyon değeridir. Ferromanyetik ve ferrimanyetik yapılarda, malzeme yığın halden nano boyuta indikçe doyum manyetizasyon değerinde belirgin bir azalış meydana geldiği pek çok araştırmada gözlenmektedir.

Manyetik nanopartiküller demir grubu metaller, bunların oksitli formları, alaşımları veya bor, baryum gibi farklı malzemelerle katkılandırılmış bileşiklerinden meydana gelmektedir ve yaygın olarak optik, manyetik, elektriksel ve manyetik alan kuvvetiyle manyetik sıvılar, manyetik veri depolama cihazları, ilaç taşınımı, manyetik rezonans görüntüleme gibi uygulama alanlarının da içinde olduğu birçok teknolojik uygulamada kullanılmaktadır [46-50].

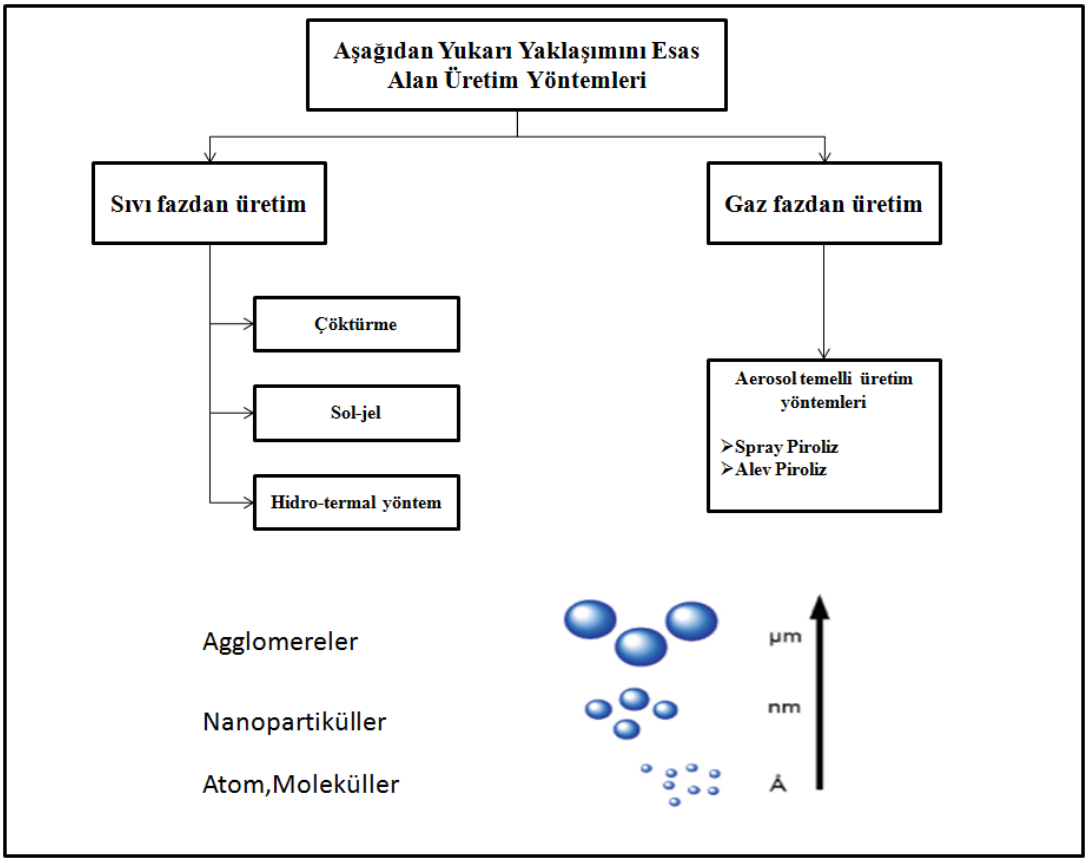
2.3 Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Nanopartikül üretiminde hacimsel malzemeye enerji vererek malzemenin küçük parçalara ayrılması ve bunu takiben partikül eldesini öngören yukarıdan aşağıya (top down) ve atomik veya moleküler yapının kimyasal işlemler ile bir araya getirilmesi şeklinde oluşan aşağıdan yukarı (bottom up) yaklaşımları olmak üzere iki temel yaklaşım mevcuttur (Bknz. Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar.

Şekil 2.6'de verilmiş olan yukarıdan aşağı 'top down' yöntemi hacimsel malzemenin mekanik ve kimyasal işlemlerle küçük parçalara ayrılmasını temel almaktadır. Bu yaklaşımda aşağıdan yukarıya yaklaşımındaki aletlere oranla daha büyük, harici kontrollü cihazlar kullanılarak ve daha yoğun enerji verilerek nano ve mikron altı partiküller üretilmektedir. Bu yaklaşımı temel alan üretim yöntemleri mekanik öğütme, elektrobiriktirme, litografi olarak sınıflandırılmaktadır. Bu yaklaşıma dahil yöntemlerin çoğu, üretilen partiküllerin aglomerasyonunu engellemek için inert ortamda ve/veya vakum altında yürütülür. Aşağıdan yukarı 'bottom up' yaklaşımı ise atomik ya da moleküler boyuttaki yapıların kimyasal reaksiyon etkisiyle büyümesi ve partikül oluşturmasıdır [51-54]. Şekil 2.7'de aşağıdan yukarı üretim yöntemleri şematik olarak gösterilmektedir. Bu yaklaşım vasıtası ile istenilen düzende birleşmiş moleküllerden partiküllerin üretimi mümkündür. Süpermoleküler kimya adıyla detaylandırılmış aşağıdan yukarıya yaklaşımı, kendi kendine istenilen düzene gelen "self-assembly" yapıların oluşturulmasını da sağlamaktadır.



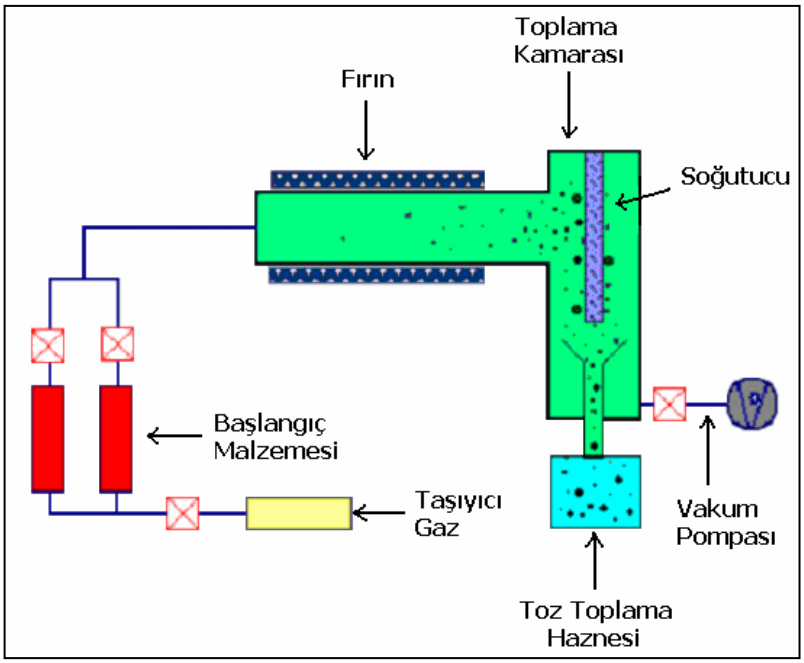
Şekil 2.7: Aşağıdan yukarı üretim yöntemleri.

Bu yaklaşımı esas alan üretim yöntemleri sol-gel, kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC), asal gaz yoğunlaştırma, atomik/moleküler yoğunlaşma ve aerosol temelli yöntemlerdir. Manyetik nanopartiküllerin potansiyel kullanım alanları oldukça dikkat çekmekte ve son yıllarda bu partiküllerin üretimi üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır [55-58]. Bu bölümde manyetik nanopartiküllerin üretiminde kullanılan başlıca yöntemler açıklanacaktır.

2.3.1 Kimyasal buhar çöktürme

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (CVC) 1994'de Almanya'da geliştirilmiş olup, miktarsal anlamda nanopartikül üretimine imkân veren bir yöntemdir. Bu yöntem özellikle demir grubu metallerin üretiminde yaygınca kullanılmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak metal organikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır. Aglomera olmamış nanopartiküllerin hazırlanması ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya içi bos partiküllerin üretilebilirliği yönteminin başlıca avantajlarındandır [59-63].

Yöntem temel olarak gaz fazındaki malzemenin ısıl parçalanması ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. Başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın fırın içine taşınıp burada ısıl parçalanması sağlanır. Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N_2 gibi inert gazlar kullanılmakla birlikte bileşiğin redüklenmesi için H_2, CO veya CH_4 gibi gazlar da taşıyıcı gaza ilaveten kullanılabilir. Isıl parçalanma sonucu oluşan atom kümeleri veya nanopartiküller fırın çıkısındaki farklı toz toplama yöntemleriyle toplanmaktadır.Şekil 2.8'de CVC yönteminin şematik gösterimi verilmektedir [59,63].

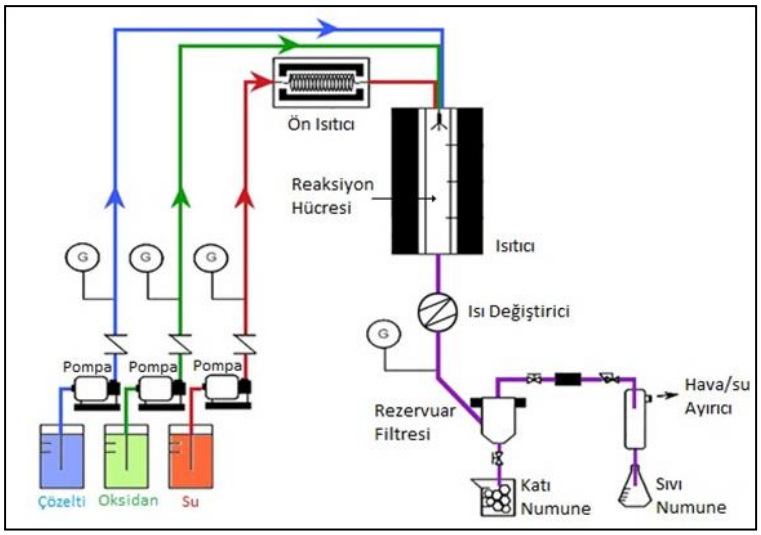


Şekil 2.8: CVC üretim yönteminin şematik gösterimi [59].

Kimyasal buhar çöktürme yönteminde üretilen partikülün boyutu, morfolojisi ve kristallenmesi üzerine taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin kompozisyonu, işlem sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi etki etmektedir [59-63].

2.3.2 Hidrotermal üretim yöntemi

Hidrotermal üretim yöntemi, sulu çözeltilerin yüksek sıcaklık ve basınçla birlikte kristallenmesini temel alan bir üretim yöntemidir. Şekil 2.9'de hidrotermal üretim yönteminin gösterimi gösterilmektedir.

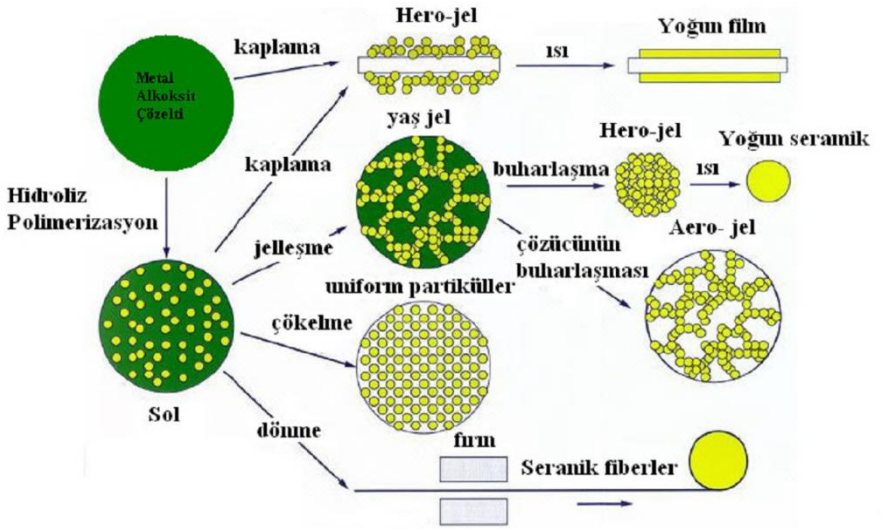


Şekil 2.9: Hidrotermal üretim yönteminin şematik gösterimi [70].

Şekil 2.9'de şematik gösterimi verilen hidrotermal üretim yönteminde kullanılan başlangıç malzemesinin partikül morfolojisi üzerindeki etkisi nedeni ile başlangıç malzemesinin konsantrasyon ve saflığının yüksek olması gerekmektedir. Yüksek saflıkta malzemeler ile yapılan çalışmalar sonunda metal, basit veya karmaşık oksitler, karbonatlar, silikatlar gibi pek çok farklı yapıda malzeme üretimi bu teknik ile gerçekleştirilebilmektedir. Düşük maliyet, düşük sıcaklık, şekil ve boyut açısında potansiyel kontrol edilebilirlik gibi avantajları ile öne çıkan hidrotermal üretim yöntemi ile dieğr yöntemler ile elde edilemeyen nano morfolojilerin oluşumu sağlanabilmektedir [64-70].

2.3.3 Sol-jel üretim yöntemi

Aşağıdan yukarı üretim yöntemleri arasında bulunan Sol-Jel tekniği, pahalı ve uygulanabilirlik açısından zor olmasına rağmen, mineral ve kimyasallardan farklı boyut ve morfolojide metal oksit partikül, yoğun film, yoğun seramik, aerojel ve seramik fiber üretimi için kontrollü ve homojen ürün üretimine imkan veren bir yöntem olmasına rağmen yönteminin verimi düşüktür [70-75]. Şekil 2.10'de sol-jel tekniğinin temel adımları ve son ürünler gösterilmektedir.

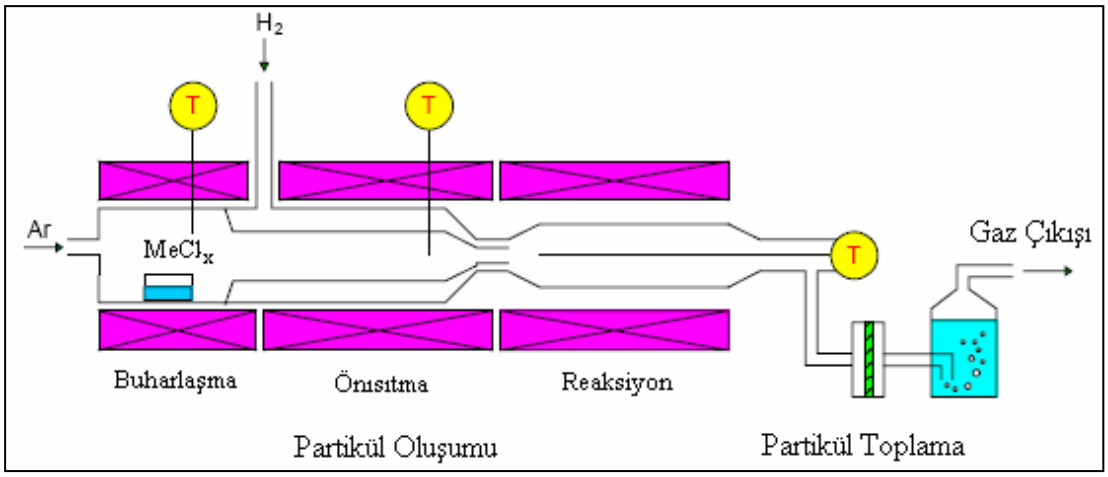


Şekil 2.10: Sol-Jel tekniğinin temel adımları ve son ürünlerin şematik gösterimi [70].

Şekil 2.10'de temel adımları verilmiş olan sol-jel üretim tekniğinde, başlangıç malzemesi olarak organik ve inorganik tuzlar ile metal oksitler kullanılır ve çeşitli katkı ajanları ile sıvı faz içinde askıda duran 'sol' oluşumunu sağlamak amacıyla hidroliz gerçekleştirilmektedir. Jel oluşumuyla beraber yapıda nanopartiküllerden oluşan çözeltiden elde edilecek çökelti, yıkama ve kurutma işlemleri sonrası nihai yapının oluşturulması için gerekli olan kalsinasyon işlemine hazırdır. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilecek kalsinasyon sonucu kristal yapıda son ürünler elde edilmektedir. Sol-Jel tekniğinde son ürün özelliklerini etkileyen en önemli faktörler hidroliz ve yoğunlaşma hızlarıdır. Bu kademelerde geçen süreye göre ürünlerin boyut ve morfolojilerinde değişiklikler görülmektedir [72-75].

2.3.4 Hidrojen redüksiyonu yöntemi

Hidrojen redüksiyonu yöntemi özellikle demir grubu metallerin üretiminde kullanılmaktadır. Gaz fazından partikül üretim tekniği olan bu yöntem partikül oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmaktadır.Şekil 2.11'de yöntemin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.11: Hidrojen redüksiyon yöntemi [72].

Hidrojen redüksiyonu yönteminin ilk adımını başlangıç çözeltisinin buharlaştırılıp taşıyıcı gaz ile ısıtılmış ön bölgeye taşınması oluştururken, ikinci aşamada oluşan buhar redüksiyon reaksiyonunun gerçekleşeceği daha sıcak bölgeye gelmektedir. Yöntemde hidrojen gazı tek başına hem redükleyici hem de taşıyıcı gaz olarak kullanılabileceği gibi partikül bileşimine bağlı olarak azot ve argon gibi inert gazlarda taşıyıcı olarak kullanılabilmektedir. Bu yöntemde reaktanların konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış bölgenin sıcaklığı ve buhar/partikülün fırın içerisinde kalış süresi partikül boyutu, boyut dağılımı ve kristalenmesini kontrol eden temel parametrelerdir [72, 76-78].

2.3.5 Mekanik aşındırma yöntemi

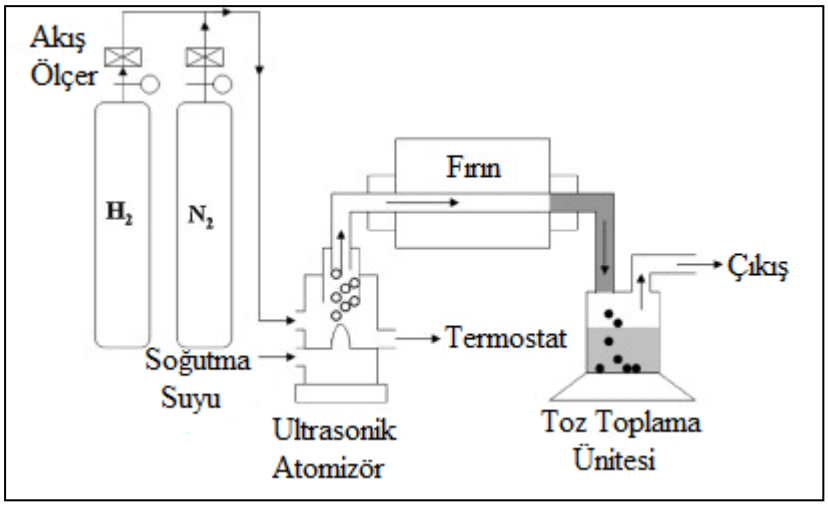
Mekanik aşındırma yöntemi yukarıdan aşağıya yaklaşımını temel almaktadır. Mekanik aşındırma yöntemi ile alaşım, intermetalik, seramik ve kompozit gibi amorf veya nano yapılı malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu teknikle nano yapılar atomik veya moleküler düzeyden kümesel toplanma şeklinde değil ancak kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonunda ayrışmasıyla oluşmaktadır. Bu amaç için kullanılan aşındırmalı öğütücüler, gezegen öğütücüler, titreşimli öğütücüler, yüksek enerjili bilyalı değirmenler gibi birçok farklı bilyalı öğütücü bulunmaktadır. Yöntemin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine kullanılan bilya bileşiminden safsızlık karışmasıdır. Ayrıca açık atmosferde gerçeklesen proseslerde metalik partiküllerde oksitlenmekte veya yüzeyde azotlu yapılar oluşmaktadır [72, 79].

3. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ

Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemi Grenoble Nükleer Araştırma Merkezinde (CENG) geliştirilmiş ve 1971 yılında Pirosol tekniği ismiyle patenti alınmıştır. Tekniğin özelliği üstün kaliteli yarıiletken oksit ince filmlerinin üretiminde ön plana çıkmıştır. 1982 yılında ise "Laboratoier des Materiaux et du Genie Physique" (LMGP) araştırma merkezi CENG'den Pirosol tekniğinin geliştirilmesi için izin almıştır. Küresel, aglomere olmamış, geniş bir aralıkta kimyasal bileşim, morfoloji ve boyuta sahip metalik, intermetalik ve seramik partiküllerin üretiminde kullanılan ultrasonik sprey piroliz yöntemi yüksek safiyette metal tuzları ve ikincil hammaddelerden elde edilmiş ve çözelti temizleme adımından geçmiş liç çözeltilerini başlangıç malzemesi olarak kullanmaktadır [72-83].

3.1 Ultrasonik Sprey Piroliz Yönteminin Genel Prensibi

Ultrasonik sprey piroliz yöntemi (Bknz. Şekil 3.1) yüksek safiyette partikül üretimine imkan veren, ekonomik bir yöntemdir. Bu yöntemle üretilen partiküllerin boyut dağılımları ve partikül bileşimleri kolaylıkla kontrol edilebilir. USP yöntemi geniş kimyasal içeriğe sahip metalik, alaşım, metal oksit partiküllerin üretimine olanak sağlamaktadır. USP yöntemi dört ana adımdan oluşmaktadır: (1) başlangıç çözeltisinden damlacık oluşumu, (2) damlacığın buharlaşmaya bağlı çekilmesi, (3) bunu takiben ısıl parçalanma ve/veya redüklenme ve (4) katı partikülün oluşmasıdır. USP yönteminde reaksiyon mekanizması olarak damlacıktan partiküle dönüşüm modeli temel alınmaktadır [72-83].

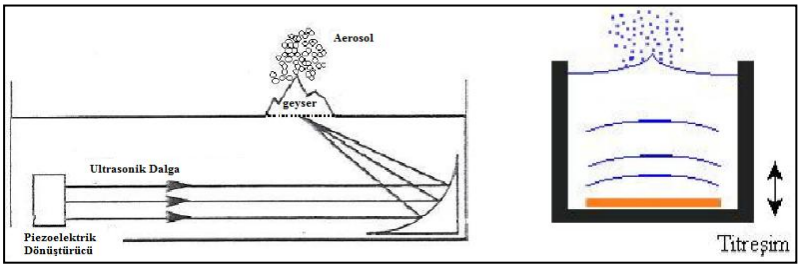


Şekil 3.1: USP-HR yöntemi [72].

Şekil 3.1'de şematik gösterimi verilen USP-HR yöntemi, ultrasonik atomizör ile aerosol oluşum bölgesi, fırın termal bozunma/redüksiyon bölgesi ve toz toplama şişeleri de nanopartikül toplama bölgesi olmak üzere üç ana bölgede incelenebilir.

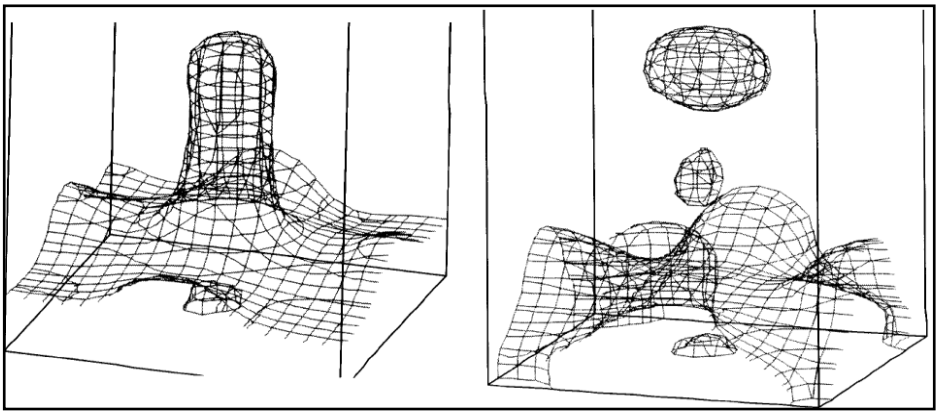
3.2 Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli

USP yönteminde harici bir güç kaynağı ile üretilen ultrasonik dalgalar atomizörde bulunan piezoelektrik dönüştürücü ile titreşim hareketine çevrilmektedir. Titreşimle oluşan dalgalanmalar sıvı yüzeyinde geyser oluşturmaktadır (Bknz Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Ultrasonik atomizörde geyser oluşumu [72].

Belirli bir frekans değerine ulaşıldığında ise damlacık sıvıdan koparak aerosolu oluşturmaktadır (Bknz Şekil 3.3.)



Şekil 3.3: 3 boyutlu damlacık modeli [72].

Geyser oluşumu ve damlacık boyutu gönderilen dalganın frekansına bağlı olduğu gibi çözeltinin viskositesi, yüzey gerilimi, konsantrasyonu, yoğunluğu gibi özelliklere de bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Sıvı yüzeyindeki dalgalanmaların üstel olarak artması sonucunda uygulanan dalga boyuyla doğru orantılı sıvı damlacıkları oluşur. Beklenen ortalama damlacık çapı aşağıda verilen eşitlik 3.1 ile ifade edilmektedir.

$$d = 0{,}34 \times \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^{2}} \right)^{\frac{1}{3}} \qquad \textbf{(3.1)}$$

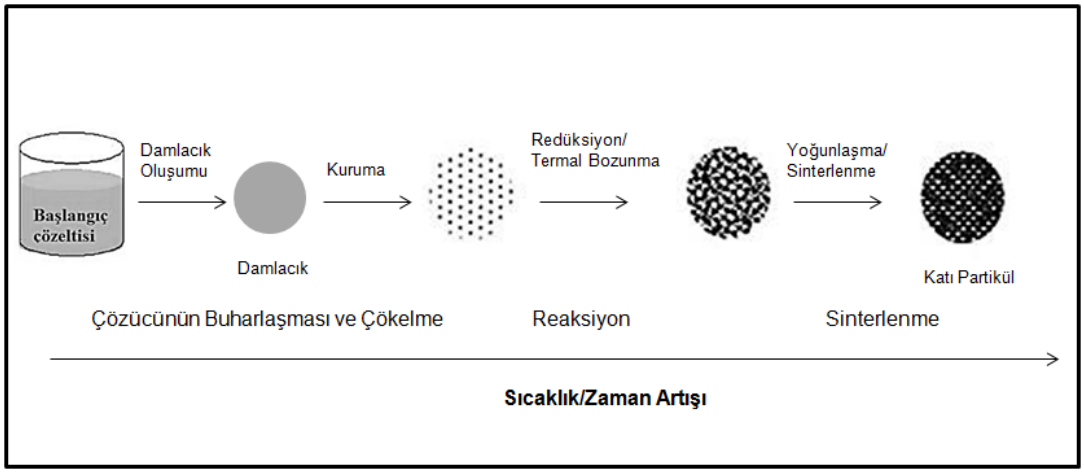
d: ortalama damlacık çapı

ρ : çözelti(sıvı) yoğunluğu

γ : yüzey gerilimi

f: gönderilen ultrasonik dalganın frekansı.

Taşıyı gaz ile taşınan aerosol damlacıklarından fırın ortamında yüksek sıcaklıkla sırasıyla buharlaşma ve hacim kaybı, çökelme, kuruma, termal parçalanma / redüklenme/ ve sinterlenme adımları sonucu nihai partikülleri oluşmaktadır[72-86]. Şekil 3.4'de damlacıktan partikül dönüşüm mekanizması detaylı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Damlacık-partikül dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi.

Şekil 3.4'de USP yöntemiyle nano boyutta toz üretiminde genel olarak kabul gören mekanizma olarak damlacık partikül dönüşümü gösterilmektedir. Bu yaklaşıma göre ultrasonik sprey tekniği ile oluşturulmuş damlacıkların boyut değerleri (boyut dağılım spektrumu) temel alınarak; teorik ortalama partikül boyutu aşağıda verilen denklemle hesaplanabilmektedir (Eşitlik 3.2).

$$d_p = d \times \left(\frac{c_p M_0}{\rho_0 M_s} \right)^{1/3} \qquad \textbf{(3.2)}$$

Burada d_p, partikül çapı; c_p, çözeltinin konsantrasyonu; ρ_0, partikül yoğunluğu; M_0, partikül molekül ağırlığı; M_s, çözelti molekül ağırlığını ifade etmektedir. Denklem 3.1 ve 3.2'deki hesaplamalar yapılırken her damlacığın tek bir partiküle dönüştüğü, büyük partiküllerin parçalanmadığı ve partiküllerin, başlangıç çözelti konsantrasyonuna da bağlı olmak üzere, tamamen yoğun ve küresel olduğu kabulü yapılmaktadır. Bu kabullerle birlikte kütle korunum kanunları ve atomizasyon sırasında çarpışmaların meydana gelmediği varsayılarak formüller son haline getirilmiştir. Ortalama damlacık ve katı partikül çapı hesaplamalarına göre, partikül boyutuna etki eden faktörler, çözelti yoğunluğu, konsantrasyonu, yüzey gerilimi ve molekül ağırlığı; partikül molekül ağırlığı ve yoğunluğu ile ultrasonik dalganın frekansı olarak belirtilmektedir. Fakat yapılan çalışmalar, sıcaklık artışının da sinterleme gibi mekanizmaları devreye sokarak partikül boyutunu artıracağını göstermektedir [72-83].

Brownian hareketinin ve elektorastatik çekimin kontrolüyle fazla olan damlacık sayısı birleşerek daha büyük ve içi boş taneciklerin oluşmasına öncülük ederken çekirdeklenme ve büyüme adımları sırasıyla gözlemlenmektedir. Oluşan birincil

partiküller sinterlenme mekanizmasıyla birleşerek boyun verirler. Bu şekilde ikincil partiküller oluşur. İkincil partiküller zayıf van der waals kuvvetleriyle bağlandığından kolay kırılarak bağımsız küresel partiküllere dönüştürebilmektedir [72-86].

4. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

1971 yılında Pirosol yöntemi adı altında patenti alınan USP yöntemi, özellikle yüksek kalitede saydam oksit filmlerinin üretiminde ve çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. 1982 yılından itibaren yöntem kolaylığı ve güvenilirliğiyle manyetik, optik, yarı iletken ve süper iletken özelliklere sahip birçok ince taneli toz ve ince filmlerinin üretimi için kullanılmaktadır. USP yöntemi ile partikül üretimi üzerine ilk makaleyi 1985 yılında Ishizawa ve arkadaşları TiO_2 ince partiküllerinin USP yöntemi ile hazırlanması ve oluşum mekanizması konusunda yayınlamıştır. Yöntemin esneklik, ucuzluk, küresel morfoloji eldesi ve bunlara bağlı morfolojik, fiziksel özelliklerde kontrol edilebilirlik gibi artılarından ve sistem kinetiğinin tamamıyla açığa kavuşturulmuş olmasından dolayı son yıllarda ekonomik ve esnek bir yöntem olarak öne çıkmıştır. Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) son 10 yıllık süreçte demir, bakır, çinko, gümüş, nikel, kobalt ve bunların oksit partikülleri başta olmak üzere pek çok farklı çeşitte nano partikülün üretiminde kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [72,77-86].

FeNiCo alaşım nanopartikülleri yumuşak manyetik karakter sergiledikleri için manyetik veri depolama uygulamalarında kullanımı yaygın olarak araştırılmaktadır. Ayrıca geçiş metallerinin alaşımları bu metallerin tek metalik formlarına kıyasla gelişmiş katalitik özellikler gösterdiği için yakıt pillerinde katalizör olarak ve ferromanyetik karakterleri sebebiyle kanserin bölgesel ve hipotermik tedavisinde kullanımı yoğun olarak çalışılmaktadır [87-90].

Literatürde FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin üretimi üzerine yapılan çalışmalarda kullanılan metotlar iki aşamalı veya katkı malzemesi içeren yöntemlerdir. Daha önce de belirtildiği gibi nano yapılı manyetik malzemelerin yüksek doğruluk dereceli karakterizasyonu yapabilmek için bu malzemeleri tek adımda, yüksek saflıkta ve homojen kimyasal kompozisyonda üretmek oldukça önemlidir.

Literatürde FeNiCo alaşım partiküllerinin ultrasonik sprey piroliz yöntemi ve hidrojen redüksiyonu tekniği ile üretimi üzerine yapılmış çalışma bulunmamaktadır. Son 15 yıl içinde yapılan çalışmaların belli başlıcaları bu bölümde özetlenmiştir.

Xingguo Li ve ekibi [91], 2000 yılında yaptıkları çalışmada hidrojen plazma-metal reaksiyon yöntemi ile 6 farklı kompozisyonda FeNiCo alaşım partiküllerini üretmiş, kompozisyon değişiminin partiküllerin manyetik özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Alaşım partiküllerini üretmek için farklı kompozisyonlara sahip ingotlar kullanılmıştır. İngotlardan ark eritme yöntemiyle Ar ve H_2 ortamında FeNiCo alaşım nanopartikülleri üretilmiştir. Üretilen partiküllerin boyut dağılımının 20-50 nm arasında olduğu gözlenmiştir. Manyetik analizler oda sıcaklığı koşullarında VSM ile gerçekleştirilmiş ve numunelerin 191-930 Oe arasında kompozisyona bağlı değişen koersiviteye (zorlayıcı alan davranışı) ve 48-194 emu/g aralığında doyum manyetizasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Yapı içerisinde kobalt miktarının artması ile koersivite ve doyum manyetizasyonu değerlerinin arttığı, Ni miktarının artması ile bu değerlerin düştüğü gözlemlenmiştir.

Paulus ve grubu [92] ultra-yüksek yoğunluklu manyetik kayıt cihazlarında kullanmak üzere FeNiCo nano tellerini üretmişlerdir. Nano geçirgen alumit şablon kullanılarak boşluklar AC elektro-depozisyon tekniği ile doldurulmuştur. Nano tellerin çapı 12-50 nm olarak tespit edilmiş ve yapılan manyetik analiz sonucu nano tellerin çapı azaldıkça domain duvarlarının boyutununda küçüldüğünü sonuç olarak koersivite değerinin azaldığını tespit etmişlerdir.

Azizi ve arkadaşları [93] başlangıç malzemesi olarak FeO, NiO ve CoO tozlarını kullanarak $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ nano tozlarını mekanik öğütme yöntemi ile elde etmişlerdir. Elde edilen bu oksit toz karışımına hidrojen redüksüyonu uygulanmış olup, kimyasal formülü Fe–16.5Ni–16.5Co olan nanopartiküller üretilmiştir. $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ ve Fe–16.5Ni–16.5Co numunelerinin manyetik karakterleri kıyaslandığında metalik fazın zorlayıcı alan davranışının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Yapıda oksit fazlarının bulunması malzemenin koersivite, doyum ve artık manyetizasyon değerlerini düşürdüğü belirlenmiştir.

Wu ve çalışma arkadaşları [94] hidrotermal yöntemle Fe_3O_4, NiO ve Co_3O_4 nanopartiküllerini elde etmişlerdir. Elde edilen bu oksitli partiküllerin çözeltisi karbon kaynağı olarak kullanılan melamin ile karıştırıldıktan sonra ve agat havanda dövülerek karbon kaplı nanopartiküller elde edilmiştir. Wu ve çalışma arkadaşları karbon kaplı partiküllerin ferromanyetik özellik göstermekte olduğunu ve manyetik karakterlerinin karbonun kristalizyonuna bağlı olarak değiştiğini tespit etmişlerdir.

Alagiri [95] ve grubu, Fe,Ni ve Co nanopartiküllerini sol-jel yöntemi ile üretip, partiküllere ısıl işlem uygulamışlardır. Elde edilen numunlerin X-ışınları analizi

sonucu; Fe,Ni ve Co nanopartiküllerinin kristalit boyutunu 2nm olarak hesaplamışlardır. Manyetik analizler sonucu numunelerin superparamanyetik karaktere sahip olduğu ve Fe nanopartiküllerinin Ni ve Co nanopartiküllerinden daha yüksek doyum manyetizasyonuna sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Son on yılda konu ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde küresel morfolojide FeNiCo nanopartiküllerini alaşım partikülü olarak üretimi üzerine yayın olmadığına dikkat çekilebilir. Ancak 2005 yılından günümüze kadar olan süreçte FeNi, FeCo ve NiCo bimetalik alaşımlarının üretimi ve demir grubu metallerin nano boyutta toz olarak üretimi üzerine çalışmalar olduğu görülmektedir. Gürmen ve arkadaşları [96] nano boyutta küresel morfolojiye sahip kobalt tozlarını USP yöntemi ile kobalt nitrat başlangıç çözeltisini kullanarak üretmişlerdir. Yapılan çalışmada çözelti konsantrasyonun azalmasının partikül boyutunu küçülttüğünü göstermişler ve ampirik olarak hesaplanan partikül boyutu ile deneysel verilerin farklılığının aerosol oluşumu sırasında damlacıkların çarpışması ve birleşmesi sebebiyle gerçekleşebileceğini belirtmişlerdir. Diğer bir çalışmada Gürmen ve ekibi [97] FeCo nanopartiküllerini USP yöntemi ile demir nitrat ve kobalt nitrat sulu çözeltisinden üretmişlerdir. Başlangıç çözeltisi konsantrasyonun partikül özelliklerine etkisinin incelendiği çalışmada konsantrasyonun azalması ile partikül boyutunun ve kristalit boyutunun düştüğünü gözlemlemişlerdir. FeNi nanopartikülleri de yine aynı grup tarafından [98] USP yöntemi ile elde edilmiş; partiküllerin küresel morfolojiye sahip olduğu ve boyut dağılımının homojen olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar demir grubu metalleri ve bunların alaşımlarını USP yöntemi ile nano boyutta, küresel morfolojiye sahip, istenilen kimyasal kompozisyonda başarı ile üretilebildiğini göstermektedir.

5. DENEYSEL TASARIM VE DENEYLERİN YAPILIŞI

1980'lerden günümüze kadar USP tekniği kullanılarak nanopartiküller üzerine birçok çalışma yapılmış olup, fakat FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin üzerine bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Bu çalışmada, USP-HR tekniği ile nano yapılı FeNiCo alaşım partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar kısmında gerekli teçhizat, donanım ve malzemeler tanıtılmış ve yapılan çalışmalar anlatılmıştır.

5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Teçhizat

FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin USP-HR yöntemiyle elde edilmesinde kullanılan farklı konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltiler, Merck kalite $Fe(NO_3)_3.6H_2O$,$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ ve $Co(NO_3)_2.6H_2O$ ve nitrat tuzlarının distile su içerisinde çözümledirilmesi ile hazırlanmıştır. Çözeltiler IKA Yellow Line serisi manyetik karıştırıcıda her çözelti için sabit 20 dakika olacak şekilde karıştırma yapılmıştır. Üretilen partiküllerin toplanıp saklanması için, toplama (gaz yıkama) şişelerinde Merck firmasının %99,9 safiyette ürettiği etanol (C_2H_5OH) kullanılmıştır.

Başlangıç çözeltisinin atomizasyonu için RBI (Ramine Baghai Instumentation) firmasından temin edilen Pyrosol 7901 model 1,3 MHz frekanslı ultrasonik atomizör kullanılmıştır. Atomizasyon etkisi ile ısınan çözeltinin sıcaklığının sabit tutulması içi Polyscience 9006 model su soğutmalı termostattan faydalanılmıştır. Şekil 5.1'de FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin USP-HR yöntemiyle elde edilmesinde kullanılan deney sisteminin genel görüntüsü verilmiştir.

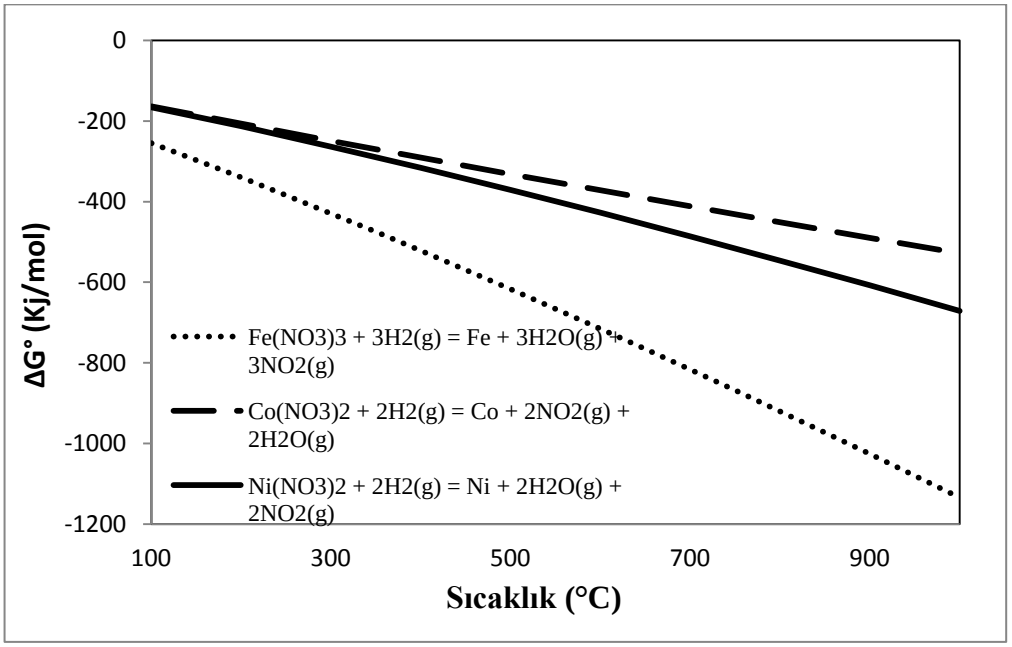


Şekil 5.1: Deney düzeneği genel görünümü 1) Atomizör 2) Atomizör güç kaynağı 3) Soğutma sistemi 4) Fırın 5) Akış ölçer 6) Kuvars tüp 7) Toz toplama şişesi.

Şekil 5.1'de genel görünütüsü verilen USP-HR sisteminde; ineert ortam sağlamak için yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Başlangıç çözeltisinin atomizasyonu sonucu oluşan aerosol fırın ortamına Linde firmasından temin edilen yüksek saflıkta hidrojen gazı ile taşınmış ve redüklenmiştir. Sisteme verilen gazların akış debisini ölçmek için Aalbrog ve Agilant marka akış ölçerlerden faydalanılmıştır. Oluşan aerosol damlacıklarının atomizörden fırına, fırından da toplama şişelerine taşınması için 700 mm uzunlukta ve 20 mm çapında kuvars tüp ve çeşitli bağlantı ekipmanlarından faydalanılmıştır. Kimyasal reaksiyon sonucu oluşan FeNiCo alaşım partikülleri gaz yıkama şişelerinde Merck firmasından temin edilen % 99,9 safiyette etil alkol (C_2H_5OH) içinde toplanmıştır.

5.2 Demir-Nikel-Kobalt Nitratın Hidrojen ile Redüksiyonunu Termodinamik Analizi

Yüksek safiyetteki demir nitrat, nikel nitrat, kobalt nitrat tuzlarından hazırlanan başlangıç çözeltisinden elde edilen aerosol damlacıklarının hidrojen ile redüksiyonunda redüksiyon sıcaklığı deney sıcaklık parametresinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla kullanılan demir, nikel ve kobalt nitrat tuzlarının hidrojen gazı ile ısıl parçalanma/redüksiyon termodinamiği incelemeleri yapılmıştır. Hesaplamalar HSC programı kullanılarak Fe, Ni ve Co nitratın hidrojen ile redüksiyonu ve olası reaksiyonlar için yapılmıştır. Şekil 5.2'de 0-1000 °C redüksiyon sıcaklık aralığında demir, nikel ve kobalt nitrat için hesaplanmış olan serbest enerji-sıcaklık diyagramı verilmiştir.



Şekil 5.2: Gibbs standart serbest enerji değişimi (ΔG°) – Sıcaklık (T) değişimi.

Şekil 5.2'de demir, nikel, kobalt nitrat tuzlarının hidrojen ile redüksiyonun sıcaklığa bağlı olarak Gibbs Standart Serbest Enerji (ΔG°) ve değişimi gösterilmiştir. Grafikten açıkça görüldüğü gibi demir, nikel ve kobalt nitratın hidrojen ile redüksiyonu yaklaşık olarak 600ºC üzerinde termodinamik olarak redüksiyon yönünde olmaktadır.

5.3 Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmalar 0,05-0,4 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltileri kullanılarak 600-1000°C redüksiyon sıcaklıklarında yapılmıştır. Belirlenmiş molarite değerlerine göre hazırlanacak çözelti için, distile su ve demir, nikel, kobalt nitrat tuz miktarları hesaplanıp birbirleri ile karıştırılmış, sonrasında da çözelti homojenizasyonu için manyetik karıştırıcı vasıtası ile tüm çözeltiler 20 dakikalık karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Çizelge 5.1'de USP-HR metoduyla FeNiCo alaşım partiküllerinin üretimine ait deneysel çalışma koşulları verilmiştir.

Çizelge 5.1: USP-HR metodu ile FeNiCo alaşım partikülleri üretimi deneysel parametreleri.

Çözelti Konsantrasyonu (M)	Sıcaklık (°C)	Gaz Akış Debisi (mL/dak)	Ultrasonik Frekans (MHz)
0,05	600	500	1,3
0,05	800	500	1,3
0,05	1000	500	1,3
0,1	600	500	1,3
0,1	800	500	1,3
0,1	1000	500	1,3
0,2	600	500	1,3
0,2	800	500	1,3
0,2	1000	500	1,3
0,4	600	500	1,3
0,4	800	500	1,3
0,4	1000	500	1,3

Deneysel çalışmalarda sabit gaz debisi ve sabit ultrasonik frekans değeri ile çalışılmıştır. Yapılan tüm deneylerde, deney düzeneğinden 0,1 l/dak. debi ile azot (N_2) gazı geçirilmiş ve inert ortam oluşturulmuştur. İnert ortam oluşumu ve istenen çalışma sıcaklığına ulaşılmasının ardından ultrasonik atomizör çalıştırılarak aerosol oluşumu ve sabit debide hidrojen ile aeresol taşanımı gerçekleştirilmiştir. Hidrojen taşıyıcı/redükleyici gaz ortamında fırın ortamına taşınan demir-nikel-kobalt nitrat aerosol damlacıkları, yüksek sıcaklıktaki fırında ısıl parçalanma/redüksiyon sonucu demir-nikel-kobalt alaşım partiküllerine indirgenmekte ve yine taşıyıcı gaz yardımıyla içinde etanol bulunan toplama şişelerinde toplanmaktadır. Toplama şişelerinde toplanan partiküller tekrar etonal ile yıkanarak numune kaplarına aktarılır. Deneylerin gerçekleşmesi sırasında partikül oluşumuna ve morfolojisine önemli etkisi olan fırın içindeki damlacık/partikül kalış süresi, reaksiyon bölgesinin hacmi ile taşıyıcı gaz akış debisi kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 5.2' redüksiyon sıcaklığına bağlı olarak partiküllerin fırında kalma süresi için tahmini olarak hesaplanan değerler verilmiştir.

Çizelge 5.2: Sıcaklık değişimine bağlı damlacık/partikül fırın içinde kalış süresi.

Reaksiyon Sıcaklığı (ºC)	Reaksiyon Bölgesinde Kalış Süresi (s)
600	1,90
800	1,41
1000	1,13

Deneysel çalışmalar ile elde edilen FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin özelliklerini incelemek amacıyla X-ışınları difraktometresi (Philips - 1700),taramalı elektron mikroskobu (Jeol FEG - SEM) kullanılmıştır. Partiküllerin manyetik özelliklerini incelemek amacıyla VSM (Titreşimli Magnetometre) cihazı ile oda sıcaklığında ölçümler alınmıştır.

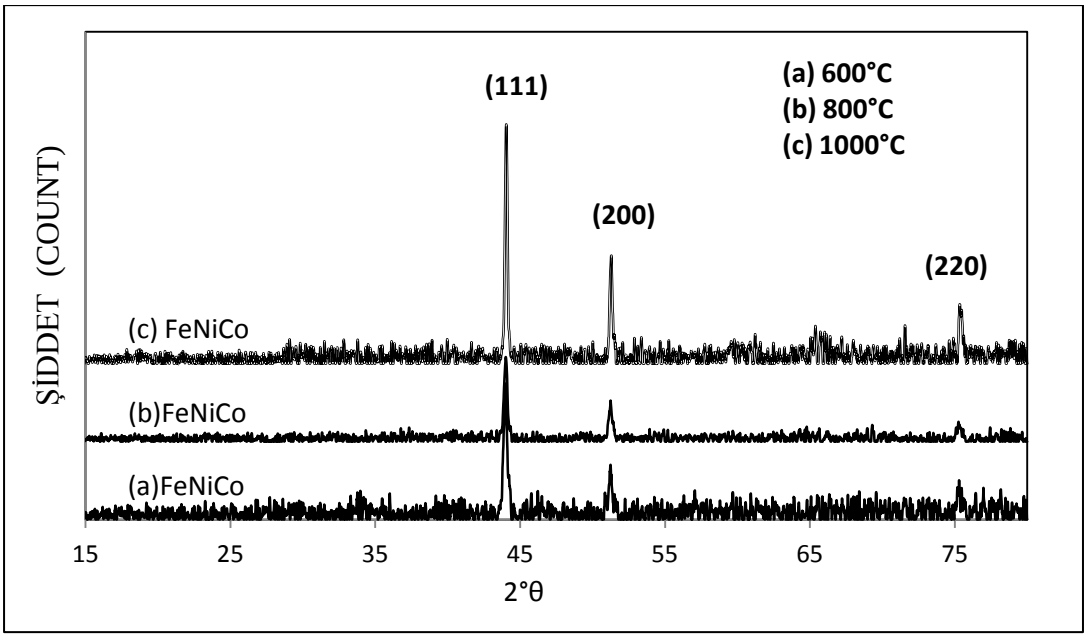
Karakterizasyon çalışmaları için öncelikle ön numune hazırlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. X ışınları difraktometresi analizleri için difrakte olmayan silisyum tek kristal altık üzerine ultrasonik banyoda homojenize edilmiş yoğun partikül süspansiyonundan damlatma işlemi uygulanmış ve etanolün uçması beklenerek tek kristal üzerinde kaplama yapılmıştır. XRD analizleri Philips-1700 model cihazda gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri için zımparalama ve parlatma gibi numune hazırlık ön işlemleri uygulanmış aluminyum altlık üzerine, aynı yöntemle süspansiyondan damlatılan numuneler kurutularak kaplama haline getirildikten sonra, elektron mikroskobu incelemeleri için 45 saniye süresince 8-10 mA akımda Altın kaplanmıştır. SEM ve EDS analizleri JEOL FEG-SEM alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Bu bölümde nano yapılı FeNiCo alaşım partiküllerinin USP-HR ile üretim parametrelerinin optimizasyonu için 'Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli' dikkate alınarak deneysel çalışmaların sonuçları incelenmiştir. Bu amaçla, reaksiyon mekanizması ile birlikte konsantrasyon ve sıcaklık değişiminin partikül morfolojisi, boyut ve boyut dağılımı üzerine etkileri 600, 800 ve 1000 °C redüksiyon sıcaklıklarında araştırılmıştır. Partikül boyut ve morfolojisindeki değişimlerin partiküllerin karakteristik manyetik özellikleri üzerine olan etkisi irdelenmiştir.

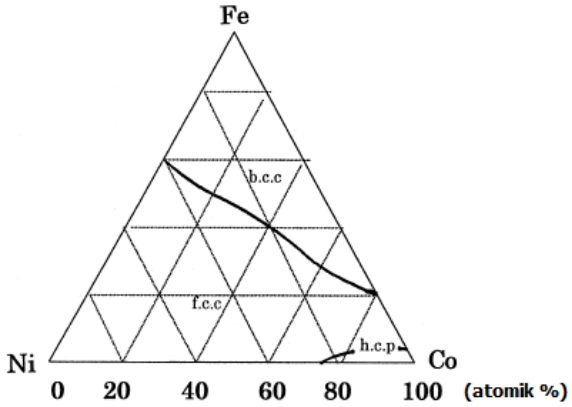
6.1 X-Işınları Difraksiyonu İle Faz Analizi

USP-HR tekniği ile üretilen FeNiCo partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları kapsamında X-ışınları difroktometresi ile faz analizi ve kristal yapı analizi gerçekleştirilmiştir. Scherrer formulü ise kristalit boyutu hesaplanmıştır. Partiküllerin X-ışınları analizi, Philiphs marka 1700 temelli X-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kırınım ölçümleri, 2θ=15°-80° aralığında ve sabit tarama hızında (0,05 derece/dakika) sürekli tarama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. X-ışınları analizi ile partiküllerin kristal yapısı ve kristalizasyon davranışına başlangıç konsantrasyonun ve sıcaklık değişiminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 600, 800 ve 1000 °C redüksiyon sıcaklıklarında 0,05-0,4 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltilerinden üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin X-ışınları analizi yapılmıştır. Şekil 6.1'de 0,05 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden üretilen FeNiCo partiküllerinin kristal yapısı ve kristalizasyon davranışına redüksiyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir.



Şekil 6.1: FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin XRD paternleri (0,05 M; 0,5 l/dak H_2 debisi ve 1,3 MHz

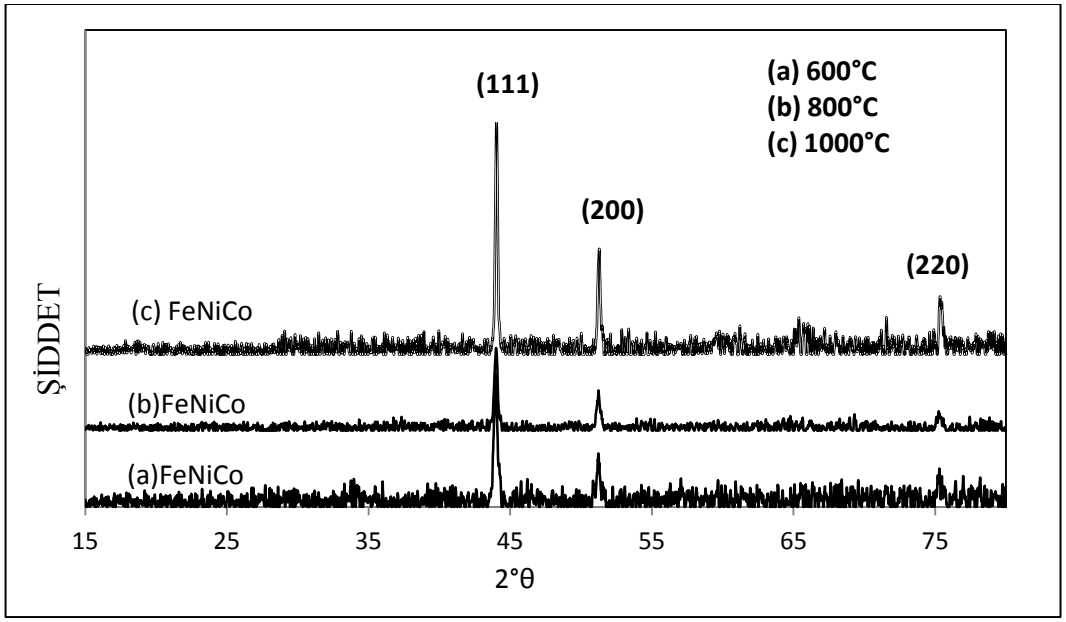
Şekil 6.1'de verilen difraksiyon paternlern incelendiğinde 2°θ değerlerine göre yaklaşık 43°, 52°, 75°'de gözlenen piklerin kübik yapıda Fe, Ni ve Co'ı temsil ettiği saptanmıştır. Redüksiyon sıcaklığının artması ile beraber pik şiddetleri arttığı ve partikül boyutunun artmasına bağlı olarak daraldığı gözlemlenmiştir.Şekil 6.2'de Fe-Ni-Co 'a ait üçlü faz diagramı gösterilmektedir.



Şekil 6.2: FeNiCo alaşımlarınn faz diagramı [93].

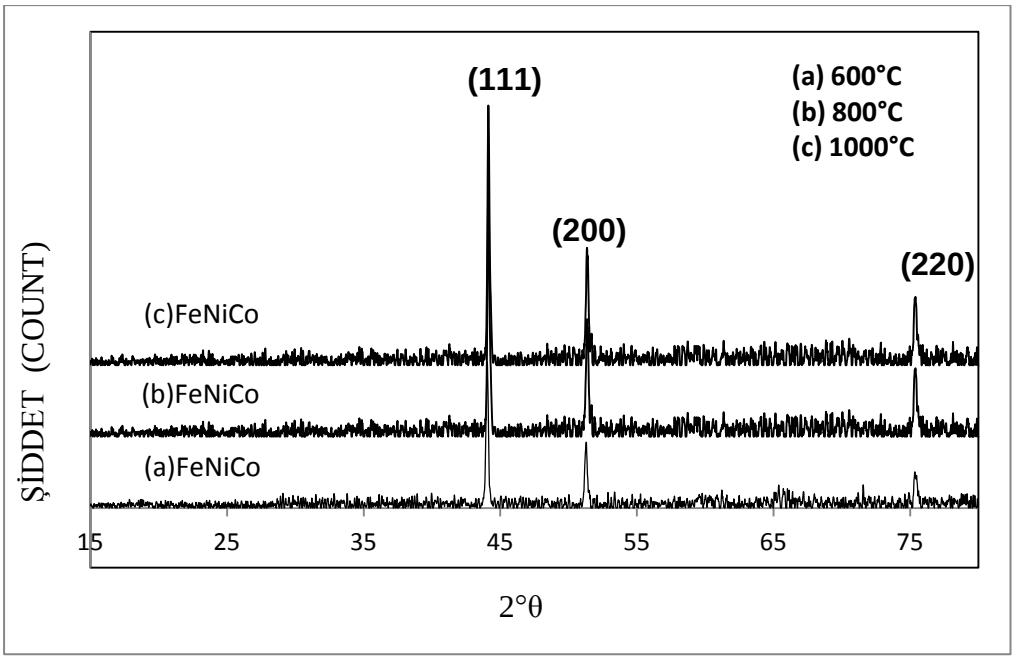
Şekil 6.2'deki Fe-Ni-Co ait üçlü faz denge diagramından Fe-Ni-Co'ın birbirleri içersinde sınırsız çözünürlüğe sahip olduğu ve yapının BCC,FCC veya HCP kristal yapsına sahip olabileceğini anlaşılmaktadır. Co zengin alaşımların HCP yapısında olduğu açıkça görülmetedir. USP-HR yöntemi ile üretilen FeNiCo alaşım

nanopartiküllerinin yapısı BCC ve FCC yapının karışımından oluşmaktadır.Şekil 6.3'de 0,1 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden farklı redüksiyon sıcaklıklarında üretilen FeNiCo nanopartiküllerin X-ışınları faz analizinin sonuçları gösterilmektedir.



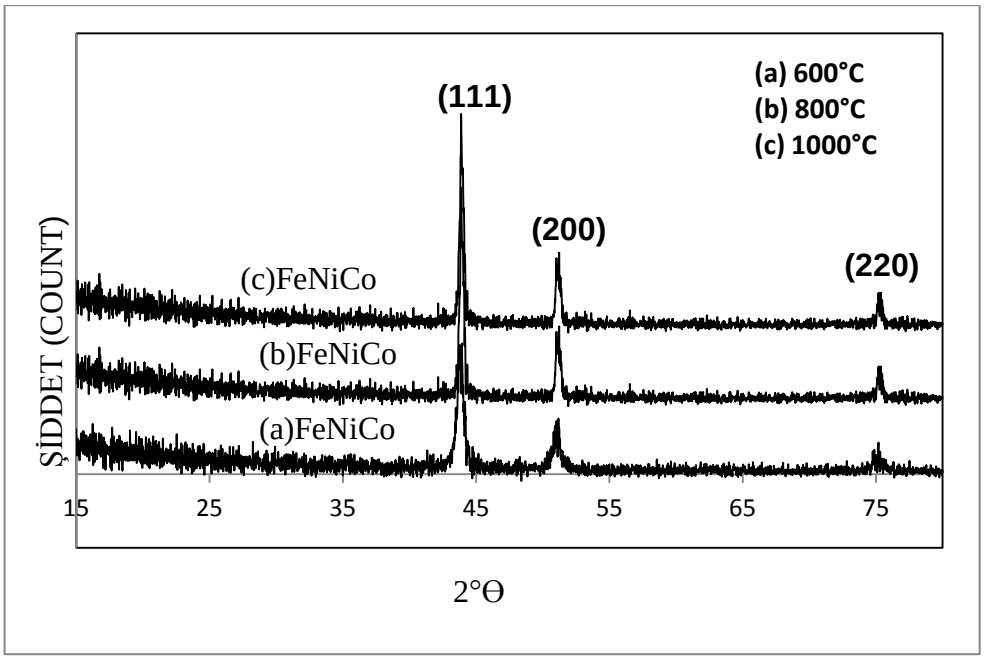
Şekil 6.3: FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin XRD paternleri (0,1M; 0,5 l/dak H_2 debisi ve 1,3 MHz).

Şekil 6.3'de X-ışınları verilen FeNiCo nanopartiküllerinin yaklaşık 43°, 52° ve 75° 'de sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerinde 3 ana pike sahip olduğu belirlenmiştir. 0,05 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden aynı çalışma koşullarında üretilen partiküllerin X-ışınları analiz sonuçları ile yaklaşık aynı 2θ değerlerinde aynı düzlemlerde pik verdiği ve redüksiyon sıcaklığının yükselmesi ile beraber partikül boyutunun artmasına bağlı olarak pik şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 6.4'de 0,2 M. konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden USP-HR yöntemi ile üretilmiş FeNiCo alaşım partiküllerinin redüksiyon sıcaklığına bağlı olarak kristalizasyon davranışı verilmiştir.



Şekil 6.4: FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin XRD paternleri (0,2 M; 0,5 l/dak H_2 debisi ve 1,3MHz).

Şekil 6.4'de gösterilmiş olan X-ışınları faz analizi incelendiğinde; sonuçların 0,05 ve 0,2 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltilerinden 600,800 ve 1000°C'de üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin X-ışınları analizi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. 0,2 M. başlangıç çözeltisinden elde edilen partiküllerin yaklaşık 43°, 52° ve 75° 'de sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerinde 3 ana pike sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca önceki sonuçlarda olduğu gibi uyumlu olarak redüksiyon sıcaklığının artması ile pik şiddetlerinde yükselme gözlemlenmiştir. Şekil 6.5'de 0,4 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden 3 farklı redüksiyon sıcaklığında üretilen partiküllerin X-ışınları analizi verilmiştir.



Şekil 6.5: FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin XRD paternleri (0,4 M; 0,5 l/dak H_2 debisi ve 1,3MHz).

Şekil 6.5'de X-ışınları verilen FeNiCo nanopartiküllerin yapısının BCC ve FCC kristal yapısından oluştuğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın azalması ile pik şiddetlerinin düşmesine ve piklerin yayvanlaşmasına neden olmuştur.

X-ışınları faz analizlerinden elde edilen difraksiyon paternleri yardımıyla, Scherrer eşitliği (6.1) kullanılarak kristal boyutları hesaplanmıştır.

$$t = (K \times \lambda)/(B \times \cos\theta) \qquad \textbf{(6.1)}$$

Bu eşitlikte;

t = Kristalin Boyutu

K = Şekil Sabiti (0.9)

λ = X-ışını dalga boyu (Cu Kα=1,5418 A)

B = En şiddetli pikin yarı yüksekliğinin radyan cinsinden genişliği (FWHM)

Θ = Bragg açısı

Eşitlik 6.1 kullanılarak 0,05-0,4 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltilerinden 600, 800 ve 1000 °C redüksiyon sıcaklıklarında üretilen nanopartiküllerin kristalit boyutları XRD analizinde görülen 3 ana pik kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar yapılırken cihazdan kaynaklanan pik genişlemesi hesaba katılmıştır. Çizelge 6.1'de 0,05-0,2M başlangıç çözeltilerinden 600,800 ve 1000°C redüksiyon sıcaklıklarında üretilen partiküllerin Scherrer formülasyonu ile hesaplanmış ortalama kristalit boyutları verilmiştir.

Çizelge 6.1: 0,05-0,2 M konsantrasyona sahip çözeltilerden; 600, 800 ve 1000°C redüksiyon sıcaklıklarında üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin kristalit boyutu.

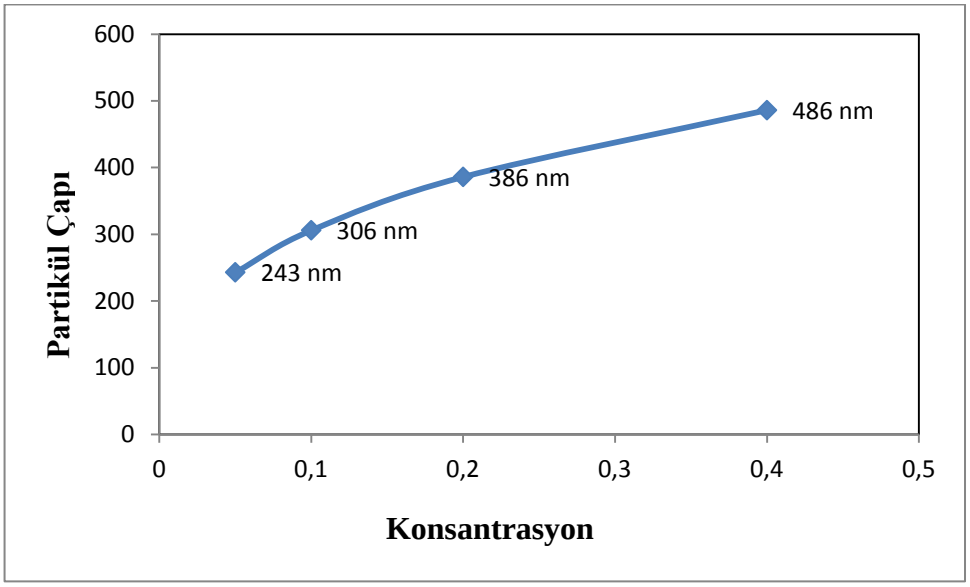
Çözelti Molaritesi (mol/L)	Sıcaklık (ºC)	Kristalit Boyu(nm)
0,05	600	25,4
0,05	800	35,7
0,05	1000	42,3
0,1	600	29,8
0,1	800	59,5
0,1	1000	71,4
0,2	600	50,9
0,2	800	51,0
0,2	1000	59,5
0,4	600	14,9
0,4	800	35,7
0,4	1000	59,8

Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi çözelti konsantrasyonun artması ve redüksiyon sıcaklığının artması kristalit boyutunun artmasına neden olmuştur. 0.05 M konsantrasyona sahip çözeltiden üretilen partiküllerin ortalama kristalit boyutu sıcaklığın 1000°C'den 600°C'ye düşmesi ile 423 nm'den 254 nm'ye düşmüştür. 0,1 M konsantrasyonlu çözeltiden elde paritküllerin kristalit boyutları ise konsantrasyon arttığı için 0,05 M konsantrasyondan üretilen numunelerden daha büyük olduğu bulunmuş; ortalama kristalit boyutu sıcaklığı düşmesi ile beraber 714 nm'den 298 nm'ye düşmüştür. 0,2 M ve 0,4 M konsantrasyona sahip çözeltiden üretilen partiküllerin ortalama kristalit boyutunun sıcaklığın artması ile büyüdüğü gözlemlenmiştir.

6.2 Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli ile Partikül Boyut Hesaplamaları

Bölüm 4'de verilen Eşitlik 4.1'i kullanarak çözeltinin atomize edilmesi ile elde edilen damlacıkların çapı hesaplanmış ve damlacık boyutu (D) 3,48 μm olarak bulunmuştur. Bu yaklaşım temel alınarak ortalama teorik partikül boyutu eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Bu eşitliğe göre damlacık boyutu, çözeltinin iyon konsantrasyonu, başlangıç malzemesinin molekül ağırlığı,

elde edilen partiküllerin molekül ağırlığı ve yoğunluğu teorik partikül çapını etkilemektedir. Partikül boyutunun teorik olarak hesaplanmasında damlacıkların birbirinden ayrık olduğu ve partikül dönüşümünün tamamen gerçekleştiği kabul edilmiştir.Şekil 6.6'da damlacık partikül dönüşüm modeline göre hesaplanan paritkül boyutunun konsantrasyon ile değişimi verilmiştir.

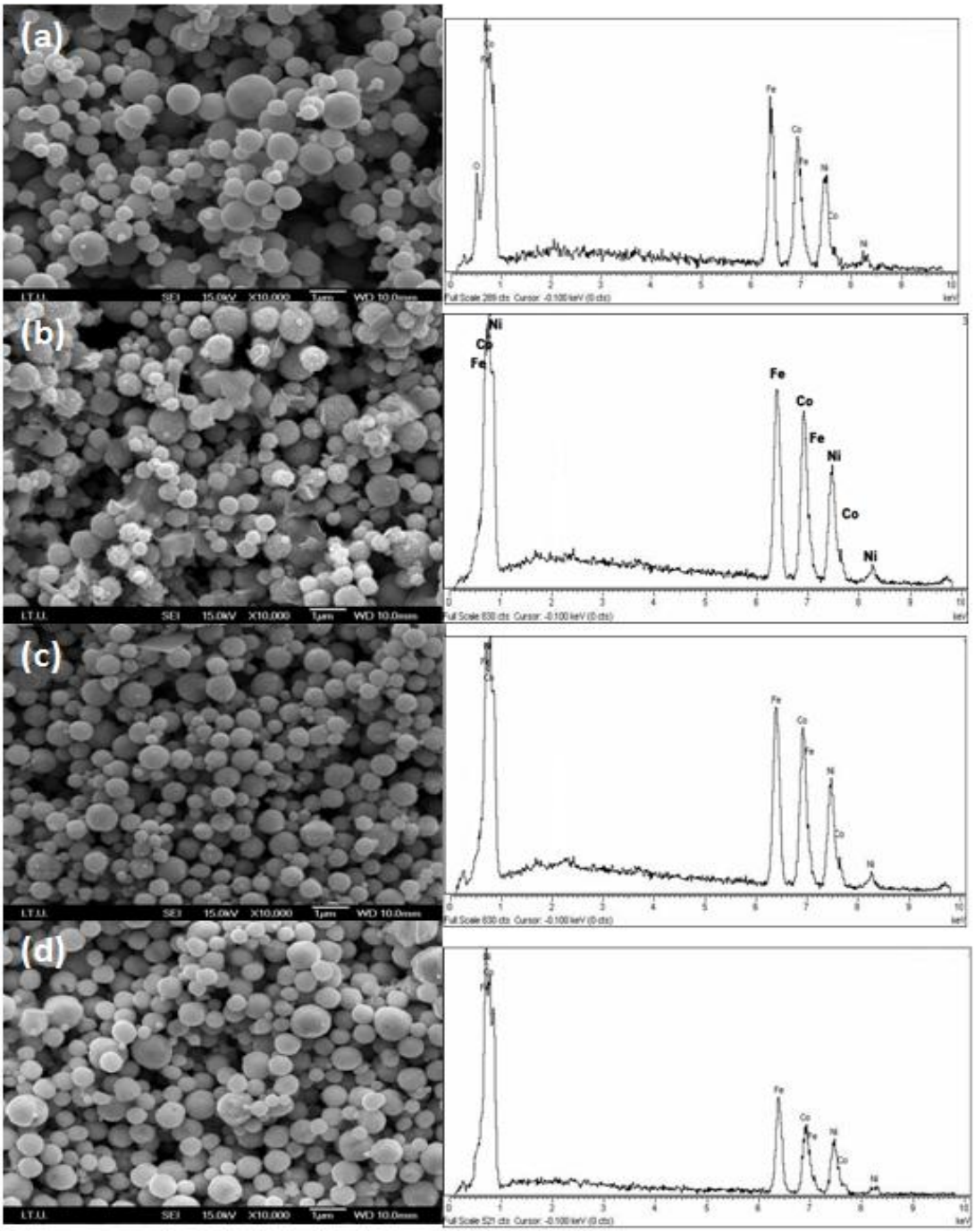


Şekil 6.6: Damlacık partikül dönüşüm modeline göre hesaplanan partikül boyutlarının konsantrasyon ile değişimi.

Şekil 6.6'da görüldüğü gibi azalan konsantrasyon değeri ile partikül boyutu düşmektedir. Ampirik partikül oluşum formülü kullanılarak 0,05 M başlangıç çözeltisinden elde edilen partikül boyutu 243 nm olarak hesaplanırken konsantrasyonun artmasıyla 0,1 M'de 306 nm'e; 0,2 M'de 386 nm'e; 0,4 M'de 486 nm'e çıkmaktadır.

6.3 Çözelti Konsantrasyonun Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi

Bu bölümde 0,05 M ile 0,4 M arasında konsantrasyona sahip demir nitrat, kobalt nitrat ve nikel nitrat başlangıç çözeltilerinden 800°C redüksiyon sıcaklığı, 0,05 l/dak H_2 debisi ve 3 saat redüksiyon süresi çalışma koşullarında USP ve HR yöntemi ile partikül üretimine etkisi incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki (0,05 - 0,4 M) başlangıç çözeltilerinden üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri ve elementel analiz (EDS) analiz sonuçları Şekil 6.7'de verilmiştir.



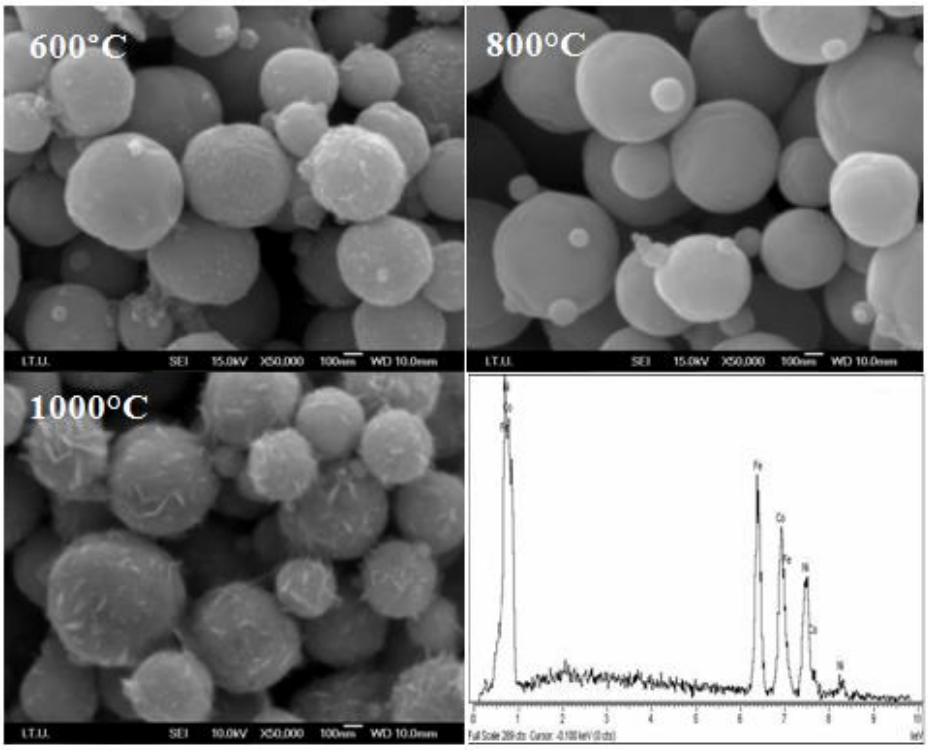
Şekil 6.7: USP-HR tekniği ile 800°C redüksiyon sıcaklığı, 0,05 l/dak H_2 gaz akış debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,05 M, (b) 0,1M, (c) 0,2 M, (d) 0,4M konsantrasyonlarına sahip başlangıç çözeltilerinden üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin SEM ve EDS analizleri.

Şekil 6.7'de verilen SEM görüntüleri incelediğinde farklı konsantrasyon değerlerine sahip başlangıç çözeltilerden 800°C 'de üretilen FeNiCo nanopartiküllerin hemen hemen küresel morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Azalan çözelti konsantrasyonu ile birlikte daha ince partiküller elde edilmiştir. 0.2 M konsantrasyona sahip çözeltiden elde partiküllerin yüzeyinde sinterlenmeye fırsat

bulamamış birincil partiküller görülmektedir. Konsantrasyonun artması daha yoğun partiküllerin oluşmasına ve partiküllerin yüzeyinin daha pürüzsüz olmasına neden olmuştur. Üretilen partiküllerinin hepsinde bir miktar aglomerasyon oluşmasına rağmen, konsantrasyon artışından dolayı irileşen partiküllerde daha az topaklanma gerçekleşmiştir. Başlangıç çözeltisinin demir,nikel ve kobalt iyonlarının oranı 1:1:1'dir. EDS analizi sonucu yapı içerisinde Fe:Ni:Co oranının yaklaşık 1:1:1 oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda USP-HR tekniği ile 800°C reaksiyon sıcaklığında üretilen partiküllerde safsızlık bulunmadığı ve partiküllerin homojen kimyasal kompozisyona sahip olduğu gözlemlenmiştir.

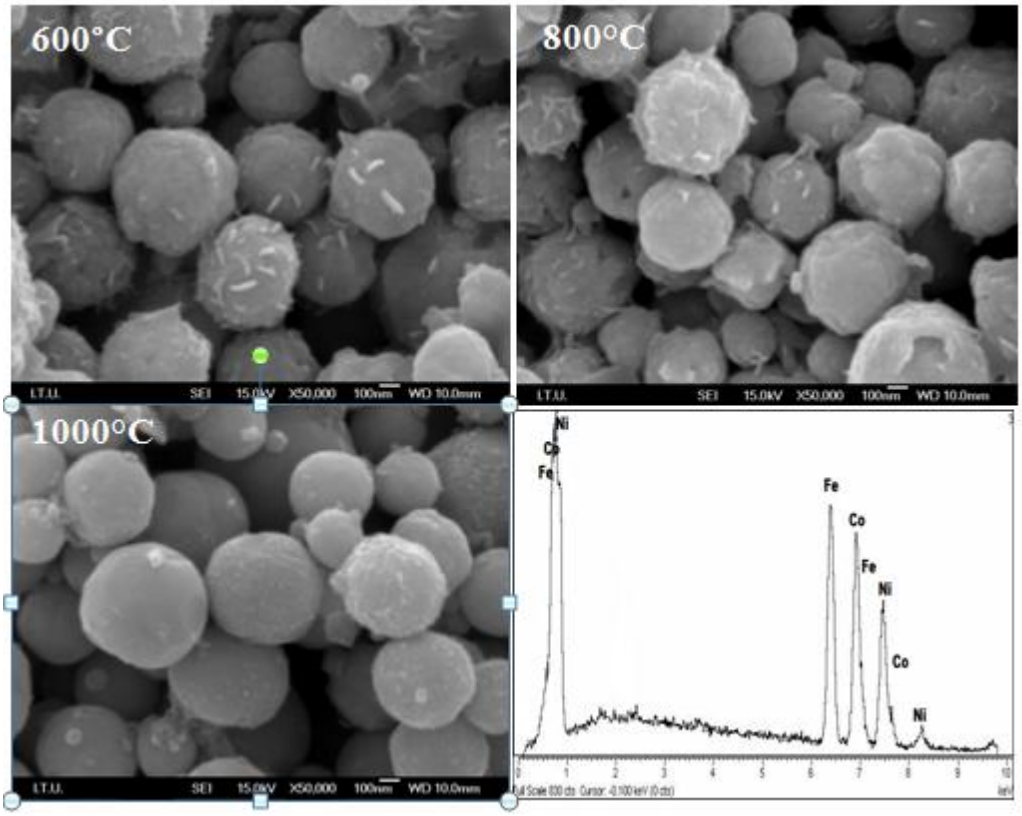
6.4 Redüksiyon Sıcaklığının Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi

USP-HR yönteminde partikül boyut ve morfolojisini etkileyen parametrelerden biri de sıcaklıktır. Artan sıcaklıkla birlikte oluşan partiküller arasında daha fazla çarpışmanın gerçekleşeceği, bu artışa bağlı olarak aerosol damlacıklarının temas ve birleşme oranının artmasıyla daha büyük partikül oluşumu beklenmektedir. Dolayısıyla sıcaklık etkisinin partikül boyutu ile doğru orantılı olduğu söylenebilir. Ancak sıcaklığın artışı ile taşıyıcı gazın hacmi artmakta ve damlacıkların fırın ortamında kalış süresi azalmaktadır. Bu bölümde demir-nikel-kobalt nitrat başlangıç çözeltisinden sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler ile üretilmiş FeNiCo partiküllerinin morfolojisi ve partikül boyutu incelenmiştir. Şekil 6.8'de 0.05 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden 600,800 ve 1000°C reaksiyon sıcaklıklarında üretilmiş partiküllerin SEM ve EDS görüntüleri verilmiştir.



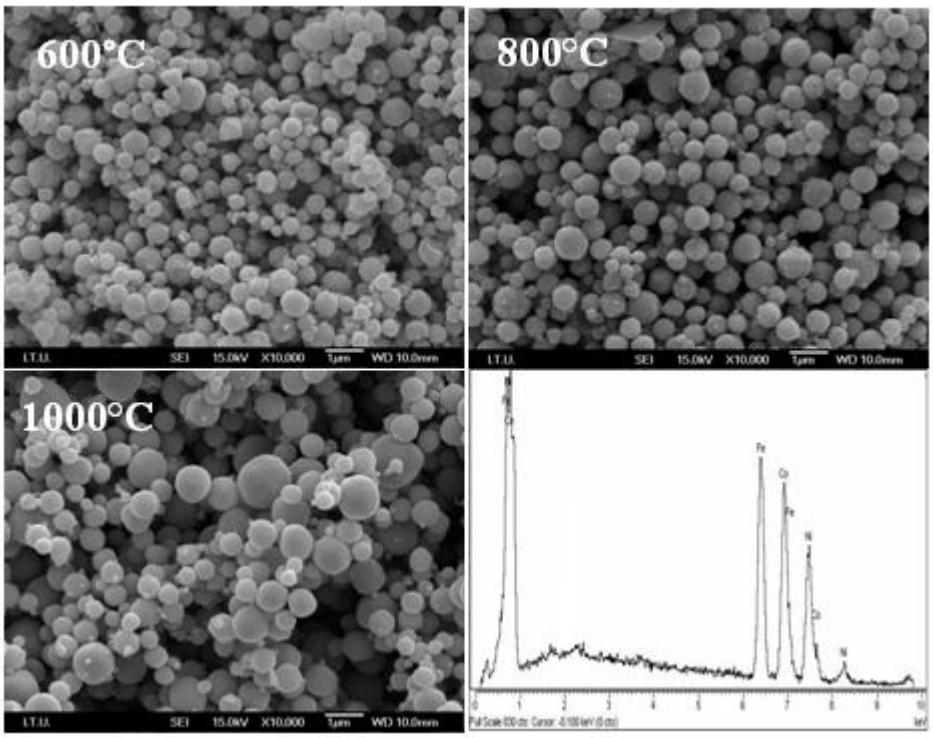
Şekil 6.8: FeNiCo partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (0,05 M başlangıç çözeltisi; 600 °C, 800 °C, 1000°C).

Şekil 6.8'deki SEM görünteleri incelendiğinde partiküllerin küresel morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Ortalama partikül boyutunun; sıcaklığın artması ile sinterlenme etkisine bağlı olarak küçük partiküllerin birleşerek büyük partikülleri oluşturması suretiyle arttığı gözlemlenmektedir. Sıcaklığın 1000°C'den 800°C'ye düşmesi ile partiküllerin fırında kalış süresi arttığı için üretilen partiküllerin yoğunlaşarak daha pürüzsüz yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Ancak fırında kalış süresi ve sıcaklık farklı konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltilerinden üretilen partiküllerin morfolojisi ve boyutu üzerine farklı etkileri olduğu gözlemlenmiştir. Tüm deneyler sonucunda elde edilen partiküller üzerine yapılan elementel analiz sonuçlarında yapıda sadece Fe,Ni ve Co elementlerin rastlanmıştır. Şekil 6.9'da 0,1M başlangıç çözeltisinden 3 farklı reaksiyon sıcaklığında üretilen partiküllerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.9: FeNiCo partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (0,1 M başlangıç çözeltisi; 600 °C, 800 °C ve 1000°C).

0,1 M konsantrasyona sahip partiküllerin Şekil 6.9'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde 600°C'de partiküllerin tamamen yoğunlaşamadığı görülmektedir. 1000°C'de üretilen partiküllerin sinterlenmenin etkisi ile beraber daha yoğun olduğu ve partikül boyutunun arttığı gözlemlenmektedir. EDS analizi sonucu yapıda safsızlık bulunmadığı tespit edilmiş; yapının tamamen Fe,Ni ve Co'dan oluştuğu belirlenmiştir.Şekil 6.10'da 0,2M başlangıç çözeltisinden 600 °C, 800 °C ve 1000°C reaksiyon sıcaklıklarında üretilen partiküllerin SEM görüntüleri verilmiştir.

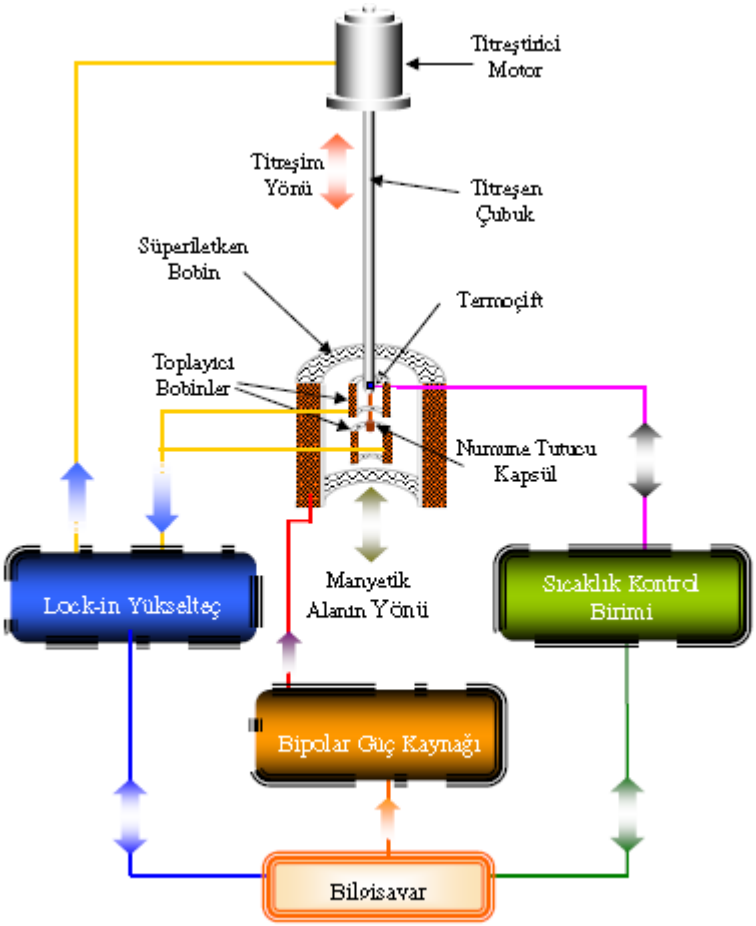


Şekil 6.10: FeNiCo partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (0,2 M başlangıç çözeltisi; 600 °C, 800 °C ve 1000°C).

Şekil 6.10'da verilen SEM görüntüleri 0,2 M başlangıç çözeltisinden 3 farklı reaksiyon sıcaklığında üretilen FeNiCo alaşım nanopartiküllerine aittir. SEM resimleri incelendiğinde redüksiyon sıcaklığının 1000°C'den 600°C'ye düşmesi ile partikül boyutunun düştüğü görülmektedir. 1000°C'de üretilen partiküllerin daha düzgün yüzeye sahip olduğu ve 800°C'de elde edilen partiküllerin daha dar boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. EDS analizi sonucu yapının Fe,Ni ve Co'dan oluştuğu tespit edilmiştir.

6.5 Manyetik Analiz Sonuçları

USP-HR yöntemiyle elde edilen FeNiCo alaşım partiküllerinin manyetik karakteristiklerini belirlemek ve üretim parametrelerinin manyetik özelliklere etkisini incelemek amacıyla AD Magnetic cihazı kullanılarak ölçüm alınmıştır. Partikül boyut ve morfolojisi üzerinde en etkin parametre olduğu bilinen sıcaklığın ve konsantrasyon değişiminin partiküllerin manyetik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Şekil 6.11'de manyetik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan VSM sisteminin şematik gösterimi bulunmaktadır.



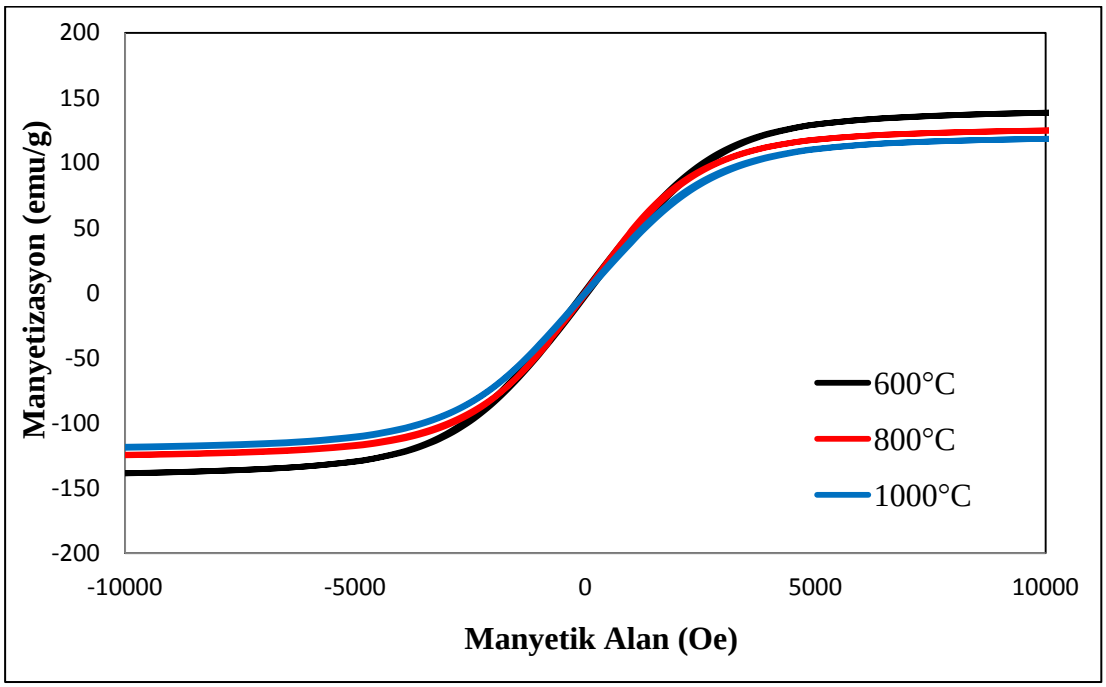
Şekil 6.11: VSM cihazının şematik gösterimi [27].

FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin ölçümleri alınmadan önce numuneler etüvde 80°C'de 30 dak. süreyle kurutulmuştur. Kurutulan numuneler ölçüm kaplarına konularak oda sıcaklığında ±20 KOe alan uygulayarak analizler gerçekleştirilmiştir. Yapılan analiz ile FeNiCo nanopartiküllerin doygunluk ve koersivite değerleri ölçülerek manyetik özellikleri incelenmiştir.

6.5.1 Redüksiyon sıcaklığının partiküllerin manyetik özelliklerine etkisi

Redüksiyon sıcaklığının partikül boyut ve morfolojisini etkilediğini önceki bölümlerde açıklanmıştı. Reaksiyona sıcaklığına bağlı olarak partikül boyut ve morfolojisinin değişiminin manyetik özelliklere etkisini incelemek amacıyla 0,1M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden 3 farklı redüksiyon sıcaklığında FeNiCo alaşım paritkülleri üretilmiş ve manyetik özellikleri VSM ile oda sıcaklığında incelenmiştir. Şekil 6.12'de 1,3 MHz'lik ultrasonik frekans, 600°C, 800°C ve 1000 °C çalışma sıcaklığı ve 0,5 l/dak H_2 gaz akış debisi koşullarında 0,1

M demir-nikel-kobalt nitrat başlangıç çözeltileri kullanılarak üretilen FeNiCo partiküllerinin 300 K'de elde edilen manyetikleşme-alan eğrisi görülmektedir.



Şekil 6.12: 0,1 M başlangıç çözeltisinden 600°C, 800°C ve 1000 °C redüksiyon sıcaklıklarında üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin manyetik analizi.

Şekil 6.12 incelendiğinde nanopartiküllerin doyum manyetizasyon değerlerinin yaklaşık 120 ile 140 emu/g arasında olduğu görülmektedir. Sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak doyum manyetizasyonun çok az düştüğü; manyetizasyonun sıcaklıktan çok az etkilendiği görülmektedir. Dolayısıyla ferromanyetik malzemelerin kalıcı mıktanıslıklarını kaybedip paramanyetik hale geçtiği kritik sıcaklık olan Curie sıcaklığının USP-HR yöntemiyle üretilen FeNiCo nanopartikülleri için reaksiyon sıcaklıklarından daha yüksek olduğu belirtilebilir. Çizelge 6.2' de 0,1 M başlangıç çözeltisinden 600°C, 800°C ve 1000 °C redüksiyon sıcaklıklarında üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin histeresis eğrisinden çıkarılan koersivite ve doyum manyetizasyon değerleri verilmiştir.

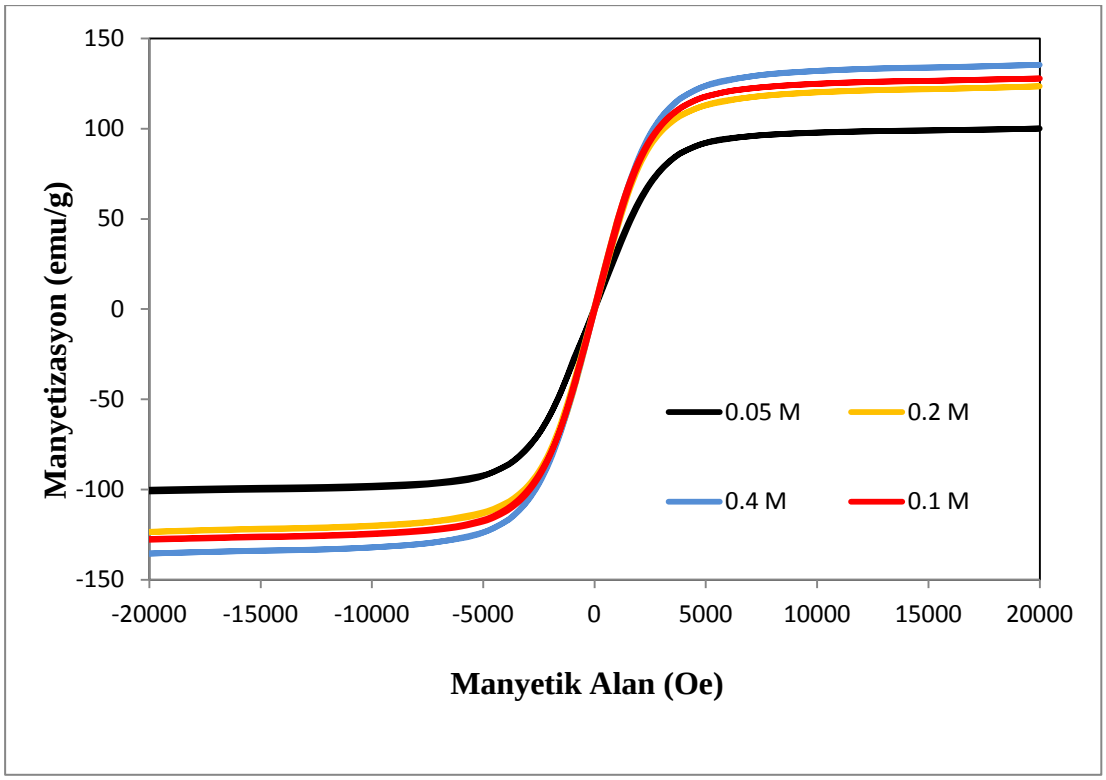
Çizelge 6.2: FeNiC nanopartiküllerinin koersivite ve doyum manyetizasyonu değerleri (0,1 M ; 600°C, 800°C ve 1000 °C).

Sıcaklık (˚C)	Hc (Oe)	Ms(emu/g)
600	48.24	138.26
800	22.72	127.48
1000	11.15	121.997

Çizelge 6.2'de belirtildiği gibi reaksiyon sıcaklığın 600 °C'den 1000°C'ye artması ile partiküllerin koersivite değerinin 48.24 Oe'den 11.15 Oe'e düştüğü ve doyum manyetizasyonu (Ms) değerinin ise 138.26 emu/g'dan 121.997 emu/g'a düştüğü bulunmuştur. FeNiCo nanopartiküllerinin ortalama partikül boyutu sıcaklığın 600 °C'den 1000°C'ye artması ile sinterlenme mekanizması uyarınca 290 nm'den 460 nm'ye yükselmiş fakat koersivite değeri 48.24 Oe'den 11.15'e düşmüştür. Konsantrasyonun sabit tutulduğu sıcaklığın değiştirildiği bu deney grubunda partikül boyutu ile koersivite arasında ters ilişki bulunmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının artması daha birincil partiküllerin birleşerek ikincil partikülleri oluşturmuştur. Daha yoğun yapıda ve pürüzsüz yüzeye sahip partiküller elde edilmiştir.Bu oluşum koersivite değerinin düşmesine ve FeNiCo nanopartiküllerinin süperparamanyetik hale yakın davranış sergilemesine neden olmuştur. İkinci deney grubunda ise konsantrasyon değişimin manyetik özelliklere etkisi incelenmiştir.

6.5.2 Çözelti konsantrasyonun partiküllerin manyetik özelliklerine etkisi

Başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu USP tekniği ile üretilen nanopartiküllerin karakteristik özelliklerini damlacık-partikül dönüşüm modeline göre etkilemektedir. Bu yaklaşıma bağlı olarak bu bölümde konsantrasyonun manyetik özelliklere olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 4 farklı konsantrasyonda 800°C'de FeNiCo alaşım nanopartikülleri elde edilmiştir. Şekil 6.13'de 0,05-0,4M başlangıç çözeltilerinden 800°C redüksiyon sıcaklığında üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin histerisis eğrisi verilmiştir.



Şekil 6.13:0,05-0,4 M başlangıç çözeltisinden 800°C redüksiyon sıcaklığında üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin manyetik analizi.

Şekil 6.13'de gösterilen 0,05-0,4M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltilerinden 800°C redüksiyon sıcaklığında üretilen FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin histerisis eğrisi incelendiğinde partiküllerin doyum manyetizasyonu değerlerinin yaklaşık 100 emu/g ve 135 emu/g arasında olduğu görülmektedir. Konsantrasyonun artışı ile birlikte genel olarak doyum manyetizasyonu değeri partikül boyutunun artmasına bağlı olarak arttığı belirtilebilir. Çizelge 6.3'de 0,05-0,4M başlangıç çözeltisinden 800°C redüksiyon sıcaklıklarında üretilen FeNiCo nanopartiküllerinin histeresis eğrisinden çıkarılan koersivite ve doyum manyetizasyon değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.3: FeNiC nanopartiküllerinin koersivite ve doyum manyetizasyonu değerleri (0,05-0,4 M ; 800°C)

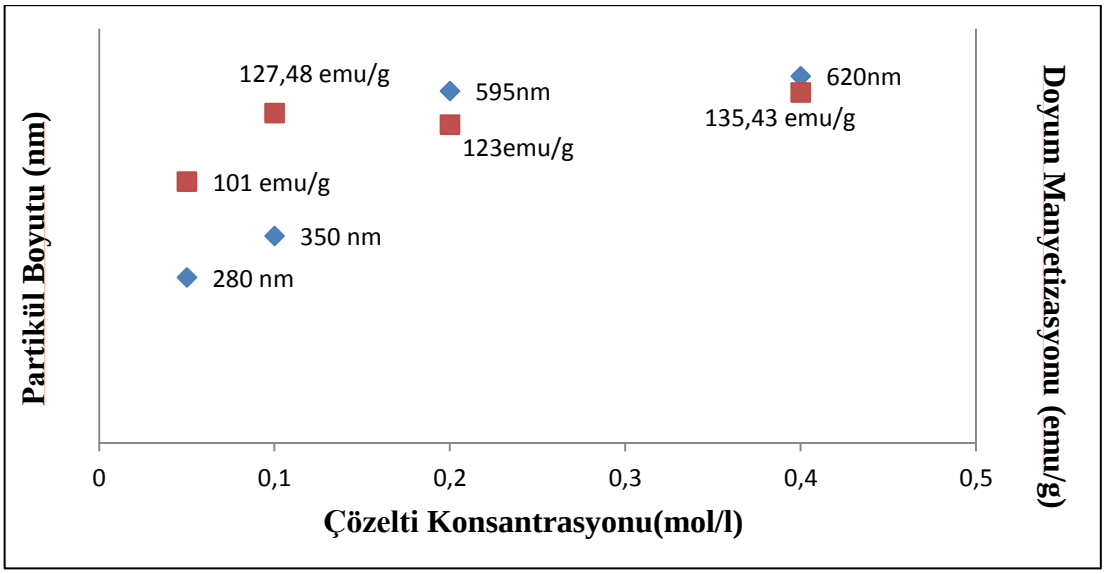
Konsantrasyon	Hc (Oe)	Ms(emu/g)
0,05 M	16,75	101
0,1 M	22,72	127,48
0,2 M	28,52	123
0,4 M	15,46	135,43

Çizelge 6.3'de verilen analiz değerleri incelendiğinde; FeNiCo alaşım partiküllerinin kalıcı manyetizasyon değerinin çok düşük olduğu ve süperparamanyetik hale yakın

davranış sergilediklerini söylemek mümkündür. Doyum manyetizasyonun ise konsantrasyon artışı ile genel olarak arttığını görülmektedir. Fe,Ni ve Co bulk yapılarının doyum manyetizasyonları sırasıyla 212, 162 ve 55, 4 emu/g'dır. USP-HR yöntemiyle üretilen FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin bulk yapıdaki Fe, Ni ve Co'dan daha düşük doyum manyetizasyona sahip olduğu bulunmuştur.

6.5.3 Partikül boyut ve morfolojisinin manyetik özelliklere etkisi

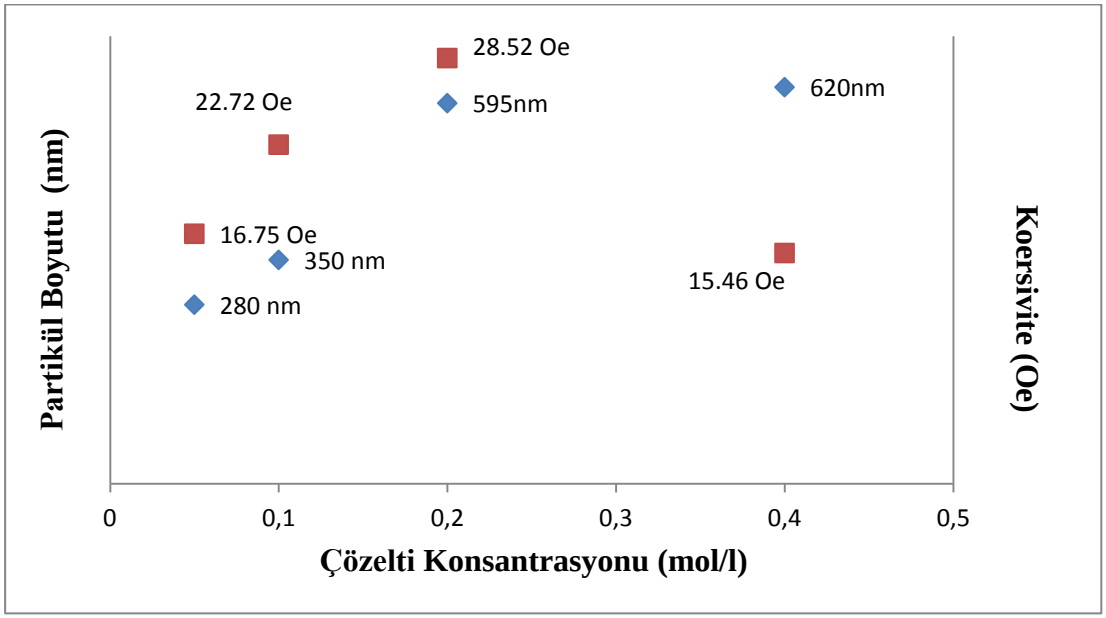
Malzemenin sert veya yumuşak magnet olarak kullanılmasına karar veren parametre olan koersivite değerinin ilk olarak konsantrasyonun artması ile arttığını daha sonra belirgin bir şekilde azaldığını görmekteyiz. Şekil 6.14'de ve Şekil 6.15'de 0,05-0,4 M başlangıç çözeltilerinden 800°C'de üretilen partiküllerin; çözelti konsantrasyonu, partikül boyutu, doyum manyetizasyonu ve koersivite arasındaki ilişki gösterilmektedir.



Şekil 6.14: Çözelti konsantrasyonu-partikül boyutu-doyum manyetizasyonu karşılaştırılması.

Şekil 6.14'de verilen grafik incelendiğinde çözelti konsantrasyonu artışı ile partikül boyut artışı arasında doğru orantılı bir ilişki olduğu belirtilebilir. FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin doyum manyetizasyonu değerinin partikül boyutunun 280 nm'den 305 nm'ye artması ile 101 emu/g'dan 127,48 emu/g'a arttığı açıkça görülmektedir

Ancak 0,2 M başlangıç çözeltisinden üretilen partiküllerin doyum manyetizasyonunda hafifçe düşme görülmektedir. Bunun sebebinin 0,2 M başlangıç çözeltisinden üretilen partiküllerin daha homojen boyut dağılımına sahip olduğu için olduğu söylenebilir. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun 0,4 M olduğu koşulda üretilen partiküller; partikül boyutunun artmasına bağlı olarak en yüksek doyum manyetizasyonu değerini sergilemektedirler**.**



Şekil 6.15: Çözelti konsantrasyonu-partikül boyutu-koersivite karşılaştırılması

Şekil 6.15'de verilen grafik incelendiğinde USP-HR yöntemiyle 0,05-0,4 M başlangıç çözeltilerinden 800°C'de üretilen FeNiCo alaşım partiküllerinin; partikül boyutuna bağlı olarak değişen koersivitenin bölüm 3'de Şekil 3.3 ile ifade edilen domain teorisine uygun davranış sergilemektedir. Partikül boyutunun 280 nm'den 595 nm'ye artmasıyla koersivite değeri 16.75 Oe'den 28.52 Oe'e artmıştır. Partikül boyutunun 620 nm'ye ulaşmasıyla koersivite değerinde belirgin bir düşüş gözlenmektedir. Bunun durumun sebebi artan partikül boyutuyla genişleyen tane sınırlarının domainlerin hareketini engellemesi olarak belirtilebilir.

7. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

- FeNiCo alaşım partikülleri küresel morfolojide demir nitrat, nikel nitrat ve kobalt nitrat çözeltisinden USP-HR tekniği ile üretilmiştir.
- USP ve HR yöntemiyle metalik partikül üretiminde önemli bir etken olan konsantrasyonunun 0,4 M'den 0,05 M'ye azalması ortalama partikül boyutunu yaklaşık 595 nm'den 280 nm'ye düşmesine neden olmuştur.
- X-ışınları difraktometresi ile faz analizi sonucunda FeNiCo alaşım partiküllerinin kristal yapısının yüzey merkezli ve hacim merkezli kübik yapıların karışımından oluştuğu gözlemlenmiştir. X-ışınları analizinden elde edilen difraksiyon paternlerinin yardımıyla, Scherrer eşitliği kullanılarak kristalit boyutu hesaplanmıştır.0,05 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden elde edilen partiküllerin kristalit boyutu sıcaklığın 1000°C'den 600°C'ye düşmesiyle; 42,3 nm'den 25,4 nm'e düşmüştür. 0,1 M, 0,2 ve 0,4 M başlangıç çözeltisinden elde edilen partiküllerin ortalama kristalit boyutları da redüksiyon sıcaklığının düşmesi ile azalmıştır.
- Başlangıç çözelti konsantrasyonunun son ürüne etkisi 0,05M - 0,4 M arasında değişen konsantrasyonlarda çözeltiler kullanılarak 800°C sabit sıcaklıkta geçekleştirilen deneyler ile incelenmiştir. 0,05;0,1;0,2 ve 0,4M başlangıç çözeltisinden elde edilen partiküllerin ortalama partikül boyutu sırasıyla 280,350,595 ve 620 nm bulunmuştur. EDS analizleri sonucu yapının Fe,Ni ve Co'dan oluştuğu belirlenmiştir.
- Reaksiyon sıcaklığının son ürüne etkisi 0,05 M-0,4 M konsantrasyona sahip çözeltiler kullanılarak 600, 800 ve 1000°C redüksiyon sıcaklıklarında incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile birincil partiküller birleşerek ikincil partikülleri oluşturmuş ve ortalama partikül boyutu artmıştır.
- USP-HR yönteminin baskın parametrelerinden olan sıcaklık ve konsantrasyon değişimin partiküllerin manyetik özelliklerine etkisi incelendiğinde; 0,1 M başlangıç çözeltisinden 600,800 ve 1000°C'de üretilen partiküllerin koersivite değerleri sıcaklık artışı ile 48,24 Oe'den 11,15Oe'e; doyum manyetizasyon

değerleri ise 138,26 emu/g'dan 121,997 emu/g'a düşmüştür.0,05-0,4 M başlangıç çözeltisinden 800°C'de üretilen paritküllerin FeNiCo alaşım partiküllerinin koersivite değerleri konsantrasyon artışı ile 16,75 Oe'den 15,46 Oe'e düşmüştür; doyum manyetizasyon değerleri ise 101 emu/g'dan 135,43 emu/g'a yükseldiği belirlenmiştir.

ÖNERİLER

- USP-HR yöntemi ile elde edilen yumuşak magnet karakterine sahip FeNiCo alaşım nanopartiküllerinin manyetik okuma ve yazıcı kafalarında kullanılabilirliğine yönelik çalışmalar yapılabilir.
- B katkılı FeNiCo alaşım partiküllerinin üretilmesi.

KAYNAKLAR

[1] **Çıracı, S., Süzer, Ş. Erdemir, A., Dağ, Ö., Bengü, E., Bayındır, M., İlday, Ö., Senger, T., Dana, A., Aydınlı, A., Gemici, Z., Yılgör, İ., Özgür, H., Yeşilyurt, Ö., Durgun, E., Kocabaş, A., Köylü Ö., Gürsen, İ.** (2006). Türkiye'de nanoteknoloji. *Bilim ve Teknik Dergisi - Yeni Ufuklara*, ***469***, 1-23.

[2] **Ramsden, J. J.** (2009). Applied Nanotechnology, Oxford: Elsevier.

[3] **Rodriguez, J. A., Garcia-Fernandez, M.** (2007). Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanoparticles, New Jersey: Whiley.

[4] **Miller, J. C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M. and Kundahl, G. (**2004). The Handbook of Nanotechnology, New Jersey: John Wiley&Sons, Inc.,Hoboken.

[5] **Bhushan, B.** (2004). Handbook of Nanotechnology, Germany: Springer.

[6] **Goldstain, A**. (1997). Handbook of Nanophase Materials, New York: Marcel Dekker Inc.

[7] **Choi, C.J , Dong X.L , Kim B.K** .(2001). Characterization of Fe and Co Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation, *Scripta Materialia*, **44**, 2225–2229.

[8] **Theodore, L., Kunz, R.G.** (2005). Nanotechnology: Environmental Implication and Solutions, John Wiley&Sons.

[9] **Shong, C. W., Haur, S. C, Wee, A. TS.** (2010). Science at the Nanoscale, Pan Stanford.

[10] *Metrenin Bir Milyarda Birinde Bilim Ve Teknoloji*. **Tübitak.** 2005, Bilim ve Teknik Yeni Ufuklara, s. 6-8.

[11] **Atalay, F., Kaya, H., Atalay, S., Tari, S.** (2009). Influences of Deposition Time and pH on Magnetic NiFe Nanowires Fabrication, *Journal of Alloys and Compounds*, **469**, 458– 463.

[12] **Hai, N. H., Lemonie, R., Remboldt, S., Strand, M., Shield, J. E., Schmitter, D., Kraus, R. H., Espy, Jr. M. and Leslie-Pelecky, D. L.** (2005). Iron and Cobalt Based Magnetic Fluids Produced by Inert Gas Condensation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **293**, 75-79.

[13] **Jung, H. S., Doyle, W. D., Matsunuma, S**. (2003). Infuence of Underlayers on the Soft Properties of High Magnetization FeCo Films, *Journal of Physics*, **93**, 6442-6444.

[14] **Jartych, E.** (2011). On the Magnetic Properties of Mechanosynthesized Co–Fe–Ni Ternary Alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **323**, 209–216.

[15] **Kavaz, D. (**2011). Nanopartiküller, *Nanobülten*, Mayıs, 12-19.

[16] **Ansari, A. A., Khan, M. N., Alhoshan, M., Aldwayyan, A. S., Alsalhi, M. S.** (2010). Nanostructured Materials Classification, Properties and Fabrication, *Nova Science Publishers.*

[17] **Oskam, G.** (2006). Metal Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Application, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **37**, 161-164.

[18] **Doğan, M.** (2004). *21. Yüz Yıl'ın Teknolojisi Nanoteknoloji*. **128**, Popüler Bilim, 32-36.

[19] **Ram, K., M., Andreescu, S., Ding, H.** (2011). Nanotechnology for Environmental Decontamination, McGraw Hill Companies.

[20] **Wanheng, L., Dongbai, S., Hongying, Y**., (2013). Synthesis and magnetic properties of size-controlled CoNi nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, **546**, 229-233.

[21] **Spaldin, Nicola, A**. (1969). Magnetic materials:fundamentals and applications. Cambridge: Cambridge University Press .

[22] **Coşkun, C**. (2010). Synthesis of Some Nanoparticles and Determination of Their Magnetic Properties, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[23] **Kaynar, M**. (2007). Synthesis and Examining of Physical Properties of Metal-Ferrite Nanoparticles, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[24] **Cullity, D**. (1972). Introduction to Magnetic Materials, Londra: Addison-Wesley.

[25] **Huang, Y**. (2002). CoPt and FePt Nanoparticles for High Density Magnetic Recording Media, *Doktora tezi*, University of Delaware.

[26] **Song, Q**. (2005). Size and Shape Controlled Synthesis and Superparamagnetic Properties of Spinel Ferrite Nanocrystals, *Doktora Tezi*, Georgia Institute of Technology.

[27] **Karaağaç, Ö.** (2007). CoCu Alaşım Filmlerinin Elektrodepozisyonu, Yapısal ve Manyetik Özellikleri Üzerine Depozisyon Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[28] **David, J.** (1996). Introduction to Magnetisim and Magnetic Materials. London: Chapman& Hall.

[29] **Köçkar, H.** (1998). Magnetic Materials Production Using a Novel Rotatin Cryostat and Structural Analysis, *Doktora Tezi*, University of Wales Cardiff.

[30] **Kittel, C.** (1996). Introduction to Solid State Physics. New York : Wiley.

[31] **URL:** <http://vizyon2023.tubitak.gov.tr>, alındığı tarih 21 Temmuz 2008.

[32] **Tan, G.** (2012). Nano Ürünler, *Nanobülten*, 15, 24-25.

[33] **Yazıcı, E.** (2009). Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Küresel Gümüş Nano-Partiküllerinin Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[34] **Abad, E. (**2005). NanoDictionary 1b, Basel : Collegium Basilea, **2**, ISBN: 1660-6795.

[35] **URL:** <http://www.scribd.com/doc/48714615/36/Nanopartikuller#page=32>, alındığı tarih 21 Mart 2013.

[36] **Enderby, J., Dowling, A.** (2004). *Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties* . London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report.

[37] **Erkoç, Ş.** (2007). *Nanobilim ve Nanoteknoloji.* Ankara: ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş.

[38] Strateji, Vizyon 2023 Projesi Nanoteknoloji (2004). *Nanobilim ve Nanoteknoloji.* Ankara.

[39] **Shong, C. W, Haur, S. C. ve Wee, A. T. S.** (2010)**.** *Science at Nanoscale: An Introductory Textbook.* Singapore : Pan Stanford Publishing.

[40] **Feynman, R.** (1960). There's Plenty of Room at the Bottom, *Caltech Engineering and Science,* **23**, 22-36.

[41] **Ashby, M. F., Ferreira, P. J. & Schodek, D. L.** (2009). *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects.* Elsevier.

[42] **Şimşek, T., Akansel, S., Özcan, Ş**. (2012). Effect of Hexane on Magnetic Blocking Behavior of FePt, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* **324**, 3924-3928.

[43] **Morales, M. B., Phan M. H., Pal, S., Frey, N. A., Srikanth, H**. (2009). Particle Blocking and Carrier Fluids Freezing Effects on Magnetic Properties of Fe3O4 Based Ferrofluids, *Journal of Applied Physics*, **105**, 1-3.

[44] **Shendruk, T. N., Desautels, R. D., Southern, B. W., Lierop, J.** (2007). The Effect of Surface Spin Disorder on the Magnetism of Fe2O3 nanoparticles dispersions, *Nanotechnology*, **18**, 455704-5.

[45] **Buschow, K.H.J.** (2008). Handbook of Magnetic Materials. Amsterdam: Elsevier.

[46] **Acklin, B., Lautens, E**. (2012). Magnetic Nanoparticles: Properties, Synthesis and Applications, New York: Nova Science Publishers.

[47] **Serdiukov, A.** (2001). Electromagnetic of Bi-anisotropic Materials: Theory and Applications., Australia: Gordon and Breach Science.

[48] **Atkinson, D.** (1996). Physical Principal of Magnetic Materials, Short Course Notes,University of Wales, Cardiff School of Engineering.

[49] **Can, M**. (2005). Investigation of Phyical Properties of Magnetic Nanoparticles, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü.

[50] **Strickland, R.F.** (1968). Kinetics and Mechanism of Crystallization. New York: Academic Press.

[51] **Lan, N.T., Duong, P.N., Hien, D.T.** (2011). Influences of cobalt substitution and size effects on magnetic properties of coprecipitated Co-Fe Ferrite Nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 5919-5925.

[52] **Gürmen, S., Ebin, B.** (2008). Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1. *Metalurji Dergisi, **150**,* 31-38

[53] **Koch, C. C.** (2003). Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods, *Reviews on Advanced Materials Science, **5**,* 91-99.

[54] **Vandana, S. P.** (2005). Nanometre scale surface modification in a needle–plate exploding system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, ***17***, 5327-5334.

[55] **Castro, C.L.D., Mitchell, B.S., Baraton, M. I.** (2002). Nanoparticles from Mechanical Attrition, Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, *New Orleans : American Scientific Publishers.* 1-3.

[56] **Liveri, V.T.** (2006). Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneeous Systems. New York: Springer Science & Business Media Inc.

[57] **Edelstein, A.S., Cammarate, R.C**. (2001). Nanomaterials: Synthesis Properties and Applications. Bristol: Institute of Physics Publishing.

[58] **URL:** <http://engineershandbook.com/MfgMethods/PVD.htm>, Manufacturing Processes - Physical Vapor Deposition (PVD), alındığı tarih: 24 Mart 2012.

[59] **Ebin, B.** (2007). Demir Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[60] **Wang, Z. H.,Choi, C.J., Kim J.C., Zhang, Z.D**. (2003). Microstructure and Magnetic Properties of Fe-Co Nanoparticles Prepared by Chemical Vapor Condensation Process, *Journal of Alloys and Compounds*, **351**, 319-323.

[61] **Wang, Z. H.,Choi, C.J., Kim J.C., Zhang, Z.D.** (2003). Characterization of Fe-Co Alloyed Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation, *Materials Letters*, **57**, 3560-3564.

[62] **Lee, J. S., Im, S. S., Lee, C. W., Yu, J. H., Choa, Y. H. and Oh, S.T.**, (2004). Hollow Nanoparticles of Iron Oxide Synthesized by Chemical Vapor Condensation, *Journal of Nanoparticle Research*, **6**, 627-631.

[63] **Choi, C. J., Tolochko, O. and Kim, B. K.** (2002). Preparation of Iron Nanoparticles by Chemical Vapor Condensation, *Materials Letter*, **56,** 289-294.

[64] **Somiya, S. R.** (2000). Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, *Bulletin of Material Science*, **6**, 453-460.

[65] **Chen, Z. Z., Shi, E.W., Li, W.J., Zheng, Y.Q., Zhuang, J.Y., Xiao, B., Tang, L.A.** (2004). Preparation of nanosized cobalt aluminate powders by a hydrothermal method, *Materials Science and Engineering*: B, **107**, 217-223.

[66] **Myoung, J., Youngwoo, J., Lee, J., Tak, Y.** (2002). Cobalt Oxide Preparation From Waste $LiCoO_2$ by Electrochemical-Hydrothermal Method, *Journal of Power Sources*, **112**, 639-642.

[67] **Jia, B., Gao, L.** (2006). Synthesis and characterization of single crystalline PbO nanorods via a facile hydrothermal method, *Materials Chemistry and Physics*, ***100***, 351-354.

[68] **Bokinala, K. K., Pollet, M., Artemenko, A., Miclau, M**. (2013).Synthesis of Lithium Cobalt Oxide by Singl-Step Soft Hydrothermal Method, *Journal of Solid State Chemistry*, **198**, 45-49.

[69] **Ilshin Autoclave.** (t.y). *Supercritical Hydrothermal Synthesis.* <http://www.suflux.com/EN/prod/hs.html> Erişim: 31 Mayıs 2012.

[70] **Aşık, B. (2012).** Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi ile Nano Yapılı Kurşun Oksit Üretimi ve Karakterizasoynu. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitütüsü.

[71] **Sadeghzadeh-Attar, A., Sasani Ghamsari, Hajiesmaeilbaigi, M. F.,Mirdamadi, S.** (2007). Template-based growth of TiO_2 nanorods by sol-gel process. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, ***10***, 36-39.

[72] **Chen, Q., Soutar, A. M.** (2009). Progress on nanoceramics by sol-gel process. *Key Engineering Materials*, ***391***, 79-95

[73] **Zhang, J.**, **Gao, L.** (2004). Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Tin Oxide by Sol-gel Method, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 1425-1430.

[74] **Dong, L., Han, Z., Zhang, Y., Wu, Z., Zhang X.** (2006). Synthesis of Hexagonal Barium Ferrite Nanoparticles by Sol-gel Method, *Rare Metals*, **25**, 605-608.

[75] **Yan, S., Geng, L., Zhou E.** (2004). Preparation of Nanocrystalline NiZnCu Ferrite Particles by Sol-gel Method and Their Magnetic Properties, *Journal of Magnetisim and Magnetic Materials*, **277**, 84-89

[76] **Jang, H. D., Hwang, D. W., Kim, D. P., Kim, H. C., Lee, B. Y. and Jeong, I. B.**, (2004). Preparation of Cobalt Nanoparticles by Hydrogen Reduction of Cobalt Chloride in the Gas Phase, *Materials Research Bull*etin, **39**, 63-70.

[77] **Suh, H. J., Jang, H. D., Chang, H., Kim, W. B. and Kim, H. C. (**2006). Size Controlled Synthesis of Fe-Ni Alloy Nanoparticles by Hydrogen Reduction of Metal Chlorides, *Powder Technology*, **161**, 196-201.

[78] **Jung, S. S., Kang, Y. S. and Lee, J. S., (**2007). The Optimization of Hydrogen Reduction Process for Mass Production of Fe-8wt%Ni Nanoalloy Powder, *Material Science Forum*, **534-536,** 153-156.

[79] **Gürmen, S.** (2005). Recovery of Nano-sized Cobalt Powder From Cemented Carbide Scrap. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, ***29***, 343-350.

[80] **Jokanovic, V., Spasic, A. M., Uskovic, D.** (2004). Designing of Nanostructured Hollow TiO_2 Spheres Obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, ***278***, 342-352.

[81] **Bogovic, J., Stopic, S., Friedrich, B. Schroeder, J.** (2011). Nanosized Metallic Oxide Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Proceedings of EMC 2011*.

[82] **Wang, W. N., Itoh, Y., Lenggoro, I. W., Okuyama, K.** (2004). Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis, *Materials Science and Engineering B*, **111**, 69-76.

[83] **Jung, K. Y., Lee, J. H., Koo, H. Y., Kang, Y. C. and Park, S. B.** (2007). Preparation of solid nickel nanoparticles by large-scale spray pyrolysis of Ni(NO3)2.6H20 precursor: Effect of temperature and nickel acetate on the particle morphology, *Materials Science and Engineering B*, ***137***, 10-19.

[84] **Kodas, T. T., Hampden-Smith, M. J.** (1999). Aerosol Processing of Materials, Newyork: Wiley-VCH.

[85] **Messing, G., Zhang, S. and Jayanthi, G.** (1993). Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *Journal of American Ceramic Society*, ***76***, 2707-2726.

[86] **Janackovid, D., Jokanovic, V., Kostic-Gvozdenovic, L., Uskokovic, D.** (1998). Synthesis of Mullite Nanostructured Spherical Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Nanostructured Material*, **3**, 341-348.

[87] **Wang, G., Chang, Y., Wang, L., Liu, C.** (2012). Synthesis, Characterization and Microwave Absorption Properties of Fe_3O_4/Co Core/Shell-type Nanoparticles, *Advanced Powder Technology*, **23**, 861-865.

[88] **Azizi, A.** (2011). Worthwhile Effects of Salt-Matrix Reduction on Shape, Morphology and Magnetic Properties of FeNi Nanoparticles, *Material Science and Engineering: B*, **176**, 1517-1520.

[89] **Tekmen, C., Tsunekawa, Y., Nakanishi, H.** (2010). Electrospinning of Carbon Nanofiber Supported Fe/Co/Ni Ternary Alloy Nanoparticles, *Journal of Materials Processing Technology*, **210,** 451-455.

[90] **Ballot, N., Schoenstein, F., Mercone, S., Chauveau, T., Brinza, O., Jouini, N.** (2012). Reduction Under Hydrogen of Ferrite MFe2O4 (M: Fe, Ni, Co) Nanoparticles Obtained by Hydrolysis in Polyol Medium: A novel route to elaborate $CoFe_2$, Fe and Ni_3Fe nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, **536**, S381-S385.

[91] **Li, X., Takahashi, S.,** (2000). Synthesis and Magnetic Properties of Fe-Co-Ni Nanoparticles by Hydrogen Plasma-Metal Reaction, *Journal of Magnetisim and Magnetic Materials*, **214**, 195-203.

[92]**Paulus, P.M., Luis, F., Kröll, M., Schmid, L.J., Jongh, D**.(2001). Low Temperature Study of the Magnetization Reversal and Magnetic Anisotropy of Fe, Ni and Co Nanowires, *Journal of Magnetisim and Magnetic Materials*, **224**, 180-196.

[93]**Azizi, A., Yoozbashizadeh, H., Sadrnezhaad, S.K.** (2009). Effect of Hydrogen Reduction on Microstructure and Magnetic Properties of Mechnochemically Synthesized Fe-16.5Ni-16.5Co Nanoparticles, *Journal of Magnetisim and Magnetic Materials*, **321**, 2729-2732.

[94] **Wu,A., Yang, X., Yang, H.** (2012). Magnetic Properties of Carbon Coated Fe, Co and Ni Nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, **513**, 193-201.

[95] **Alagiri, M., Muthamizhchelvan, C., Ponnusamy, S**. (2011). Structural and Magnetic Properties of Iron, Cobalt and Nickel Nanoparticles, *Synthetic Metals*, **161**, 1776-1780.

[96] **Gürmen, S., Stopic, S. and Friedrich, B**. (2006). Synthesis of Nanosized Spherical Cobalt Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis, Ma*terials Research Bulletin*, **41**, 1882-1890.

[97] **Gürmen, S., Guven, A., Ebin, B., Stopic´ , S., Friedrich B**.(2009). Synthesis of Nano-crystalline Spherical Cobalt–Iron (Co–Fe) Alloy Particles by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction, *Journal of Alloys and Compounds*, **481**, 600–604.

[98] **Gürmen, S., Ebin, B., Stopic, S., Friedrich, B**. (2009). Nanocrystalline spherical iron–nickel (Fe–Ni) alloy particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction (USP-HR), *Journal of Alloys and Compounds*, **480**, 529–533.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Çiğdem TOPARLI

Doğum Yeri ve Tarihi: 21.02.1988 ADANA

E-Posta: toparli@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

Araştırma Görevlisi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi,

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2012-

Araştırma Görevlisi: Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi,

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2011-2012.

Yayın ve Patent Listesi:

A.1. Ebin, B., Toparlı, Ç., Gürmen, S., Preparation and magnetic characterization of Fe/metal oxide nanocomposite particles by means of hydrogen reduction assisted ultrasonic spray pyrolysis (USP-HR), International Journal of Materials Research, 2012, DOI: 10.3139/146.110883

B.1. Toparlı, Ç., Ebin, B., Gürmen, S., Preparation of Pb Free Solder (Cu–Ag-Sn) Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction (USP-HR) Method, TMS 2012 Annual Meeting & Exhibition, Orlando, FL, USA, March 11-15, 2012, s. 574.

B.2. Toparlı, Ç., Gürmen, S.,Nanocrystalline FeNiCoO Particles-Ultrasonic Spray Pyrolysis Method (USP), TMS 2013 Annual Meeting & Exhibition, San Antonia, Texas, USA, March 3-7, 2013.

C.1. Toparlı, Ç., Ebin, B., Cömert, M. F., Yalman, İ., Gürmen, S., Production of Fe/MgO Nanoparticles by Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) Technique, NanoTR-VII, 7. Nanoscience and Nanotechnology Congress, İstanbul, 27 June – 1 July, 2011, p. P1.A.15

C.2. Köroğlu, M., Dermenci, K. B., Toparlı, Ç., Ebin, B., Akarsubaşı, A. T., Gürmen, S., Production of nanostructured silver-copper (Ag-Cu) alloy particles via ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction (USP-HR), NanoTR-VIII, 8th Nanoscience and Nanotechnology Congress, Ankara, 25-29 June, 2012, p. PP-088. A.1.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Toparlı,Ç., Gürmen, S., Ebin, B., Iron–Nickel-Cobalt (Fe–Ni-Co) Alloy Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction (USP-HR) Method, MS&T12, Materials Science & Technology 2012 Conference & Exhibition, Pittsburg, USA, 07-11 Ekim 2012.