

## SPİNEL FERRİT NANO-PARÇACIKLARININ HİDROTERMAL SENTEZ TEKNİĞİ KULLANILARAK HAZIRLANMASI VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Sema VURAL<sup>1,\*</sup>, Aysel ALPHAN<sup>2</sup>, Süleyman KÖYTEPE<sup>2</sup>, Turgay SEÇKİN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Seydişehir AC Mühendislik Fakültesi,  
Necmettin Erbakan Üniversitesi, 42360, Konya

<sup>2</sup>Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, İnönü Üniversitesi, 44280, Malatya

### ÖZET

Kobalt, nikel ve çinko ferrit nano parçacıkları hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez koşullarının elde edilen spinel ferritlerin kristal yapısı, parçacık boyutu, örgü parametreleri, mikroyapı ve manyetik özellikler üzerine etkileri X-ışını Kırınım Analizi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), Enerji-dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) ve Mapping yöntemleriyle belirlenmiştir. Hazırlanan ferritlerin parçacık boyutu 25-70 nm arasında değişmektedir. Ayrıca, nano parçacıkların manyetik özellikleri titreşimli örnek magnetometresi (VSM) kullanılarak araştırılmıştır. Manyetik özelliklerin sıcaklık ve Co, Ni ve Çinko iyon çeşidine şiddetle bağımlı olduğu gözlenmiştir. Bu örnekler yüksek yoğunluklu manyetik kayıtlama cihazlarında, yüksek kullanım potansiyeline sahiptir.

**Anahtar Kelimeler:** Kontrollü morfoloji, spinel ferrit, nano parçacık, manyetik nano malzeme.

## PREPARATION OF SPINEL FERRITE NANOPARTICLES USING THE HYDROTHERMAL TECHNIQUE AND INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES

### ABSTRACT

Cobalt, nickel and zinc ferrites nanoparticles have been synthesized using the hydrothermally technique. Effects of synthesis conditions on the crystal structure, crystallite size, lattice parameter, microstructure and magnetic properties of the produced spinel ferrites were investigated by X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscope (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Mapping techniques. The mean crystallite size of the prepared ferrite was in the range of 25–70 nm. Furthermore, the magnetic properties of nanoparticles were investigated using a vibrating sample magnetometer (VSM). Strong temperature and Co, Ni, and Zn ions dependence of magnetic properties was observed. These samples are considered as promising materials for high density magnetic recording media.

**Keywords:** Controlled morphology, spinel ferrites, nanoparticle, magnetic nano materials.

## 1. GİRİŞ

2000'li yılların başlangıcından günümüze, bilim ve mühendislik alanında nano ölçekli malzemelere olan ilgi giderek artmaktadır. Nano malzemelere olan bu yoğun ilginin nedeni kuantum boyutlarından kaynaklı fiziksel, elektronik ve manyetik özellikleridir [1]. Bu özelliklerinden dolayı nano malzeme teknolojisi, elektronik sektöründe, biyo-medikal cihazlarda, enerji uygulamalarında, askeri amaçlı kullanımda ve atıkların temizlenmesinde/geri dönüşümünde potansiyel uygulama alanı bulmaktadır [2]. Nano malzemelerden; nano-transistor dizaynında, vücutta bölgesel hastalıkların tedavisinde kullanılacak ilaçların geliştirilmesi ve uygulanmasında, ayrıca askeri amaçlı hazırlanacak yeni nesil silahların ve savunma sistemlerinin geliştirilmesinde yararlanılabilir [3]. Böylesine geniş bir spektrumu kapsayan nano malzeme ve nano parçacık araştırmalarının önemli bir bölümünü de manyetik parçacıklar üzerine yapılan araştırmalar oluşturur.

Manyetik nano parçacıklar hem fabrikasyon hem de uygulama alanlarında geniş bir araştırma alanına sahiptir. Bu parçacıkların zaman içerisinde, tek-bit element olarak yüksek yoğunluklu manyetik veri

\*Sorumlu yazar:e-posta: [semavural@gmail.com](mailto:semavural@gmail.com)

depolama cihazlarında, manyeto-optik anahtarların tasarımında ve yeni foto-luminesans malzemelerin geliştirilmesinde kullanılmasıyla birlikte, uygulama alanı genişlediği için yapılan çalışmalarda da büyük oranda artış görülmüştür. Manyetik nano parçacıklar; manyetik rezonans görüntülemesinde (MRI) kontrast iyileştirici, biyo-moleküler etkileşimlerde seçici probalar ve biyo-ilaç sektöründe hücre ayırıcılar olarak kullanılırlar. Manyetik metallerin nano boyutlu parçacıkları; katalizör, yüksek miktarlarda malzeme üretiminde çekirdeklenme ajanı ve toksik atıkların iyileştirilmesi alanlarında da uygulama bulmaktadır [2-3]. Bütün bunlara ek olarak spinel ferritler; süper paramanyetizasyon, manyetik dipolar etkileşimler ve emülsiyon damlacıklarındaki ara yüzeylerde moleküler etkileşimlerin açıklanması gibi temel çalışmalarda da ideal sistemlerdir [4-7]. Bu yapılar manyetik geçirgenlikleri ve sahip oldukları dielektrik sabiti değerleri nedeniyle mikrodalga uygulamalarında, manyetik sensörlerde ve katalitik malzemelerin hazırlanmasında yoğun ilgi görmektedir [8].

Manyetik nano parçacıklar ve spinel ferritlerin sentezlenmesine yönelik gelişmeler Kimya ve Malzeme Bilimi alanındaki araştırmacıların ortak çalışmaları neticesinde ortaya çıkmıştır [2-3]. Bu parçacıkların sentezinde; kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme teknikleri, termal veya sono-kimyasal yöntemleri kapsayan koloidal sentez yöntemleri, organometalik öncüllerin bozunmasıyla gerçekleştirilen sentez yöntemleri, yüksek sıcaklıkta metal tuzlarının indirgenmesi tekniği ve ters misel yöntemini de kapsayan kimyasal sentez metodlarından faydalanılmaktadır [9-14]. Bu yayında ise hidrotermal sentez yöntemiyle manyetik nano parçacıkların elde edilmesi tartışılacaktır.

Bu çalışmada, hidrotermal yöntem kullanılarak spinel ferritler sentezlenmiştir. Sentezlenen parçacıkların boyut kontrolünün sağlanması amacıyla sentez, yüzey aktif madde varlığında gerçekleştirilmiştir. Böylelikle parçacıkların boyut kontrolü yanında homojen boyut dağılımının da sağlanması hedeflenmiştir. Yapılan sentezlerle kobalt demir oksit ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), nikel demir oksit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) ve çinko demir oksit ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) spinel ferritleri hazırlanmıştır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Nano parçacıkların sentezinde kullanılan  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Merck firmasından sağlanmıştır ve ileri saflaştırmalara tabi tutulmadan kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan su, iki kez distillenerek 0.22  $\mu\text{m}$  boyutlu filtreden geçirilerek kullanılmıştır. Kullanılan suyun iletkenlik değeri 0.2  $\mu\text{Scm}^{-1}$  dir.

Hazırlanan örneklerin kristal yapısı, ortalama parçacık boyutu ve safsızlıkların varlığı XRD tekniği ile belirlenmiştir. Örneklerin X-ışını kırınım analizleri Rigaku Rad B-Dmax II toz difraktometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.  $2\theta$  değerleri  $0.04^\circ$ 'lik basamaklar halinde  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) ışınması kullanılarak  $20^\circ$  ile  $110^\circ$  arasında alınmıştır. XRD analizi  $4^\circ/\text{dk}^{-1}$ lık tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş örnekler, pik değerlerindeki sapmaları ve örnek kalınlığından kaynaklanabilecek pik genişlemesi gibi durumları en aza indirmek amacıyla  $30(\pm 2) \text{ mg}$ 'lik miktarlarda,  $5 \text{ cm}^2$ 'lik alana ince bir tabaka şeklinde yayılarak analize hazırlanmıştır. Bu veriler parçacıkların kristal yapıları ve tabakalar arası mesafe,  $d$ , değerlerini sağlamaktadır. Ayrıca piklerin genişliği,  $D = k\lambda/\beta\cos\theta$  şeklinde tanımlanan Scherrer denklemine göre ortalama parçacık çapı ( $D$ ) ile ilişkilendirilir [15]. Denklemde;  $k$ , Scherrer sabiti (0,89),  $\lambda$ , X-ışınının dalgaboyu,  $\beta$ , x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği ve  $\theta$  düzlemin gözlemlendiği Bragg açısı olarak tanımlanır.

Infrared spektrumları ATR metoduyla 4000 - 450  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ATI UNICAM Systems 2000 Fourier Transform spektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel Termal Analiz (TGA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ölçümleri sırasıyla Shimadzu DTA-50 ve TGA-50 cihazlarında gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal kompozisyon analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Leo-Evo 40xVP) ile birleştirilmiş EDX; Röntgen Xflash Dedektor Analyzer cihazı ile yapılmıştır. Analizlerde 3 ile 30 keV aralığında elektron enerjisi kullanılmıştır. Bütün numunelerde ışın örnek yüzeyine normal gönderilmiş ve ölçüm 100 s olarak gerçekleştirilmiştir. Örneklere ait EDX spektrumlarında, matriks etkisini de içine alan ZAF düzeltmeleri yapılmıştır.

Manyetizasyon ölçümlerinde Cryogenic Q 3398 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) cihazı kullanılmış olup maksimum 7T manyetik alan uygulanarak ölçümler alınmıştır. Ölçümler 0 ile  $\pm 7 \times 10^4$  Oe aralığında gerçekleştirilmiştir. Manyetik alana karşı manyetizasyon eğrileri VSM ölçümleri sayesinde elde edilmiştir.

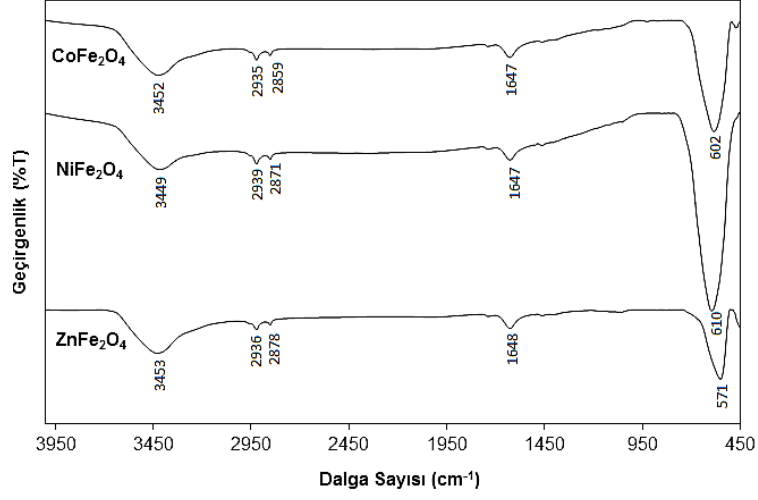
## 2.2. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ve $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ Nanoparçacıklarının Hazırlanması (Preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles)

Manyetik nanoparçacıkların hazırlanmasında aşağıdaki genel prosedür, stokiometrik miktarların hesaplanmasıyla elde edilen miktarlarda başlangıç malzemeleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sentezi için öncelikle 35 mL distile su içerisinde 1 g katyonik bir surfaktan olan cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) çözülerek berrak çözelti elde edildi. Daha sonra 1 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltiye eklendi. Karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra stokiometrik miktarda  $\text{CoCl}_2$  çözeltiye eklendi. Toplam hacim 40 mL olacak şekilde distile su eklendikten sonra çözeltinin pH'ı NaOH (1M) çözeltisi kullanılarak 11.0'ye ayarlandı. Karışım 40 dakika ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra 50 mL hacimli teflon reaktöre aktarıldı. Sıcaklık  $130^\circ\text{C}$ 'a çıkartılıp otoklavda 15 saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonunda sistem oda sıcaklığına soğutuldu. Siyah çökelek dekante edildi ve çift distile suyla üç kez yıkandı. Olası safsızlıkların giderilebilmesi için her yıkamadan önce parçacıklar çift distile su ile ultrasonik karıştırıldı. Elde edilen siyah katı vakum etüvünde  $30^\circ\text{C}$ 'da bir gece kurutuldu.

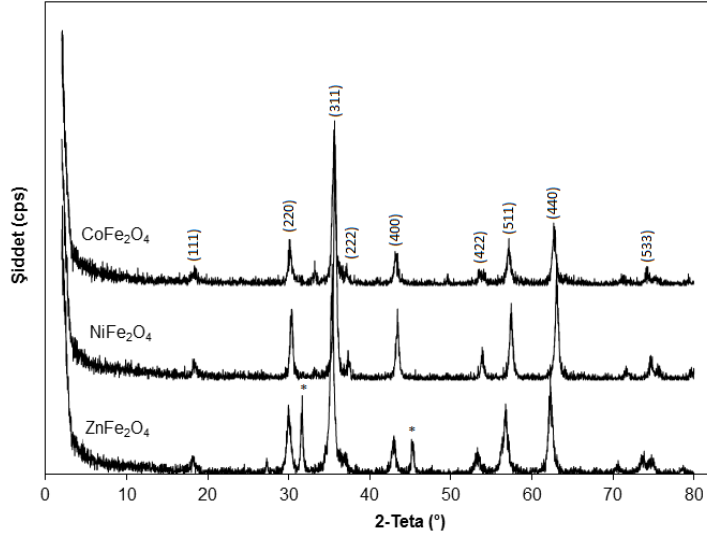
## 3. KARAKTERİZASYON

Hazırlanan manyetik spinel ferritlerin yapısal karakterizasyonu FTIR ve XRD analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde SEM tekniği ve homojenitelerinin belirlenmesinde ise EDX tekniğinden faydalanılmıştır. Termal özelliklerin belirlenmesinde TGA ve DTA yöntemleri kullanılırken manyetik özellikler VSM analizleri yardımıyla yorumlanmıştır.

Şekil 1'de sentezlenen spinel ferritlere ilişkin FTIR spektrumu verilmektedir. Spektrumda  $1000-100\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen geniş bandın genellikle kristal yapı içerisindeki iyonların titreşimlerinden kaynaklandığı belirtilmektedir [13,16]. Bütün spinel ferritlerde gözlemlenen ve oksijen bağlarından kaynaklanan iki karakteristik pik bulunmaktadır. Bunlardan ilki  $620-550\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen ve tetrahedral yapı içerisinde metal-oksijen etkileşimini gösteren geniş bant, ikincisi ise  $450-385\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen ve oktahedral yapıdaki metal-oksijen bağını gösteren geniş banttır. [17,18]. Şekil 1'deki FTIR spektrumu incelendiğinde  $M_{\text{tetra-O}}$  bandı  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  için  $602\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  için  $610\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  için  $571\text{ cm}^{-1}$  gözlenmektedir.  $M_{\text{okta-O}}$  bandı ise kobalt ve çinko ferritler için sırasıyla  $492$  ve  $469\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında başlayan pikler olarak yorumlanmıştır. Literatürde de belirtildiği gibi bu bantların pozisyonu ve şiddeti sentez şartlarına bağlı olarak kayma ve değişkenlik gösterebilir [18].  $3450\text{ cm}^{-1}$  dolayında gözlemlenen geniş bant yüzey hidrosillerine ait  $-\text{OH}$  gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca  $1650\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen küçük pikler Fe-O metal gerilme titreşimlerini göstermektedir.  $2955$  ve  $2890\text{ cm}^{-1}$  dolayında gözlemlenen iki küçük pik ise parçacık yüzeyindeki metal iyonları ile surfaktan etkileşiminden kaynaklanmaktadır [19]. Elde edilen ferritlerin kristal yapıları XRD analizleriyle de denetlenmiştir.

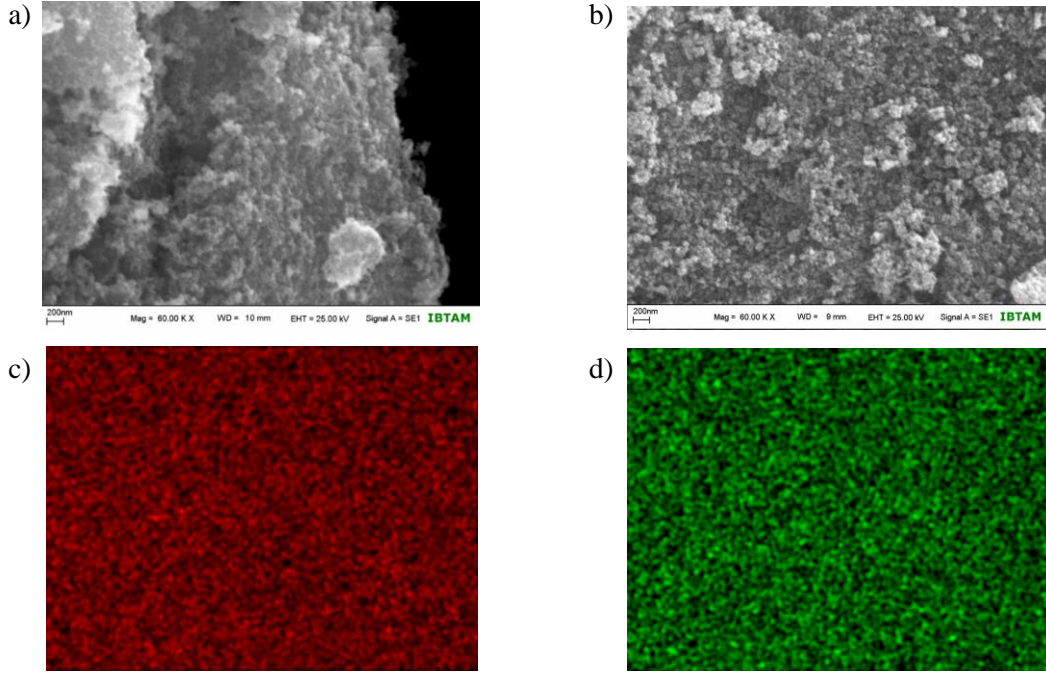


Şekil 1. Sentezlenen spinel ferritlere ait FTIR spektrumu



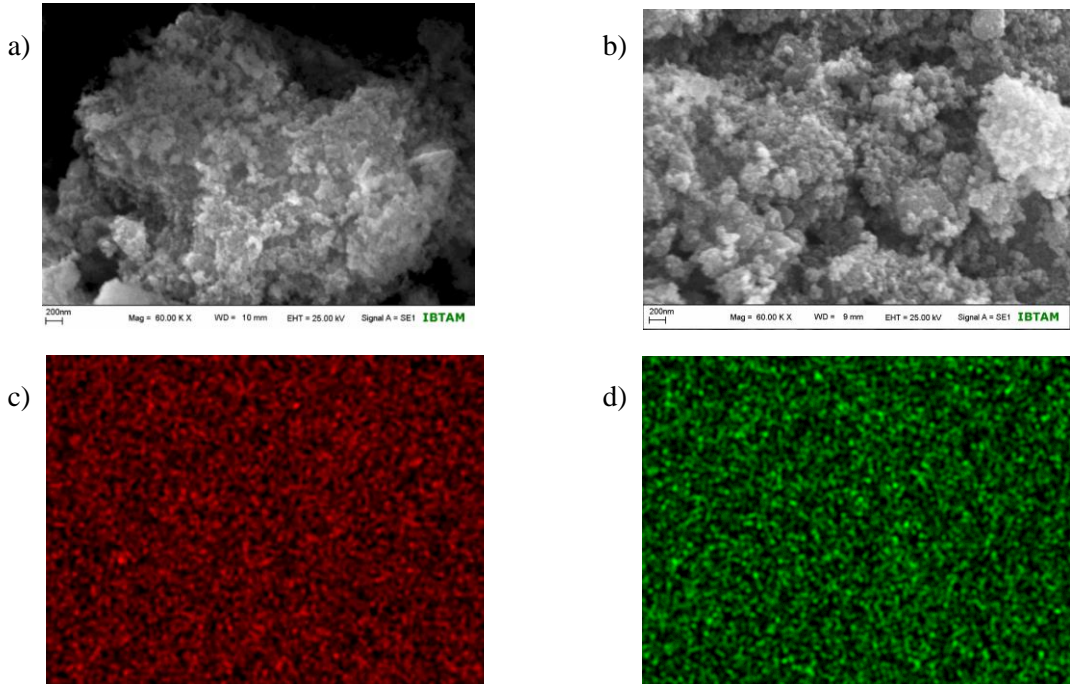
Şekil 2. Sentezlenen spinel ferritlere ait XRD spektrumu

Şekil 2’de sentezlenen yapıların X ışınları spektrumları verilmektedir. Bu spektrumların herbirinde gözlemlenen 30° (220), 37°(311), 43°(222), 56°(422) ve 64°(511) pikleri spinel kübik yapının varlığını ispatlamaktadır [20]. Bu pikler CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS No. 22-1086), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS No. 87-2338) ve ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS No. 89-1010) standartları ile örtüşmektedir. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısında ise 32° gözlenen pik ZnO yapısına karşılık gelen (100) piki şeklinde yorumlanabilecek olsa da yapıda ZnO varlığını ispatlayacak (102) ve (112) piklerinin bulunmayışı nedeniyle bu pik safsızlık olarak değerlendirilmiştir. Benzer şekilde 45° açılarında gözlemlenen pik muhtemelen demir komplekslerine ait piklere ait olmadığından safsızlık olarak değerlendirilmiştir. Ortalama parçacık boyutu, şiddeti en fazla olan (311) piki kullanılarak Scherrer denklemi yardımıyla hesaplanmış [21,22]. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> parçacıkları için sırasıyla parçacık boyutları 25.2 nm, 28.6 nm, 36,7 nm ve kafes parametreleri 8.389 Å, 8.336 Å, 8.456 Å olduğu belirlenmiştir.



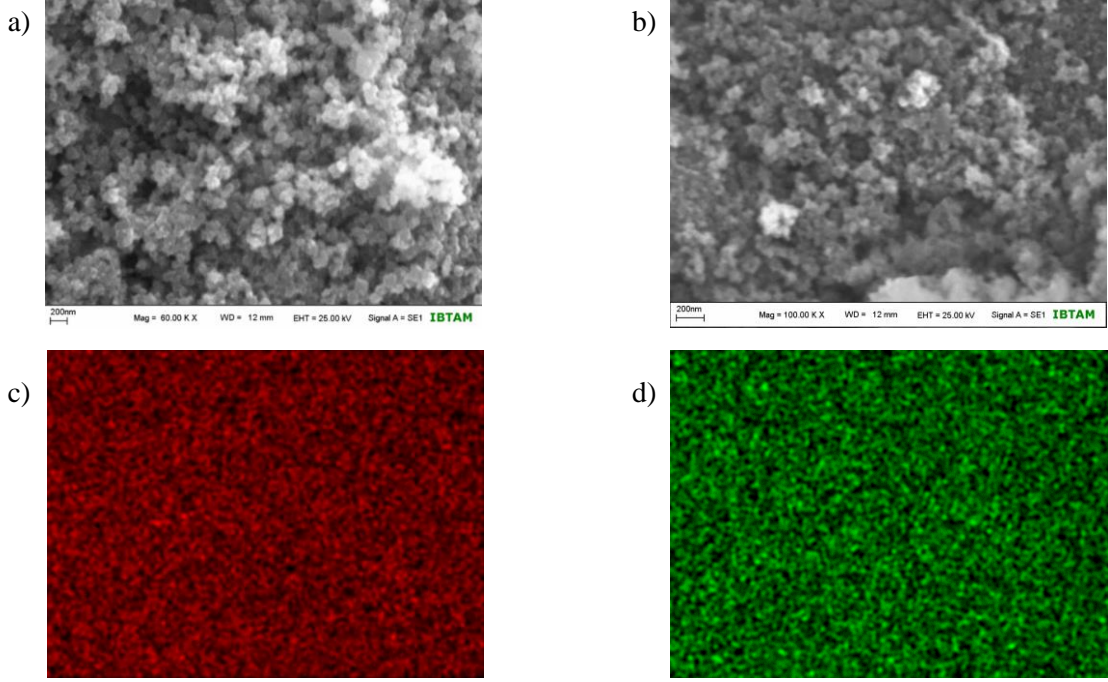
**Şekil 3.**  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 'e ait; SEM görüntüleri (a,b), bileşikteki demir iyonu dağılımı (c), bileşikteki kobalt iyonu dağılımı (d)

Şekil 3'te  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nano parçacıklarına ait SEM görüntüleri ve EDX-haritalama (mapping) sonuçları verilmektedir. SEM görüntüleri parçacıkların küresel ve 50 nm'nin altında olduğunu göstermektedir. Mapping görüntülemesi 40  $\mu\text{m}$ 'lik alanda yapılmış olup elementel dağılımın homojen olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 4.**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 'e ait; SEM görüntüleri (a,b), bileşikteki demir iyonu dağılımı (c), bileşikteki nikel iyonu dağılımı (d)

Sekil 4,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparçacıklarına ait SEM ve EDX-haritalama görüntülerine aittir. SEM görüntüleri parçacıkların küresel ve homojen dağılımlı olduğunu göstermektedir. EDX-mapping yöntemi kullanılarak demir ve nikel elementlerinin yapıdaki dağılımları görüntülenmiştir. Görüntüleme  $60\ \mu\text{m}$ 'lik alanın taranmasıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar elementel dağılımının homojen olduğunu göstermektedir.

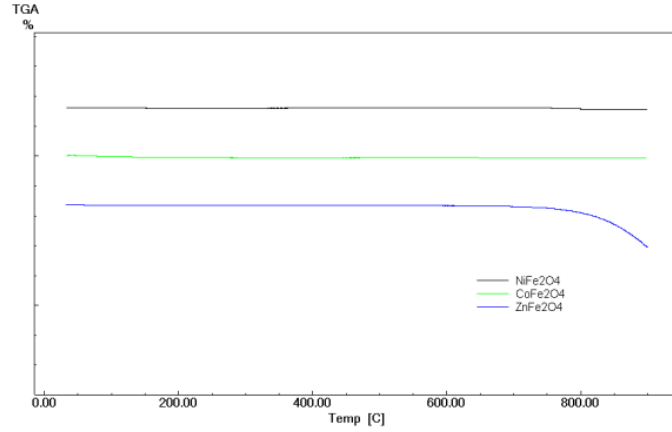


**Şekil 5.**  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 'e ait; SEM görüntüleri (a,b), bileşikteki demir iyonu dağılımı (c), bileşikteki çinko iyonu dağılımı (d)

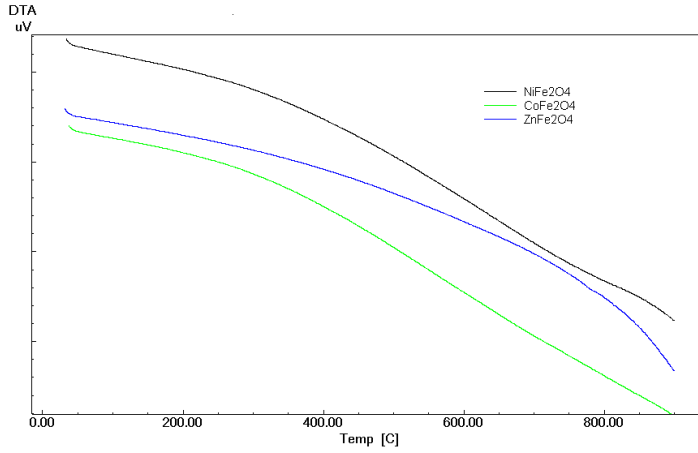
Şekil 5'te  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nano parçacıklarına ait SEM ve EDX-mapping görüntüleri yer almaktadır. Parçacıklar küresel morfolojidedir. Mapping görüntülemeleri için  $60\ \mu\text{m}$ 'lik alan taranmıştır ve elementel dağılımın homojen olduğunu görülmektedir.

Genel olarak SEM görüntülerinde parçacık boyutunun büyük olmasının nedeni parçacıkların kümelenerek tek bir parçacık gibi görünmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 6 ve Şekil 7, sentezlenen spinel ferritlere ait TGA ve DTA termogramları verilmektedir. TGA termogramı incelendiğinde yapılarda beklendiği gibi  $750^\circ\text{C}$  sıcaklığa kadar herhangi bir kütle kaybı olmamaktadır. Bu durum spinel ferritlerin karakteristik bir özelliğidir ve yapıda surfaktan kalıntısının bulunmadığının da kanıtıdır [23]. DTA termogramı incelendiğinde, benzer şekilde herhangi bir endo/ekzotermik pikin bulunmaması, yapıda herhangi bir bozulma olmadığını veya safsızlıklardan kaynaklı olabilecek grup kopması, yanma gibi bir olayın gerçekleşmediğini ispatlamaktadır.



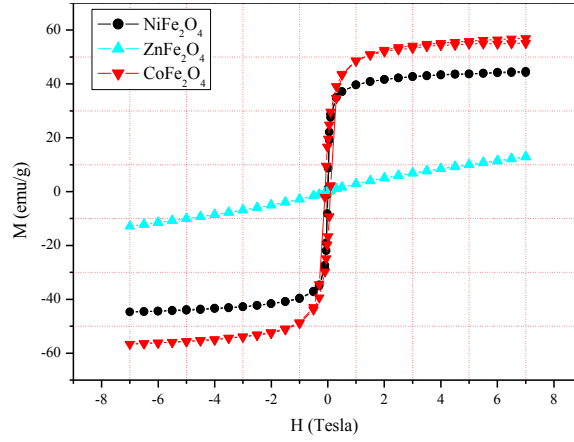
Şekil 6. Spinel ferritlere ait TGA termogramları



Şekil 7. Spinel ferritlere ait DTA termogramları

VSM ölçümlerinden elde edilmiş spinel ferritlere ait histerisis eğrileri Şekil 8’de verilmektedir. Örnekler, manyetik özellik göstermeyen kapsüllerin içerisine 10 mg miktarında yerleştirilmiştir. Manyetik alan şiddeti 0’dan başlayarak 50 Oe/sn hızında  $7 \times 10^4$  Oe (7 T) seviyesine kadar çıkmış, daha sonra sıfıra düşmüş ve zıt yönde 7 T’ya kadar çıkmış ve son olarak tekrar ilk yönle aynı olacak şekilde 7 T seviyesine ulaştıktan sonra (4 kadranlı) ölçüm sonlandırılmıştır. Ölçüm oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ve  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparçacıklarına ait manyetik özellikler, katyonların örgü içerisindeki dağılımı ile açıklanabilir. Magnetizasyon tetrahedral ve oktahedral yapıların her ikisinde de bulunan  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarından ve oktahedral yapıdaki  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Co}^{+2}$  iyonlarından kaynaklanmaktadır [24].  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ve  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparçacıklarına ait histerisis eğrileri yumuşak (soft) manyetik malzeme olduklarını gösteren “S” şeklinde tipik bir eğri oluşturmaktadır. Bu durum aynı zamanda yapıda superparamanyetik özellik gösteren parçacıkların varlığını da kanıtlamaktadır [25]. Superparamanyetik malzemelerin uygulanan manyetik alana tepkileri, manyetik alan kaldırıldıktan sonra herhangi bir manyetizasyon kalıntısı olmaması şeklindedir. Bu davranış manyetik hedef taşıyıcıları için önemli bir özelliktir [26]. Gerçekte, ferromanyetizma ile superparamanyetizma arasındaki fark parçacık boyutundan kaynaklanmaktadır. Manyetik malzeme nano-boyutta olduğu zaman, çoklu manyetik domenler tek bir manyetik domene indirgenir, ve parçacık boyutundaki düşüşe bağlı olarak koersif kuvveti artar. Literatür verileri, parçacık boyutunun 30 nm altında olması durumunda parçacıkların

superparamanyetik davranış gösterdiğini açıklamaktadır [26].  $ZnFe_2O_4$  ise zayıf manyetik özellik göstermektedir.



Şekil 8. Spinel ferritlere ait VSM histerisis eğrileri

#### 4. SONUÇ

Nikel, kobalt ve çinko ferritler hidrotermal sentez yöntemiyle başarılı şekilde sentezlenmiştir. SEM görüntüleri ve XRD datalarına göre parçacık boyutu 25-70 nm aralığında değişmektedir. EDX ve mapping analizleri malzemenin homojen yapıldığını göstermektedir. Ayrıca parçacık boyut dağılımı surfaktan kullanılmadan yapılan sentezlerle kıyaslandığında daha küçüktür. Bu durum çekirdeklenme aşamasından sonra parçacık büyümesi aşamasında surfaktanın sterik engel oluşturması ve parçacık büyümesini engellenmesi şeklinde yorumlanabilir [24-26]. Termal analiz sonuçlarına göre elde edilen malzemelerin yapılarında 750°C gibi yüksek sıcaklığa kadar herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Bu durumda elde edilen malzemeler manyetik kayıtlama cihazları gibi işlem sırasında ısının zaman zaman yükselebileceği teknolojilerde kullanılabilir niteliktedir. Manyetizasyon ölçümleri nikel ve kobalt ferritlerin superparamanyetik davrandığını, çinko ferrit yapısının ise zayıf manyetik özellik gösterdiğini açıklamaktadır.

#### KAYNAKLAR

- [1] Sattler KD. Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots. 1th ed. United States: CRC Press: Florida; 2010.
- [2] Costa ACFM, Diniz AP, Silva VJ, Kiminami RHGA, Cornejo DR, Gama AM, Rezende MC, Gama L, Influence of calcination temperature on the morphology and magnetic properties of Ni–Zn ferrite applied as an electromagnetic energy absorber, J. Alloys Compd., 483, 563-565, 2009. doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.108.
- [3] Lima UR, Nasar MC, Nasar RS, Rezende MC, Araújo JH, Ni–Zn nanoferrite for radar-absorbing material, J. Magn. Magn. Mater., 320, 1666-1670, 2008. doi: 10.1016/j.jmmm.2008.01.022.
- [4] Sugimoto M, The past, present, and future of ferrites, J. Am. Ceram. Soc., 82, 269-280, 1999. doi:10.1111/j.1551-2916.1999.tb20058.x.
- [5] Sousa, MH, Hasmonay E, Depuyrot J, Tourinho FA, Bacri JC, Dubois E, Perzynski R, Raikherb YL, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in ferrofluids: evidence of spin disorder in the surface layer, J. Magn. Magn. Mater., 572, 242-245, 2002. doi:10.1016/S0304-8853(01)01122-2.



- [6] Bhat PB, Bhat BR, Magnetically retrievable nickel hydroxide functionalised  $AFe_2O_4$  (A=Mn, Ni) spinel nanocatalyst for alcohol oxidation, *Appl Nanosci*, 6, 425–435, 2016. DOI 10.1007/s13204-015-0456-0.
- [7] Sepelak V, Baabe D, Mienert D, Schultze D, Krumeich F, Litterst FJ, Becker KD, Evolution of structure and magnetic properties with annealing temperature in nanoscale high-energy-milled nickel ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.*, 257, 377-386, 2003. doi:10.1016/S0304-8853(02)01279-9.
- [8] Naiden EP, Zhuravlev VA, Itin VI, Terekhova OG, Magaeva AA, Ivanov YF, Structure and magnetic properties of mechanically alloyed ferrite nanopowders, *Russian Physics Journal*, 49(9), 946-951, 2006. doi:10.1007/s11182-006-0207-5.
- [9] Shobana MK, Kwonb H, Choe H, Structural studies on the yttrium-doped cobalt ferrite powders synthesized by sol–gel combustion method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 324, 2245-2248, 2012. doi:10.1016/j.jmmm.2012.02.110.
- [10] Peng CH, Hwang CC, Hong CK, Chen SY, A self-propagating high-temperature synthesis method for Ni-ferrite powder synthesis, *Mater. Sci. Eng. B.*, 107(3), 295-300, 2004. doi:10.1016/j.mseb.2003.12.004.
- [11] Sridhar R, Ravinder Da, Kumar KV, Synthesis and Characterization of Copper Substituted Nickel Nano-Ferrites by Citrate-Gel Technique, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2, 192-199, 2012. doi: 10.4236/ampc.2012.23029.
- [12] Nathani H, Gubbala S, Misra RDK, Magnetic behavior of nickel ferrite–nanocomposites synthesized by mechanical milling process, *Mater. Sci. Eng. B.*, 111, 95-100, 2004. doi:10.1016/j.mseb.2004.03.002.
- [13] Giannakopoulou T, Kompotiatis L, Kontogeorgakos A, Kordas G, Microwave behavior of ferrites prepared via sol–gel method, *J. Magn.Magn. Mater.*, 246(3), 360-365, 2002. doi:10.1016/S0304-8853(02)00106-3.
- [14] Konishi Y, Nomura T, Mizoe K, A new synthesis route from spent sulfuric acid pickling solution to ferrite nanoparticles, *Hydrometallurgy*, 74, 57-65, 2004. doi:10.1016/j.hydromet.2004.01.007.
- [15] Zhu W, Li Y, Zeng F, Yin H, Wang L, Zhu H, Superparamagnetic  $Fe_3O_4$  nanoparticles modified by water-soluble and biocompatible polyethylenimine for lipase immobilization with physical and chemical mechanisms, *RSC Adv.*, 5, 23039–23045, 2015. doi: 10.1039/C4RA15832F.
- [16] Chen D, Chen D, Jiao X, Zhao Y, He M, Hydrothermal synthesis and characterization of octahedral nickel ferrite particles, *Powder Technology*, 133, 247-250, 2003. doi:10.1016/S0032-5910(03)00079-2.
- [17] Deraz NM, Production and characterization of pure and doped copper ferrite nanoparticles, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 82(2), 212-222, 2008. doi:10.1016/j.jaap.2008.03.009.
- [18] Alarifi A, Deraz NM, Shaban S, Structural, morphological and magnetic properties of  $NiFe_2O_4$  nano-particles, *J Alloys Compd.*, 486(1-2), 501-506, 2009. doi:10.1016/j.jallcom.2009.06.192.
- [19] Oliveira FCC, Rossi LM, Jardim RF, Rubim JC, Magnetic Fluids Based on  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  and  $CoFe_2O_4$  Nanoparticles Dispersed in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. C*, 113(18), 8566–8572, 2009. doi: 10.1021/jp810501m.
- [20] El-Sayed AM, Influence of zinc content on some properties of Ni-Zn ferrites, *Ceram. Int.*, 28(4), 363-367, 2002. doi:10.1016/S0272-8842(01)00103-1.

- [21] Manikandan A, Vijaya JJ, Kennedy LJ, Bououdina M, Microwave combustion synthesis, structural, optical and magnetic properties of  $Zn_{1-x}Sr_xFe_2O_4$  nanoparticles, *Ceramics International*, 39, 5909- 5917, 2013. doi:10.1016/j.ceramint.2013.01.012.
- [22] Manikandan A, Vijaya JJ, L. Kennedy J, Bououdina M, Structural, optical and magnetic properties of  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  nanoparticles prepared by microwave combustion method, *Journal of Molecular Structure*, 1035, 332-340, 2013. doi:10.1016/j.molstruc.2012.11.007.
- [23] Bastami TR, Entezari MH, Kwong C, Qiao S, Influences of spinel type and polymeric surfactants on the size evolution of colloidal magnetic nanocrystals ( $MFe_2O_4$ ,  $M = Fe, Mn$ ), *Chem. Sci. Eng.*, 8(3), 378–385, 2014. doi: 10.1007/s11705-014-1441-y
- [24] Nejati K, Zabihi R, Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method, *Chemistry Central Journal*, 6, 23, 2012. doi: 10.1186/1752-153X-6-23.
- [25] Manova E, Tsoncheva T, Estournes C, Paneva D, Tenchev K, Mitov I, Petrov L, Nanosized iron and iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition, *Appl. Catal. A*, 300(2), 170-180, 2006. doi:10.1016/j.apcata.2005.11.005.
- [26] Hi J, Wang Y, Lu Y, Ma J, Luo G, In situ preparation of magnetic chitosan/ $Fe_3O_4$  composite nanoparticles in tiny pools of water-in-oil microemulsion, *React. Funct. Polym.*, 66(12), 1552-1558, 2006. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2006.05.006.