



Saturation magnetization change with structure in CoFe₂O₄ nanostructures prepared from metallic iron and cobalt by wet grinding method

Mehmet Burak Kaynar^{1*}, Ahmet Toprak², Şadan Özcan¹

¹Physics Engineering Department, Faculty Of Engineering, Hacettepe University, Ankara 06800 Turkey

²Nanotechnology Research Center, Bilkent University, Ankara 06800 Turkey

Highlights:

- Cobalt-ferrite synthesis with wet-milling
- Crystallite size change with dry milling
- Milling time dependence of crystallite size

Keywords:

- Cobalt-ferrite
- Wet-milling
- Magnetic properties
- Nanocrystalline

Graphical/Tabular Abstract

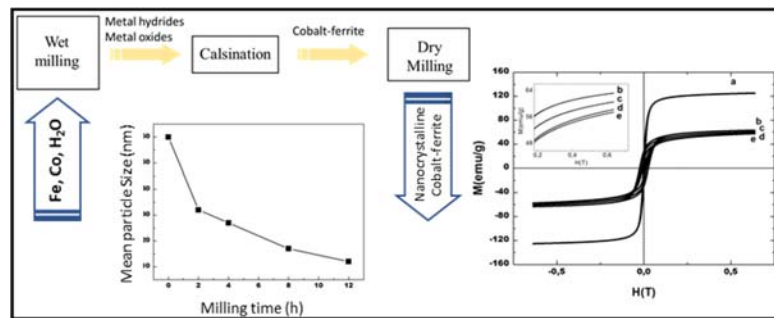


Figure 1. Particle size and magnetization change with milling

Article Info:

Research Article
Received: 27.10.2017
Accepted: 27.05.2018

Purpose: Due to the stress and atomic displacements that occur during mechanical milling, the inversion coefficient in the ferrites varies with the milling time. So, the aim of this study was to analyze the dependence of the structure and the magnetic properties on milling time of cobalt ferrite nanostructures synthesized by mechanical milling.

DOI:

10.17341/gazimmfd.460506

Theory and Methods:

Recently, ferrites have been extensively investigated due to their potential applications such as high-density data storage, magnetic fluids, magneto-optics, medical diagnosis, spintronic and photo-magnetism. Among the ferrites, cobalt ferrite is the most well-known hard magnetic material with its high mechanical strength, chemical stability, high crystal anisotropy and high magnetic coherence. Cobalt ferrite has spinel structure. Therefore, the magnetic properties of it depending on the distribution of the iron and cobalt ions at sub-lattices. In this study, for the first time in the literature, cobalt ferrite was synthesized by wet milling of metallic iron and cobalt. For this purpose, iron and cobalt powder were mixed in stoichiometric ratios and milled in steel vial with steel balls. After the calcination of the milled mixture the nanostructured cobalt ferrite was obtained. The obtained cobalt ferrite nanostructure was dry milled again to change the inversion parameter by changing the size of the crystal, the structural defect ratio and the micro stress on the structure. Structural parameters were obtained from x-ray powder diffraction spectrums while the inversion parameter calculated from the XPS analysis. The magnetic properties were investigated at room temperature by using a vibrating sample magnetometer.

Results:

Results showed that by the dry milling, the crystallite size decrease from 60 nm up to 12 nm in 12 hours while micro stress increased from 0.2×10^{-3} to 1.6×10^{-3} . Milling also reduce the inversion because of the atomic displacements so the saturation magnetization decrease from 125 emu to 57 emu by 12 hours milling.

Conclusion:

Nanocrystalline cobalt-ferrite was successfully prepared by using wet mechanical millig /calcination method at a lower temperature than the literature using metallic Fe and Co powders. This method is noteworthy due to its ease of application and its predisposition to industrial production. The increase in the inversion coefficient due to the increase in the milling time and the number of spins in this volume increases the magnetization of the magnetic dipolar interaction between the amorphous regions and the crystallites in the structure, together with the milling, decreasing the net magnetization, coercivity and the m_r / m_s ratio.

Correspondence:

Author: Mehmet Burak
Kaynar
e-mail:
bkaynar@hacettepe.edu.tr
phone: +90 536 251 1158



Islak öğütme yöntemi ile metalik demir ve kobalttan hazırlanmış CoFe_2O_4 nanoyapılarda doyum manyetizasyonunun yapıya bağlı değişimi

Mehmet Burak Kaynar^{1*}, Ahmet Toprak², Şadan Özcan¹

¹Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06800, Türkiye

²Bilkent Üniversitesi, Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, 06800, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Islak Öğütme ile kobalt-ferrit sentezi
- Kuru öğütme ile kristalit büyüklüğü değişimi
- Manyetik özelliklerin öğütme süresine bağlılığı

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 27.10.2017

Kabul: 27.05.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.460506

Anahtar Kelimeler:

Kobalt-ferrit,
ıslak öğütme,
manyetik özellikler,
nanokristalit

ÖZET

Nano-kristal kobalt-ferrit (CoFe_2O_4) örnekler ıslak mekanik öğütme/tavlama yöntemi ile metalik demir (Fe) ve kobalt (Fe) kullanılarak hazırlanmıştır. 750°C de tavlanan örnekler, 12 saate kadar kuru öğütme yapılarak, öğütme süresinin yapısal ve manyetik özelliklere etkisi irdelenmiştir. Örneklerin ortalama kristalit büyüklükleri x-ışını toz difraksiyon (X-RD) desenlerinden Rietveld analiz programı (MaudLab) yardımıyla hesaplanmıştır. Sonuçlar tavllanmış örnekte kristalit büyüklüğünün 60 nm olduğunu ve 12 saat kuru öğütmeyle birlikte 12 nm'ye kadar düştüğünü göstermektedir. Ancak örneklerin geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) görüntülerinde birleşmeler olmuş nano-kristalitler gözlenmiştir. Rietveld analizleri ayrıca kuru öğütme sırasında oluşan kristal kusurları nedeniyle örneklerdeki mikro-gerilmenin 12 saat kuru öğütmeyle beraber 2×10^{-4} 'den 1.4×10^{-3} 'e çıktığı hesaplanmıştır. Co^{2+} iyonları için elektron bağlanma enerjileri x-ışını foto-elektron tayf-ölçümü (XPS) ile belirlenerek, inversiyon katsayıları belirlenmiş ve hacim başına düşen manyetik momentleri hesaplanmıştır. Hesaplanan hacim başına düşen manyetik momentleri öğütme ile birlikte $4,87 \mu_B$ 'dan $6,17 \mu_B$ 'a artarken, oda sıcaklığı titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ölçümleri öğütme süresi arttıkça doyum manyetizasyonunun 125 emu g^{-1} 'den 57 emu g^{-1} 'e düştüğünü göstermiştir.

Saturation magnetization change with structure in CoFe_2O_4 nanostructures prepared from metallic iron and cobalt by wet grinding method

H I G H L I G H T S

- Cobalt-ferrite synthesis with wet-milling
- Crystallite size change with dry milling
- Milling time dependence of crystallite size

Article Info

Research Article

Received: 27.10.2017

Accepted: 27.05.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.460506

Keywords:

Cobalt-ferrite,
wet-milling,
magnetic properties,
nanocrystallite

ABSTRACT

Nanocrystalline cobalt ferrite (CoFe_2O_4) has been synthesized directly from metallic cobalt (Co) and iron (Fe) via wet-milling followed by calcination. The calcination took place in atmosphere at 750°C . After calcination, samples were dry-milled for up to 12 h to investigate the effects of their mean crystallite sizes and microstress on their magnetic properties. The mean crystallite sizes of the samples were calculated from X-ray powder diffraction (XRD) patterns using a Rietveld analysis program (MaudLab). Results show that the calcined sample had a crystallite size of around 60 nm, which decreased to 12 nm after 12 h of dry-milling. However, agglomerated nanocrystallites were observed in the transmission electron microscopy (TEM) images of the material. Rietveld analysis also shows an increase in microstrain from 2×10^{-4} to 1.4×10^{-3} after increasing the dry-milling time to 12 h due to crystal defects induced by collisions while dry-milling. The electron binding energies of the Co^{2+} were measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to determine the degree of inversion, which was used to calculate the saturation magnetization. Vibrating sample magnetometer (VSM) measurements revealed that milling decreased the saturation magnetization from 125 emu g^{-1} to 57 emu g^{-1} even the calculated saturation magnetization increased from $4.87 \mu_B$ to $6.17 \mu_B$.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: bkaynar@hacettepe.edu.tr, atoprak@bilkent.edu.tr, sadan@hacettepe.edu.tr /

Tel: +90 536 251 1158

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son dönemde ferritler yüksek yoğunluklu depolama [1], manyetik akışkanlar [2], manyeto-optik [3], medikal teşhis [4-6], spintronik [7] ve foto-manyetizma [8] gibi potansiyel uygulamaları nedeniyle yoğun olarak araştırılmaktadır. Ferritler arasında CoFe_2O_4 yüksek mekanik dayanımı [9], kimyasal kararlılığı [10], yüksek kristal anizotropisi [11] ve yüksek manyetik koarzivitesi [12] ile en bilinen sert manyetik malzemedir [13]. CoFe_2O_4 kübik kristal yapıya sahip açık formülü $(\text{Co}_{1-3}\text{Fe}_3)^{\text{Td}}[\text{Co}_8\text{Fe}_{2-8}]^{\text{Oh}}\text{O}_4$ şeklinde verilen bir spinel yapıya sahip malzemedir. Burada Td ve Oh sırasıyla tetrahedral ve oktahedral alt örgüler, δ ise spinel sistemin inversiyon katsayısıdır. Co^{+2} iyonunun alt örgülerdeki dağılımı yani inversiyon katsayısı pek çok fiziksel ve kimyasal özelliği etkiler [14]. Bir kübik spinel yapıda metal atomları tarafından doldurulan 64 tetrahedral (A-alt örgüsü) ve 16 oktahedral (B-alt örgüsü) atomik koordinat vardır [15]. Farklı alt örgülerdeki atomlar birbirleri ile anti-ferromanyetik etkileşim gösterirken, ferritlerin manyetik özelliklerini aynı alt örgüdeki atomlar arasındaki süper değiş tokuş etkileşimi belirler [16]. $\text{Fe}^{+3} - \text{Fe}^{+3}$ etkileşimi $\text{Fe}^{+3} - \text{Co}^{+2}$ etkileşiminden çok daha büyüktür [17, 18]. Bu nedenle alt örgüler içerisindeki süper değiş tokuş etkileşimlerinin büyüklüğü ve dolayısıyla manyetik özellikleri A ve B alt örgülerindeki Co^{+2} iyonu dağılımı yani inversiyon katsayısı belirler. İversiyon katsayısı ise örnek hazırlama metodu ve koşullarına son derece bağlıdır [15]

Nano-kristalin CoFe_2O_4 başta termal dekompozisyon [19], ıslak kimyasal metot [20], hidroliz [21] ve kompleks oksimetrik sentez [22] gibi pekçok kimyasal yöntemle başarıyla sentezlenmiştir. Ancak bu yöntemlerin tümünde pahalı ve çevreye zararlı atıklara neden olan çözücüler kullanılması nedeniyle üretilen nano malzeme miktarında teknolojinin gerek duyduğundan oldukça azdır.

Son yıllarda mekanik öğütme, nano-kristal malzemelerin üretilmesinde alternatif bir yöntem olarak sıklıkla kullanılmaktadır [23-25]. Bu tekniğin en önemli avantajları endüstriyel üretime uygun olması [26,27], düşük maliyeti ve uygulamadaki kolaylığıdır [28-30]. Üstelik pek çok nano-yapının bu yöntemle sentezlenebilmektedir [31-33] Literatürde mekanik öğütme yöntemi ile ferritler başarılı şekilde hazırlanmaktadır [34]. CoFe_2O_4 nano-yapıların mekanik öğütme yöntemi ile sentezi üzerine odaklanan yayınlar mevcuttur [35-37]. Ancak bu yayınların tamamında başlangıç malzemesi olarak metal oksitler kullanılmıştır.

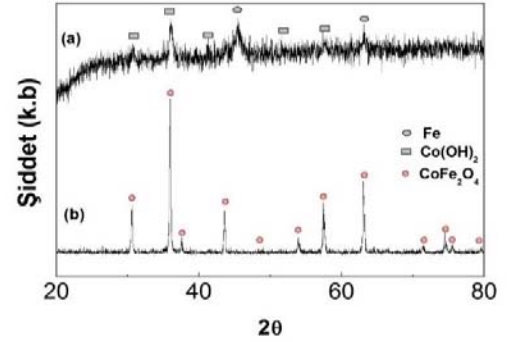
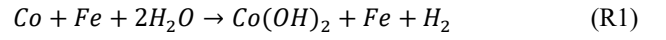
Sepelak vd. Fe_2O_3 ve MgO kullanarak mekanik öğütme yöntemiyle MgFe_2O_4 elde etmişler ve mekanik öğütme yönteminin oluşturduğu ciddi kusurla sonucu inversiyon katsayısında değişim gözlemişlerdir [38]. Benzer etki Yailyn Cedeno-Mattei vd. tarafından CoFe_2O_4 'te gözlenmiştir. Ayrıca öğütme süresindeki artışla beraber doyum manyetizasyonunda dramatik bir azalma gözlemişlerdir [39]. Bu çalışmada, bilgimiz dahilinde literatürde ilk defa metalik kobalt ve demir kullanarak ıslak öğütme/tavlama yöntemi ile

CoFe_2O_4 nano-yapılar hazırlanmıştır. Çalışmada ayrıca tavlama sonrasında uygulanan kuru öğütmeye bağlı olarak inversiyon katsayısının, ortalama kristalit büyüklüğünün ve bunlara bağlı olarak manyetik özelliklerin değişimi incelenmiştir.

2. DENEYSEL METOD (EXPERIMENTAL METHOD)

CoFe_2O_4 'ü sentezlemek amacıyla parçacık büyüklüğü 30 μm 'nin altında olan ticari metalik Fe ve Co tozu kullanılmıştır. Başlangıç tozları saf su ile 1(Co):2(Fe):4(H_2O) mol oranında karıştırılmıştır. Bu karışımın 10 gramı ile 10 mm çapında 54 paslanmaz çelik top paslanmaz çelik havan içerisinde yalıtılarak öğütülmüştür. Öğütme işlemi 24 saat süreyle Resch s1000 model gezegensel öğütücü kullanılarak 350 rpm dönü hızında yapılmıştır. Öğütme sırasında örnek/top kütle oranı 1/20 olarak seçilmiştir.

Elde edilen ara örneğin ve sonraki tüm örneklerin yapısal analizleri Rigaku B-Max/D model x-ışını toz kırınım metresi (XRD) ile Cu $K\alpha$ radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Islak öğütme sonrası elde edilen ara örneğin XRD sonuçları kobaltın su ile tepkimeye girerek $\text{Co}(\text{OH})_2$ yapısını oluşturduğunu ancak demirin tepkimeye girmeden kaldığını göstermektedir (Şekil 1).

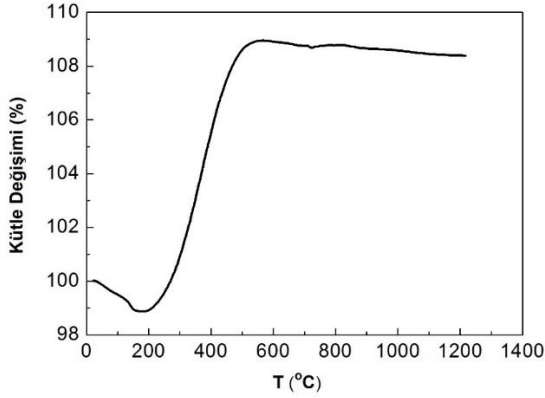


Şekil 1. Islak öğütme a) ve tavlama b) sonrası XRD desenleri

(Wet grinding (a) and annealing (b) after XRD patterns)

Bu sonuca göre reaksiyon R1 öğütme sırasında oluşan basitleştirilmiş tepkime verilmektedir. Gözlenen bu olay Co indirgeme tepkimesinin bir sonucudur. Ayrıca CoFe_2O_4 ve $\text{Co}(\text{OH})_2$ için standart oluşum entalpileri sırasıyla $-252 \text{ kcal mol}^{-1}$ ve $-539.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ olduğundan Fe ve $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'in tepkimeye girerek CoFe_2O_4 oluşturabilmesi için yüksek bir enerji gerekir ve bu enerji mekanik öğütme yoluyla sağlanamaz. Dolayısıyla bu CoFe_2O_4 yapısının oluşabilmesi için tavlama işlemi uygulanmıştır. Tavlama sıcaklığının belirlenmesi için TG/DTA ölçümü yapılmıştır (Şekil 2). TA Instruments STD Q600 TG-DTA sistemi yardımı ile alümina

potası içerisinde atmosfere açık olarak 22-1200°C aralığında 10°C/dakika ısıtma hızı ile yapılan TG-DTA analizlerinden 750°C'de TGA eğrisinde sert bir değişim olduğu sonrasında kütlede sabit kaldığı gözlenmiştir (Şekil 2). Bu nedenle ıslak öğütme sonucu elde edilen karışım porselen kap içerisinde atmosfere açık olarak 750°C'de 1 saat süre ile tavlama ve sonrasında yapılan XRD ölçümlerinden CoFe₂O₄ yapısının safsızlık olmaksızın oluştuğu gözlenmiştir. Bu literatürde gözlenen oluşum sıcaklığından çok daha düşüktür. Ortalama kristalit büyüklüğünün ve yapıda oluşan mikro-zorlanmanın manyetik özelliklere etkisini belirlemek amacıyla tavlama örnekleri 2, 4, 8 ve 12 saat süre ile 350 rpm dönü hızı ve 1/20 örnek/top kütle oranı ile paslanmaz çelik havan içinde ve paslanmaz çelik toplar kullanılarak su olmaksızın öğütülmüştür. Bu öğütmede de ıslak öğütmede kullanılan öğütücü kullanılmıştır.



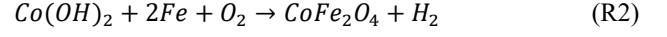
Şekil 2. Islak Öğütme Sonrasında elde edilen karışımın TGA deseni (TGA pattern of the mixture obtained after wet grinding)

Örneklerin ortalama kristalit büyüklüğü ve yapılarındaki mikro-zorlanma XRD verilerinden MaudLab programı yardımı ile Rietveld analizi yapılarak belirlenmiştir. Co²⁺ iyonlarının elektron bağlanma enerjileri XPS yardımı ile ölçülerek örneklerin inversiyon katsayıları belirlenmiştir. Örneklerin manyetik özellikleri VSM (Quantum design PPMS) ile oda sıcaklığında manyetik alana bağlı manyetizasyonun değişimi ölçümleri yapılarak belirlenmiştir.

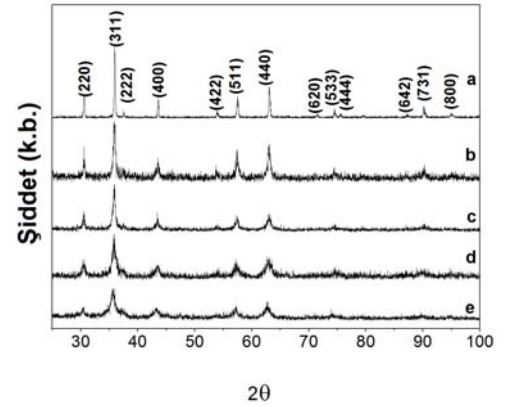
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Şekil 1 ıslak öğütülmüş karışımın (a) ve tavlama örneğinin (b) XRD desenlerini göstermektedir. Islak öğütülmüş karışımın kırınım deseninde Co(OH)₂ (ICDD PDF #45-0031) ve metalik Fe (ICDD PDF #87-0722) pikleri, tavlama örneğinin kırınım deseninde ise yalnızca CoFe₂O₄ (ICDD PDF #79-1744) bileşiğinin pikleri görülmektedir. Bu sonuç tavlama sonrasında beklenildiği gibi tek fazlı CoFe₂O₄ yapısının oluştuğunun bir kanıtıdır. Böylelikle literatürde ilk defa ıslak öğütme tekniği ile metal tozları kullanılarak kobalt-ferit üretilmiştir. Islak öğütülmüş karışımın TGA eğrisinde karışımındaki fazla suyun ayrılmasıyla 22 – 170°C

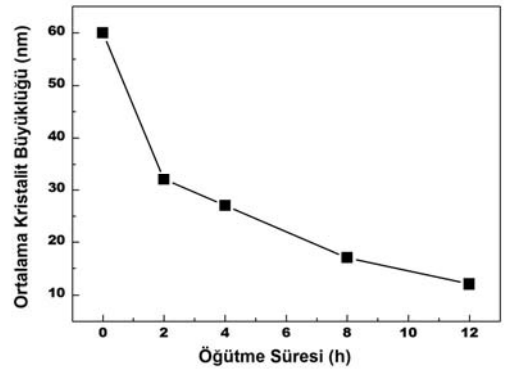
aralığında %1,2'lik kütle kaybı gözlenmektedir. Sıcaklığın daha da artırılmasıyla %8,7'lik bir kütle artışıyla birlikte reaksiyon R2'ye uygun olarak tepkimenin tamamlandığı görülmektedir. Böylelikle yine literatürde ilk defa 700°C gibi görece düşük bir sıcaklıkta kobalt ferrit yapısı elde edilmiştir.



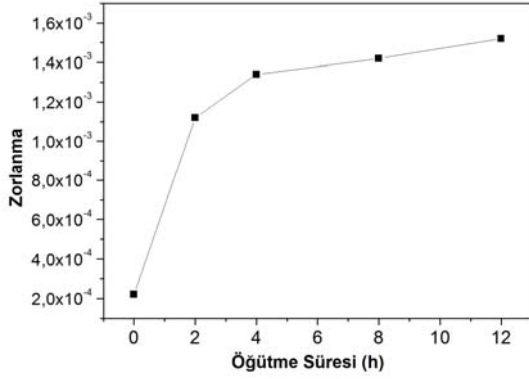
Tavlama sonrası elde edilen malzemenin 2, 4, 8 ve 12 saat kuru olarak öğütülmesiyle elde edilen örneklerin XRD desenleri Şekil 3'te tavlama örneğinin deseni ile birlikte verilmiştir. Şekil öğütme süresindeki artışla beraber pik yarı genişliklerinin (FWHM) dramatik şekilde arttığını göstermektedir. Bu öğütme süresindeki artış ile beraber ortalama kristalit büyüklüğünün azalmasının ve yapıdaki mikro-zorlanmanın artmasının bir sonucudur. Yapılan Rietveld analizleri sonucu öğütme süresinin 12 saate kadar artırılmasıyla ortalama kristalit büyüklüğünün 60 nm'den 12 nm'ye düştüğü (Şekil 4), mikro-zorlanmanın ise 2×10^{-4} 'den 1.4×10^{-3} 'e çıktığı görülmüştür (Şekil 5). Mikro-zorlanmadaki artış kuru öğütmedeki çarpışma ve sürtünmeler sonucu oluşan kristal kusurlarının bir sonucudur.



Şekil 3. Tavlama a) 2 b) 4 c) 8 d) ve 12 e) saat kuru öğütme sonrasında Kobalt-ferrit yapısına ait XRD desenleri (XRD patterns of cobalt-ferrite structure after dry milling for annealing (a) 2 (b) 4 (c) 8 (d) and 12 (e) hours)



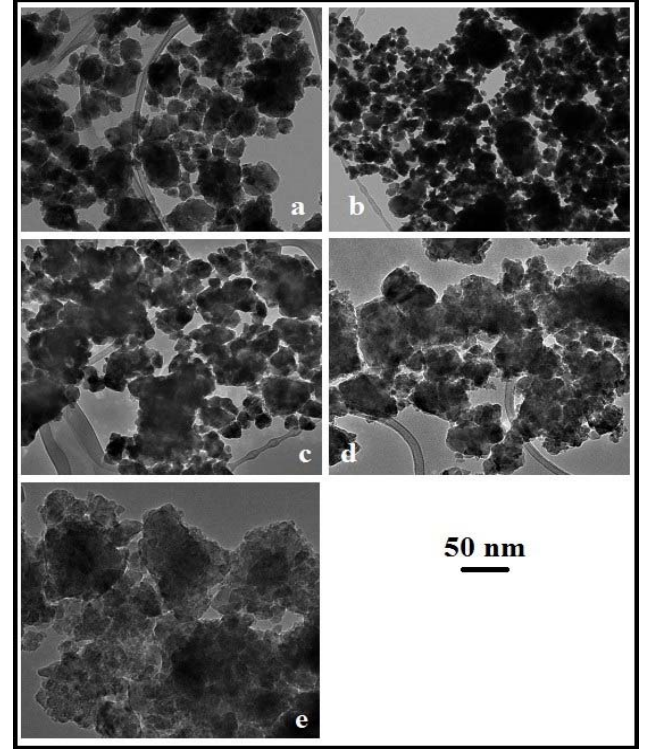
Şekil 4. Ortalama kristalit boyutunun kuru öğütme süresine bağlı değişimi (Variation of average crystallite size due to dry grinding time)



Şekil 5. Yapıda oluşan mikro zorlanmanın boyutunun kuru öğütme süresine bağlı değişimi
(Variation of the micro-strain in the structure due to dry grinding time)

Şekil 6'da tavllanmış ve sonrasında öğütülmüş örneklerin TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntüleri tavllanmış örnek için XRD'den elde edilen sonuçlara benzer şekilde kristalit büyüklüğünün öğütme ile birlikte azaldığını göstermektedir. Ancak öğütülmüş örneklerin TEM görüntülerinde parçacık öğütme süresi arttıkça parçacıkların sınırları giderek belirsizleşmekte ve birleşmiş kristalitlerden oluşan bir yapı gözlenmektedir. Ayrıca parçacıklar manyetik kuvvetler nedeniyle topaklanmakta ve bağımsız olarak gözlenmemektedir. Benzer bir gözlem Jeppson vd. tarafından görülmüş ve yüksek sonikasyona ramen bu topaklanmanın engellenemediği rapor edilmiştir [40] Hatta 12 saat öğütülmüş örnek için TEM görüntülerinde sürekli bir yapı görülmektedir. Bu sonuç XRD'den elde edilen 12 nm ortalama kristalit büyüklüğü ile birlikte düşünüldüğünde öğütme nedeniyle oluşan amorf matris içerisinde gömülmüş nano-kristalit bölgelerden oluştuğunu göstermektedir. Bu oluşum daha önceki çalışmamızda BaFe₁₂O₁₉ nanoyapıları için de gözlenmiştir [34]. Sepelak vd. Fe₂O₃ ve MgO kullanarak mekanik öğütme yöntemiyle MgFe₂O₄ elde etmişler ve mekanik öğütme yönteminin oluşturduğu ciddi kusurla sonucu inversiyon katsayısında değişim gözlemişlerdir [38]. Benzer etki Yailyn Cedeno-Mattei vd. tarafından CoFe₂O₄'te gözlenmiştir. Ayrıca öğütme süresindeki artışla beraber doyum manyetizasyonunda dramatik bir azalma gözlemişlerdir [39]. İversiyon katsayısındaki bu değişim XPS ölçümlri yoluyla Wang vd. tarafından hesaplanmıştır. Wang vd. sol-gel yöntemi ile hazırladıkları kobalt-ferrit yapıların XPS ölçümlerinde 779,8 eV 781,9 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla octahedral ve tetrahedral alt örgülerdeki Co⁺² iyonlarına karşı gelen pikleri 785,9 eV'da ise Co 2p_{3/2} pikinin uydu pikini gözlemişlerdir [41]. Benzer şekilde yapılan XPS ölçümlerinden CasaXPS programı ile yapılan arıtımda Co 2p_{3/2} tayfında maksimum noktaları 780,3 eV, 781,7 eV ve 786,8 eV ta olan üç pik bulunmuştur ve bu üç pikin altlarında kalan alanlar hesaplanmıştır. Burada 780,3 eV ve 781,7 eV'da gözlenen pikler sırasıyla oktahedral ve tetrahedral alt örgülerdeki Co⁺² iyonlarından kaynaklanmaktadır. 786,8 eV'da gözlenen pik ise Co 2p_{3/2}

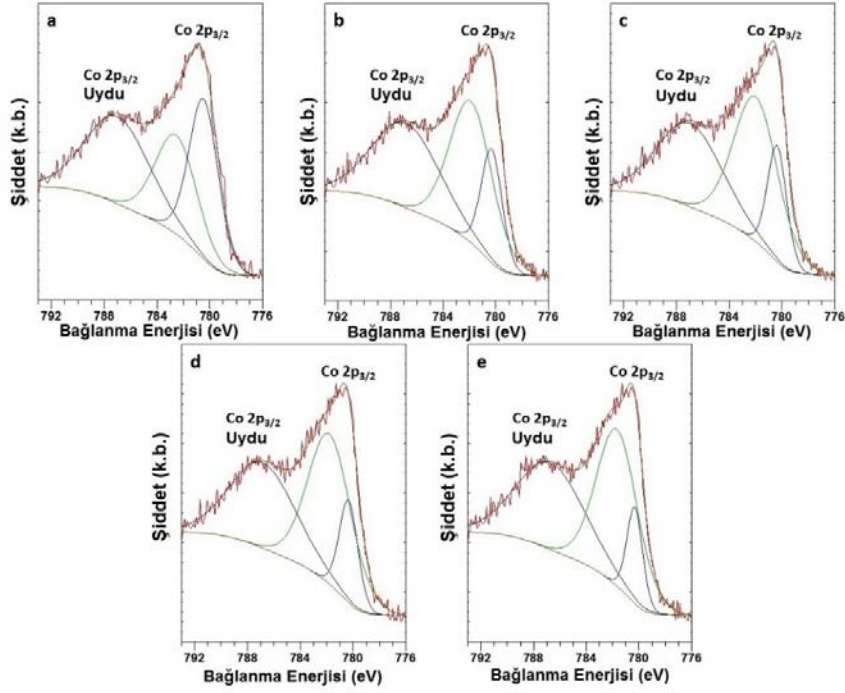
tayfının uydu piki olarak ortaya çıkmaktadır. Co⁺² iyonunun alt örgülerdeki dağılım oranı doğrudan 780,3 eV ve 781,7 eV'da gözlenen piklerin altında kalan alanlarının oranına eşittir [41]. Bu sayede XPS sonuçlarından Co⁺² iyonunun alt-örgüler içerisindeki dağılımı hesaplanmıştır (Şekil 7). Kobalt-ferrit için açık formülün (Co_{1-δ}Fe_δ)^{Td}[Co_δFe_{2-δ}]^{Oh}O₄ olduğu bilindiğinden alt örgülerdeki Co⁺² iyonlarının oranı (δ/1 - δ) oranına eşit olacaktır. Dolayısıyla inversiyon katsayısı XPS sonuçlarından elde edilen bu orandan hesaplanmıştır (Tablo 1). Bu hesaplamadan tavllanmış örnek için inversiyon katsayısının 0,53 olduğu, 2 saat öğütmeyle hızla 0,28'e düştüğü ve 12 saat öğütme ile birlikte 0,21 değerine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 6. Tavllanmış a) 2 b) 4 c) 8 d) ve 12 e) saat kuru öğütülmüş örneklerin TEM görüntüleri
(TEM images of annealed (a) 2 (b) 4 (c) 8 (d) and 12 (e) hours dry milled samples)

Tablo 1 XPS analizleri sonucu elde edilen inversiyon katsayıları ve hesaplanan doyum manyetizasyonları
(Inversion coefficients and calculated saturation magnetizations obtained by XPS analysis)

Örnek	Co ⁺² Oranı	δ	Manyetik Moment (μ _B)				Doyum Manyetizasyonu (μ _B)
			Octahedral Alt-Örgü		Tetrahedral Alt-Örgü		
			Co ⁺²	Fe ⁺³	Co ⁺²	Fe ⁺³	
a	1,14	0,53	1,6	7,34	1,4	2,66	4,87
b	0,39	0,28	0,85	8,59	2,15	1,41	5,87
c	0,34	0,25	0,76	8,73	2,24	1,27	5,98
d	0,29	0,23	0,68	8,87	2,32	1,13	6,09
e	0,26	0,21	0,62	8,97	2,38	1,03	6,17



Şekil 7. Tavlanmış a) 2 b) 4 c) 8 d) ve 12 e) saat kuru öğütülmüş örneklerde Co 2p_{3/2} XPS tayfları
(Co 2p_{3/2} XPS spectra in dry milled samples of annealed (a) 2 (b) 4 (c) 8 (d) and 12 (e) hours)

Daha önce de belirtildiği gibi alt örgülerdeki spinler kendi içlerinde ferromanyetik, farklı alt örgülerdeki spinler ise anti-ferromanyetik etkileşmektedir. XPS sonuçları kullanılarak bulunan inversiyon katsayısı, alt örgülerdeki iyon dağılımını dolayısıyla spin dağılımını verdiği için, hacim başına düşen manyetik momentleri Eş. 1 ile hesaplanabilir (Tablo 1).

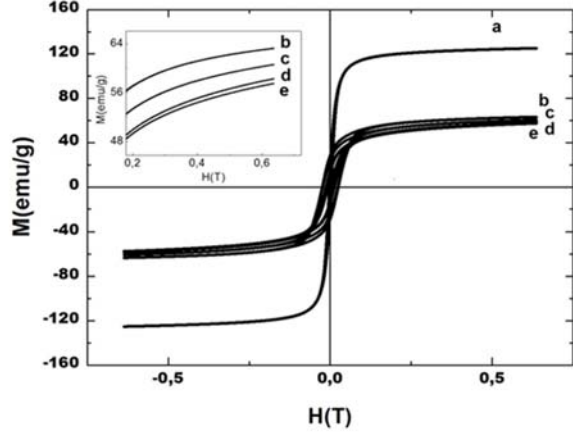
$$\mu = [\mu_{Co}\delta + \mu_{Fe}(2 - \delta)] - (\mu_{Co} \cdot (1 - \delta) + \mu_{Fe} \cdot \delta) \quad (1)$$

Burada μ_{Co} ve μ_{Fe} sırasıyla Co^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının bohr magnetonlarıdır ve yine sırasıyla $3\mu_B$ ve $5\mu_B$ değerini alırlar. Bu hesaplar tavlanmış örnek için hacim başına düşen manyetik momentin $4,87 \mu_B$ olması gerektiğini ve 12 saatlik öğütmeyle beraber $6,17 \mu_B$ 'na artması gerektiğini göstermektedir.

Hesaplanan bu sonuçların aksine tablo 2'de özetlenen VSM ölçümlerinden görüldüğü gibi doyum manyetizasyonu öğütme süresindeki artışla beraber düşmektedir (Şekil 6). Bunun başlıca nedenlerinden biri öğütme ile küçülen kristalit büyüklüğüyle birlikte artan kristalit yüzeylerinde gözlenen spin çakılma etkisidir. Bu etki daha öncede Wang vd. tarafından gözlenmiştir [42]. Ayrıca tek domainli manyetik yapılarda yüzey spinlerinin bükülmesi nedeniyle de parçacık büyüklüğü küçüldükçe doyum manyetizasyonunun azaldığı bilinmektedir [43]. Bunun yanı sıra kuru öğütme sırasında oluşan amorf bölgeler yapılarındaki yüksek kusur sayısı nedeniyle spin çakılmalarına ve dolayısıyla da manyetik olarak düzensiz bölgeler oluşmasına neden olmaktadır. Buda bir dış manyetik alan alanı takip eden net spin sayısını

azaltarak doyum manyetizasyonunu düşürmektedir. Bu manyetik olarak düzensiz bölgelerin varlığı örneklerin kalıcı mıknatıslanmaları ile doyum manyetizasyonlarının oranının (m_r/m_s) değişiminden de anlaşılmaktadır. Tavlanmış örnek yüksek kristal anizotropisine sahip bağımsız parçacıklardan oluştuğu için parçacıklar arası etkileşim çok düşüktür bu nedenle m_r/m_s oranı 0.12'dir. Ayrıca kobalt-ferrit için tek domain büyüklüğü 28 nm olduğundan tavlanmış örneği oluşan parçacıklar çoklu domainlerden oluşur ve 50 nm'lik parçacık büyüklüğü tek domain çapına görece büyük olduğundan koersivite düşüktür [44]. Tavlanmış örneğin 2 saat öğütülmesiyle birlikte oluşan birleşmiş kristalit yapıda baskın manyetik dipolar etkileşimi nedeniyle m_r/m_s oranı 0,45 olarak gözlenmektedir. Manyetik dipolar etkileşimin baskın olduğu ideal sistemlerde bu oran 0,5 olmalıdır [45]. Ancak kristalitler arası manyetik dipolar etkileşim bozuldukça bu oran sıfıra yaklaşır. Tavlanmış örneğin 2 saatten daha uzun süre öğütülmesiyle m_r/m_s oranı düşmekte ve 12 saat öğütmeyle birlikte 0,19 olmaktadır (tablo 2). Bu sonuç öğütme süresindeki artışla birlikte kristalitler arasındaki manyetik dipolar etkileşimin azaldığını bir başka deyişle kristalitlerin birbirlerinden uzaklaştığını göstermektedir. Bu sonuç TEM görüntülerinden elde edilen sürekli yapı ile birlikte düşünüldüğünde örneklerin tahmin edildiği gibi amorf ve manyetik olarak düzensiz bir matris içerisinde birbirinden ayrı olarak gömülmüş kristalit bölgelerden oluştuğu anlaşılmaktadır. 2 saatlik öğütme ile birlikte yapı içerisinde oluşan kusurlar bazı spinlerin çakılmasına neden olduğundan kristal anizotropisini arttırmaktadır bu nedenle koersivitede hızlı bir artış gözlenir [46]. Öğütme süresi arttıkça azalan parçacıklar arası dipolar etkileşim net manyetik anizotropiyi de azaltarak

koarzivitenin de dramatik şekilde azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 8. Tavllanmış a) 2 b) 4 c) 8 d) ve 12 e) saat kuru öğütülmüş örneklerin oda sıcaklığı VSM ölçümleri (Room temperature VSM measurements of annealed (a) 2 (b) 4 (c) 8 (d) and 12 (e) hours dry milled samples)

Tablo 2. Öğütme süresine bağlı olarak manyetik özelliklerin değişimi (Change of magnetic properties depending on the grinding time)

Örnek	Öğütme Süresi (Saat)	Ortalama Kristalit Büyüklüğü (nm)	H_C (mT)	M_S (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_S
a	calcined	60	2,82	125,0	14,7	0,12
b	2	32	24,70	63,1	28,6	0,45
c	4	27	23,50	60,7	23,5	0,39
d	8	17	13,00	58,1	14,2	0,24
e	12	12	8,07	57,1	11,1	0,19

4. SİMGELER (SYMBOLS)

m_r	: kalıcı mıknatıslanma
m_s	: doyum manyetizasyonu
Oh	: Oktahedral alt-örgü
TEM	: Geçirmeli elektron mikroskobu
TG-DTA	: termo-gravimetrik /diferansiyel termal Analiz
Th	: Tetrahedral alt-örgü
VSM	: titreşen örnek manyetometresi
XPS	: x-ışını foto elektron spektroskopisi
XRD	: x-ışını toz kırınım metresi
μ_B	: Bohr Magnetronu
δ	: İnverson katsayısı

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Nanokristalit kobalt-ferrit ıslak mekanik öğütme / tavlama yöntemiyle literatürden daha düşük sıcaklıkta metalik Fe ve Co tozları kullanılarak başarıyla hazırlanmıştır. Bu yöntem uygulamadaki kolaylığı ve endüstriyel üretime yakınlığı nedeniyle dikkat çekicidir. Kristalit büyüklüğünün ve buna bağlı doyum manyetizasyonunun tavlama yapmadan önce öğütme ile değiştirilebileceği görülmüştür. Öğütme süresinin

artmasıyla oluşan inverson katsayısındaki artış ve buna bağlı olarak artan birim hacimdeki spin sayısına rağmen öğütme ile beraber yapıda oluşan amorf bölgeler ve kristalitler arasındaki manyetik dipolar etkileşimin bozulması net manyetizasyonu, koarziviteyi ve m_r/m_s oranını azaltmaktadır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Fujiwara T, Barium Ferrite Media for perpendicular Recording, IEEE T Magn, 21, 1480-1485, 1985.
2. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, R167-R181, 2003.
3. Tirosh E, Shemer G, Markovich G., Optimizing cobalt ferrite nanocrystal synthesis using a magneto-optical probe Chem. Matter. 18, 465-470, 2006
4. Yen S. K., Padmanabhan P., Selvan S. T., Multifunctional Iron Oxide Nanoparticles for Diagnostics, Therapy and Macromolecule Delivery, Theranostics, 3, 986-1003, 2013.
5. Tartaj P., Nanomagnets-from Fundamentals physics to biomedicine, Curr. Nanosci. 2, 43-53, 2006.
6. Pankhurst Q A, Connolly J, Jones S K, Dobson J, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine J. Phys. D: Appl. Phys. 36, 167-181, 2003.
7. Ramos A. V., Room temperature spin filtering in epitaxial cobalt-ferrite tunnel barriers Appl. Phys. Lett. 91, 122107, 2007.
8. Giri A.K., Photomagnetism and structure in cobalt ferrite nanoparticles, Appl. Phys. Lett. 80, 2341, 2002.
9. Martens J.W.D., Peeters W.L., Van Noort H.M., Ernan M., Optical, magneto-optical and mössbauer spectroscopy on Co^{3+} substituted cobalt ferrite $Co_2+Fe_{2-x}Co_3+xO_4(0 \leq x \leq 2)$, J. Phys. Chem. Solids 46, 411-416, 1985.
10. Okuno S.N., Hashimoto S., Inomata K., Preferred crystal orientation of cobalt ferrite thin films induced by ion bombardment during deposition, J. Appl. Phys. 71, 5926, 1992.
11. Evtihiev N.N., Economov N.A., Krebs A.R., Zamjatina N.A., Co-ferrite New magnetooptic recording material, IEEE Trans. Magn. 12, 773, 1976.
12. Valenzuela R., Magnetic Ceramics, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
13. Patil K. C., Manoharan S. S., Gajapathy D., Cheremisino N.P., Handbook of Ceramics and Composites, Synthesis and Properties vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1990.
14. Costa A.C.F.M., Ni-Zn-Sm nanopowder ferrites: Morphological aspects and magnetic properties, J. Magn. Magn. Mater. 320, 742, 2008.
15. Cullity B. D., Introduction to Magnetic Materials, Wiley, New Jersey, 2009.
16. Haneda K, Morrish A.H., Noncollinear magnetic structure of $CoFe_2O_4$ small particles, J. Appl. Phys. 63, 4258, 1988.
17. Goodenough J.B., Loeb A.L., Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange Due to Covalent Forces in Spinels, Phys. Rev. 98, 391, 1955.

18. Chinnasamy C.N., Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄, *Phys. Rev. B*, 63, 184108, 2001.
19. Sebastian M.D.J., Rudraswamy B., Radhakrishna M.C., Mössbauer effect studies and X-ray diffraction analysis of cobalt ferrite prepared in powder form by thermal decomposition method, *Bull. Mater. Sci.*, 26, 509–515, 2003.
20. Maaz K., Mumtaz A., Hasanain S.K., Ceylan A., Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route *J. Magn. Mater.* 308, 289-295, 2007.
21. Hanh H., Quy O.K., Thuy N.P., Tung L.D., Spinu L., Synthesis of cobalt ferrite nanocrystallites by the forced hydrolysis method and investigation of their magnetic properties *Physica B* 327, 382–384, 2003.
22. Thang P. D., Rijnders G., Dave H.A. Blank Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis *J. Magn. Mater.* 295, 251–256, 2005.
23. Bensebaa N, Alleg S., Greneche J.M., Phase transformations of mechanically alloyed Fe–Cr–P–C powders *J. Alloys Compd.* 393, 194, 2005.
24. Zhang B., Li Z.Q., Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying *J. Alloys Compd.* 392, 214, 2005.
25. Rico M. M., Greneche J. M., Alcazar G. A. P., Effect of boron on structural and magnetic properties of the Fe₆₀Al₄₀ system prepared by mechanical alloying *J. Alloys Compd.*, 398, 26-32, 2005.
26. Vijay R., Sundaresan R., Maiya M.P., Murthy S.S., Comparative evaluation of Mg–Ni hydrogen-absorbing materials prepared by mechanical alloying *Int. J. Hydrogen Energy* 30, 501, 2005.
27. Varin R.A., Chiu Ch., Structural stability of sodium borohydride (NaBH₄) during controlled mechanical milling *J. Alloys Compd.* 397, 276–281, 2005.
28. Poleti D., Karanovic L., Zdujic M., Jovalekic C., Brankovic Z., Mechanochemical synthesis of γ -Bi₂O₃ *Solid State Sci.* 6, 239, 2004.
29. Tsuzuki T., McCormick P., ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing *Scripta Mater.* 44, 1731, 2001.
30. Janot R., Guerard D., One-step synthesis of maghemite nanometric powders by ball-milling *J. Alloys Compd.* 333, 302, 2002.
31. Ozcan S., Kaynar, M. B., Can M. M., Fırat T., *Mat. Sci and Eng. B*, 121, 278–281, 2005.
32. Şimşek T., Akansel S., Özcan Ş., Ceylan A., Synthesis of MnFe₂O₄ nanocrystals by wet milling under atmospheric conditions, *Cer. Int.* 40, 7953–7956, 2014.
33. Avar B., Ozcan Ş., Structural evolutions in Ti and TiO₂ powders by ball milling and subsequent heat-treatments, *Cer. Int.*, 40, 11123–11130, 2014.
34. Kaynar M. B., Özcan Ş., Shah S. I., Synthesis and magnetic properties of nanocrystalline BaFe₁₂O₁₉ *Cer. Int.* 41, 11257–11263, 2015.
35. Eshraghi M., Kameli P., Magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by thermal treatment of ball-milled precursors, *Current Applied Physics* 11, 476-481, 2011.
36. Sani R., Beitollahi A., Maksimov Y. V., Suzdalev I. P., Synthesis, phase formation study and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanopowder prepared by mechanical milling *J Mater Sci.*, 42, 2126–2131, 2007.
37. Manova E., Kunev B., Paneva D., Mitov I., Petrov L., Mechano-Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt Ferrite, CoFe₂O₄, *Chem. Mater.* 16, 5689-5696, 2004.
38. Šepelák V., Baabe D., Litterst F.J., Becker K.D., Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite *J. Applied Physics*, 88, 5884, 2000.
39. Cedeño-Mattei Y., Perales-Perez O., Uwakweh O. N.C., Show more Effect of high-energy ball milling time on structural and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders, *J. Magn. Mater.*, 341, 17–24, 2013.
40. Jeppson P. et al. Cobalt ferrite nanoparticles: Achieving the superparamagnetic limit by chemical reduction *J. App. Phys.* 87, 6223, 2000.
41. Wang W. P., Yang H., Xian T., Jiang J. L., XPS and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by a Polyacrylamide Gel Route, *Mater Trans* 53,1586-1589, 2012.
42. Wang J., Sun J., Sun Q., Chen Q., One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles with improved magnetic properties, *Mater. Res. Bull.* 38, 1113-1118, 2003.
43. Lyubutin I.S., Canted spin structure and the first order magnetic transition in CoFe₂O₄ nanoparticles coated by amorphous silica *J. Magn. Mater.*, 415, 13-19, 2016
44. Rao K.S., Choudary GSVRK, Rao K.H., Sujatha Ch., Structural and Magnetic properties of Ultrafine CoFe₂O₄ Nanoparticles *Pro Mater Sci.* 10, 19 – 27, 2015.
45. Peddis D., Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating *Chem. Mater.* 24, 1062–1071, 2012.
46. Ponce A.S. et al. High coercivity induced by mechanical milling in cobalt ferrite powders *J. Magn. Mater.* 344, 182-187, 2013.