

**YENİ NESİL OTOKONTROL HİPERTERMİ
MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ VE
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**SYNTHESIS OF NOVEL SELF-REGULATED
HYPERTHERMIA MATERIALS AND INVESTIGATION
OF THEIR PROPERTIES**

ENİS SERT

PROF. DR. ŞADAN ÖZCAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

YENİ NESİL OTOKONTROL HİPERTERMİ MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ENİS SERT

Doktora, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Burak KAYNAR

Kasım 2022, 124 sayfa

Bu çalışmada, Curie sıcaklığı ve manyetik özellikleri otokontrol hipertermi için uygun olduğu belirlenen nano boyutlu perovskit, LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 yapıları sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen örneklerin X-ışınları Toz Kırınım (XRD) ve Termogravimetrik Analiz (TG) yöntemleri kullanılarak yapısal, X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile kompozisyon, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile topografik analizleri yapılırken, Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ile manyetik özellikleri ve Değişken Alan (ACMF) hipertermi sistemi ile manyeto-ısı davranışları karakterize edilmiştir. Örneklerin karakterizasyonları sonucunda negatif manyetizasyon ve değiş-tokuş sapmasına ilişkin elde edilen ilginç sonuçların ısı işlem süreçlerinden kaynaklandığı belirlendi. Daha önce otokontrol hipertermi çalışması yapılmamış $\text{LaCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ malzemesinin Curie sıcaklığının Co katkısı ile oto kontrol hipertermi için uygun olan 370 K'e düşürüldüğü ancak mıknatıslanmanın istenen düzeyde olmadığı

belirlendi (~1 emu/g). Çalışmanın son aşamasında, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ malzemesinin hem mıknatıslanma (5-20 emu/g) hem de Curie sıcaklığı aralığı (287-357 K) açısından otokontrol hipertermiye uygun bir malzeme adayı olduğu literatürde ilk kez belirlendi ve hipertermi özellikleri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Kanser, Manyetik hipertermi, Ferromanyetizma, Curie sıcaklığı, Perovskit, Sol-jel, Manganit

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NOVEL SELF-REGULATED HYPERTHERMIA MATERIALS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

ENİS SERT

Doctor of Philosophy, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

Co- Supervisor: Asst. Prof. Mehmet Burak KAYNAR

November 2022, 124 pages

In this study, nano-sized perovskites LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 , Curie temperature and magnetic properties of which are determined to be suitable for self-controlled hyperthermia, were produced by sol-gel method. X-ray Powder Diffraction (XRD) method and Thermogravimetric Analysis (TG) were used for structural analysis, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used for determination of the composition, topographic analysis was made by Scanning Electron Microscopy (SEM), magnetic properties were analyzed by Vibrating Sample Magnetometer (VSM), and magneto-thermal behavior of the samples was characterized by Alternating Magnetic Field (ACMF) hyperthermia system. As a result of the characterization of the samples, it was observed that the interesting results relevant to negative magnetization and exchange-bias arises from the thermal process. It was observed that the Curie temperature of the $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ material, for which no auto-control hyperthermia study was performed

before, was brought down to 370 K by Co doping, but the magnetization was not at the desired level (~ 1 emu/g). In the last stage of the study, it was determined for the first time in the literature that $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ material is a suitable material candidate for auto control hyperthermia in terms of both magnetization (5-20 emu/g) and Curie temperature range (287-357 K), and its hyperthermia properties were investigated.

Keywords: Cancer, Magnetic hyperthermia, Magnetism, Curie temperature, Perovskite, Sol-gel, Manganite

TEŞEKKÜR

Bilgisi, deneyimi ve en önemlisi insanlığıyla yapıcı desteğini her an hissettiren, bu yolda ilerlememde en önemli manevi destek sahibi kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Şadan Özcan'a,

Süreç boyunca gösterdikleri ilgi, kıymetli katkı, yapıcı yaklaşımlarından dolayı tez izleme komitesi üyesi kıymetli hocalarım Prof. Dr. Semra İde ve Prof. Dr. Kemal Efe Eseller'e, Çalışmalarım süresince moral ve bilimsel katkısını esirgemeyen, her zaman destek olan kıymetli hocam Prof. Dr. Abdullah Ceylan'a,

Her an iletişim kurabildiğim, bilgisini ve katkısını hiçbir zaman esirgemeyen, her an verdiği moralle kırılma anlarımda devam etmemi sağlayan kıymetli eş danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Burak Kaynar'a,

Örneklerin üretimi konusunda bilgisini paylaşıp yol göstericiliğiyle sürecimde önemli emeği olan kıymetli hocam Doç. Dr. Cumhuri Gökhan Ünlü'ye,

XRD sonuçlarının yorumlanması ve analizindeki kıymetli katkılarından dolayı kıymetli hocam Doç. Dr. Bora Kalkan'a,

Yardımlarını hiçbir zaman unutmayacağım, bilgi ve deneyimleriyle tüm çalışmalarımın bana sabırla ve iyi niyetle destek olan, başta kıymetli hocam Doç. Dr. Telem Şimşek ve tüm sevgili SNTG laboratuvarı üyesi arkadaşlarıma,

Haklarımı asla ödeyemeyeceğim, bana hep destek olan kıymetli ve sevgili babam ve anneme,

Fedakarlık, hoşgörü ve sevgisiyle hep yanımda olan canım ve kıymetli eşim, canım kızlarım, ve sevgili kardeşlerime,

canı gönülden teşekkür ederim.

Enis SERT

Kasım 2022, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Biyomedikal Uygulamalar için Nanoparçacıklar	6
2.2. Hipertermi Tedavisinde Manyetik Nanoparçacıklar.....	6
2.2.1. Hipertermi Tedavisi	6
2.2.2. Manyetik Özellikler	7
2.3. Manyetik Hipertermi.....	11
2.3.1. Isıtma Mekanizmaları.....	11
2.3.2. Isıl Kayıp Ölçümü.....	14
2.3.3. Manyetik Hipertermide Kullanılan Nanoparçacıklar.....	14
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
3.1. Örnek Hazırlama.....	21
3.1.1. Sol-jel Yöntemi.....	21
3.1.2. Örneklerin Üretilmesi.....	24
3.2. Karakterizasyon Teknikleri	29
3.2.1. X-Işınları Toz Kırınım (XRD) Ölçümleri	29
3.2.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Ölçümleri	32
3.2.3. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) Ölçümleri	34
3.2.4. Manyetizasyon Ölçümleri	34
3.2.5. Manyeto-ısııl (Hipertermi) Ölçümler	35
3.2.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri	36
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	38

4.1. Temel Örnekler.....	38
4.1.1. Yapısal Analiz sonuçları	38
4.1.2. Manyetik Ölçümler	48
4.2. LCF ve LCxF grubu Örnekler	60
4.2.1. Yapısal Analiz Sonuçları.....	60
4.2.2. Manyetik Ölçümler	74
4.3. LSMO ve LSMCx Grubu Örnekler	88
4.3.1. Yapısal Analiz Sonuçları.....	88
4.3.2. Manyetik Ölçümler	90
5. YORUM.....	104
6. KAYNAKLAR	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Çoklu-domain yapısına sahip manyetik bir malzemenin tipik histereis döngüsünü gösteren M-H eğrisi [49].	10
Şekil 2.2. Koersivitenin parçacık büyüklüğüne bağlı değişimini, tek-domain ve çoklu-domain durumlarındaki şematik gösterimi [48].	11
Şekil 2.3. (a) Néel hareketi; sabit MNP içindeki manyetik momentin dönüşü. (b) Brown hareketi; manyetik momenti ile birlikte tüm MNP'nin dönüşü [52].	13
Şekil 2.4. Bazı küresel nanoparçacıklara ait süperparamanyetizma (D_S) ve tek domainli yapı (D_K) için boyut limitleri [64].	15
Şekil 2.5. a) İdeal perovskit yapısının en yaygın gösterimi. b) 3 boyutta köşe paylaşımli oktahedra ile ideal perovskit yapısının gösterimi [86].	18
Şekil 3.1. Sol-jel yöntemi kullanılarak temel malzemelerin laboratuvarında üretim aşamaları: a) öncül bileşiklerin sulu çözeltilerinin hazırlanması, b) sitrik asit çözeltisi ile karıştırılan çözeltilerin manyetik karıştırıcı ısıtıcı ile karıştırılması, c) karışımın jel haline gelmesi, d) fırınlama ile organik bileşiklerin yakılması, e) fırınlama sonrası elde edilen örnek, f) havanda öğütülerek toz haline getirilen örnek.	25
Şekil 3.2. a) Üretilen örnekler için kutu fırın kullanılarak, hava ortamında 1100 °C sıcaklıkta 24 saat ısıtım uygulanması. b) Isıtım sonrası örnekler.	26
Şekil 3.3. $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Cu_{0,1}O_3$ örneği için 100 Oe ve 5 kOe (küçük resim) dış manyetik alanda yapılan M-T ölçümleri [132].	28
Şekil 3.4. Farklı hızlarda santrifüj sonrası elde edilen LSMCO örnekleri.	28
Şekil 3.5. Bragg Yasasını ifade eden görsel [139].	31
Şekil 3.6. Rigaku D-Max/B toz kırınım metresi.	31
Şekil 3.7. Auger sürecinin iki görünümü. (a) Auger salınımında, sırasıyla: bir elektron (veya foton) 1s seviyesinde bir elektron boşluğu oluşturur, 2s seviyesinden bir elektron 1s boşluğunu doldurur, geçiş enerjisi bir 2p elektronunun yayılmasına neden olur. Böylece son durumda atom, biri 2s orbitalinde ve diğeri 2p orbitalinde olmak üzere iki boşluğa sahiptir. (b) Aynı sürecin X-ışını gösterimi.	33

Şekil 3.8. K-Alpha XPS spektrometresi.	33
Şekil 3.9. PPMS cihazı ile VSM modülünün şematik ve iç yapısının görünümü [43,138].	35
Şekil 3.10. Manyeto-ısı ölçüm sistemi.	36
Şekil 3.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sistemi.	37
Şekil 4.1. Katkısız ve Nd katkılı LM örneklerinin $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında XRD ölçüm sonuçları (JCPDS No. 50-0298) [144].	39
Şekil 4.2. Katkısız ve Nd katkılı LF örneklerinin $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında XRD ölçüm sonuçları (JCPDS No. 74-2203).	39
Şekil 4.3. Katkısız ve Nd katkılı LC örneklerinin $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında XRD ölçüm sonuçları (JCPDS No.-01-084-0848).	40
Şekil 4.4. Katkısız ve Nd katkılı LM örneklerinin, a) ısı işlem öncesi (600°C), b) 1100°C 'de ısı işlem sonrası XRD ölçüm sonuçları.	42
Şekil 4.5. Katkısız ve Nd katkılı LF örneklerinin, a) ısı işlem öncesi (600°C), b) 1100°C 'de ısı işlem sonrası XRD ölçüm sonuçları.	43
Şekil 4.6. Katkısız ve Nd katkılı LC örneklerinin a) ısı işlem öncesi (600°C), b) 1100°C 'de ısı işlem sonrası XRD ölçüm sonuçları.	44
Şekil 4.7. 600°C 'de üretilen ve 1100°C 'de ısı işlem uygulanan LC örneğinin XRD desenleri (JCPDS No.-01-084-0848). Küçük resim: LC-1100 deseninde, $2\theta=33^\circ$ civarındaki en şiddetli pikin yarılması.	45
Şekil 4.8. 600°C 'de üretilen ve 1100°C 'de ısı işlem uygulanan LF örneğinin XRD desenleri (JCPDS No. 74-2203).	46
Şekil 4.9. 30 - 1000 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında a) LM örneğinin ve b) LF örneğinin TG-DTA ölçüm sonuçları.	47
Şekil 4.10. a) 600°C sıcaklıkta üretilen katkısız LM, b) Nd katkılı LM örneklerinin, 10 - 340 K sıcaklık aralığında 500 Oe dış alan altında M-T grafikleri.	49
Şekil 4.11. a) 600°C sıcaklıkta üretilen katkısız LM, b) Nd katkılı LM örneklerinin, 20 K, 70 K ve 300 K sıcaklıklarda, ± 30 kOe dış alan aralığında M-H grafikleri.	50
Şekil 4.12. a) 600°C sıcaklıkta üretilen katkısız LF'nin 10-340 K aralığında, b) Nd katkılı LF örneğinin 5-340 K sıcaklık aralığında 500 Oe dış alan altında M-T grafikleri	51

Şekil 4.13. a) 600 °C sıcaklıkta üretilen katkısız LF örneğinin 20 K, 70 K ve 300 K, b) Nd katkılı LF örneğinin, 5 K, 20 K, 70 K ve 300 K sıcaklıklarda, ± 30 kOe dış alan aralığında M-H grafikleri.....	52
Şekil 4.14. a) 600 °C sıcaklıkta üretilen katkısız LC, b) Nd katkılı LC örneklerinin, 10 – 340 K sıcaklık aralığında 500 Oe dış alan altında M-T grafikleri.	53
Şekil 4.15. a) 600 °C sıcaklıkta üretilen katkısız LC, b) Nd katkılı LC örneklerinin, 20 K, 70 K ve 300 K sıcaklıklarda, ± 30 kOe dış alan aralığında M-H grafikleri....	54
Şekil 4.16. LF-600 ve LF-1100 örneklerinin, 500 Oe manyetik alan altında 10-330 K arasında elde edilen M-T grafikleri. Küçük resim: LF-1100 için M-T ölçümü.	55
Şekil 4.17. a) LF-600, b) LF-1100 örneklerinin 10 K, 100 K ve 300 K sıcaklıkta, ± 50 kOe manyetik alan aralığında ölçülen M-H grafikleri.	57
Şekil 4.18. LC-600 ve LC-1100 örneklerinin, 500 Oe manyetik alan altında 10-330 K arasında elde edilen M-T grafikleri.	58
Şekil 4.19. a) LC-600, b) LC-1100 örneklerinin 10 K, 100 K ve 300 K sıcaklıkta, ± 50 kOe manyetik alan aralığında ölçülen M-H grafikleri.....	59
Şekil 4.20. LF ve LC örneklerinin ısıl işlem uygulanmadan önce ve 1100 °C’de ısıl işlem uygulandıktan sonra, 300 K sıcaklıkta ± 50 kOe aralığında yapılan manyetizasyon ölçümü ile elde edilen M-H grafikleri.	60
Şekil 4.21. LCF-600 örneğinin $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında XRD ölçüm sonucu.....	61
Şekil 4.22. LCF_600 ve LCF-1100 örneklerinin, $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında XRD ölçüm sonucu elde edilen XRD desenleri.	62
Şekil 4.23. LCF-600 ve LCF-1100 örneklerinin XRD desenlerinin LC ve LF örneklerinin XRD desenleriyle karşılaştırılması.....	63
Şekil 4.24. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış LCF örneklerinin XRD ölçümü sonucu elde edilen kırınım desenlerinin artan sıcaklıkla değişimi.....	63
Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış LCF örneklerinin XRD deseninde yer alan ana pikin artan sıcaklıkla değişimi.	65
Şekil 4.26. LCF örneklerinin, XRD analizi sonucu elde edilen yapısal parametreleri. .	65
Şekil 4.27. a) 800 °C’de ısıl işlem gören LCF örneğinin XRD ölçümünün arıtım sonuçları. b) 1100 °C’de ısıl işlem gören LCF örneğinin XRD arıtım sonuçları ve elde edilen kristal yapısı.....	67

Şekil 4.28. a) Farklı oranlarda Co katkılanmasıyla, 600°C sıcaklıkta elde edilen LCxF örneklerinin XRD spektrumları. b) En şiddetli pik ($2\theta=32^\circ$) civarı spektrumlar.	69
Şekil 4.29. 600 °C’de üretilmiş ve 1100 °C’de ısıl işlem uygulanmış LCxF serisi örneklerden $x=0,05$ ve $0,10$ için XRD ölçüm sonuçları. a) LCxF05 için 600 - 1100 °C XRD sonuçlarının karşılaştırılması; b) LCxF10 için 600 - 1100 °C XRD sonuçlarının karşılaştırılması.	70
Şekil 4.30. 1100 °C’de ısıl işlem uygulanmış LCxF serisi örneklerden a) LCxF05 için, b) LCxF10 için en şiddetli pik ($2\theta=32^\circ$) civarı 600 - 1100 °C XRD spektrumlarının karşılaştırılması.	71
Şekil 4.31. 600 °C’de üretilmiş ve 1100 °C’de ısıl işlem uygulanmış LCxF serisi örneklerden LCxF05-1100 ve LCxF10-1100 örneklerinin XRD spektrumlarının karşılaştırılması.	72
Şekil 4.32. LCF-600 örneğinin XPS ölçüm sonucu elde edilen a) genel XPS spektrumu; b) XPS-Fe2p spektrumu.	73
Şekil 4.33. a) LCF-600, b) LF-600, c) LC-600 örneklerinin M-T eğrileri.	75
Şekil 4.34. LCF-600 örneğinin oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklarda M-H eğrileri.	76
Şekil 4.35. LCF-1100 örneğinin 500 Oe dış manyetik alan altında elde edilen M-T eğrisi.	77
Şekil 4.36. LCF-1100 örneğinin düşük sıcaklıklar ve oda sıcaklığında elde edilen M-H eğrileri. Küçük resim: düşük alan bölgesinde manyetizasyon ve koersivite. .	77
Şekil 4.37. Sırasıyla, LF-600, LC-1100, LF-600 ve LF-1100 örneklerinin 500 Oe altında 5 - 340 K sıcaklık aralığında M-T eğrileri.	78
Şekil 4.38. LCF-600, 700, 800, 900 ve 1100 örneklerinin 500 Oe altında 5 - 340 K sıcaklık aralığında M-T eğrileri.	79
Şekil 4.39. a) Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş LCF örneklerinin 10 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri. b) LF ve LC ile ısıl işlem görmüş LF ve LC örneklerinin 10 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri.	81
Şekil 4.40. a) Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş LCF örneklerinin 100 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri. b) LF ve LC ile ısıl işlem görmüş LF ve LC örneklerinin 100 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri.	82

Şekil 4.41. a) Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş LCF örneklerinin 300 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri. b) LF ve LC ile ısıl işlem görmüş LF ve LC örneklerinin 300 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri.	83
Şekil 4.42. a) 10 K sıcaklıkta LCF-900 ve LCF-1100 örnekleri için ölçümü. b) 100 K sıcaklıkta LCF-900 ve LCF-1100 örnekleri için ölçümü.....	86
Şekil 4.43. LCxF örneklerinin oda sıcaklığında, ± 30 kOe manyetik alan aralığında elde edilen M-H grafikleri.....	87
Şekil 4.44. LSMCx örneklerinin oda sıcaklığında, $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ aralığında XRD ölçüm sonuçları.....	89
Şekil 4.45. a) LSMCx örneklerinin, 10 - 500 K sıcaklık aralığında (düşük ve yüksek sıcaklık) ölçülen, sıcaklığa karşı normalize edilmiş manyetizasyon (M-T) eğrileri. b) LSMC10 örneği için elde edilen M-T grafiğinde, ZFC eğrisinin doğrusal kısmında yapılan doğrusal bağdaştırma işlemi ve doğrusal fonksiyona (kırmızı) ilişkin parametreler.	91
Şekil 4.46. LSMCx örneklerinin oda sıcaklığında ölçülen, uygulanan manyetik alana karşı normalize edilmiş manyetizasyon (M-H) grafikleri.....	92
Şekil 4.47. Bazı hızlarda santrifüj yapılmış LSMC0 örneklerinin, 10 - 500 K aralığında (düşük ve yüksek sıcaklık) ölçülen, sıcaklığa karşı normalize edilmiş manyetizasyon (M-T) eğrileri.	93
Şekil 4.48. Bazı hızlarda santrifüj yapılmış LSMC0 örneklerinin, 10 - 500 K aralığında (düşük ve yüksek sıcaklık) ölçülen, sıcaklığa karşı normalize edilmiş manyetizasyon (M-T) eğrilerinde elde edilen benzeşim doğrularının sıcaklık eksenini kestiği noktalar.	94
Şekil 4.49. Üretilen LSMC0 ile bazı hızlarda santrifüj yapılmış LSMC0 örneklerinin oda sıcaklığında ölçülen, uygulanan manyetik alana karşı normalize edilmiş manyetizasyon (M-H) grafikleri.....	95
Şekil 4.50. Üretilen LSMCx örneklerinin manyeto-ısııl ölçüm sonuçları.....	97
Şekil 4.51. Santrifüjle boyut ayrışması yapılmış LSMC0 örneklerinin manyeto-ısııl ölçüm sonuçları.....	98
Şekil 4.52. a) LSMC0, b) LSMC10, c) LSMC20 örneklerinin zamana bağlı ısınma eğrileri ve düzgün artış gösteren ilk bölümlerinin doğrusal fonksiyon benzetimleri.	99
Şekil 4.53. LSMC0 örneklerinden a) 1000 rpm, b) 2500 rpm, c) 5000 rpm ve d) 10000 rpm hızda santrifüjle boyut ayrışması yapılmış örneklerin zamana bağlı ısınma	

eğrileri ve düzgün artış gösteren ilk bölümlerinin doğrusal fonksiyon benzetimleri.....	100
Şekil 4.54. LSMCx ve santrifüjle boyut ayrıştırılmış LSMC0 örneklerinin kesme sıcaklıkları ve hesaplanan SAR değerleri.....	101
Şekil 4.55. LSMC0 örneğinin a) 1000 rpm, b) 2500 rpm, c) 5000 rpm ve d) 10000 rpm hızlarda santrifüjlenmiş alt örneklerinin SEM görüntüleri.....	102
Şekil 4.56. Santrifüj yapılmış LSMC0 örneklerinin SAR değerleri ve Curie sıcaklıklarının ortalama tanecik boyutuna göre dağılımı.	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Elde edilen ısıtılmış işlem yapılmamış temel örneklerin, Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristalit boyutları.	40
Çizelge 4.2. 1100 °C sıcaklıkta 24 saat ısıtılmış işlem uygulanmış örneklerin, Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristalit boyutları.	41
Çizelge 4.3. LCF-600 ve LCF-1100 örneklerinin, Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristalite boyutları.	62
Çizelge 4.4. Örneklerin XRD desenlerinden elde edilen kristalit boyutları.	64
Çizelge 4.5. LCF örneklerinin XRD ölçümlerinin arıtımı sonucu elde edilen birim hücre parametreleri.	66
Çizelge 4.6. 600 °C’de üretilen LF, LC ve LCF örneklerinin ve daha sonra 1100 °C sıcaklıkta ısıtılmış işlem uygulanan örneklerin XPS sonuçları.	74
Çizelge 4.7. LF, LC ve LCF örneklerinin M-H eğrilerinde ölçülen doyum manyetizasyonu ve koersivite değerleri. İşaretsiz sayılar, histerisis eğrisinde belirgin (sola) kayma olan örneklerin kayma miktarlarını göstermektedir.	85
Çizelge 4.8. LCF-900 ve LCF-1100 örnekleri için 10 K ve 100 K sıcaklıkta yapılan EB ölçümleri sonucu elde edilen koersivite ve bias kayması değerleri.	87
Çizelge 4.9. Katkılı LSMCx örneklerinin XPS ölçüm sonuçları.	89
Çizelge 4.10. LSMCx örneklerinin, M-T grafiklerinden elde edilen Curie Sıcaklıkları (T_c), Engelleme Sıcaklıkları (T_b) ve Anizotropi katsayıları.	92
Çizelge 4.11. Bazı hızlarda santrifüj yapılmış LSMC0 örneklerinin, M-T grafiklerinden elde edilen Curie Sıcaklıkları (T_c).	95
Çizelge 4.12. LSMCx ve bazı hızlarda santrifüj yapılmış LSMC0 örneklerinin, T-t grafiklerinden elde edilen kesme sıcaklığı, ilk kısmının benzetimi yoluyla elde edilen doğrusal fonksiyonun eğimi ve bu eğimle hesaplanan SAR değerleri.	100
Çizelge 4.13. Santrifüj yapılmış LSMC0 örneklerinin SEM görüntülerinden yararlanılarak elde edilen ortalama tanecik boyutu büyüklüklerinin SAR değerleriyle karşılaştırılması.	102

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å	Angstrom
K	Anizotropi katsayısı
Cu	Bakır
μ_B	Bohr magnetonu
μ_0	Boş uzayın manyetik geçirgenliği
T_c	Curie sıcaklığı
λ	Dalga boyu
Fe	Demir
M_s	Doyum mıknatıslanması
E	Enerji
Co	Kobalt
H_c	Koerzivite
β	Maksimum şiddetin yarısındaki çizgi genişliği
Mn	Mangan
H	Manyetik alan
χ	Manyetik duygunluk
μ	Manyetik geçirgenlik
B	Manyetik indüksiyon
m	Manyetik moment
Fe_3O_4	Manyetit
M	Mıknatıslanma (Manyetizasyon)
d	Kristalit boyutu

Kısaltmalar

ACMF	Değişken Manyetik Alan
M-H	Mıknatıslanmanın alana bağlı değişimi
M-T	Mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi
SAR	Özgül soğurma hızı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi
XRD	X-ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

Kanser, günümüzde görülme sıklığı giderek artan hastalıklardan biridir [1]. Tedavisi oldukça yüksek maliyetli ve zor olan bu hastalığın teşhis ve tedavisi için son yıllarda yeni yöntem ve tekniklerin geliştirilmesi amacıyla yoğun araştırmalar yapılmış olmasına karşın, bu hastalık halen dünya çapındaki ölümlerin önde gelen nedenlerinden biri olarak kalmaya devam etmektedir [2,3]. Günümüzde kanser tedavisi için kemoterapi, radyoterapi ve cerrahi gibi çeşitli yöntemler vardır. Cerrahi girişim teşhis amacıyla da kullanılabilir. Cerrahi sonrası artık kanser lezyonlarının temizlenmesinde ve cerrahi müdahalenin mümkün olmadığı bazı durumlarda kemoterapi ve radyoterapi en çok kullanılan yöntemlerdir. Ancak, bu yöntemlerle kanser dokusu etkin bir şekilde hedeflenemediğinden sağlıklı dokular da zarar görmekte [4] ve tedavi sürecinde hastanın yaşam kalitesi oldukça düşmektedir. Bu nedenle tedavinin bölgesel hedeflemesi için alternatif yöntemler geliştirilmektedir. Bunlardan ilaç hedefleme tekniği her ne kadar umut vaat etse de bu yöntemde ihtiyaç duyulan kimyasal ilaçların sentezi halen yüksek maliyetli ve zordur. Ayrıca kanserin pek çok türü olduğundan bu ilaçların da her türe özel geliştirilmesi gerekmektedir. Bu tez kapsamında çalışılan ve alternatif hedefli tedavi yöntemlerinden biri olan hipertermi yöntemi ise oldukça umut vadeden ve kanser türünden bağımsız olarak kullanılabilen düşük maliyetli inorganik manyetik nanomalzemelerin kullanıldığı bir yöntemdir. Yöntem kısaca, vücut ya da doku sıcaklığının tedavi aralığı olarak adlandırılan $\sim 42-45^{\circ}\text{C}$ aralığına yükseltilecek, düzensiz kan dolaşımını ağı nedeniyle soğutma sistemleri sağlıklı dokular gibi yeterli olmayan kanser hücrelerinin sağlıklı hücrelerinkine göre daha dayanıksız olan enzimlerinin yüksek sıcaklıkta etkisiz hale getirilmesi olarak özetlenebilir [5]. Hipertermi tedavi yöntemi üzerine ilk çalışma, 1866'da Alman cerrah Carl D.W. Busch tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışma, kanser hücrelerinin yüksek sıcaklık kullanılarak sağlıklı hücrelere zarar vermeksizin öldürülebileceğini gösteren temel bir araştırmadır [6]. Bu çalışmadan sonra hipertermi yöntemi üzerine araştırmalar önemli ölçüde hızlanırken, günümüzde yoğun olarak çalışılmakta olan hedefli hipertermiden farklı olarak tüm vücudun ısıtılması şeklinde uygulanan klinik hipertermi 1980'lerde kullanılmaya başlanmıştır [7].

Hipertermi yöntemi, tek başına uygulanabileceği gibi, geleneksel yöntemlerle eşzamanlı ve kombinasyon halinde de uygulanabilir. Tek ya da kombine uygulamaları çeşitli avantajlara sahip olmakla birlikte, halen üstesinden gelinmesi gereken çok sayıda sakıncası da bulunmaktadır. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir:

- Sıcaklığın kontrol edilememesi ve dolayısıyla kanama, enfeksiyon, kabarma, şişme, acı ve yanık gibi istenmeyen yan etkilere sebep olma,
- Hücrenin bulunduğu bölgede sıcaklık tespitindeki zorluk,
- Sağlıklı hücreler üzerinde kontrolsüz sıcaklık artışı,
- Hedeflenen bölgede düzgün olmayan sıcaklık dağılımı.
- Lokal hiperterminin derin kanser bölgelerinde uygulanmasında non-invazif (cerrahi işlem gerektirmeyen durumlarda) kontrol eksikliği,
- Dış yüzeyden uygulanan etkinin birkaç cm ile sınırlı nüfuz derinliği,
- Tedavi ilaçlarının toksisitesi,
- Kemoterapi ilaçlarının suda sınırlı çözünürlüğü nedeniyle, kuvvetli toksisite olasılığı.

Bu zorlukların üstesinden gelebilmek için, araştırmacılar noninvazif, azaltılmış ya da sıfır toksisiteye sahip ve mevcut yaklaşımlara göre daha verimli bir yöntem geliştirmeye yönelmişlerdir [8–10]. İlk olarak 1957 yılında manyetik hipertermi fikri ortaya konmuş ve o tarihten sonra konuya ilgi artmıştır. Gilchrist vd. tarafından lenf düğümlerindeki metastazları öldürmek için, 20-100 nm boyutlarında manyetik Fe_2O_3 parçacıkları lenf düğümlerine enjekte edilmiş ve değişken manyetik alan (AMF) uygulanmıştır [11]. İlk manyetik hipertermi denemeleri manyetik mikro tohumlar kullanılarak yürütülmüştür. Fakat bu tarz bir yöntem için de geleneksel hipertermiye benzer şekilde, mikro tohumların tümör dokusuna yerleşimi için cerrahi girişim gerekliliği ve özellikle derin tümör dokularına uygulamadaki zorluklar gibi kısıtlayıcı faktörler vardır. Manyetik nanoparçacıklar üzerine çalışmaların ilerlemesiyle ortaya çıkan ve Manyetik Nanoakışkan Hipertermi (MNH) ya da Manyetik Hipertermi tedavisi (MHT) olarak adlandırılan, manyetik nanoparçacıkların su veya hidrokarbon akışkanlar gibi ortamlarda kararlı koloidal süspansiyonları ile manyetik Nanoakışkan halinde hipertermi tedavisi aracı olarak kullanıldıkları yöntemin, bahsi geçen sorunların çözümüne katkıda bulunduğu gözlemlenmiştir [12,13]. Dolayısıyla, manyetik nanoparçacıklar (MNP) etkili kanser teşhisi ve tedavisi yöntemleri için umut vadeden bir malzeme sınıfı haline

gelmiştir. Bazı fiziksel özellikleri, uygulanan bir dış manyetik alan tarafından kontrol edilebildiğinden biyomedikal uygulamalar için cezbedici malzemelerdir.

Uygun boyut, etkili manyetik özellikler, suda çözünebilme ve biyoyumluluk, nanoparçacıkların biyomedikal uygulamalarda kullanılabilmesi için çok önemli gerekliliklerdir. Ayrıca, hedef seçme fonksiyonu sağlarken topaklanma ve oksidasyona karşı koruyan uygun yüzey kaplamalarına sahip olmalıdırlar. Bu özelliklerin avantajıyla, MNP kanser hastalığının erken evrede tespiti için kullanılabilceği gibi, hipertermi yöntemi ile lokal kanser tedavisinde de aracı parçacık olarak kullanılabilir. Mevcut görüntüleme sistemleriyle tespit edilemeyecek kadar az sayıdaki kanser hücresi, MNP yüzeyi tümör-spesifik ligandlarla işlevselleştirilerek tespit edilebilir. Ayrıca, bu nanoparçacıklar anti-kanser ilaçlarıyla birlikte dokuya ulaştırılabilirse, kanser teşhisi tedavi ile eşzamanlı olarak, tek bir doz ilaç ile ve diğer yöntemlere kıyasla daha doğru bir şekilde gerçekleştirilebilir. Bu bakımdan MNP, kontrast ajanı olarak MRG'de kullanıldığı gibi teşhise, hipertermi ve kontrollü ilaç taşımada kullanıldığı gibi de çok yönlü tedaviye imkân veren çok fonksiyonlu teranostik ajanlar olarak gelecek vadetmektedir. Nanoparçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri, parçacık büyüklüğü, büyüklük dağılımı, kaplama malzemesi ve kalınlığı gibi yüzey özelliklerine göre değişiklik gösterdiğinden, biyomedikal uygulamalar öncesi bu özelliklerin tam olarak belirlenmesi hayli önemlidir. Öte yandan, biyoyumluluk için önemli bir kriter olan sitotoksitenin dikkate alınması açısından, sitotoksiteni etkileyen boyut, yüzey özellikleri, NP yoğunluğu ve etkilenmesi muhtemel hücre tipleri de hassasiyetle belirlenmelidir [4]. Sonuç olarak, MNP ve biyomedikal uygulamaları, bu imkanları sunan ve farklı kullanım alan ve ihtiyaçlarına göre optimize edilmesi gereken malzemeler olduğundan, önemli ve ilgi çekici bir araştırma alanıdır.

MHT için hem in vitro hem in vivo şartlarda, üstün biyoyumluluklarından dolayı farklı MNP alternatifleri arasından büyük ölçüde süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkları (SPION) tercih edilmektedir [14,15]. Fakat SPION bazlı MHT ile tedavi sırasında sıcaklığın kontrol edilmesi ve tedavi sıcaklığında sabitlenmesi güçtür. Bu nedenle uygulamada tümör çevresindeki normal dokuda istenmeyen ısıl hasara neden olabilecek aşırı ısınma ($>50^{\circ}\text{C}$) gözlenebilmektedir. Bu sorun, uygulama sırasında dış

manyetik alanın şiddetinin kontrolü ile sağlanabilecek gibi görünse de vücut içinde terapi bölgesinin sıcaklığını okuma zorluğundan dolayı uygulamada sorunlar yaşanmaktadır. Bu bakımdan değişken dış manyetik alan (AMF) uygulayarak MHT yoluyla ısı üretiminde ajan parçacık olarak son yıllarda yürütülen çalışmalarda manganit perovskit ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, kısaca LSMO) ve/veya spinel ferrit tabanlı MNP önerilmektedir. Curie sıcaklığı (T_c) $\sim 550^\circ\text{C}$ olan SPION ile kıyaslandığında, bu tercihteki en büyük etken, sıcaklığın 50°C altında tutulabilmesi için AMF değişimi yapmak yerine T_c değerinin ayarlanabiliyor olmasıdır [16], çünkü T_c , MNP'lerin ferromanyetik düzenlenimlerinin bozulduğu ve böylece ısı üretiminin azaldığı bir faz geçişi sıcaklığıdır. Bu yolla sıcaklık-kontrollü olarak gerçekleştirilen MHT, otokontrol manyetik hipertermi olarak adlandırılmaktadır ve kanser tedavisinde etkin şekilde kullanılabilir. Ayrıca bu MNP grupları MRG'de SPION'lar gibi kontrast güçlendirici etki göstermişler, kemoterapi ilaçları, floresan boyaları ve fototermal ajanlar gibi nanoparçacık bazlı diğer teranostik ajanlarla çok yönlü kanser tedavisinde birlikte kullanılacakları öngörülmüştür [17]. Fakat literatürde, SPION araştırmalarına kıyasla, perovskit yapılı ve özellikle bu alanda umut vadeden LSMO yapılı MNP'lerle ilgili, her ne kadar çeşitli alt alanlara dair çalışmalar olsa da kapsamlı güncel hipertermi çalışması eksikliği söz konusudur.

Net spin barındıran manyetik malzemeler genellikle pozitif manyetizasyon gösterirken, diamanyetik malzemeler negatif (uygulanan dış manyetik alana ters yönde) manyetizasyon gösterir [18]. Bununla birlikte, bazı durumlarda manyetik düzenlenime sahip malzemelerin de diamanyetizma kaynaklı olmayan sıcaklığa bağlı negatif manyetizasyon (NM), diğer adıyla manyetizasyon tersinimi (reversal) sergiledikleri gözlemlenmiştir. Bu olay ilk olarak 1948 yılında Neel tarafından spinel oksitler gibi ferrimanyetik malzemeler üzerinde yapılan çalışmada, yapının antiferromanyetik etkileşimli manyetik alt bileşenlerinin farklı sıcaklık bağımlılığı sebebiyle oluşacağı öngörülmüştür [19]. Bu tür malzemeler, özgün manyetik özellikleri ve termomanyetik anahtarlar, manyetik hafıza, manyetokalorik ve spintronik araç ve sistemlerdeki uygulama potansiyelinden dolayı hayli ilgi çekmiştir [20–22]. Literatürdeki ilk örneği spinel ferritlerde gözlemlenmesine dair çalışmadır [23]. Tam olarak nedeni belirlenemeyen ve nadir gerçekleşen bu olgu için, farklı malzemelerde, FM alt-örgüler arasında, ve FM/bükülmüş (canted) AFM ve PM alt-örgüler arasındaki negatif değiş-

tokuş etkileşimi, spin ve yörünge momentleri arasındaki dengesizlik ve ayrıca FM ve AFM fazları arasındaki arayüz değiş-tokuş etkileşimi gibi farklı sebepler öne sürülmüştür [18,24].

Bu çalışmanın temel amacı, kanser tedavisi için umut vaat eden ve son yıllarda ön plana çıkan Manyetik Hipertermi yöntemine ilişkin, terapötik sıcaklıklarda manyetik faz geçişine sahip ve dolayısıyla otokontrollü hipertermi tedavisinde kullanılabilir, ısıtma verimliliği yeterli muhtemel yeni malzemelerin araştırılmasıdır. Bu kapsamda, bu özelliğe sahip olması öngörülen LaFeO_3 ve benzeri perovskit yapıların sol-jel yöntemiyle biyomedikal uygulamalara uygun olarak nano-boyutlarda ve düzgün boyut dağılımıyla üretilip ısıtma işlemleri yoluyla ortaya çıkan yapı değişimlerinin; yapısal ve çalışmanın hedefine ilişkin manyetik özelliklerin, katkılanan elementlerin cinsi ve oranı, ısıtma işlem sıcaklığı gibi değişkenlere bağımlılığının incelenmesi hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyomedikal Uygulamalar için Nanoparçacıklar

Nanoteknolojide son zamanlarda ortaya çıkan ilerlemeler, medikal araştırmalar ve sağlık hizmetlerinde büyük potansiyele sahip yeni araçların üretilmesini sağladı. Nanoparçacıklar (NP), en az bir boyutu 100 nm'nin altında olan parçacıklar olarak tanımlanır. Bu boyutlarıyla hücre içi ortamla kıyaslanabilir ölçekte olurlar ve dolayısıyla ulaşılması güç hücre organelleri ve kısımlarıyla etkileşebilirler. Öte yandan, kullanım amaç ve ihtiyaçlarına göre NP'ların kolaylıkla uyarlanabilir olması nanoteknoloji uygulamalarının biyomedikal alanlarda etkinliğini artırmıştır. Biyotıp alanında kullanılan inorganik nanoparçacıklar arasında en ilgi çekici sınıf olarak manyetik malzemelerden üretilenler gösterilebilir [25]. Metaller, alaşımlar ve oksitlerin (Fe, Co, Ni, FeCo, FePt, CoFe₂O₄, Fe₃O₄, Fe₂C, Fe₂O₃) yerleşik manyetik momentleri, NP'ların manyetik momentlerinin parçacıkların vücudun belirli bir bölgesinde yoğunlaştırılması ve istenmeyen bölgelere dağılmaması için kullanıldığı manyetik teslim (magnetic delivery) için kullanılabilir [26]. MNP ayrıca MRG analizinde kontrast ajanı olarak kullanıldığı gibi çeşitli görüntüleme sistemlerinde algılama aracı olarak kullanılabilir [27]. Bununla birlikte, halen ölüm nedenlerinin ilk sıralarında olmaya devam eden kanserin tedavisi açısından büyük potansiyele sahip olduğu ortaya çıkan MNP, manyetik hipertermi tedavisinde (MHT) ısı üretimi için kullanılabilir [1,28].

2.2. Hipertermi Tedavisinde Manyetik Nanoparçacıklar

2.2.1. Hipertermi Tedavisi

Hipertermi yönteminin tedavi olarak kullanılmasına dair ilk kayıtlar Yunanlılar, Mısırlılar ve Romalılara dayandırılabilir [29,30]. 1970 yılında, ateş kaynaklı tüm vücut hipertermi durumunun tümör gerilmesini tetikleyebildiğinin gözlemlenmesinin ardından hipertermi yöntemi üzerine ilk klinik denemeler başladı [29]. Gözlemler, kanser hücrelerinin ısıya karşı sağlıklı hücrelere kıyasla daha duyarlı olduğunu ortaya koydu. Kanser hücreleri 42-45 °C aralığında bir sıcaklığa maruz bırakıldığında, hücrelerin bir uyarıya tepki olarak kendi öz-yıkımlarını tetiklemesi ile gerçekleşen bir çeşit hücre ölümü anlamına gelen ve apoptoz adı verilen bir süreçten geçer [31,32]. Öte yandan, sağlıklı hücreler olumsuz etkiye maruz kalmadan o denli yüksek sıcaklıklara dayanabilir. Tedavi sıcaklığı 46°C'nin

üzerine çıkarsa, sağlıklı hücreleri de olumsuz etkileyerek genellikle işlem uygulanan dokunun nekroz yoluyla ölümüne neden olan ve ısıl hasar olarak tanımlanan durum gerçekleşir [33]. Nekroz, çevreleyen dokuda yangısal bir tepkiye neden olarak apoptozdan başka da potansiyel yan etkilere neden olabilir [34].

Kanser hücrelerinin sağlıklı hücrelere kıyasla daha duyarlı olması, hastalığın doğası kaynaklı bir durumdur. Kanser hücreleri daha hızlı ve dolayısıyla kaotik bir biçimde çoğalarak düzensiz damar yapılanmasına neden olur [35]. Bunun sonucunda, hipertermi uygulandığında, tümör çevresindeki kan akışının ortaya çıkan ısıyı uzaklaştırmakta yetersiz kalması nedeniyle tümör içindeki sıcaklık daha hızlı yükselir ve normal dokuya göre daha hızlı bir apoptoz ya da nekrozu tetikler [36]. Ayrıca, hücre öncelikle ısıya maruz bırakıldığında diğer tedavi ajanlarına karşı daha duyarlı olduğundan, hipertermi tedavisi kemoterapi ve radyoterapi ile birlikte uygulandığında umut verici sonuçlar ortaya koymuştur [28].

Hipertermi tedavisi üç farklı şekilde uygulanabilir. Bunlar, lokal, bölgesel ve tüm vücut etkili uygulamalardır. Tüm vücut hipertermi uygulamasında, vücut sıcaklığı ısı odası ya da sıcak örtü kullanılarak yükseltilir [37]. Bu yolla ortaya çıkan genel ve belirsiz sıcaklık artışı kan akışını uyararak hastaya verilen ilaç ve uygulanan radyoterapinin etkisini artırabilir. Bölgesel ve lokal hipertermi ise lokalize tümörler için tercih edilmektedir. Lokal hipertermi girişimsel işlemlerin en az olduğu yöntemdir ve yüzeysel veya ulaşılabilir vücut boşluklarında yerleşik tümörlerin tedavisi için kullanılmaktadır. Isı transferi için radyo veya mikrodalga bölgesinde ışıma ya da lazer eritme (ablasyon) gibi teknikler kullanılabilir [38–40]. Isı taşıyıcı ajan olarak manyetik NP kullanmasında dolayı Manyetik Hipertermi (MH) olarak adlandırılan teknik, ısı aktarımı için kullanılan umut vadeci teknikler arasında ön plana çıkmaktadır [41].

2.2.2. Manyetik Özellikler

Malzemelerin manyetik özellikleri atomları oluşturan elektronların yörüngesel hareketleri ve spinlerinden kaynaklanır. Atomlarda iç orbitaller zıt yönde dönen ve zıt yönlü spine sahip elektron çiftlerine sahiptir. Bu nedenle net manyetik katkıları sıfırdır.

Dolayısıyla manyetik özelliklere yalnız değerlik elektronları katkıda bulunur. Bir atomdaki tüm elektronların katkısı sonunda gözlenen manyetik momente o atomun manyetik dipol momentini ya da atomun manyetik spini adı verilir. Eğer bir malzemeyi oluşturan atomların net manyetik dipol momentini sıfır ise bu malzemeler diyamanyetik davranış gösterir. Eğer malzemeyi oluşturan atomların net manyetik momentini sıfırdan farklı ise malzemeyi oluşturan atomların dipol manyetik momentleri arasındaki etkileşim malzemenin karakteristik manyetik özelliklerini belirler. Manyetik spinler arasındaki etkileşim ısı rastgelelikleri yenemeyecek düzeyde ise, bir başka deyişle manyetik spinler bireysel olarak ısı rastgelelikleri ile geliş güzel hareket ediyorsa malzeme paramanyetik özellik gösterir. Eğer spinler arasındaki etkileşimler ısı rastgelelikleri yenebiliyorsa ve spinler bir düzenlenim halinde bağdaşık hareket ediyorsa bu durumda ferro/ferrimanyetizma veya antiferromanyetizma gözlenir [42,43].

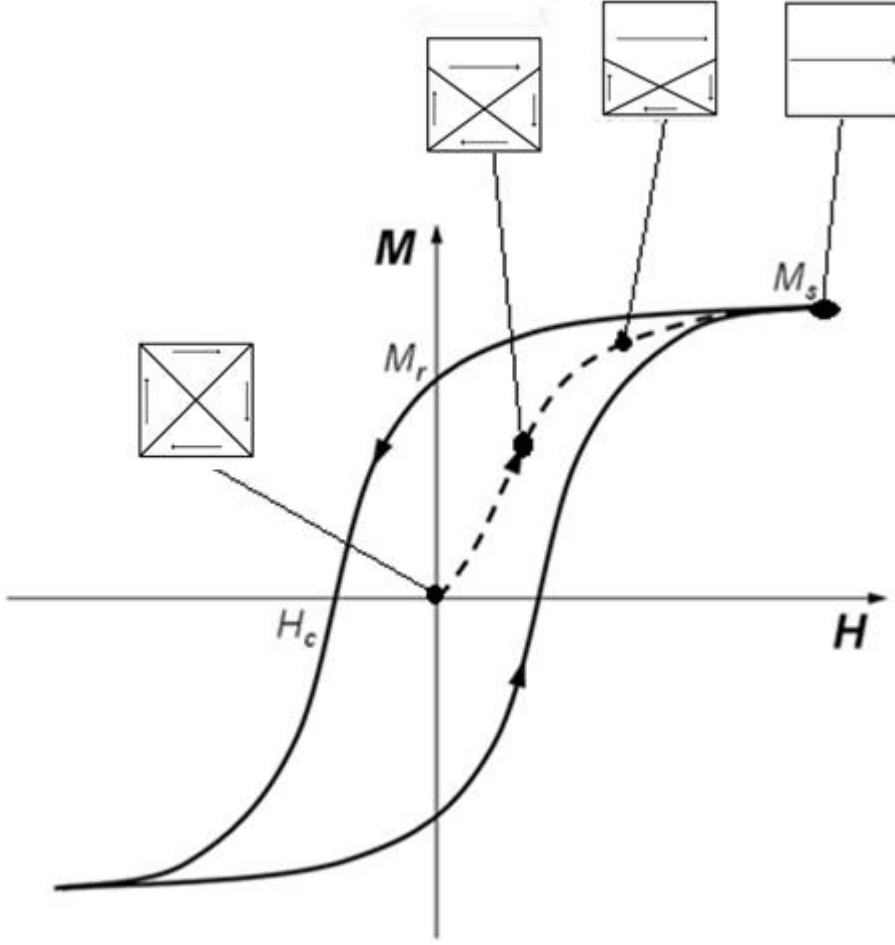
Diamanyetik ve paramanyetik malzemeler, dış manyetik alan uygulanmadığı sürece net bir manyetizasyon (M) göstermezler. Diamanyetik malzemeler tamamı çiftlenmiş elektronlara sahiptir ve bir dış manyetik alan karşısında indüklenmiş zıt bir manyetik moment oluştururlar. Paramanyetizmada ise bir dış manyetik alan uygulanmasıyla atomların manyetik momentleri bu dış alana paralel yönelmeye meyleder ancak ısı rastgelelikleri bu eğilimi güçleştirir. Dış manyetik alan kaldırıldığında ise ısı rastgelelikleri nedeniyle manyetik momentler rastgele yönelimlere sahip olur ve net moment yeniden sıfır olur.

Ferro-/ferrimanyetik malzemelerde manyetik momentler domain adı verilen alt gruplar halinde paralel dizilmeyi tercih ederler. Bu manyetik momentler arasındaki değiş tokuş etkileşiminin bir sonucudur. Bu alt gruplar dış alan olmaksızın malzeme içerisinde geliş güzel yönelirler ve net manyetizasyon sıfır olur ancak dış manyetik alanla birlikte domainleri oluşturan spinler hızla dış alana doğru yönelir ve manyetizasyon pozitif yönde artar. Dış alan kaldırıldığında ise spinler domainler halinde yeniden gruplanabilmek için bir enerjiye ihtiyaç duyar, bu nedenle bir kere dış alan uygulandıktan sonra alan sıfırken bile net bir manyetizasyon gözlenir. Ferromanyetik malzemelerde tek tür manyetik moment kaynağı ve dolayısıyla tek büyüklüğe sahip manyetik moment bulunurken (ör: Fe_2O_3), ferrimanyetik malzemelerde farklı manyetik moment kaynakları bulunur (ör:

Fe_3O_4). Manyetik düzenlenimler, ısı rastgeleliklerin değiş tokuş etkileşimini yendiği sıcaklığın üzerinde bozulur ve malzemeler Curie sıcaklığı olarak adlandırılan bu sıcaklığın üzerinde paramanyetik özellik gösterir [41,44].

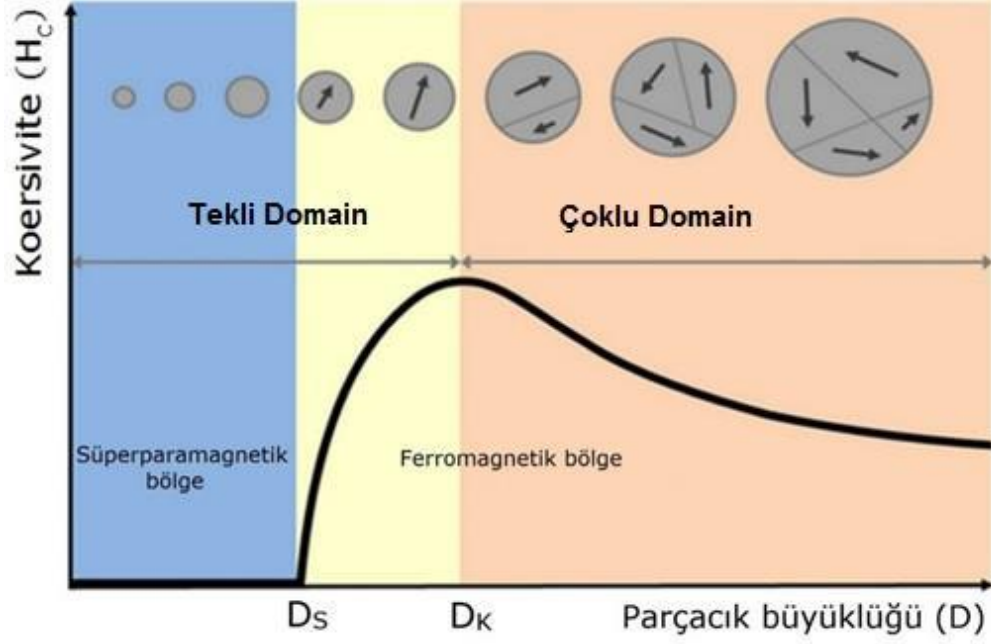
2.2.2.1. Süperparamanyetizma

Yığın ferro- ve ferrimanyetik malzemeler, bir yapının enerji durumunu asgari düzeye indirecek şekilde düzenlenmiş manyetik domainlerden oluşur. Farklı domainleri ayıran sınırlarda (domain duvarları) genellikle, manyetik moment farklılığına neden olan kusurlar bulunur [45]. Malzemenin bir dış manyetik alana karşı gelişen manyetik momentinin ölçümü (M-H eğrisi) yoluyla nitelikleri analiz edildiğinde, manyetik domain momentlerinin uygulanan manyetik alana paralel yönelmek için ters dönmeleri sonucu ortaya çıkan, Şekil 2.1'deki gibi, Histerisis eğrisi olarak adlandırılan tipik bir döngüsel eğri gözlemlenir [46]. Malzeme içerisindeki tüm domainlerin momentleri uygulanan manyetik alan yönünde yöneldiğinde, doyum manyetizasyonu (M_s) gözlemlenir. Alan kaldırıldığında ise, malzeme manyetik momentinin bir kısmını korur ve artık manyetizasyon (M_r) şeklinde ifade edilen bir manyetizasyona sahip olur. Bu nedenle ancak zıt yönlü bir manyetik alan uygulanmasıyla sıfır moment toplamı elde edilebilir. Bu alan zorlayıcı alan ya da koersivite (H_c) olarak adlandırılır. Nanoparçacıkların boyutları yeterince küçüldüğünde ise, tek-domainli nanoparçacıklar elde edilir. Her madde için, daha küçük boyutlarda çoklu-domain yapısından tek-domain yapısına geçişin gerçekleştiği bir kritik boyut (D_K) vardır (Şekil 2.2). Koersif alan kritik boyutta maksimum değerini alır ve boyut daha da küçültülürse koersivite ısı etkileri nedeniyle azalır [47]. Parçacık boyutu bir diğer kritik değer olan ve süperparamanyetik boyut (D_S) olarak adlandırılan değer altına düştüğünde ise ısı enerjisi etkisiyle spinlerin hareketleri tamamen rastgele olur ve bu durumda histerisis eğrisinde gözlemlenen koersif alan ve artık manyetizasyon değerleri sıfır olur [48].



Şekil 2.1. Çoklu-domain yapısına sahip manyetik bir malzemenin tipik histereis döngüsünü gösteren M-H eğrisi [49].

Süperparamanyetizma olarak adlandırılan bu durumda malzeme bir paramanyetik malzemeye benzer şekilde mıknatıslanır, fakat manyetik duygunluğu daha büyüktür. Bu durum ısı etki altında gerçekleştiğinden, süperparamanyetik parçacıkların ısı hareketlilik tarafından demanyetize edilemediği ve momentlerinin bloklanarak ferromanyetik davranış gösterdiği bir sıcaklık üst sınırı vardır. Bu sıcaklık, bloklanma sıcaklığı (T_B) olarak adlandırılır [25].



Şekil 2.2. Koersivitenin parçacık büyüklüğüne bağlı değişimini, tek-domain ve çoklu-domain durumlarındaki şematik gösterimi [48].

2.3. Manyetik Hipertermi

MNP'nin, bir dış değişken manyetik alana maruz bırakıldığında manyetik enerjiyi ısı enerjisiye dönüştürmeye elverişli olduğu kanıtlanmıştır. Bu süreç Manyetik Hipertermi (MH) olarak adlandırılır [25].

2.3.1. Isıtma Mekanizmaları

Manyetik enerjinin ısı enerjisiye dönüştürülmesi için, MNP değişken bir manyetik alana (ACMF) maruz bırakılır. Nanoparçacıkların manyetik özelliklerine göre farklı ısıtma mekanizmaları devreye girer. Çoklu domain yapısına sahip ferri- ve ferromanyetik malzemelerde ısı üretimi, ACMF altındaki malzemede gözlenen histerezis davranışıyla orantılıdır. Domainlerin değişken tek doğrultulu manyetik alanla hizalanma döngüsü histerezis kayıplarını doğurur (Şekil 2.1) [50]. Her bir döngü için üretilen ısı, P, histerezis halkasının çevrelediği alan kullanılarak, aşağıdaki denklem yoluyla hesaplanabilir:

$$P = \mu_0 f \oint H dM \quad (\text{Eşitlik 2.1})$$

Burada, μ_0 manyetik geçirgenlik katsayısı, f uygulanan dış değişken manyetik alanın frekansı, manyetik alanın şiddeti ve M de manyetizasyondur [51].

Süperparamanyetik parçacıklar için, ACMF altında bir histerezis davranışı gerçekleşmez ve bu şekilde bir ısıl kayıp oluşmaz. Bunun yerine Néel ve Brownian ismi verilen 2 durulma modu yoluyla ısıl kayıp gerçekleşir. Néel durulması, NP'ların manyetik momentinin titreşen manyetik alan vektörü yönünde yönelmesiyle ortaya çıkar. Manyetik moment denge yönelimine döndüğünde enerji çıkışı gerçekleşir. Manyetik momentin dolanım süresi, Néel durulma zamanı ile,

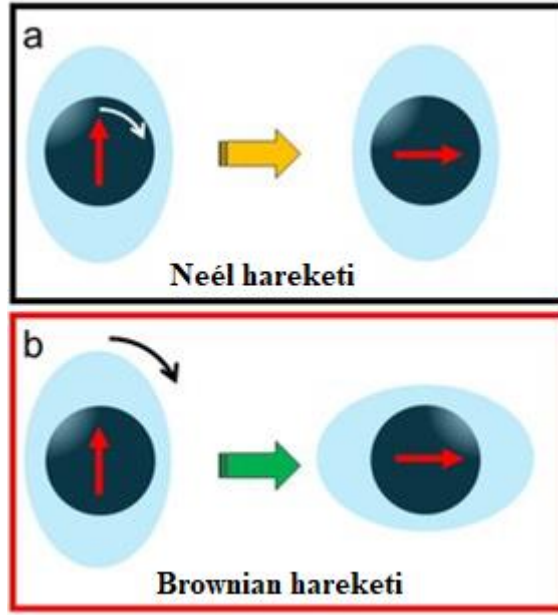
$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (\text{Eşitlik 2.2})$$

eşitliği kullanılarak tanımlanır. Burada, $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s, K anizotropi sabiti, V manyetik parçacığın hacmi, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır.

Brownian durulması, ACMF ile etkileşimde olan parçacıkların fiziksel olarak dönüşü sonucu ortaya çıkar. Taşıyıcı sıvı içerisinde dönekte olan parçacıklar manyetik alanla aynı yönelime dönmeye çalışır ve bu süreçte sürtünmeye neden olur. Bu dolanım,

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (\text{Eşitlik 2.3})$$

eşitliği ile hesaplanabilen Brownian durulma zamanı ile tanımlanır. Burada, η ortam viskozitesi, V_H parçacıkların hidrodinamik hacmi, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. Néel ve Brownian durulma mekanizmaları Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. (a) Néel hareketi; sabit MNP içindeki manyetik momentin dönüşü. (b) Brown hareketi; manyetik momenti ile birlikte tüm MNP'nin dönüşü [52].

Bu iki süreç büyük oranda NP'ların büyüklüğü ve manyetik malzemenin anizotropi sabitine bağlıdır [53,54]. Genel olarak küçük NP'lar için, manyetik momenti yeniden yönlendirmek için daha az enerji gerektiğinden Néel durulması baskındır. Aksine, daha büyük NP'lar (ve ferromanyetik NP'lar) için Brownian durulması baskındır. Fakat bu durumda, viskozitesi yüksek ortam parçacıkların dönüşünü baskılayacağı için, parçacıkları çevreleyen ortam da durulma sürecini etkileyebilir. Aslında, hücre içine yerleşmiş NP'ların ısıtma performansı, Brownian durulma katkısı olmadığından dolayı genellikle serbest NP'lara göre azalma gösterir [55]. Bu durulma süreçleri birbirinden bağımsız değildir. Sonuç olarak, NP'larda durulma süreci her iki durulma olayının bir kombinasyonu şeklinde

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_B \tau_N}{\tau_B + \tau_N} \quad (\text{Eşitlik 2.4})$$

eşitliği ile tanımlanır.

2.3.2. Isıl Kayıp Ölçümü

Değişken manyetik alan altında MNP kullanılarak elde edilen ısı gücünün nicel karşılığı, bir çeşit güç yoğunluğu olarak,

$$SAR = \frac{\Delta T}{\Delta t} C \frac{m_{örn}}{m_{man}} \quad (\text{Eşitlik 2.5})$$

eşitliği ile tanımlanan özgül soğurma hızı (SAR) ile ifade edilmektedir. Burada C, nanoakışkanın ısı sığası, $m_{örn}$ nanoakışkanın kütlesi, m_{man} manyetik malzemenin kütlesi, $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ ise zamana karşı çizilen sıcaklık grafiğinin doğrusal bölümünün eğimidir [56]. Adındaki ifadeye karşın, uygulanan manyetik alanın şiddeti ve frekansına bağımlılığından dolayı SAR, sistemin özgün bir değeri değildir [57]. Özgün olması açısından, bir sistemin ısı gücünün nicel değerini elde etmek için, “özgün kayıp gücü” (ILP) adı verilen farklı bir parametrenin kullanılması tercih edilmiştir [58].

$$ILP = \frac{SAR}{(f.H^2)} \quad (\text{Eşitlik 2.6})$$

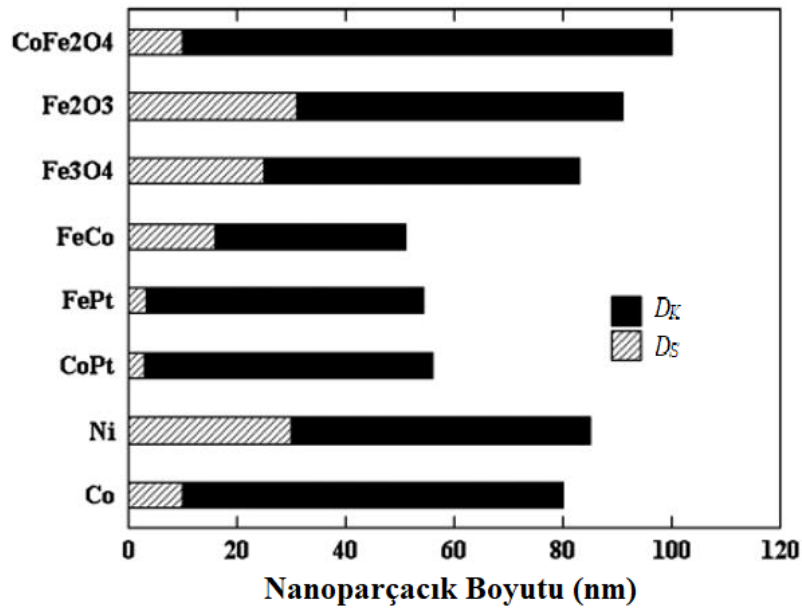
eşitliği ile ifade edilen bu hesaplama ile SAR parametresinin ölçüm esnasında uygulanan manyetik alanın şiddet ve frekansına göre normalize edilmesi sağlanırken, farklı kaynaklardan gelen ölçüm sonuçları da karşılaştırılabilir [25].

2.3.3. Manyetik Hipertermide Kullanılan Nanoparçacıklar

Klinik MH çalışmalarında, asgari miktarda yabancı madde enjeksiyonuyla muhtemel toksisitenin önüne geçilmesi ve güvenli elektromanyetik alan dozu altında çalışabilmesi açısından yüksek ısı üretimine sahip NP'lar tercih edilmelidir. Sistemin SAR üretimi, uygulanan değişken manyetik alanın hem frekansı hem de şiddeti ile artar. Fakat alanın insan vücudu için güvenli olması için, şiddet x frekans (Hxf) değerinin üst sınırı $5 \times 10^9 \text{ Am}^{-1}\text{s}^{-1}$ olmalıdır [59]. Bu limit üzerindeki değerler, sağlıklı dokular üzerinde oluşan Eddie akımları yoluyla indüktif ısınma, kas uyarımı veya kalp aritmisi gibi yan etkiler doğurabilir [60].

SAR optimizasyonu için, malzeme özelliklerine ait bazı parametrelerin dikkate alınması gerekir. Yüksek SAR için, yüksek M_s ve düşük manyetokristalin anizotropisi gerekir [61].

Ayrıca, NP boyutu, diğer bir deyişle NP çapı, d_{NP} etkili bir parametredir. Kritik değerden (D_K) küçük boyuta sahip ferro- ve ferrimanyetik nanomalzemeler tek manyetik domainli iken daha büyük boyutlular çoklu manyetik domain yapısına sahiptir. Süperparamanyetik boyut limitinden (D_S) daha küçük olan tek domainli nanoparçacıklar ise süperparamanyetik davranış gösterir. Hergt vd. tarafından, yüksek SAR değerine sahip MNP için en uygun boyutun, süperparamanyetik - ferromanyetik geçiş boyutuna (D_S) yakın olması gerektiği rapor edilmiştir [62]. Ayrıca, Medaloui vd. tarafından çoklu domaine geçişle birlikte koersivite ve SAR değerinin aniden düştüğü rapor edilmiş, dolayısıyla MH için en uygun seçimin tek domainli MNP olduğu fikri desteklenmiştir [63]. Farklı kompozisyona sahip nanoparçacıkların geçiş boyutları farklı olacağından, kullanım amacı doğrultusunda optimal boyut NP yapısına göre değişiklik gösterir. Şekil 2.4'te farklı yaygın manyetik malzemelerin küresel nanoparçacıkları için hesaplanan D_S ve D_K , sırasıyla süperparamanyetizma ve tek domain boyut eşikleri gösterilmiştir [64].



Şekil 2.4. Bazı küresel nanoparçacıklara ait süperparamanyetizma (D_S) ve tek domainli yapı (D_K) için boyut limitleri [64].

MHT için kullanılan MNP'ler, tümör bölgesine ulaşarak doğru hedefleme yapılabilmesi için biyolojik bariyerlerden nüfuz edebilecek kadar küçüktür. Yüzey, biçim ve boyut özellikleri iyileştirilerek tedavi verimliliği artırılabilir. 10-100 nm aralığındaki NP boyutu, kolay nüfuz etmesi ve fizyolojik ortamda daha uzun süreli dolaşımı da

sağlayabildiği için avantajlıdır [65]. MHT için kullanılacak MNP'ler için genel kıstaslar, biyouyumluluk, biyobozunurluk ve uygun şekilde fonksiyonelleştirilmiş yüzeydir. SPM NP'lar, yüksek doyum manyetizasyonu sergilediklerinden en çok tercih edilen malzeme grubudur. Demir, kobalt, nikel, mangan, çinko, gadolinyum, magnezyum metalleri ile bu metallerin alaşım ve oksitleri (CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , Gd katkılı Zn-Mn, Fe katkılı Au ve Zn, Mn katkılı demir oksitler), öne çıkan manyetik özellikleri nedeniyle MHT çalışmalarında incelenen MNP'lerden bazılarıdır [66–70]. Kobalt ve nikelin kullanılabilirlikleri, potansiyel toksisiteleri ve kimyasal kararsızlıkları nedeniyle kısıtlıdır. Diğer yandan, yüksek ısıtma potansiyeline sahip olan demir oksit nanoparçacıkları (IONP'ler), MHT tarihinde en çok araştırılan biyouyumlu MNP'dir. Demir oksit, klinik uygulamalar için ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) ve Avrupa İlaç Ajansı (EMA) tarafından lisanslanmıştır [71]. Demir oksitlerin hem manyetik hem de maghemit formları, daha iyi kimyasal stabilite, daha düşük toksisite ve biyolojik olarak parçalanabilir doğaları nedeniyle MHT için en önemli adaylardır [72]. SPM IONP'lerin uygulanan manyetik alan altında yüksek doyum manyetizasyonu ve manyetik duyarlılığı, ayrıca alanın kaldırılmasıyla manyetizasyonunu tamamen kaybetmesi MHT uygulamaları için etkin bir şekilde kullanılabilir. Bu oksitlere ek olarak Fe-Pt ve Fe-Co gibi diğer Fe bazlı alaşımlar da araştırılmıştır. Bunlar arasında, Fe-Pt alaşımları, ısı üretimi için kararlı manyetik özelliklere sahip olduğu için birçok araştırmacının dikkatini çekerken, Fe-Co daha yüksek bir ısıtma etkinliği sergilemiştir, ancak toksik doğası nedeniyle uygulamaları sınırlıdır [65].

Sağlıklı hücrelerin apoptoza uğramaması için seçici bir ısı üretim metodu gerekir [73]. Curie değeri üstündeki sıcaklıklarda manyetik parçacıklar dış manyetik alana tepki vermezler. Magnetit ve benzer diğer metal oksit MNP için Curie sıcaklığı 500 K'den daha yüksektir ve bu değer tedavi aralığının oldukça üzerindedir [74]. Dolayısıyla daha düşük Curie değerine sahip malzemelere ihtiyaç vardır. Bazı perovskit oksit yapılı MNP'ler, apoptoz sınırı altındaki Curie değerleriyle, manyetit gibi diğer MNP'lere göre avantajlıdır [75–77].

2.3.3.1. Perovskit Oksit Yapılı Bileşikler

Perovskit oksitler (burada kısaca perovskitler olarak ifade edilecek), genellikle ABO_3 formülü ile tarif edilen bir grup fonksiyonel malzemedir. A konumu bir toprak alkali metal (Ca, Sr, Ba) ya da bir nadir toprak metal (La, Ce, Nd) iyonu tarafından işgal edilirken, B konumu bir geçiş metal (Mn, Fe, Ti) tarafından işgal edilir. Perovskitler, elektronik ve iyonik iletkenlik, süperiletkenlik, piezoelektrik, manyetik ve katalitik aktivite gibi çok çeşitli özelliklere sahiptir [78]. Bu özellikler nedeniyle, iyi bilinen ve alışılmış teknolojilerin yerini alabilecek, iyileştirecek, daha çevreci ve ekonomik alternatifler sunabilecek yeni teknolojiler için umut vadeden kullanım alanlarına sahiptir. Biyomateryaller ve akıllı ilaç taşıyıcılar bu alanların önemli bir bölümünü oluşturmaktadır.

Perovskit yapıların manyetik özellikleri, A ve B katyonlarının farklı kombinasyonları ve katkılanmalarla değiştirilebilir [79,80]. Ayrıca bileşimi kadar üretim yöntemi de perovskit yapının manyetik özelliklerinin belirlenmesinde etkilidir [81].

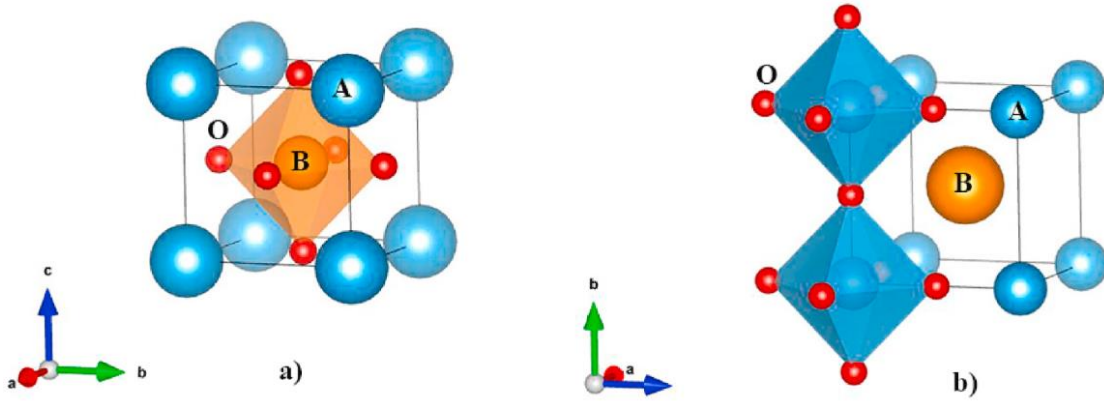
İdeal perovskit, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi kübik yapılıdır ($Pm3m$ uzay grubu) [80]. A konumunda genellikle, küpün köşelerinde yerleşik toprak alkali ya da nadir toprak metal iyonları bulunur. B konumu ise tipik O^{2-} oktahedrasının merkezinde yerleşik bir geçiş metal iyonu tarafından işgal edilir [82]. Bu nedenle A ve B katyonları sırasıyla 12 ve 6 O^{2-} anyonu ile koordine edilir ve her bir O^{2-} anyonu 4 A ve 2 B katyonuyla koordine edilir [83]. Perovskit yapısı çok esnek olduğundan, A ve B konumu iyonlarının değiştirilmesiyle çok sayıda bilinen perovskit yapılı bileşik elde edilebilir. Bu esneklik nedeniyle, çoğu perovskit yapısının biçimi değişmiştir ve dolayısıyla ideal kübik yapı göstermezler. Bu değişime üç ana faktör neden olur: boyut etkileri, ideal bileşimdeki değişim ve Jahn-Teller etkisi [81]. Jahn-Teller etkisi, belirli bazı elektron konfigürasyonları durumunda moleküllerin geometrik bükülmesi olarak tanımlanır. Bu nedenle, bir molekül uzaysal dejenerasyonlu elektronik temel seviye durumunda ise, bu dejenerasyonu kaldırarak türün enerji toplamını azaltmak için geometrik bükülme sergiler [84].

İdeal kübik durumda, hücre eksenleri (a), Eşitlik 2.7'de ifade edildiği gibi A, B ve O iyonlarının iyonik yarıçapları (r) ile geometrik olarak ilişkilidir. (1) :

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_o) = (r_B + r_o) \quad (\text{Eşitlik 2.7})$$

Hücre uzunluğu (a) değerini veren bu iki ifadenin oranına Goldschmidt tolerans faktörü (t) denir (Eşitlik 2.8). Bu değer, birim hücre distorsiyonu ilgili bilgi verir [85].

$$t = \frac{(r_A+r_o)}{\sqrt{2}(r_B+r_o)} \quad (\text{Eşitlik 2.8})$$



Şekil 2.5. a) İdeal perovskit yapısının en yaygın gösterimi. b) 3 boyutta köşe paylaşımlı oktahedra ile ideal perovskit yapısının gösterimi [86].

İdeal kübik perovskit yapısındaki SrTiO₃ için t=1.00'dır ve ideal iyon yarıçapları r_A=1.44 Å, r_B=0.605 Å ve r_o=1.40 Å'dur. A bölgesi iyonu ideal değerden daha büyük veya B bölgesi iyonu daha küçükse t, 1'den büyük olur ve yüz paylaşımlı BO₆ oktahedrasında yol açarak perovskit yapının altıgen varyantlarının görülmesine neden olur. Öte yandan, A bölgesi iyonu ideal değerden küçükse, t faktörü 1'den küçük olur ve BO₆ oktahedra eğiminin boşluğu doldurmasına neden olur [85]. Daha düşük t değerleri, kristal yapıda daha düşük simetriye neden olur. Bükülmüş yapılar ise ortorombiktir (Pnma uzay grubu).

2.3.3.2. Perovskit Oksitlerin Manyetik Özellikleri

Perovskitler, kimyasal esneklikleri, hücre bükülmeleri, karışık katyon değerlikleri ve oksijen oranının stokiometri dışı değerler almasıyla çok çeşitli özellikler sergileyebilir [87].

İyonların yakın temas halinde olduğu ve birbirlerinin manyetik momentlerinden etkilendiği, diğer bir deyişle manyetik olarak yoğun olan perovskitlerde, ferromanyetik ve antiferromanyetik özellikler gözlemlenebilir. Ferromanyetizmada, manyetik momentler aynı yöne yönelerek malzemenin manyetik duyarlılığını artırır. Ferromanyetizma, geçiş metalleri ve bileşiklerinin karakteristik bir özelliğidir. Öte yandan, antiferromanyetik malzemelerde manyetik momentler zıt yönlerde yönelen malzemenin manyetik duyarlılığını azaltır. Antiferromanyetizma genellikle Mn^{2+} , Fe^{3+} ve Gd^{3+} iyonları içeren seramiklerde gözlenir [88].

Alkali metal katkılı ferromanyetik nadir toprak manganitlerde, bir dış manyetik alan (H) uygulanması, T_C yakınında elektriksel iletkenliği güçlü bir şekilde artırır. Bu artış devasa manyetodirenç (CMR-colossal magnetoresistance) olarak anılan ve ilk olarak Searle ve Wang tarafından 1969 yılında $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ üzerinde yaptıkları araştırma sonucu rapor edilen etki ile sonuçlanır [89,90]. CMR olayının temeli karışık Mn^{3+} ve Mn^{4+} valanslarının varlığı olduğundan, sadece kimyasal katkılı manganitlerde gözlenmiştir. Öte yandan, tek değerlik içeren bir $LaMnO_3$ yapısında da CMR gerçekleştiği bildirilmiştir [91].

Ferromanyetik perovskit $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ yapısının ana bileşiği $LaMnO_3$, tek değerlikli (Mn^{3+}) bir antiferromanyetik yalıtkandır [92,93]. Ancak lantanın stronsiyum iyonları ile değiştirilmesi, özelliklerinde önemli değişikliklere neden olur. Örneğin yapısal bükülmeler kademeli olarak azalır ve ortorombik (Pbnm) simetriden eşkenar dörtgen $R\bar{3}c$ simetriye yapısal geçiş olur. Aynı zamanda, $La^{3+} + Mn^{3+} \leftrightarrow Sr^{2+} + Mn^{4+}$ şeklinde tanımlanan kontrollü değerlik mekanizması vasıtasıyla, manganez iyonlarının değerliklerinde değişiklik indüklenir. Bu etkenler, bir yalıtkan-metal geçişi ve $x \cong 0,1$ 'in üzerindeki çift değiş-tokuş etkileşimleri nedeniyle ferromanyetik düzenlenime yol açar. Yığın malzemeye ait manyetik faz diyagramına göre, ferromanyetik-paramanyetik geçiş

sıcaklığı, T_C , $0,2 \leq x \leq 0,5$ için otokontrollü ısıtma mekanizması için gerektiği şekilde oda sıcaklığının biraz üzerinde değerler (320–370 K) alır [94].

Malzemelerin manyetik özellikleri genellikle bir süper iletken kuantum interferometre cihazı (SQUID) ve titreşimli örnek manyetometresi (VSM) kullanılarak belirlenir. SQUID tekniği, nano ölçekte malzemelerin manyetik özelliklerinin ölçümleri için uygundur ve tek tek moleküllerin manyetik momentlerinin ölçümü için uygulanabilir [95]. Ticari SQUID manyetometreleri genellikle örneği bir süper iletken bobin boyunca mekanik olarak hareket ettirerek oluşturulan manyetik akı değişimini tespit eder. Ortaya çıkan manyetik akı değişimi, manyetik momentle orantılı bir voltaja dönüştürülür [96]. Öte yandan, VSM tekniği, örneğin makroskopik manyetizasyonunun algılandığı doğrudan manyetik ölçüm tekniklerindedir. Cihaz, örnek içeren bir osilatörün bilinen bir frekansta hareket ettirilmesiyle çalışır. Uygulanan manyetik alanda manyetize edildiğinden ve bilinen bir frekansta titreştiğinden, örneği çevreleyen algılayıcı bobinlerde elektrik akımı indüklenir [97]. Bu elektrik akımı, uygulanan alan yönündeki manyetik momentle doğru orantılıdır, dolayısıyla kalibre edilmiş ölçüm sisteminin çıkış değeri manyetik momenti verir [81].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Örnek Hazırlama

Literatürde perovskitler; katı hal reaksiyonu [98], Pechini yolu olarak adlandırılan sol-jel yöntemi [81], otomatik yanma yöntemi [99,100], birlikte çöktürme [101,102], hidrotermal sentez [103,104], ters mikroemülsiyon [105] gibi farklı yöntemler kullanılarak üretilmektedir.

3.1.1. Sol-jel Yöntemi

Yukarıdaki yöntemler içerisinde Sol-jel yöntemi, yüksek kaliteli nano ve mikro yapıları sentezlemek için kullanılan basit tekniklerden biridir. Bu yöntem, üretim metodunun esnekliği sayesinde malzemelerin yapısı, boyutu ve yüzey özellikleri üzerinde kontrol imkanı sağlayan, uygulanması kolay, düşük maliyetli, yüksek kaliteli ve geniş yüzey alana sahip malzemelerin üretimini mümkün kılması gibi, diğer sentez yollarına kıyasla birçok avantaj sağlar [106]. Bu esneklik ve basitlik, yöntemin, nano boyutlu toz malzemelerin üretiminde [107–109] ve kaplama yöntemi olarak çok yaygın olarak kullanılmasına [110–112] yol açmaktadır.

Sol-Jel sentezi üzerine ilk çalışmalar, 1800'lü yılların ortalarında Ebelman ve Graham'ın [113,114] silika jel üretimi üzerine öncü araştırmaları ile başlamıştır. Jel formundaki yapılara olan ilginin çok hızlı büyümesiyle, önemli araştırmacılar bu alana katkı yapmaya devam etti. Ostwald [115] ve Lord Rayleigh [116], Liesegang halkalarının oluşumunu ve jel potasyum dikromat içinde kristallerin büyümesini inceledi [117]. 1950'lerde yöntemin kullanımı genişledi ve çok çeşitli seramikler üretildi [118,119]. 1970'lerde, çok bileşenli oksit camlar için yeni sentez yolları rapor edildi [120] ve sol-jel yöntemi, yığın cam ve seramik malzemelerin imal edilmesi için popüler bir yol haline geldi ve o zamandan beri, araştırmacılar sol-jel teknolojisinin geliştirilmesine katkıda bulunan çeşitli çalışmalar yaptı [121].

Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, sol-jel yönteminin; toz, film veya kaplama, mikro küre, lif gibi özel ürünler elde etme imkanı; geliştirilmiş özelliklere sahip yeni katıların

elde edilmesi; elde edilen malzemelerin yüksek saflığı ve homojenliği; işlem sırasında sağlanan enerji tasarrufu; parçacık boyutu ve morfolojisi üzerinde oldukça yüksek kontrol; küçük oranlı katkıya sahip elementlerin kolayca ve hesaplanabilir şekilde dahil edilmesini sağlaması; katı faz reaksiyonu ile karşılaştırıldığında, kimyasal reaksiyonunun daha basit olması ve daha düşük bir sentez sıcaklığı (< 220 °C) gerektirmesi, şeklinde bazıları örneklenebilecek birçok önemli avantajı vardır. Ancak aynı zamanda; neme karşı yüksek hassasiyet; büyütmenin diğer yöntemlere kıyasla zor olması; birden fazla adım içermesi ve zaman alıcı bir süreç olması; farklı adımlar sırasında boyut ve hacim değişikliklerinin gerçekleşebilmesi gibi bazı dezavantajları da söz konusudur [122].

Sol-jel yöntemi, çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucu hem sıvı hem de katı faz içeren jel benzeri bir ağa dönüşen kolloidal bir çözeltinin (sol) kullanımına dayanır. Genelde tercih edilen sulu sol-jel yolu, beş ana adımdan oluşur: hidroliz, yoğunlaştırma, yaşlandırma, kurutma ve kristalizasyon [123]. Yöntem genel olarak, metal alkoksitlerin hidrolizi yoluyla sol (çözelti) oluşumu ve yoğunlaşması sonucu jel oluşumu, ardından kalan organik bileşenlerin ve hidroksil gruplarının uzaklaştırılması için jel yaşlandırma, kurutma ve kalsinasyon işlemlerinin yapılması anlamına gelir. Perovskit hazırlanması için ise, kararlı alkoksit oluşturan sınırlı sayıda element bulunması ve bu bileşiklerin yüksek reaktivitesi nedeniyle geleneksel sol-jel yöntemi tercih edilmez [106]. Bu nedenle, yine sol-jel kimyasına dayanan Pechini yöntemi, perovskit hazırlama için daha sık kullanılmaktadır [124]. Bu yöntem, oksitler, nitratlar veya karbonatlar gibi metal iyon kaynaklarının uygun çözücü ile çözünmesi ve metal/sitrat komplekslerinin oluşumunu sağlamak için küçük molekülü şelatlayıcı bir ligand olan sitrik asit eklenmesini içerir. Sonrasında, etilen glikol ilave edilerek sitrik asit ile transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanır. Bu reaksiyon sonucunda, tuzaklanan metal iyonları ile kovalent bir polimer ağı oluşur. Karışımın ısıtılması jel oluşumu ile sonuçlanır. Son olarak, kalsinasyon yoluyla organik bileşenler yakılarak uzaklaştırılır ve istenen seramik ürünün formasyonu sağlanır.

3.1.1.1. Perovskitlerin Sentezi

Alkoksit, alkoksit-tuz ve Pechini yöntemleri, perovskitlerin sentezinde kullanılan en popüler sol-jel bazlı tekniklerdir. Çok yönlülüğü nedeniyle, sol-jel Pechini yöntemi (şelat

poliesterifikasyonu), perovskit membranların hazırlanmasında, kapasitörlerin ve çok bileşenli oksit malzemelerin üretimi için dielektrik filmlerin biriktirilmesinde en çok kullanılan yöntem olarak ön plana çıktı [125]. Bu işlemin en önemli avantajlarından biri, basitliği ve öncül malzemelerin düşük sıcaklıkta işlenmesidir. Bu avantaj, malzemenin nihai bileşiminin hassas bir şekilde kontrol edilebilmesinin yanı sıra mükemmel saflık ve boyut dağılımı ile nanotozların üretilmesini sağlar. Pechini yöntemi, kimyasal malzemeleri (laktik, glikolik, sitrik ve EDTA asitleri gibi) kombine edebilme özelliğiyle çözülmüş katyonlarla polibazik asit şelatlarının oluşturulmasına yol açtığından, çeşitli karışık oksitlerin sentezi için de yaygın bir seçimdir [126]. Çözeltideki metal iyonları arasındaki çeşitli etkileşimler sonucunda oluşabilecek hedef bileşikte kısmi metal ayrışmasını önlemek için şelatlama ajanları kullanılır [127]. Şelatların polyesterleşmesi, çözeltiye bir polihidroksi alkol eklendiğinde ve ısıtıldığında meydana gelir, bu da organik radikallere bağlı çapraz bağlı bir metal atom zinciri ile sonuçlanır [119]. İki şelatlama ajanı, tüm metal iyonlarını bir bileşik haline getirmek için birlikte çalıştığında, tüm metal iyonlarının tamamen bağlı halde olduğu bir öncü çözelti oluşur. Sonuç olarak, daha kararlı bir şelat kompleksi sistemi ortaya çıkar. Ardından eklenen ve homojenliği artıran etilen glikol polimerizasyona yardımcı olur. Bu yöntemin, ısı işlem sürecindeki bozunma ile metal ayrışmasını azalttığı söylenebilir. Sentez işleminde ve sonraki ısı işlemde, metal öncülerinin şelatlama maddelerine oranı kritiktir. Teorik olarak bu oran, tüm metal iyonlarının yapılarına sıkıca bağlanmasını sağlayacak ve çözeltide çökelti oluşmasını önleyecek kadar yüksek olmalıdır.

Sol-jel Pechini yöntemi, perovskit yapı üzerinde mükemmel bir kontrol imkanı verir ve bu yolla yüksek saflıkta sonuçlar elde edilir. 1000 °C'ye yakın sıcaklıklarda, saf kristal perovskit yapısı oluşturulabilir [122]. Bu yöntem kullanılarak, yüksek saflıkta ve dar boyut dağılımına (30–35 nm arasında) sahip $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.23 < x < 0.25$) nanopartikülleri sentezlendi. Yapılan çalışmada öncül maddenin, metal iyonları ile organik bileşikler (sitrik asit ve etilen glikol) arasındaki reaksiyon ve oluşan jelin pirolizi sırasında ortaya çıktığı bildirilmiştir. Ayrıca kristal perovskit yapının 600 °C civarında tek adımda ortaya çıktığı ve işlem sıcaklığı arttıkça kristalliğin arttığı rapor edilmiştir [128].

3.1.2. Örneklerin Üretilmesi

Tez çalışmasında, üretimi gerçekleştirilen örnekler üç gruba ayrılmıştır. Bunlar;

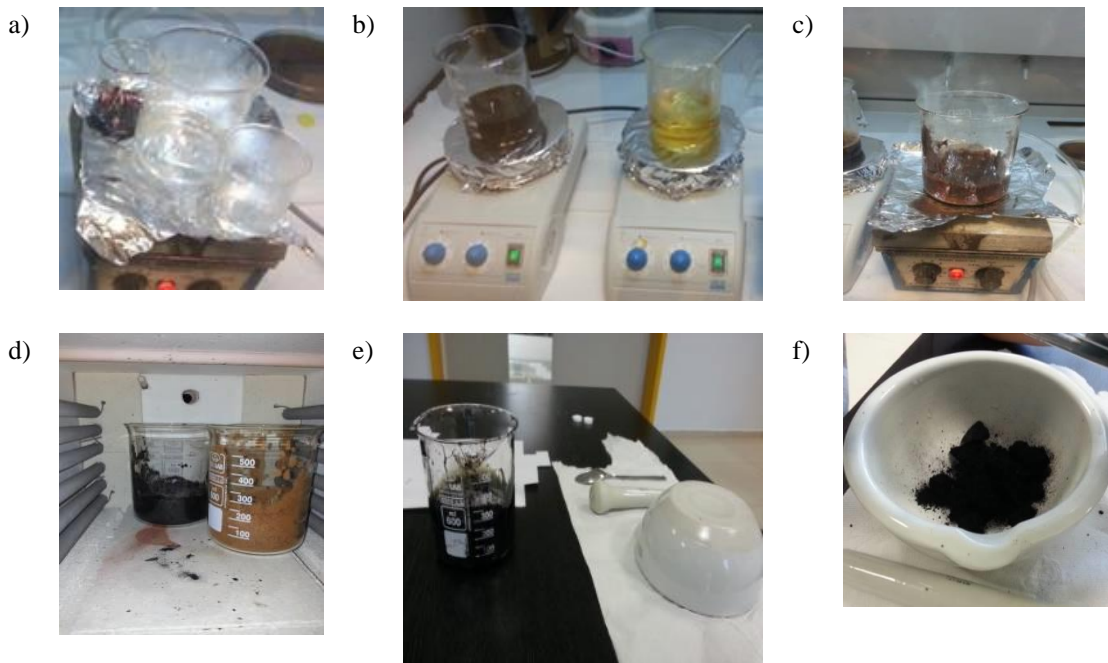
- Temel örnekler: LaMnO_3 (LM), LaFeO_3 (LF), LaCoO_3 (LC) ve bu yapılara Nd katkılanarak elde edilen örnekler,
- $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (LCxF) grubu: LF yapısına Co katkılanarak elde edilen örnekler,
- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) ve bu yapıya Cu katkılanmasıyla elde edilen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (LSMCx) grubu örnekler.

3.1.2.1. Temel Örnekler

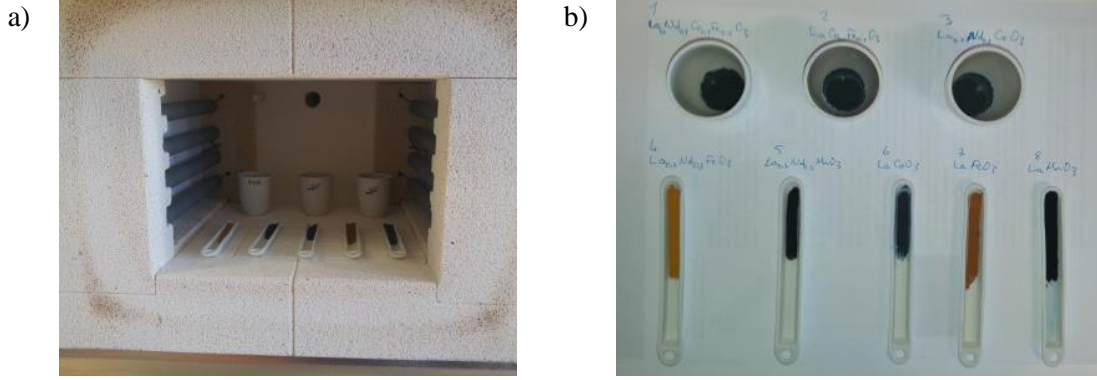
Öncelikle, baz malzemeler olarak adlandırılan LaMnO_3 (LM), LaFeO_3 (LF), LaCoO_3 (LC) malzemeleri sol-jel yöntemiyle üretildi. Bu amaçla yüksek saflıkta metal nitrat tuzları $1(\text{La}(\text{NO}_3)_3):1(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$, $1(\text{La}(\text{NO}_3)_3):1(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2)$ ve $1(\text{La}(\text{NO}_3)_3):1(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)$ stokiometrik oranlarında karıştırılarak 600 mL hacminde cam beherlerde sulu çözeltileri hazırlandı. Çözeltinin pH değerinin düşürülmesi için sitrik asit eklendi. 150 °C sıcaklıkta 250 rpm'de manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile 15 dakika karıştırılan sulu çözeltilere etilen glikol eklendi. Daha sonra manyetik karıştırıcının sıcaklığı 250 °C'ye ve dönme hızı 400-450 rpm'e arttırıldı ve suyun çözeltilerden uzaklaştırılmasıyla karışımlar jel haline getirildi. Jel haline gelmiş karışımlar 600 °C'de 12 saat fırınlanarak organik bileşikler yakıldı. 12 saat sonunda örneklerin oda sıcaklığına soğumasının ardından, toz halinde cam beherden alınarak, agat havanda elle öğütülerek topraklanmış kısımları toz haline getirildi (Şekil 3.1).

Sonrasında bu örneklerde Curie sıcaklığını ve dolayısıyla otokontrol hipertermi kesme sıcaklığını değiştirmek amacıyla La atomlarının bir kesri yerine Nd katkılındı. Perovskit yapıların manyetik özellikleri, baskın değiş-tokuş etkileşiminin çiftli ya da süper değiş-tokuş etkileşimi olmasına göre değişiklik gösterir. Bu durum B metalinin yer aldığı alt örgüdeki iyon oranına bağlıdır. Bu oran ise A metali ve A yerine katkılanan metalin iyonik durumu ile değişir. Örneğin LM örneklerinde La atomuna göre daha düşük iyon yarıçapına sahip olan Nd atomu katkılanması bileşikteki $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ iyon oranını arttırarak çiftli değiş-tokuş oranını düşürür ve spinler arası etkileşimi zayıflatır bunun sonucu olarak Curie sıcaklığı daha düşük sıcaklıklara kayar [129]. Bunun için

$\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{FeO}_3$ ve $\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{CoO}_3$ kapalı formülüne sahip yapılar, önceki kısımda kullanılan öncül bileşiklere $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ bileşiğinin sulu çözeltiye uygun stokiometrik oranlarda eklenmesiyle üretildi. Diğer tüm üretim parametreleri aynı tutuldu. $600\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta fırınlanarak üretilen örnekler, daha yüksek sıcaklıklarda olası bir faz değişimi göstermesi durumunda, yapısal ve manyetik özelliklerinin değişimini incelemek amacıyla, kutu fırın kullanılarak hava ortamında $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 24 saat ısıl işleme tabi tutuldu ve sonrasında agat havanda elle öğütülerek toz haline getirildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. Sol-jel yöntemi kullanılarak temel malzemelerin laboratuvarında üretim aşamaları: a) öncül bileşiklerin sulu çözeltilerinin hazırlanması, b) sitrik asit çözeltisi ile karıştırılan çözeltilerin manyetik karıştırıcı ısıtıcı ile karıştırılması, c) karışımın jel haline gelmesi, d) fırınlama ile organik bileşiklerin yakılması, e) fırınlama sonrası elde edilen örnek, f) havanda öğütülerek toz haline getirilen örnek.



Şekil 3.2. a) Üretilen örnekler için kutu fırın kullanılarak, hava ortamında 1100 °C sıcaklıkta 24 saat ısıl işlem uygulanması. b) Isıl işlem sonrası örnekler.

3.1.2.2. LCF ve LCxF grubu Örnekler

Bir önceki kesimde görüldüğü gibi LF-600 örneğinin oda sıcaklığından yüksek Curie sıcaklığına (700 K, [130]), LC örnekleri ise oda sıcaklığından çok düşük Curie sıcaklığına sahiptir (LC-600: 70 K, LC-1100: 100 K, Şekil 4.18). Literatürden bilindiği gibi katkılama Curie sıcaklığı üzerinde etkili olduğundan öncelikli hedef olan Curie sıcaklığının tedavi sıcaklığı aralığına çekilebilmesi amacıyla, bu tezin ikinci aşamasında Co katkılı LF örnekleri bir önceki kesimdekine benzer şekilde hazırlanarak ara fazlar oluşturulması hedeflenmiştir. Böylece ilk olarak $\text{LaCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (LCF) örneği ve bu örneğin Nd katkılı hali olan $\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ üretilmiştir. Ayrıca, üretilen LCF örneğine 700 °C, 800 °C, 900 °C ve 1100 °C’de 24 saat ısıl işlem uygulanarak tavlama sıcaklığının yapısal ve manyetik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. LCF örneğinden elde edilen, negatif manyetizasyon, değiş-tokuş sapması (Exchange Bias) gibi özellikler ve Curie sıcaklığındaki azalma gibi değişimler, Co katkı oranının değiştirilmesiyle daha olası otokontrol hipertermi malzemeleri hazırlanabileceğini göstermiş ve bu nedenle yine sol-jel yöntemi kullanılarak $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,50; 1$) örnekleri (LCxF) üretilmiştir.

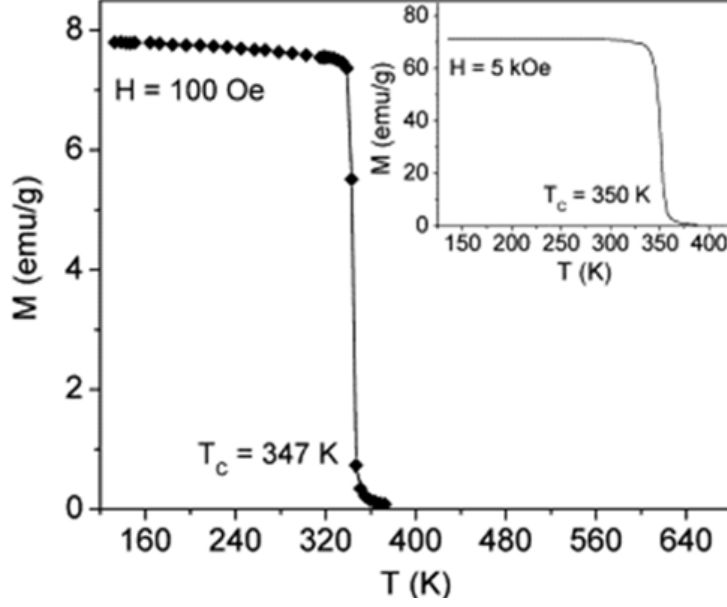
3.1.2.3. LSMO ve LSMCx Grubu Örnekler

Son olarak, oda sıcaklığı civarında Curie sıcaklığına sahip olacağı öngörülen, yine temel örneklerimizden LM örneğinde, La yerine Sr katkılanmasıyla elde edilen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO) ve farklı oranlarda Cu katkılı $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

(LSMC_x; x=0,1;0,2) bileşimine sahip perovskit yapılar, daha önce de kullanılan sol-jel yöntemi ile üretildi [131–134]. Elde edilen LSMC0 (x=0) örneği farklı hızlarda santrifüj ile alt parçacık dağılımı gruplarına ayrılmıştır. Böylece farklı ortalama parçacık büyüklüğüne sahip örnekler elde edilmiştir.

La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO) perovskit ailesi, literatürde MNP aracılı hipertermi tedavisi için önerilmektedir [135,136]. Gerek kompozisyon gerekse parçacık büyüklüğünün malzemenin manyetik özelliklerine etkisine dair çalışmalar mevcuttur [76]. LSMO ailesi, La³⁺ veya Sr²⁺ iyonlarının A-bölgesi katyonlarını ve Mn³⁺ veya Mn⁴⁺ iyonlarının B-bölgesi katyonlarını oluşturduğu, perovskit yapıları bir karışık metal oksit grubudur. La³⁺ iyonlarının yerine daha büyük Sr²⁺ iyonlarının katılanması yoluyla yapı ideal kübik geometriden ayrılır ve kristal örgüsü bağ uzunlukları ve bağ açılarının değişimi ile değiş-tokuş etkileşimi mekanizmalarının güçlendirilmesi sonucunu doğurur [136]. Ferromanyetik olan bu yapılar yüksek Manyetizasyon ve T_c civarında daha keskin geçişler sergiler [137]. Ayrıca T_c sıcaklığının x değeri ile ayarlanabilir olması da MNP hipertermi tedavisinde sıcaklık kontrolüne imkân vermektedir. Sayısı az olan bazı manyetokalorik etki çalışmalarında ise, farklı yöntemlerle Mn yerine Cu katılarak elde edilen La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO₃ örneklerinde, Mn bölgesine yapılan katkının Mn³⁺-O-Mn⁴⁺ değiş-tokuş etkileşimine dolayısıyla manyetokalorik etkiye katkısı rapor edilmiştir [131,132].

Oda sıcaklığı civarında Curie sıcaklığına sahip olacağı öngörülen (Şekil 3.3), farklı oranlarda Cu katkılı La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Cu_xO₃ (x=0; 0,1; 0,2) perovskit yapılar (LSMC_x), daha önce de kullanılan sol-jel yöntemi ile üretildi [133,134]. Bu örneklerin kristal yapılarının belirlenmesi amacıyla X-ışını toz difraksiyon (XRD) ölçümleri yapıldı. Ayrıca örneklerin manyetik özellikleri fiziksel özellikler ölçüm sisteminin (PPMS) titreşen örnek magnetometre (VSM) opsiyonu kullanılarak belirlendi.



Şekil 3.3. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ örneği için 100 Oe ve 5 kOe (küçük resim) dış manyetik alanda yapılan M-T ölçümleri [132].

Parçacık büyüklüğü Curie sıcaklığını etkilediğinden geniş parçacık büyüklüğü dağılımına sahip malzemelerde Curie geçişi görece geniş bir sıcaklık aralığında olmaktadır. Ancak otokontrol hipertermi uygulamaları için keskin bir Curie geçişi olmalıdır. Bu nedenle örneğin parçacık büyüklüğü dağılımını azaltmak için LSMCO örneği etil alkol içerisinde ultrasonik prob yardımıyla dağıtılarak, sırasıyla 500, 1000, 1500, 2500, 5000, 10000 rpm hızla santrifüjle çökertilmiştir (Şekil 3.4). Santrifüj sırasında düşük hızlarda daha büyük parçacık boyutuna sahip örneklerin çöktüğü literatürden bilinmektedir. Bu nedenle santrifüj hızı arttıkça daha düşük parçacık büyüklüğüne sahip örneklerin çökeceği öngörülmüştür.



Şekil 3.4. Farklı hızlarda santrifüj sonrası elde edilen LSMCO örnekleri.

3.2. Karakterizasyon Teknikleri

Sentezlenen örneklerin yapısal, morfolojik, ısıl ve manyetik özellikleri tezin bu bölümünde bahsedilen teknikler kullanılarak elde edildi. Kristal yapı, kristalite büyüklüğü ile örgü parametreleri gibi yapısal bulgulara XRD ölçümleri ile ulaşılmıştır. XPS ölçüm sonuçlarından ise örneklerin kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir. Temel örneklerde faz geçişlerini belirlemek amacıyla, Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) tekniklerinden sıcaklığa bağlı kütle değişimi ve enerji değişimi ölçümleri yapıldı. Doyum manyetizasyonu (M_s), koersif alan (H_c) ve Curie Sıcaklığı gibi manyetik özellikler içinse fiziksel özellikler ölçüm sisteminin (PPMS) titreşimli örnek manyetometresi (VSM) modülü kullanıldı. Doyum mıknatıslanmasının uygun olduğu görülen örnekler için manyeto-ısıl (hipertermi) ölçümleri yapılarak SAR hesaplamaları yapıldı. Ayrıca örneklerin manyetik ve manyeto-ısıl özelliklerinin (Curie sıcaklığı ve SAR) parçacık boyutuyla ilişkisinin incelenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüksek çözünürlüklü görüntüleri alındı.

3.2.1. X-Işınları Toz Kırınım (XRD) Ölçümleri

X-ışını kırınımı, malzemelere ait kristal yapı, kristalit büyüklüğü ve kristal yönelimi gibi yapısal özelliklerin incelenmesi için yaygın kullanılan, etkili bir yöntemdir [138]. X-ışını kırınımı, yüksek gerilimli bir katot ışını tüpünde üretilen X-ışınlarının hem dalga, hem de parçacık doğasına uygun biçimde oluşturulur. Elektronlar, sıkı sarılı bir tel bobini olan filamentin ısıtılmasıyla üretilir. Filament içinden bir elektrik akımı geçtiğinde ısınır, böylece yeterli termal enerjiye sahip elektronların bir kısmı koparak anot görevi gören hedef metale doğru hızlandırılır. Hedef metalin iç yörüngesindeki elektronun iyonlaşmasıyla kararsız hale gelen atomda üst enerji seviyesindeki elektronun iç yörüngeye geçiş yapmasıyla karakteristik X-ışınları ortaya çıkar.

Temel olarak XRD, elde edilen X-ışınlarının örnek üzerine yönlendirilmesi ve örnek üzerinden Bragg yansımasına uğrayan ışınların girişimi (süperpozisyonu) sürecine dayanır. Kısaca, X-ışınları demeti, malzemedeki örgü düzlemlerinde yerleşen atomlar tarafından Bragg yasasına uygun şekilde kırınıma uğratılır [43,139]:

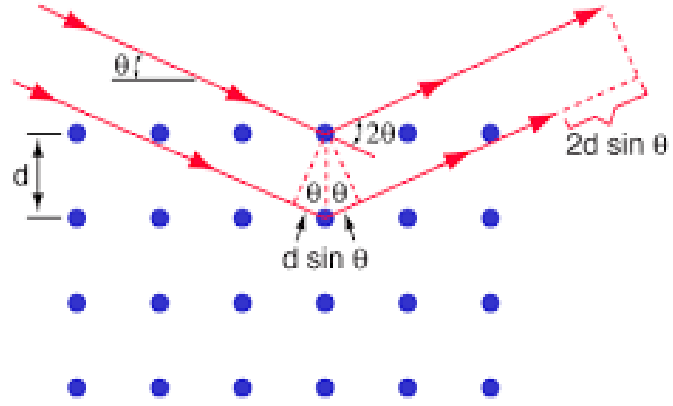
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eşitlik 3.1})$$

Burada d örgü düzlemleri arasındaki mesafe, θ , (hkl) Miller indisleri ile tanımlı örgü düzlemlerine karşılık gelen kırınım açısı, n bir tamsayı ve λ , uygulanan X-ışınlarının dalga boyudur. Bu eşitlik, kristal yüzeye gelen bir X-ışını dalgası ile kırınıma uğrayan dalga arasındaki ilişkiyi açıklar (Şekil 3.5). Bu kırınım koşulu sağlandığında yapıcı girişim gerçekleşir ve bir maksimum şiddet gözlenir. Bu şiddet genel olarak kristal yapısındaki atomların Z değerine (elektron sayısına) ve düzenine bağlıdır. Herhangi bir malzeme, kırınım piklerinin analizi ile elde edilen θ 'ya bağlı bir dizi özgün d değeri seti ile tanımlanır ve kristal malzemeler, her pikin bir atomik düzleme karşılık geldiği karakteristik bir kırınım deseni ile ilişkilendirilebilir. Bu desenlerin analizi ile malzeme içeriğindeki yapısal bileşenler ayırt edilebilir ve tanımlanabilir [138].

X-ışınının farklı atomlar tarafından hangi şiddette saçıldığı ve kristal örgüde bu atomların konumlanma biçimi (kristal simetrisi), kırınım deseninin şiddetini oluşturmada etkindir. Bir kristal düzlemden Bragg yansımalarının gerçekleştiği açı ise, kristalite büyüklüğü, fiziksel çevre etkisi ya da malzemenin muhtemel kusurları gibi değişkenlere bağlıdır. Yığın malzemelerdeki ortalama kristalite boyutu Scherrer formülü kullanılarak hesaplanır [140]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eşitlik 3.2})$$

Burada D ortalama kristalit boyutudur. K , kristal şekliyle ilgili bir sabittir ve küresel bir parçacık için 0,9 alınır. Ayrıca λ , gönderilen X-ışınının dalga boyu, β kırınım pikinin yarı şiddet değerindeki radyan cinsinden genişliği (FWHM) ve θ , piklerin kırınım açılarının yarısına karşılık gelir. Ortalama kristalite boyutu azaldıkça kırınım deseni pikinin yarı genişliği artar.



Şekil 3.5. Bragg Yasasını ifade eden görsel [139].

Bu çalışmada hazırlanan örneklerin X-ışını toz kırınımı ölçümleri Hacettepe Üniversitesi SNTG laboratuvarında bulunan, Cu-K α ($\lambda = 0,154$ nm) karakteristik X-ışını radyasyon kaynağına sahip Rigaku D-Max/B toz kırınım metresi kullanılarak yapıldı (Şekil 3.6). Ölçümler, $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ aralığında $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ olacak şekilde alındı.



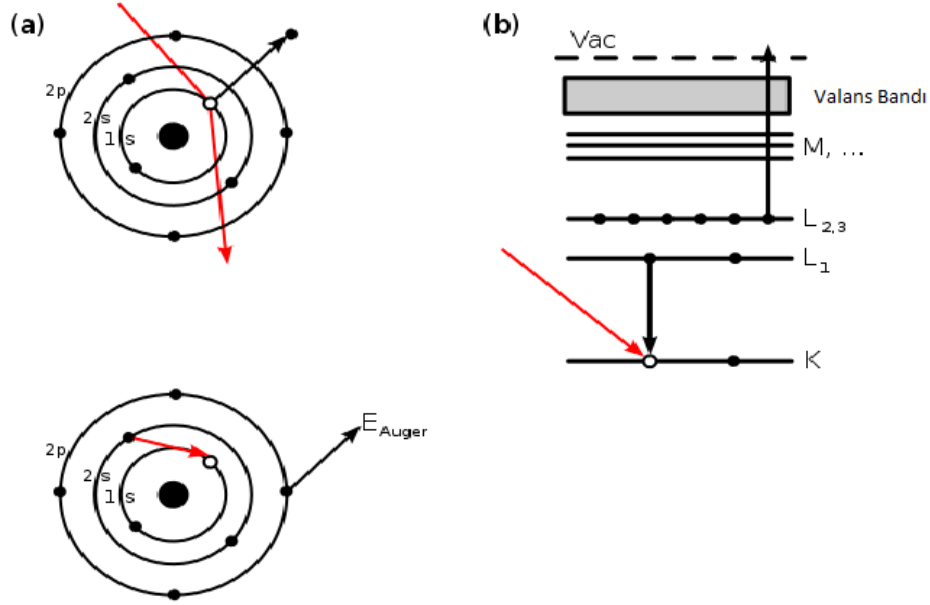
Şekil 3.6. Rigaku D-Max/B toz kırınım metresi.

3.2.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Ölçümleri

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), bir malzemenin elementel bileşimi ve elementlerin bağlanma enerjileri hakkında bilgi sağlayabilen bir tekniktir. Teknik, bir malzeme bir cisim tarafından X-ışını demetiyle bombardıman edildiğinde meydana gelen foto-elektrik etkiden yararlanır. Gelen X-ışınları, bir elementin değerlik elektronlarını geçerek iç elektrona ulaşır ve bu elektrona çekirdek etkisinden kurtulması için yeterli enerjiyi verir. Eksilen elektronun yeri, dış kabuktan daha düşük enerji konumuna düşen bir elektron ile dolar ve bu geçişe bir Auger elektronu emisyonu eşlik eder (Şekil 3.7). Salınan elektronların enerjisi ölçülerek elementin kimyasal değerliliği hakkında bilgi edinilir.

XPS, örnek üzerine gönderilen bir monokromatik X-ışınları demeti ve sökülen elektronların kinetik enerjisini ölçmek için bir enerji analizöründen yararlanır. İşlem sırasında algılanan elektron sayısını artırabilmek amacıyla, XPS ölçümü ultra yüksek vakum koşulları altında yapılır ($P < 10^{-9}$ milibar). Bu yolla, elektronların daha uzun bir ortalama serbest yolu olması sağlanırken, herhangi bir kontaminasyon riski de ortadan kaldırılır. Hem fotoelektronlar hem de Auger elektronları tespit edilebilir. Salınan fotoelektronların, atom içerisindeki bağlanma enerjilerine bağlı olarak değişen bir kinetik enerjisi vardır. Auger elektronunun kinetik enerjisi, ilk aşamada oluşan iyonun enerjisi ile son aşamada oluşan çift yüklü iyonun enerjisi arasındaki farka eşittir ve gelen fotonun enerjisinden bağımsızdır. Yayılan fotoelektronların bağlanma enerjisi, elektronun fırlatıldığı kabuğun yanı sıra atomun kimyasal ortamı hakkında da bilgi verir.

Teorik olarak XPS tüm öğeleri algılayabilir, ancak uygulamada hafif elementlerin algılanması daha zordur ve yalnızca atom numarası 3'ten büyük olan elementler tespit edilebilir. Algılama limiti çoğu örnek için binde bir aralığındadır parça aralığındadır ve dolayısıyla bu teknik malzemedeki bulunan safsızlıkları tespit etmede oldukça hassastır. Tespit edilebilmeleri için fotoelektronların malzeme içinden geçerek boşluğa kaçabilmeleri gerekir. Fotoelektronun ortalama serbest yolu genellikle 5 nm civarındadır ve bu nedenle malzeme yüzeyinden gelen sinyaller yüzeyin derinliğinden gelen sinyallere göre daha yoğundur. Bu nedenle erişilebilir analiz derinliği 10 nm'den küçüktür ve XPS ölçümü son derece yüzeye özgü bir tekniktir [25].



Şekil 3.7. Auger sürecinin iki görünümü. (a) Auger salınımında, sırasıyla: bir elektron (veya foton) 1s seviyesinde bir elektron boşluğu oluşturur, 2s seviyesinden bir elektron 1s boşluğunu doldurur, geçiş enerjisi bir 2p elektronunun yayılmasına neden olur. Böylece son durumda atom, biri 2s orbitalinde ve diğeri 2p orbitalinde olmak üzere iki boşluğa sahiptir. (b) Aynı sürecin X-ışını gösterimi.

Tez çalışmasında XPS tekniği, üretilen katkılı örneklerin katkı oranlarının ve dolayısıyla öngörülen kimyasal kompozisyonun elde edilip edilemediğinin tespiti amacıyla kullanılmıştır. Örnekler, UNAM bünyesindeki Thermo Scientific marka, K-Alpha XPS spektrometresi kullanılarak analiz edildi (Şekil 3.8).



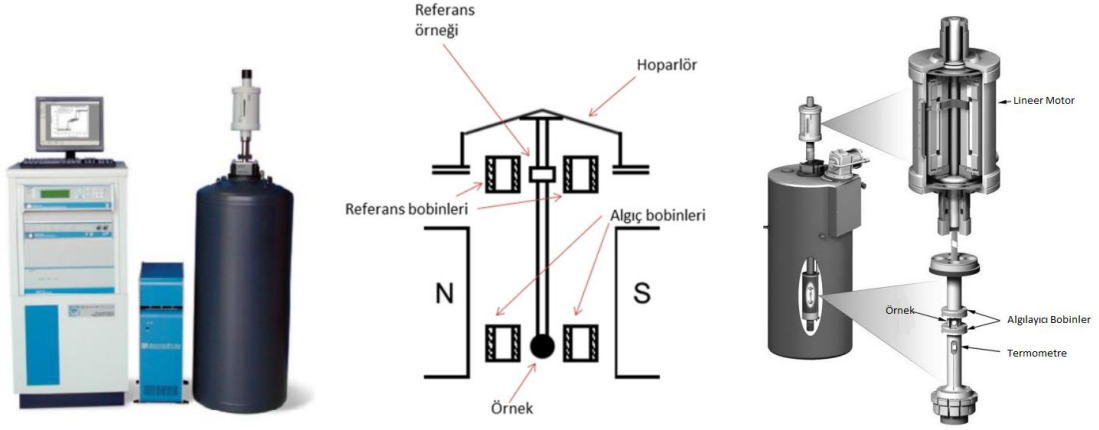
Şekil 3.8. K-Alpha XPS spektrometresi.

3.2.3. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) Ölçümleri

Termogravimetrik analizde (TG), bir sıcaklık artışı sürecinde örneğin kütlesinin değişimi takip edilir. Kullanılan gazın yoğunluğundaki değişiklikler gibi etkenlerin neden olduğu etkiler, boş bir pota kullanılarak düzeltilir. Diferansiyel termal analiz (DTA) ise, yine aynı ısıtma sürecinde örnek ile inert bir referans malzeme arasındaki sıcaklık farkını ölçer. Böylece örnekteki ekzotermik ve endotermik süreçleri gözlemlenebilir. Termal bir olay meydana gelene kadar, örneğin ve referansın (genellikle boş bir pota) sıcaklık farkı sıfır olmalıdır, ancak bir erime, bozunma veya bir reaksiyon sonrasında örnek sıcaklığı referansından daha hızlı veya daha geç değişir ve böylece bir fark kaydedilir. Güvenilir sonuçlar elde etmek için, örnek ve referansın aynı sıcaklık programına tabi tutulması amacıyla, kendi ısıtıcıları ile ısıtıcıya birbirine yakın yerleştirilir. Üçüncü bir ısıtıcı ise fırının sıcaklığını ölçer. Veri çıktısı genellikle sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak iki termokupl arasındaki voltaj farkı olarak elde edilir. Örneğin, bilinen bir maddenin bilinen miktarlarının eritilmesi ile kalibrasyon yapılabilir [141]. TG/DTA ölçümleri, Hacettepe Üniversitesi SNTG Laboratuvarı'nda bulunan Exstar TG/TGA 6300 model TGA sistemi kullanılarak yapıldı. Ölçümler, alümina potalara konulan yaklaşık 7 mg kütleli örnekler 30 - 1000 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dk hızında hava ortamında ısıtılarak yapıldı.

3.2.4. Manyetizasyon Ölçümleri

Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ölçümünde genel olarak örnek, bir elektromıknatıs tarafından üretilen sabit bir dış manyetik alan altında titreştirilir. Örnek titreştikçe, karşılık gelen manyetik akı yoğunluğu değişir ve bu değişiklikler örneği çevreleyen algıç bobinlerinde bir alternatif akım indükler. Bu süreçte titreştirilen referans örnek de referans bobinlerinde bir alternatif akım indükler. Bu iki bobinde indüklenen gerilimler karşılaştırıldığında, örneğin manyetik momenti ile orantılı bir değer elde edilir. Diğer bir deyişle, manyetik akı yoğunluğu değişimi, incelenen örneğin manyetizasyon davranışı hakkında bilgi verir [48,138]. VSM, örneklerin manyetizması hakkında bilgi almak için, düşük sıcaklıklarda (örneğin ~2 K) ve değişken dış manyetik alanlar altında çalıştırılabilen bir sistemdir. PPMS cihazı ve VSM sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. PPMS cihazı ile VSM modülünün şematik ve iç yapısının görünümü [43,138].

Tez çalışmasında, hazırlanan örneklerin manyetik karakterizasyon işlemleri SNTG Laboratuvarı'nda bulunan Quantum Design Model 600 Fiziksel Özellikler Ölçüm Düzenegi (PPMS)'in VSM opsiyonu kullanılarak ölçüldü. Sistemde 1,9-1000 K sıcaklık aralığında ve ± 9 kOe manyetik alan varlığında ölçüm yapmak mümkündür. Sıcaklığa bağlı düşük sıcaklık manyetizasyon (M-T) ölçümleri, 500 Oe uygulama alanı ile 10-340 K sıcaklık aralığında yüksek sıcaklıklarda ise yine 500 Oe uygulama alanı ile 310-450 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sabit sıcaklıkta dış manyetik alana karşı manyetizasyon ölçümleri ise genellikle ± 30 kOe aralığında, bazı örnekler için ± 50 kOe aralığında yapılmıştır.

3.2.5. Manyeto-ısl (Hipertermi) Ölçümler

Sentezlenen örneklerin manyeto-ısl davranışları, bir nano akışkan içerisinde çökmeden kalabilecek şekilde çözdürülmesinden sonra bir RF sinyal üretici ve sıcaklık algılayıcı ile incelenir. RF sinyal üretici tarafından akım sürülmüş bir bobin içerisinde değişken manyetik alan oluşturulur. Bu alan altında nanoakışkanda meydana gelen sıcaklık değişimleri sıcaklık algılayıcısı tarafından algılanarak kaydedilir. Bir bilgisayar yazılımı yoluyla bu sıcaklık değişiminin zamana bağlı değişim grafiği elde edilir. Elde edilen sıcaklık değişimi eğrisinin düzgün değişim gösteren başlangıç bölümünün bir doğrusal fonksiyona benzetimi yapılır. Bu doğrusal fonksiyonun eğimi ($\Delta T/\Delta t$) Eşitlik 2.5'te kullanılarak örneğin SAR değeri elde edilir.



Şekil 3.10. Manyeto-ısı ölçüm sistemi.

Hazırlanan örneklerin manyeto-ısı inceleme için Hacettepe Fizik Mühendisliği Bölümündeki SNTG Laboratuvarı'nda bulunan manyeto-ısı ölçümleri sistemi kullanıldı (Şekil 3.10). Sistem Ambrell, Easy Heat L1 model RF sinyal üretici ve Neoptix marka fiber optik sıcaklık algılayıcısından oluşmaktadır. Ölçümler, örnekler etanol içerisinde kararlı bir şekilde dağıtıldıktan sonra (1,3 mg örnek/0,5 mL etanol) frekansı 300 kHz ve gücü 160 W olan değişken manyetik alan uygulanarak yapılmıştır. Bu yöntemde, örneğin bulunduğu cam tüp herhangi bir iletken ısı transferini önlemek ve üretilen ısının sadece nanoparçacık ortamına aktarılmasını sağlamak için yalıtıldı. Böylece çevreye ısı kaybı olmadığı ve çözelti içerisinde sıcaklık değişimlerinin önemsiz olduğu varsayıldı [142].

3.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), örnek yüzeyine odaklı bir elektron tabancası tarafından üretilen elektron demetinin örnek üzerine odaklanarak yüzeyin taranmasıyla örneğin görüntüsünün oluşturulduğu bir mikroskopi tekniğidir. Dalga boyu görünür ışıktan yüz bin kat küçük olan elektronların kullanılması ile çözünürlüğü optik mikroskoplara kıyasla çok yüksek bir görüntüleme tekniği olan SEM, örnek üzerine düşürülen ve atomlar ile etkileşen elektronların algılanmasıyla örnek yüzeyinin topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. 1 nm'den daha iyi çözünürlüğe ulaşılabilen bu teknikte örnekler yüksek ya da düşük vakumda, ıslak ya da kuru ve farklı sıcaklıklarda incelenebilir [138]. Tez çalışmasında, Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜNİTEK) bünyesindeki Tescan,

GAIA3+Oxford XMax 150 EDS model SEM kullanılmıştır (şekil 3.11). Görüntüler 10 kV gerilim altında 300k kez büyütme ile alınmıştır.



şekil 3.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sistemi.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmasında üretimi gerçekleştirilen örneklerin karakterizasyonu, örnek gruplarına göre sistematik olarak yapılmıştır.

4.1. Temel Örnekler

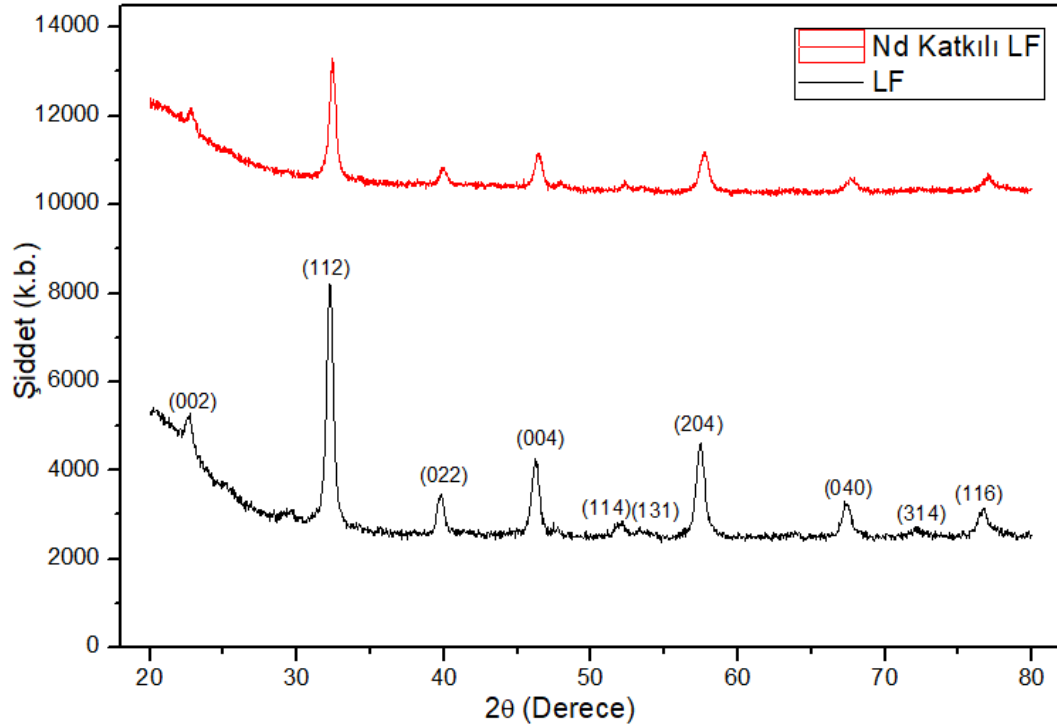
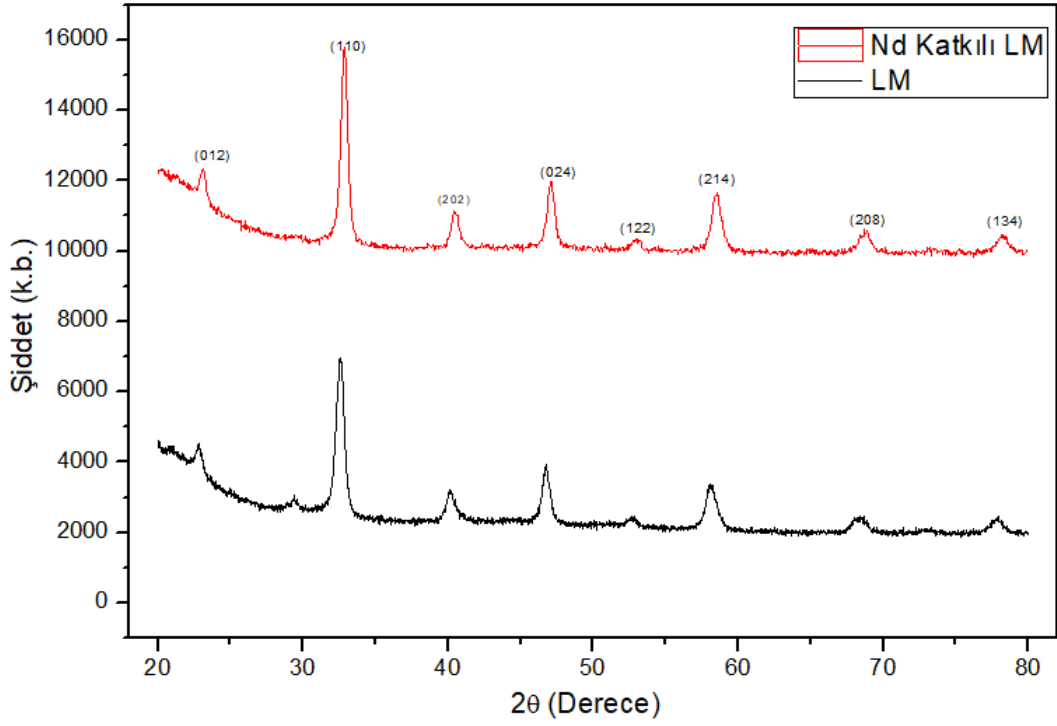
4.1.1. Yapısal Analiz sonuçları

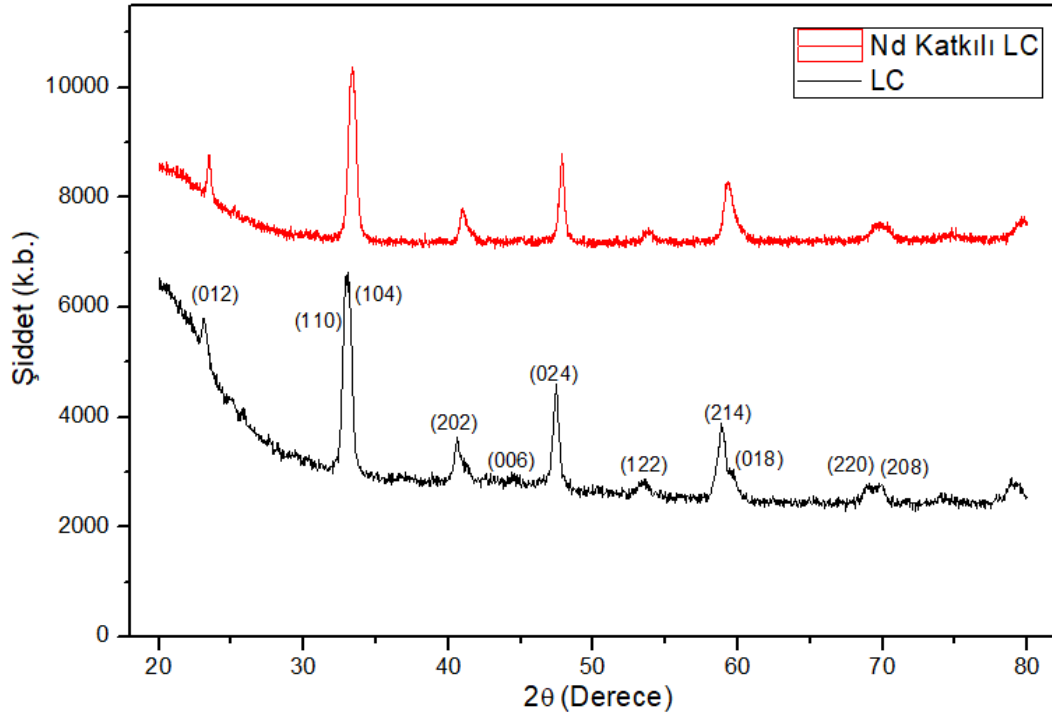
Üretilen temel örneklerin yapısal özellikleri XRD kullanılarak belirlendi. Ayrıca LF ve LM örnekleri için sıcaklığa bağlı yapısal değişimler TG/DTA ölçümleri ile analiz edildi.

4.1.1.1. XRD Ölçüm Sonuçları

XRD ölçümleri, oda sıcaklığında, $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ aralığında $0,02^\circ$ adımlarla alındı. Katkısız ve Nd katkılı LM (Şekil 4.1), LF (Şekil 4.2) ve LC (Şekil 4.3) örneklerinin XRD sonuçları perovskit yapıların oluştuğunu gösterdi. $2\theta = 28^\circ$ civarında, beklenen yapının dışında La_2O_3 piki olduğu ve bu pikin, genellikle Nd katkısı sonucu ortadan kalktığı görüldü. Ayrıca, katkılama sonucu elde edilen XRD desenlerinde, piklerde değişme olmadığı, yalnızca pik konumlarında çok küçük bir kayma olduğu (Çizelge 4.1), dolayısıyla Nd katkısının örgüyü değiştirmeksizin yapıya girdiği görülmektedir. Bu gözlem, literatürle de uyumludur [143].

$2\theta = 32^\circ$ civarındaki en şiddetli pik ile Scherrer denklemi kullanılarak yapılan hesaplamalar örneklerin kristalit boyutunun $10-15 \pm 0,8$ nm aralığında olduğunu göstermektedir. Ayrıca Nd katkısının kristalit boyutunda artışa neden olduğu görülmüştür (Çizelge 4.1).





Şekil 4.3. Katkısız ve Nd katkılı LC örneklerinin $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ aralığında XRD ölçüm sonuçları (JCPDS No.-01-084-0848).

Çizelge 4.1. Elde edilen ısı işlem yapılmamış temel örneklerin, Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristalit boyutları.

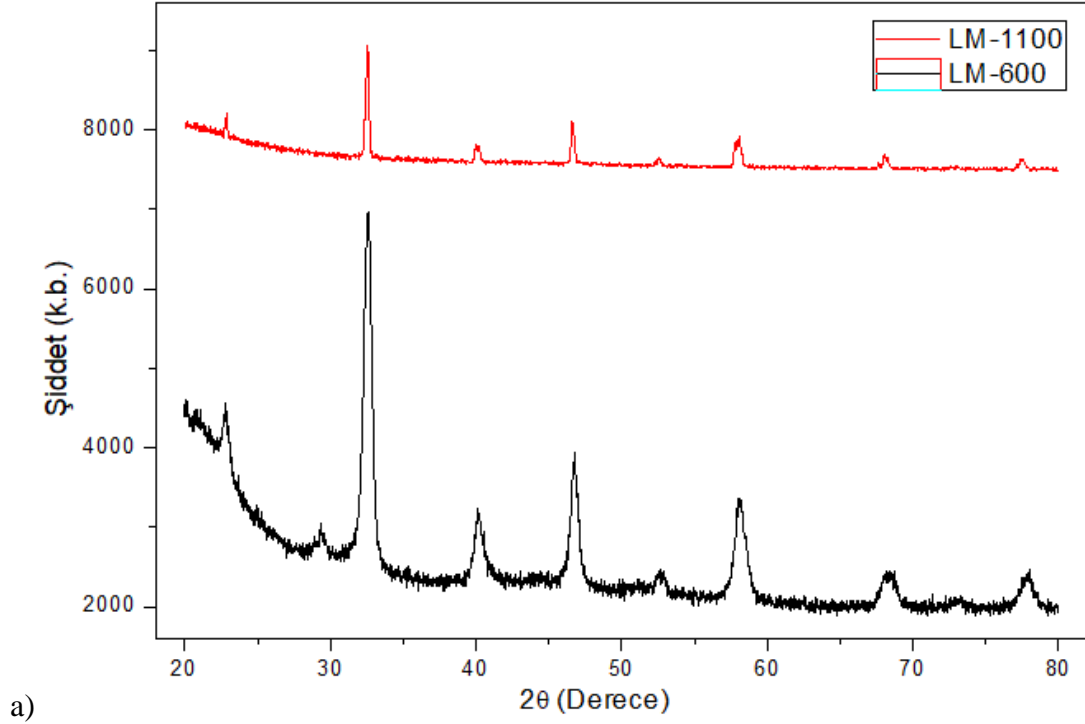
Örnek	Pik Açısı (2θ)	Kristalit Boyutu (nm)
LaMnO_3	32,57	$12,58 \pm 0,73$
LaFeO_3	32,25	$15,33 \pm 0,89$
LaCoO_3	33,02	$12,83 \pm 0,74$
$\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{MnO}_3$	32,85	$14,75 \pm 0,86$
$\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{FeO}_3$	32,43	$15,41 \pm 0,90$
$\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{CoO}_3$	33,37	$13,92 \pm 0,81$

1000 °C'de, saf kristal perovskit yapısı oluşturulabildiğini [122] ve kristal perovskit yapının işlem sıcaklığı arttıkça kristalitenin arttığını rapor eden [128] çalışmalar ışığında yapılan ısı işlem (1100 °C – 24 saat) sonrasında örneklerin elde edilen XRD desenleri Şekil 4.4-4.6'da verilmektedir . Bu sonuçlara göre ısı işlem sonucunda tüm örneklerde La_2O_3 safsızlık pikinin kaybolduğu görülmektedir. Bu da belirli bir sıcaklık üstündeki ısı

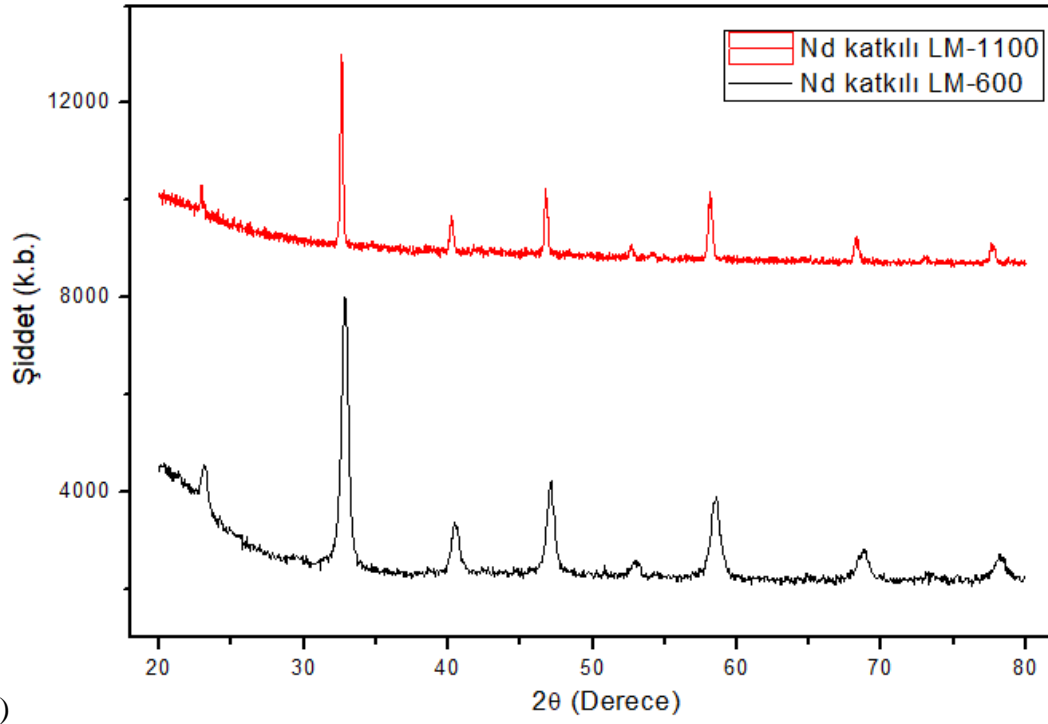
işlemin yapı oluşumunu tamamladığı sonucunu ortaya koymaktadır. Isıl işlem uygulanmış örneklerin (LM-1100, LF-1100, LC-1100) kırınım desenlerinin piklerindeki daralma beklendiği gibi kristalit boyutunda artışa işaret etmektedir. $2\theta=32^\circ$ civarındaki en şiddetli pik parametreleri kullanılarak yapılan Scherrer denklemi hesaplamalarına göre kristalit boyutunun 23-48 nm aralığında olduğu görülmektedir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. 1100 °C sıcaklıkta 24 saat ısıl işlem uygulanmış örneklerin, Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristalit boyutları.

Örnek	Pik Açısı (2θ)	Kristalit Boyutu (nm)
LaMnO ₃ - 1100 °C	32,54	32,37 ± 1,95
LaFeO ₃ - 1100 °C	32,23	48,38 ± 3,00
LaCoO ₃ - 1100 °C	32,99	44,90 ± 2,77
La _{0.7} Nd _{0.3} MnO ₃ - 1100 °C	32,63	37,98 ± 2,31
La _{0.7} Nd _{0.3} FeO ₃ - 1100 °C	32,35	34,35 ± 2,07
La _{0.7} Nd _{0.3} CoO ₃ - 1100 °C	33,26	23,44 ± 1,38

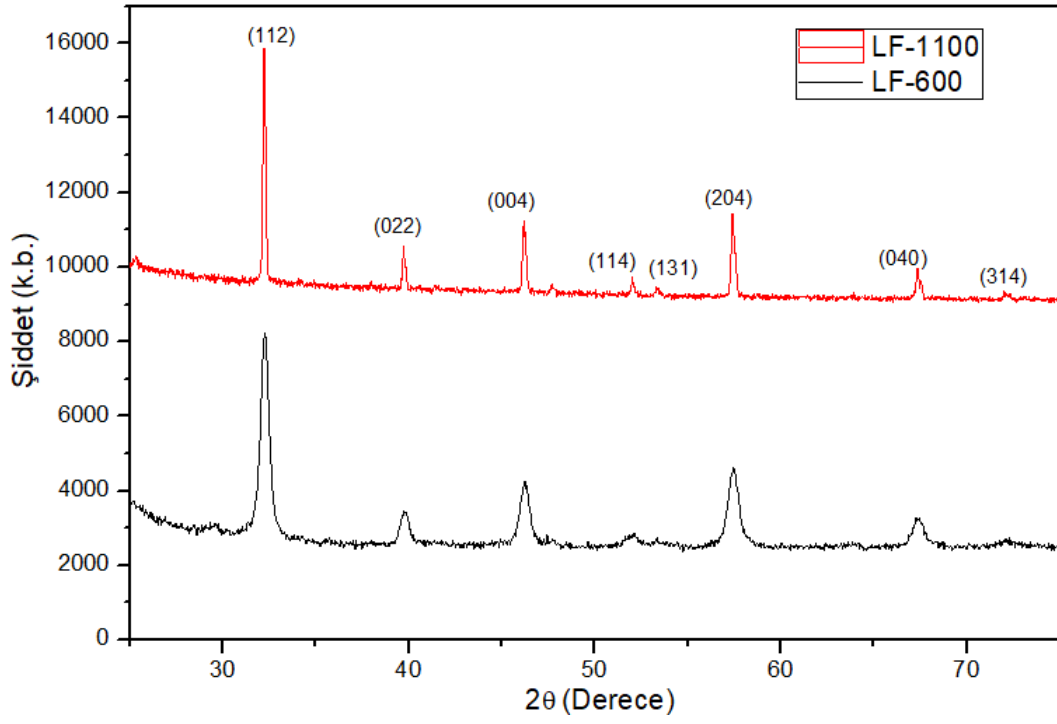


a)

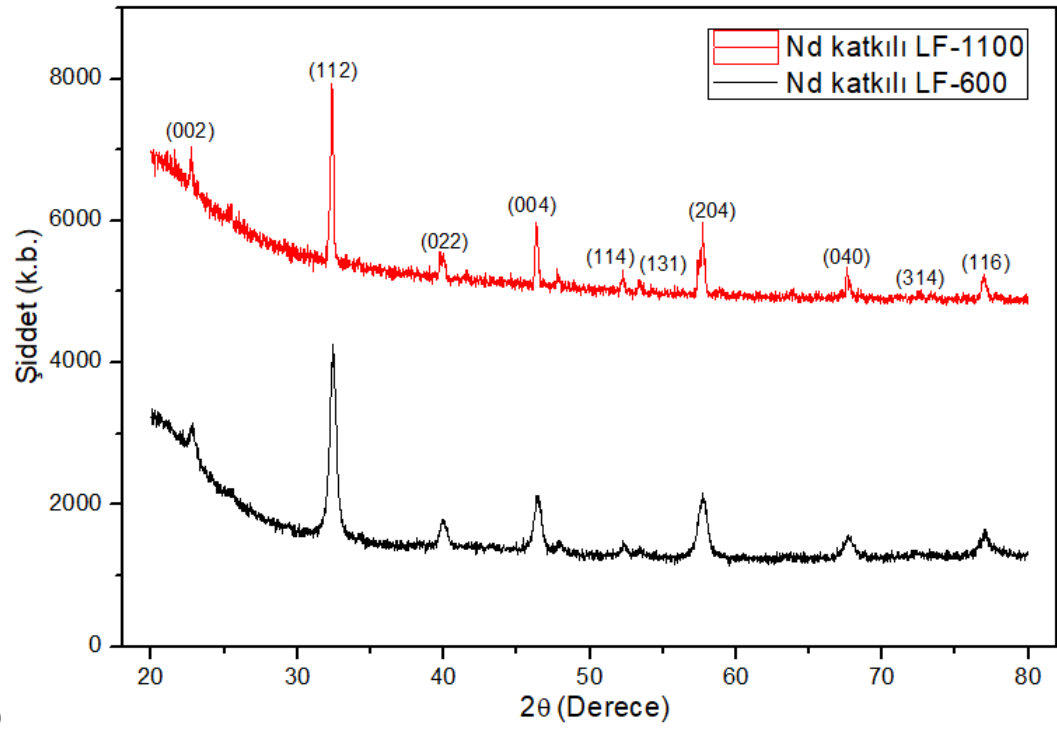


b)

Şekil 4.4. Katkısız ve Nd katkılı LM örneklerinin, a) ısıl işlem öncesi (600°C), b) 1100°C 'de ısıl işlem sonrası XRD ölçüm sonuçları.

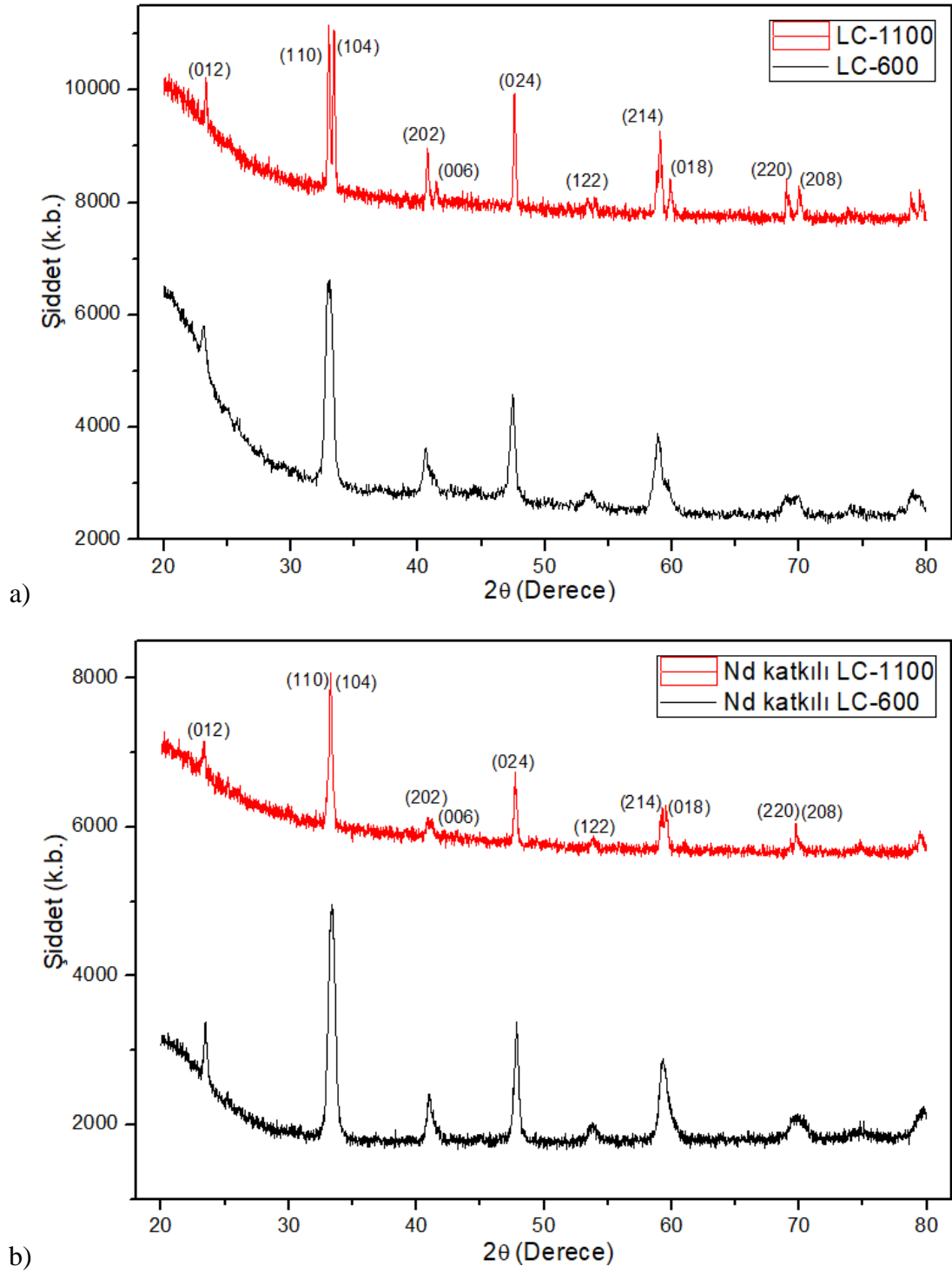


a)



b)

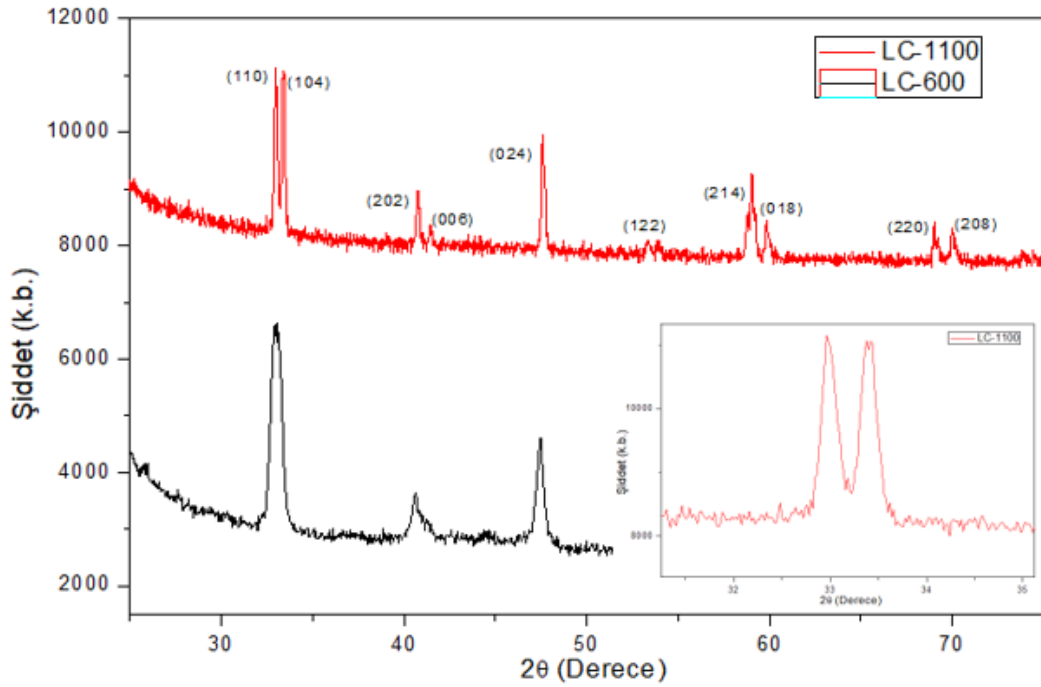
Şekil 4.5. Katkısız ve Nd katkılı LF örneklerinin, a) ısıtım işlem öncesi (600°C), b) 1100°C'de ısıtım işlem sonrası XRD ölçüm sonuçları.



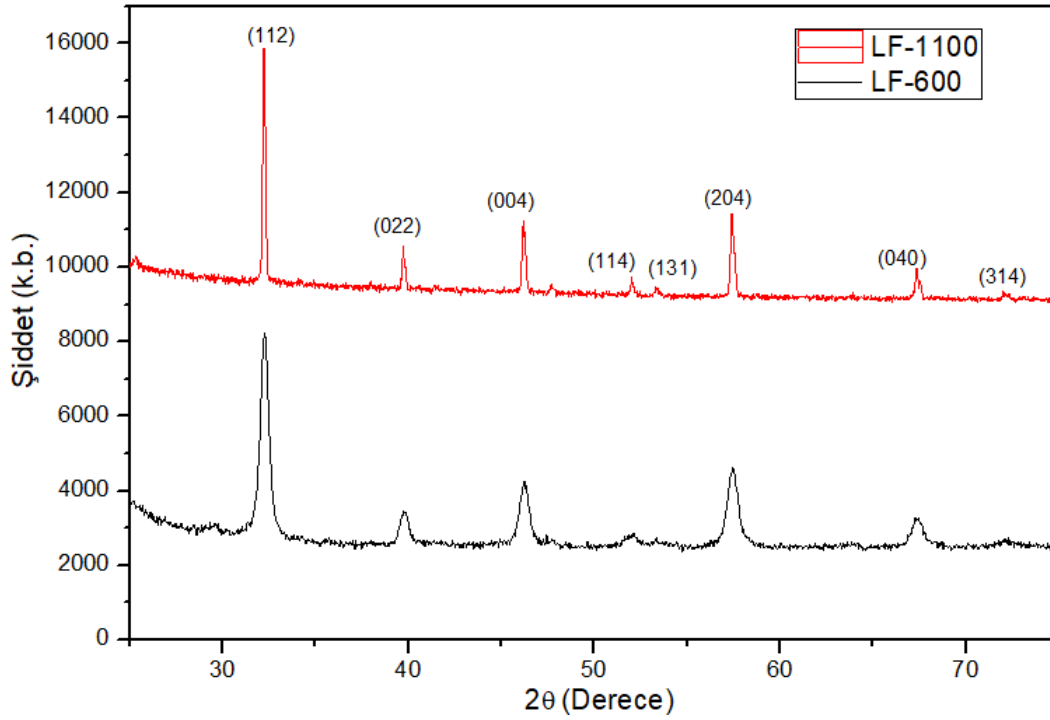
Şekil 4.6. Katkısız ve Nd katkılı LC örneklerinin a) ısıl işlem öncesi (600°C), b) 1100°C’de ısıl işlem sonrası XRD ölçüm sonuçları.

XRD desenleri, 600 °C’de ısıl işlem sonrası üretilen LC örneklerinin rombohedral kristal örgü yapısında (JCPDS No.-01-084-0848) olduğunu göstermektedir. Bu sonuç literatür

ile uyumludur. Ancak düşük kristalit boyutundan kaynaklanan geniş FWHM nedeniyle ana piklerde süperpozisyon 2 şiddetli pikin ayrı ayrı görülmesini zorlaştırmaktadır (Şekil 4.7). Bu piklerden yararlanılarak hesaplanan kristalit boyutları, piklere gaussian benzetim yapılarak hesaplandı. Hata kaynağı olması beklenen bu durumun sonuçlara etkisinin az olduğu görüldü. Öte yandan, 600 °C’de üretilen LF örneklerinin ortorombik kristal örgü yapısında (JCPDS No. 74-2203) oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.8) [145]. 1100 °C’de ısıtılma işlemi uygulanan örnekler için XRD ölçümleri tekrarlandığında benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Ancak kristalit boyutundaki artış ve buna bağlı pik yarı genişliklerindeki azalma sonucu (110) ve (104) pikleri ayrı ayrı gözlemlenebilir hale gelmiştir [146]. Bu durum, katkısız LC örneklerinde 700-1100 °C sıcaklık aralığındaki ısıtılma işlemlerinde gerçekleşen bir faz geçişine işaret etmektedir [147]. Ayrıca, piklerde büyük açılara kısmi kayma gözlemlenmektedir (Şekil 4.7).



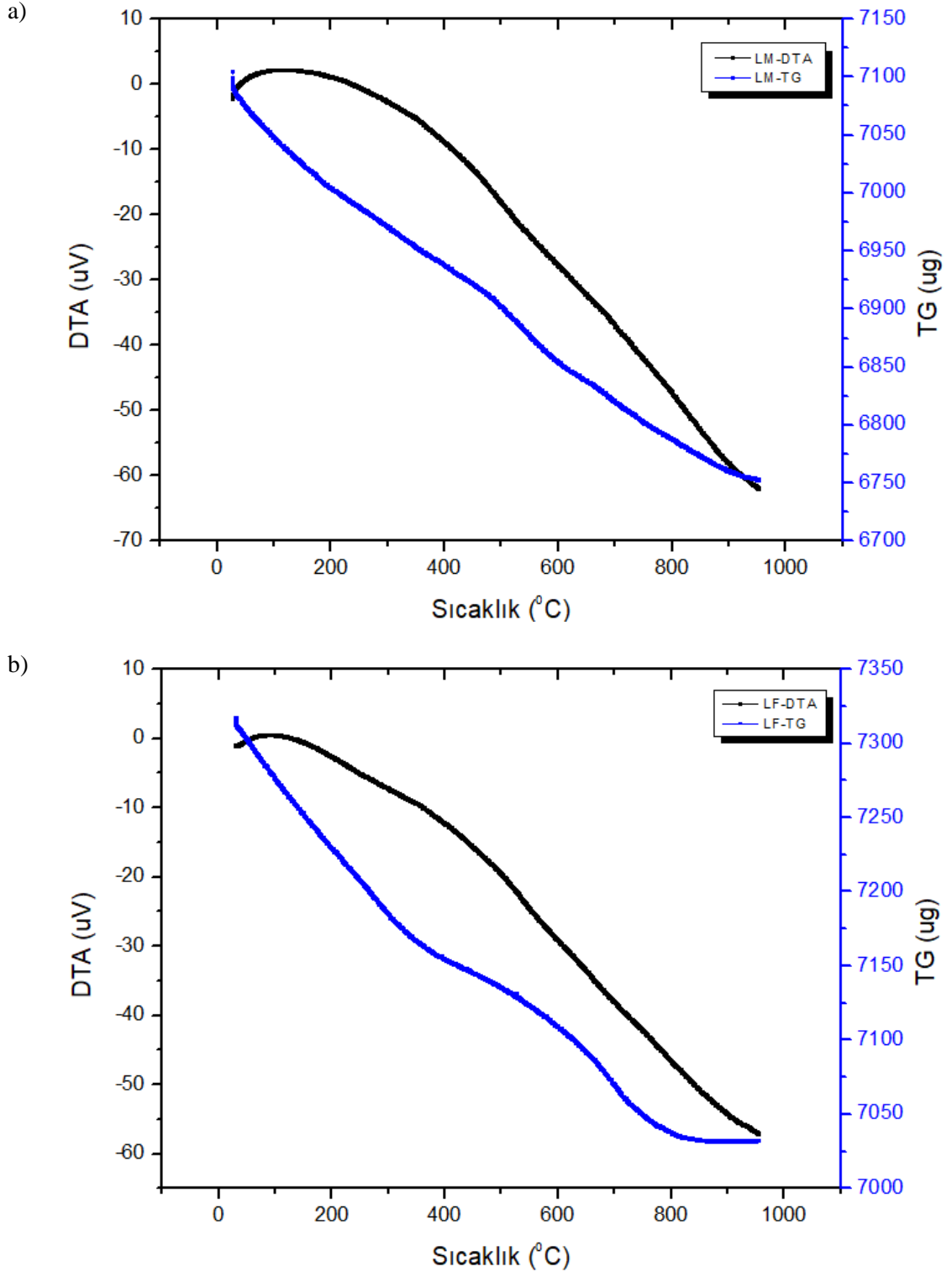
Şekil 4.7. 600 °C’de üretilen ve 1100 °C’de ısıtılma işlemi uygulanan LC örneğinin XRD desenleri (JCPDS No.-01-084-0848). Küçük resim: LC-1100 deseninde, $2\theta=33^\circ$ civarındaki en şiddetli pikin yarılanması.



Şekil 4.8. 600 °C’de üretilen ve 1100 °C’de ısıl işlem uygulanan LF örneğinin XRD desenleri (JCPDS No. 74-2203).

4.1.1.2. TG-DTA Ölçüm Sonuçları

Olası faz geçişinin gözlemlenebilmesi amacıyla, LM ve LF örnekleri için, 30 - 1000 °C sıcaklık aralığında, 20°C/dk ısıtma hızı ile, hava ortamında TG-DTA ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.9). TG-DTA ölçüm sonuçlarına göre, her iki örnekte de kütle önemli bir oranda değişmediğinden, faz geçişine dair bir bulgu elde edilememiştir. Her iki örnekte de görülen nispi kütle azalışı düşük sıcaklıklarda, yapı içerisinde kalan suyun uzaklaşması ve organik bileşiklerin yanmasından; 500 °C civarı sıcaklıklarda La_2O_3 , LF için Fe_2O_3 ve LM için MnO_2 gibi oksitler ve stokiometriye uymayan perovskitlerden; yüksek sıcaklıklarda ise faz oluşumunun tamamlanmasından kaynaklanmaktadır [148,149].



Şekil 4.9. 30 - 1000 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında a) LM örneğinin ve b) LF örneğinin TG-DTA ölçüm sonuçları.

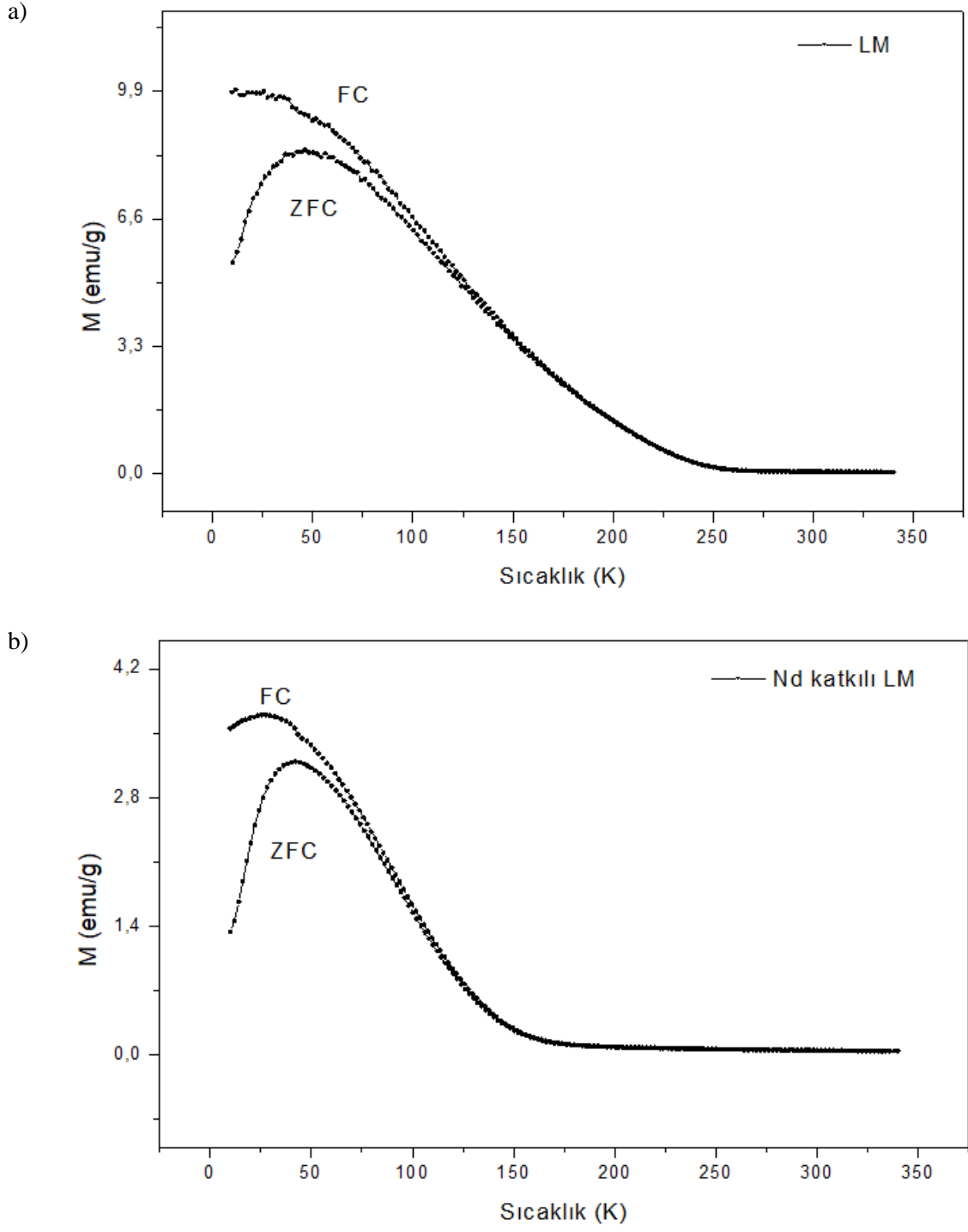
4.1.2. Manyetik Ölçümler

Hipertermi uygulaması için örneklerin manyetik özellikleri incelenmiştir. Bunun için manyetizasyon ve ferromanyetik faz geçişi sıcaklığının belirlenmesi hedeflenmiştir.

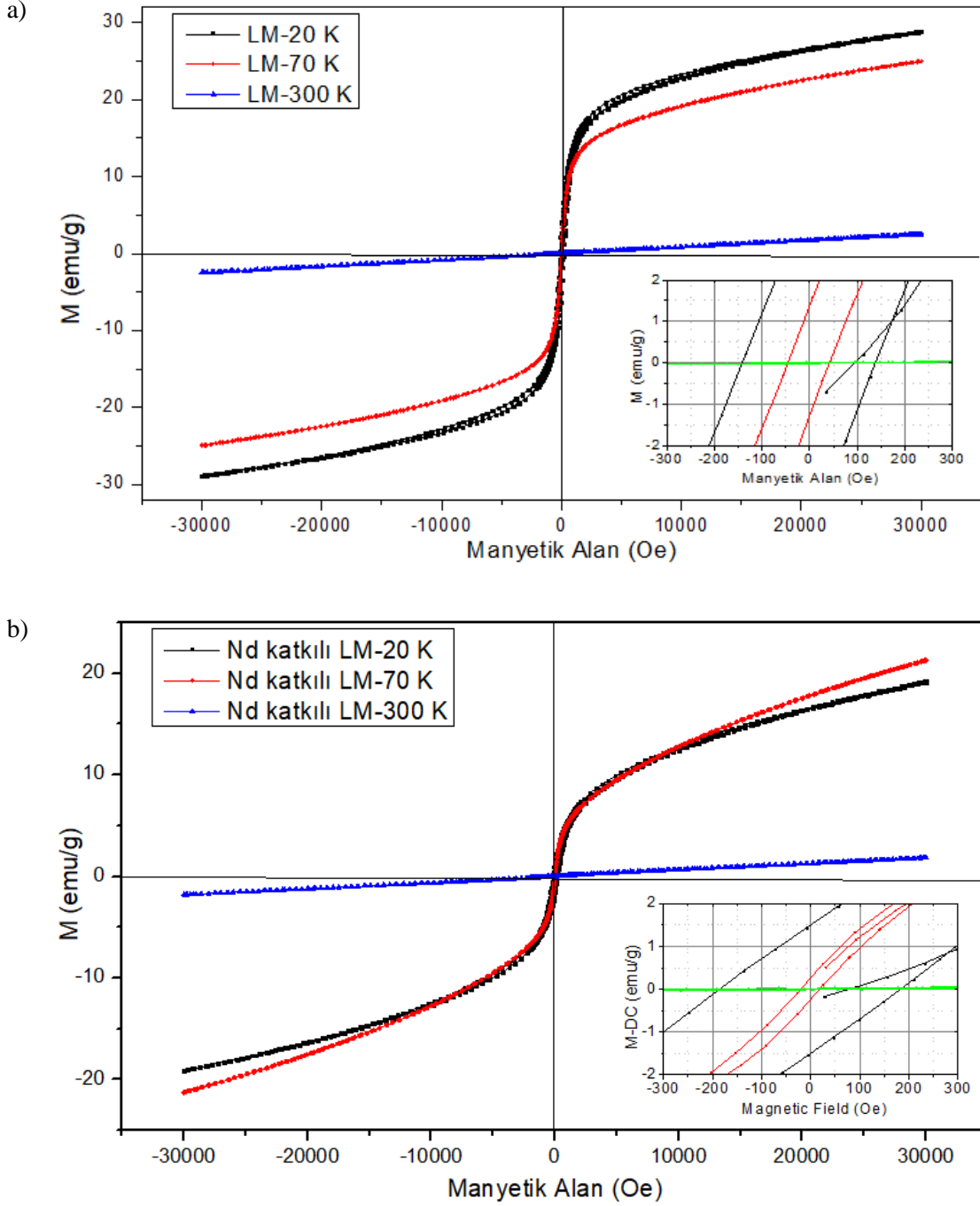
4.1.2.1. Isıl İşlem Öncesi Manyetik Ölçüm Sonuçları

Örneklerin hipertermi uygulamasına uygun olup olmadığının belirlenmesi amacıyla öncelikle Curie sıcaklıklarının belirlenmesi gereklidir. Bu amaçla örneklerin sıcaklığa bağlı manyetizasyonundaki değişim (M-T) 10 – 340 K sıcaklık aralığında 500 Oe manyetik alan altında alansız soğutma (ZFC) - alanlı soğutma (FC) yolu izlenerek yapıldı. Elde edilen M-T grafikleri göz önüne alınarak farklı sıcaklıklardaki manyetik davranışın anlaşılabilmesi için (20, 70 ve 300 K), örneklerde ± 30 kOe manyetik alan aralığında alana bağlı manyetizasyon (M-H) değişimi ölçüldü. Tüm ölçümler kapton bant içerisinde paketlenerek düşük karbonlu pirinç örnek tutucu içerisinde yerleştirilen örneklerle Quantum Design PPMS sisteminin VSM opsiyonu kullanılarak yapıldı

Yapılan M-T ölçümlerinde (Şekil 4.10), katkısız ve Nd katkılı LM örneklerinin oda sıcaklığında paramanyetik, düşük sıcaklıklarda ise ferrimanyetik olduğu görülmektedir. Bunu, M-H grafikleri de desteklemektedir (Şekil 4.11). Nd katkısıyla, Curie sıcaklığının 250 K'den 150 K'e, bloklama sıcaklığının ise 50 K'den 40 K'e düştüğü, ayrıca düşük sıcaklıklardaki doyum manyetizasyonu değerlerinin de 30 emu/g seviyesinden, 20 emu/g seviyesine azaldığı görülmektedir. Her iki örneğin yalnız 20 K'de diğer örneklere göre daha küçük bir koersivite gösterdiği ve sıcaklık artışıyla koersivitenin ortadan kalktığı gözlenmiştir.



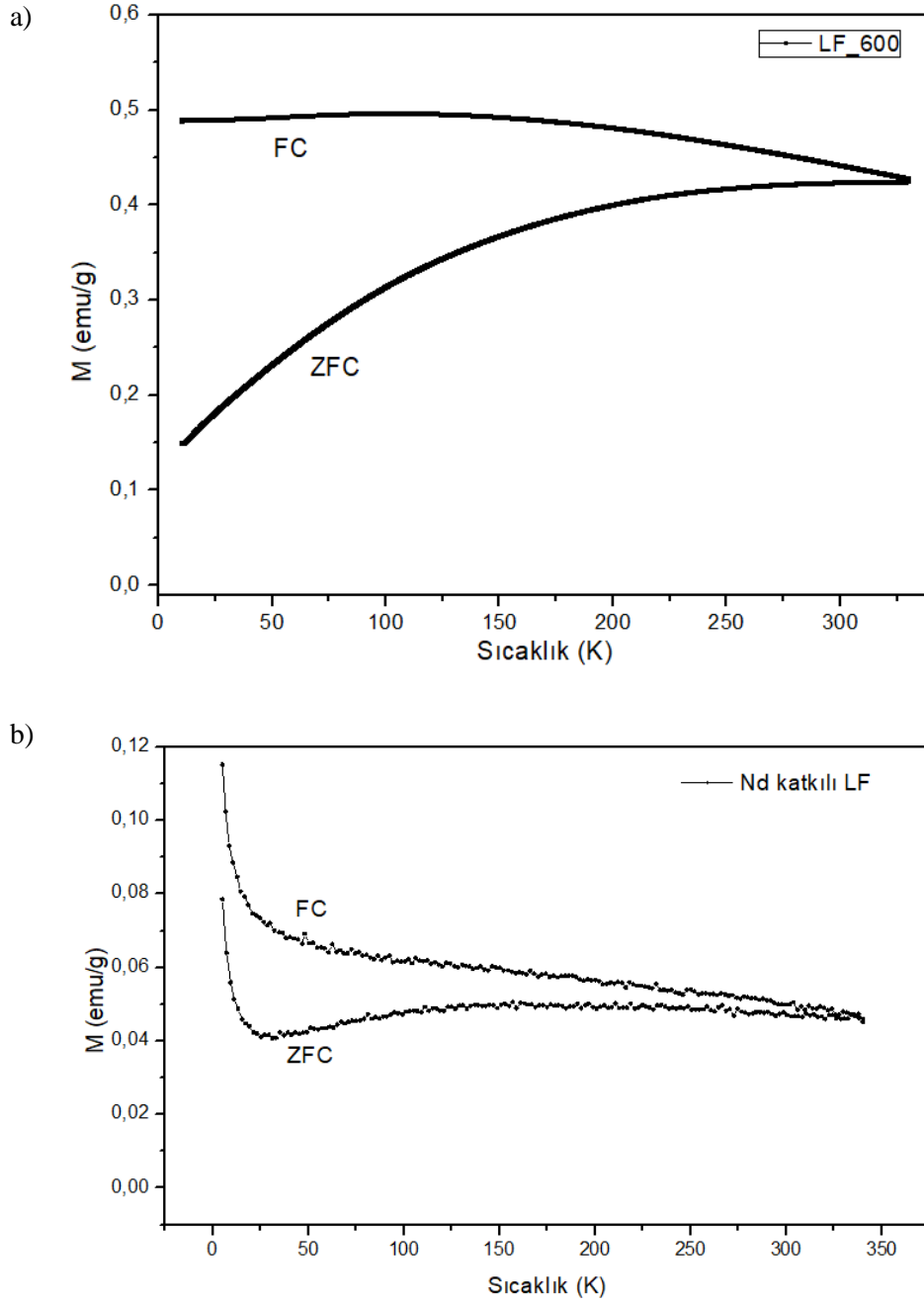
Şekil 4.10. a) 600 °C sıcaklıkta üretilen katkısız LM, b) Nd katkılı LM örneklerinin, 10 - 340 K sıcaklık aralığında 500 Oe dış alan altında M-T grafikleri.



Şekil 4.11. a) 600 °C sıcaklıkta üretilen katkısız LM, b) Nd katkılı LM örneklerinin, 20 K, 70 K ve 300 K sıcaklıklarda, ± 30 kOe dış alan aralığında M-H grafikleri.

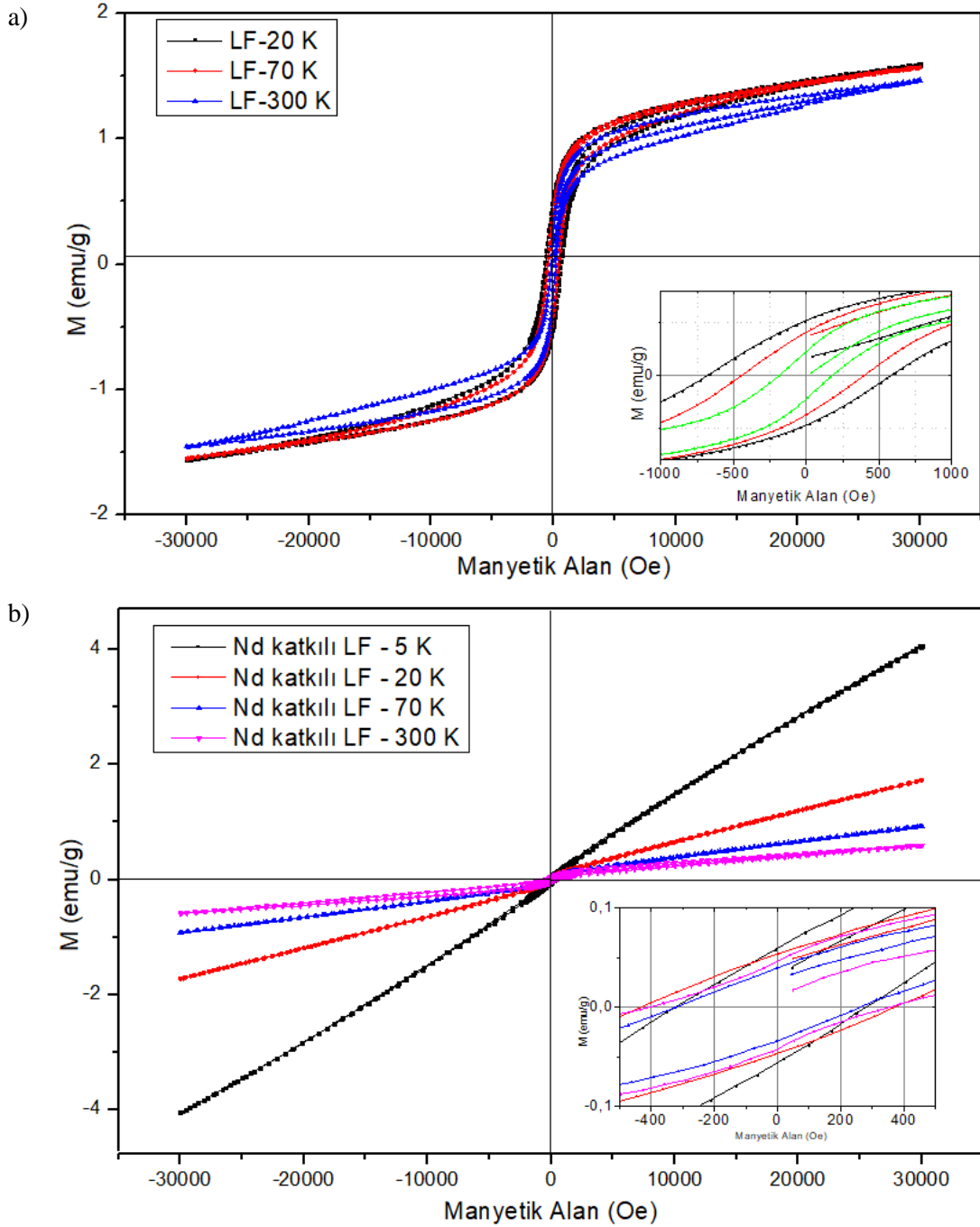
Katkısız LF örnekleri için M-T ölçümleri (Şekil 4.12) yapının oda sıcaklığında ferrimanyetik olduğunu gösterse de Nd katkılama ile birlikte yapı oda sıcaklığında paramanyetik faza geçmektedir. Bunu, M-H grafikleri de desteklemektedir (Şekil 4.13). Ölçümlerde LF örneğinin Curie sıcaklığının oda sıcaklığından daha yüksek olduğu

görülmektedir. LF örneği tüm sıcaklıklarda, sıcaklık artışıyla azalan bir koersivite göstermektedir.



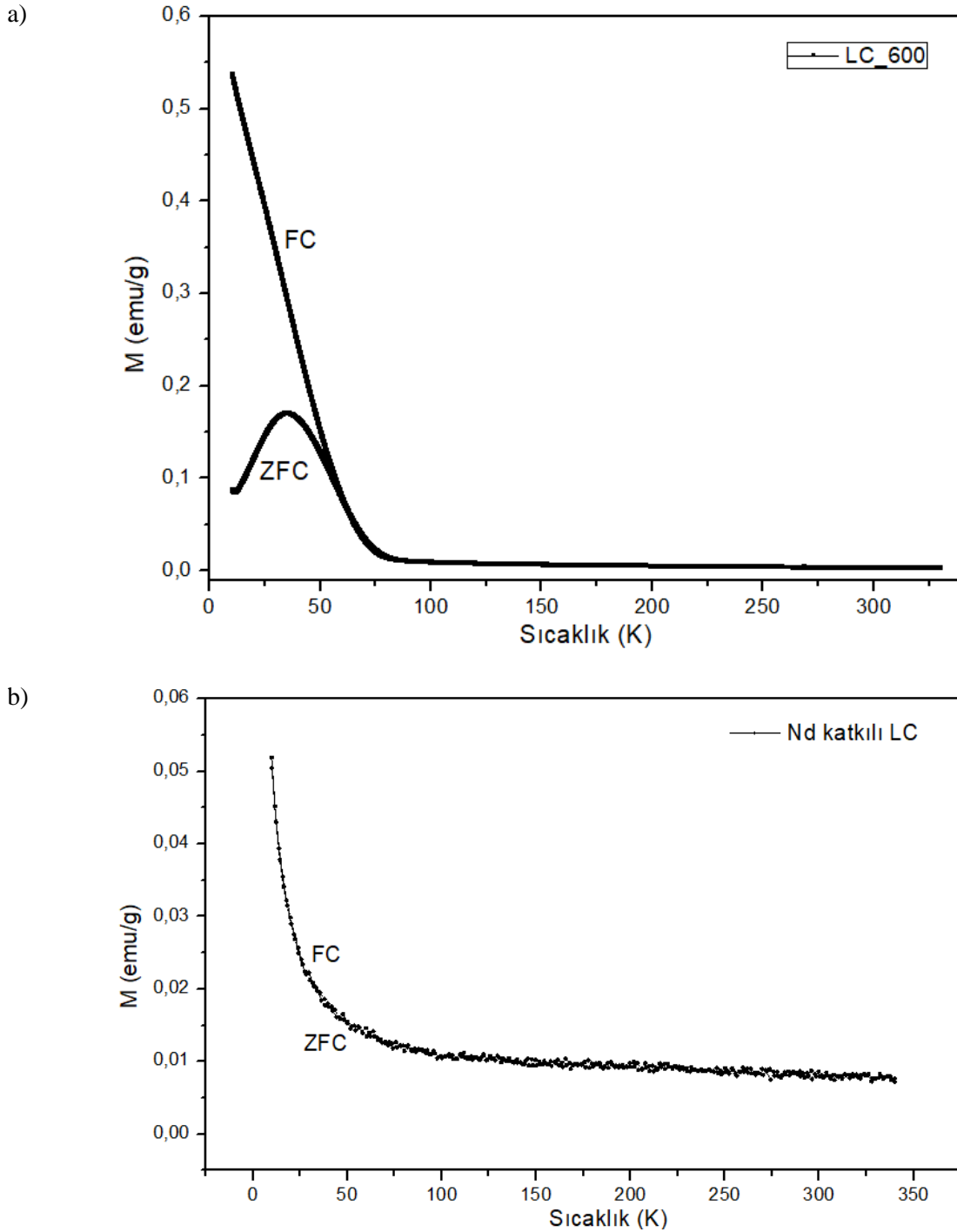
Şekil 4.12. a) 600 °C sıcaklıkta üretilen katkısız LF'nin 10-340 K aralığında, b) Nd katkıli LF örneğinin 5-340 K sıcaklık aralığında 500 Oe dış alan altında M-T grafikleri

Katkılı LF örneğinde M-H eğrileri paramanyetik yapıyı gösterse de farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümlerin tümünde bir koersivite görülmektedir. Bu düşük oranda bir ferrimanyetik fazın varlığını göstermektedir.



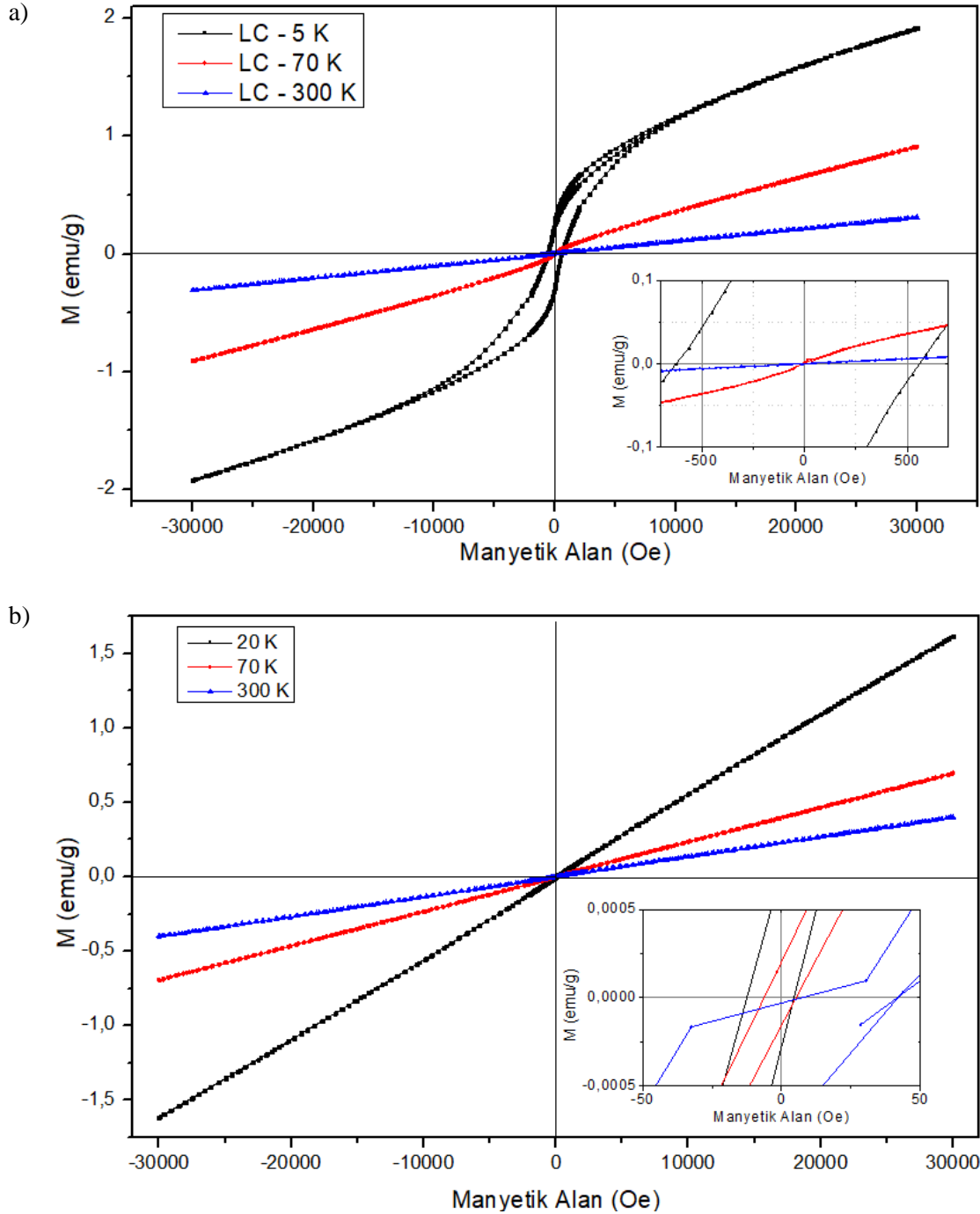
Şekil 4.13. a) 600 °C sıcaklıkta üretilen katkısız LF örneğinin 20 K, 70 K ve 300 K, b) Nd katkılı LF örneğinin, 5 K, 20 K, 70 K ve 300 K sıcaklıklarda, ± 30 kOe dış alan aralığında M-H grafikleri.

VSM ile alınan M-T ölçüm sonuçlarına göre (Şekil 4.14), LC örneğinin oda sıcaklığında paramanyetik olduğu, düşük sıcaklıklarda ise ferro/ferrimanyetik özellik gösterdiği, Nd katkılı LC örneğinin ise paramanyetik olduğu görülmektedir. Bunu, M-H grafikleri de desteklemektedir (Şekil 4.15).



Şekil 4.14. a) 600 °C sıcaklıkta üretilen katkısız LC, b) Nd katkılı LC örneklerinin, 10 – 340 K sıcaklık aralığında 500 Oe dış alan altında M-T grafikleri.

Şekil 4.14'daki M-T eğrisine göre, LC örneğinin Curie sıcaklığı 70 K, bloklama sıcaklığı ise 35 K'dir. LC örneğinin yalnızca 20 K sıcaklıkta koersivite gösterdiği, Nd katkısıyla koersivitenin ölçüm aralığındaki sıcaklıklar için ortadan kalktığı görülmektedir.

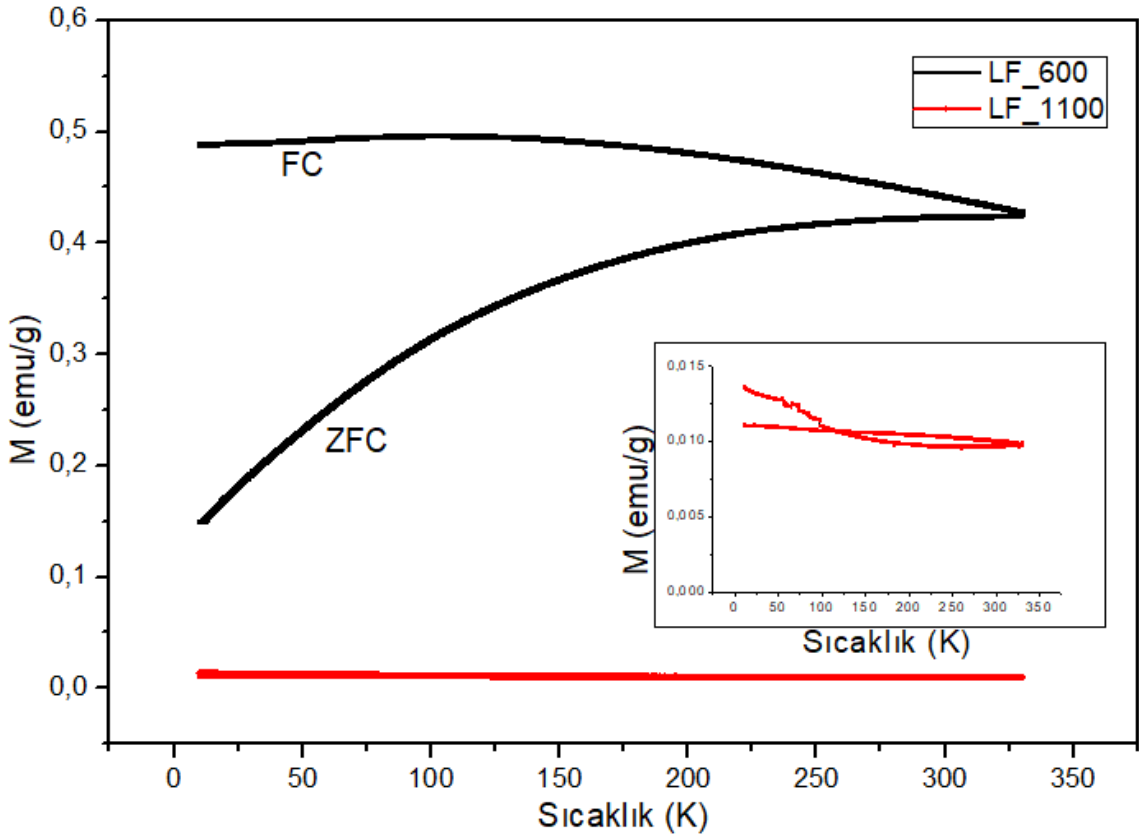


Şekil 4.15. a) 600 °C sıcaklıkta üretilen katkısız LC, b) Nd katkılı LC örneklerinin, 20 K, 70 K ve 300 K sıcaklıklarda, ± 30 kOe dış alan aralığında M-H grafikleri.

Literatürden, katkılama ile değişen iyon çapının bileşiklerde M-O-M (M: Fe, Co, Mn) bağ açısını değiştirdiği ve yakınlaşan metal atomları nedeniyle değiş-yokuş enerjilerinin de değiştiği bilinmektedir. Ayrıca, katkılama ile birlikte Mn^{3+}/Mn^{4+} oranı da artarak değiş tokuş etkileşiminin azalmasına neden olmaktadır. Tüm bu etkiler manyetik özelliklerde görülen değişimin temel nedenidir.

4.1.2.2. Isıl İşlem Sonrası Manyetik Ölçüm Sonuçları

1100 °C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanan örneklerden LF-1100 ve LC-1100 örneklerinin sıcaklığa ve alana bağlı manyetik özellikleri VSM yardımıyla belirlendi.

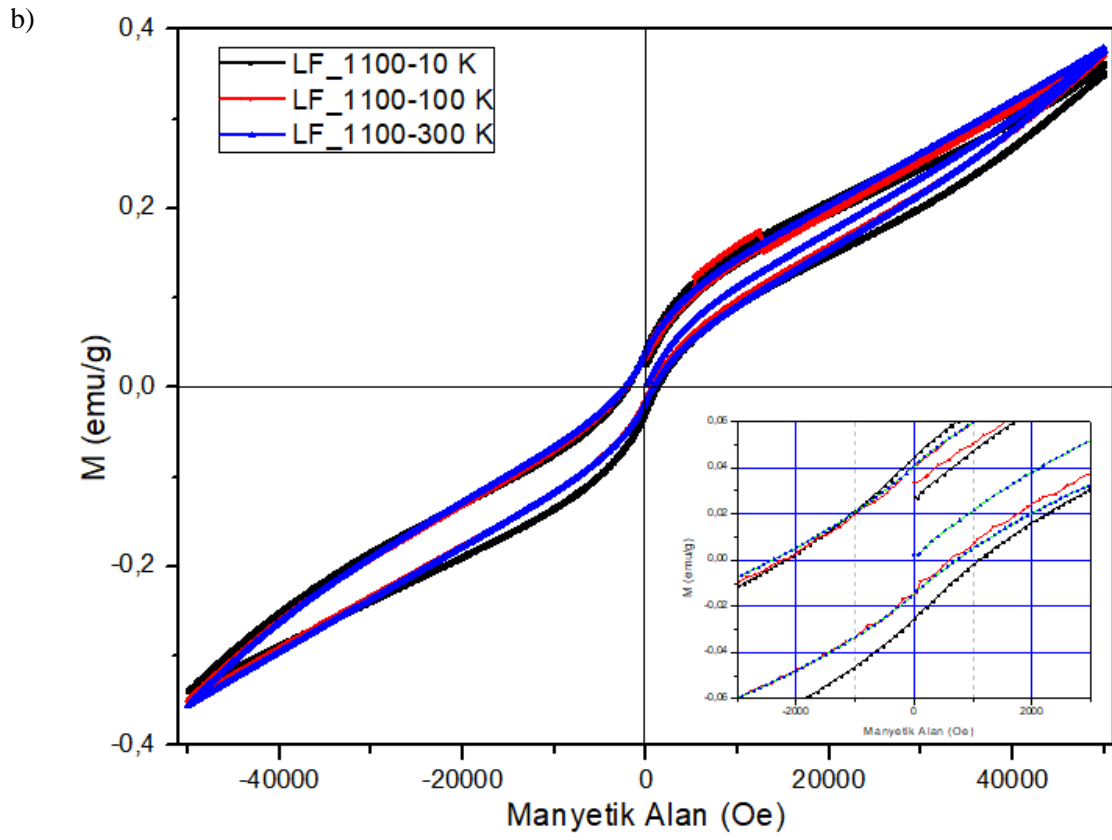
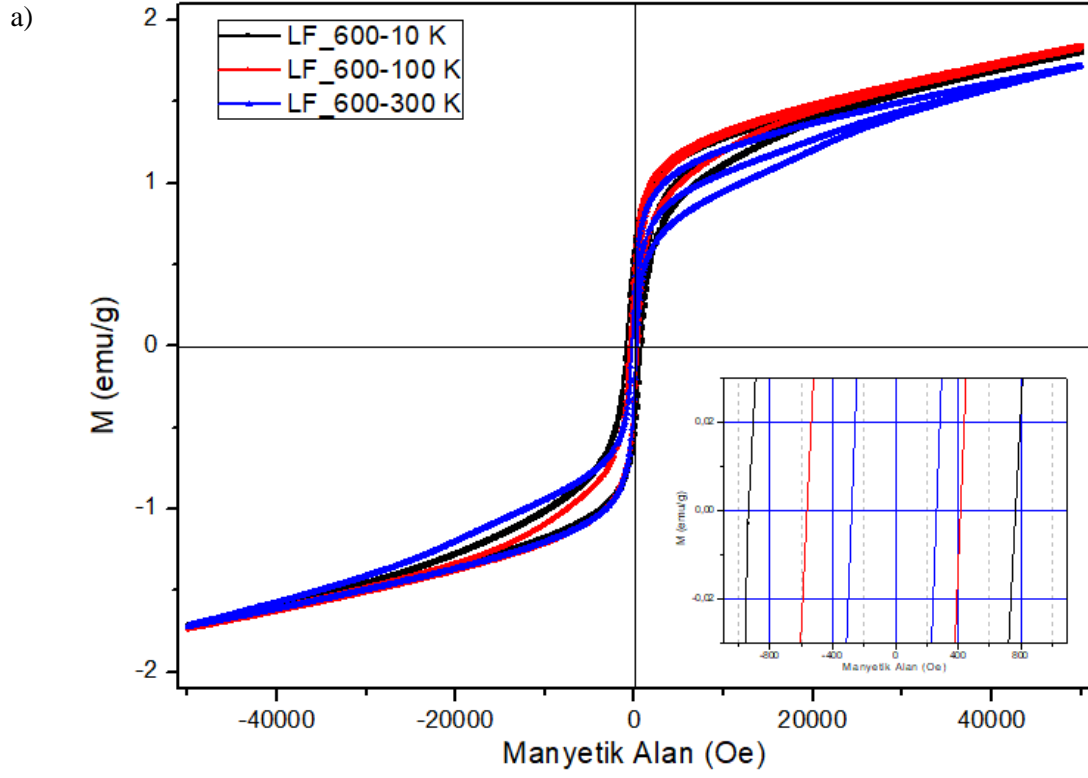


Şekil 4.16. LF-600 ve LF-1100 örneklerinin, 500 Oe manyetik alan altında 10-330 K arasında elde edilen M-T grafikleri. Küçük resim: LF-1100 için M-T ölçümü.

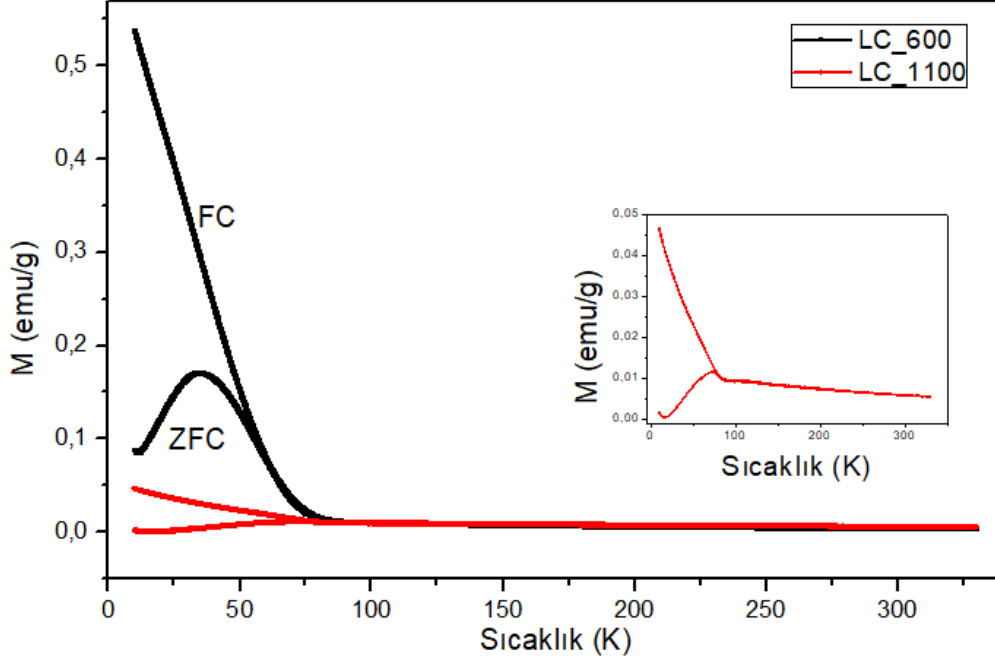
600 °C sıcaklıkta üretilen ve 1100 °C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanan LF örneğinin hem sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümü (Şekil 4.16), hem de farklı sıcaklıklarda ± 50 kOe arasında manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçüm sonuçları (Şekil 4.17a-b),

malzemenin manyetizasyon değerlerinin tüm sıcaklıklarda azaldığını göstermektedir. Ayrıca M-H eğrileri LF-1100 örneğinin farklı manyetik alt bileşenlere sahip olduğuna işaret etmektedir (Şekil 4.17b). Kendi içlerinde ferromanyetik, aralarında ise antiferromanyetik etkileşen alt örgülerin net manyetizasyonları birbirine çok yakın olduğunda gözlenen net manyetizasyon çok düşük olur. Dolayısıyla atomik yer değiştirmeler ve benzeri kusurlardan kaynaklanan spin bükülmelerinin manyetizasyon üzerindeki etkisi baskın olarak gözlenebilir. Sıcaklıkla beraber değişen örgü parametreleri spin bklmelerini değiştireceğinden sıcaklık değişimiyle birlikte net manyetizasyonda değişim gözlenmiştir.

LC-600 70 K'den düşük sıcaklıklarda ferrimanyetik, yüksek sıcaklıklarda paramanyetik davranış gösterirken, LC-1100 rneğinin M-T lm, malzemenin düşük sıcaklıklarda ferromanyetik, 75 K zerindeki sıcaklıklarda ise paramanyetik olduğunu göstermiştir (Şekil 4.18). Farklı sıcaklıklarda ± 50 kOe arasında yapılan M-H lmleri bu çıkarımı desteklemekte ve daha düşük manyetizasyon değerleri göstermektedir (Şekil 4.19a-b).

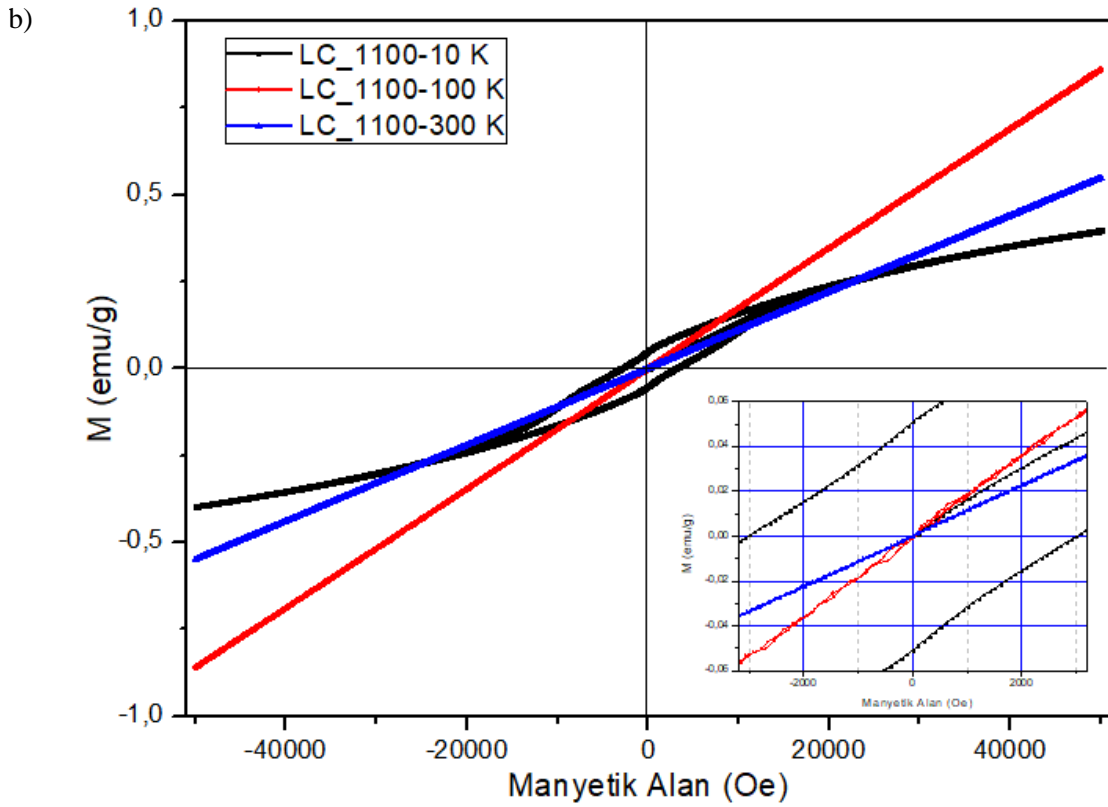
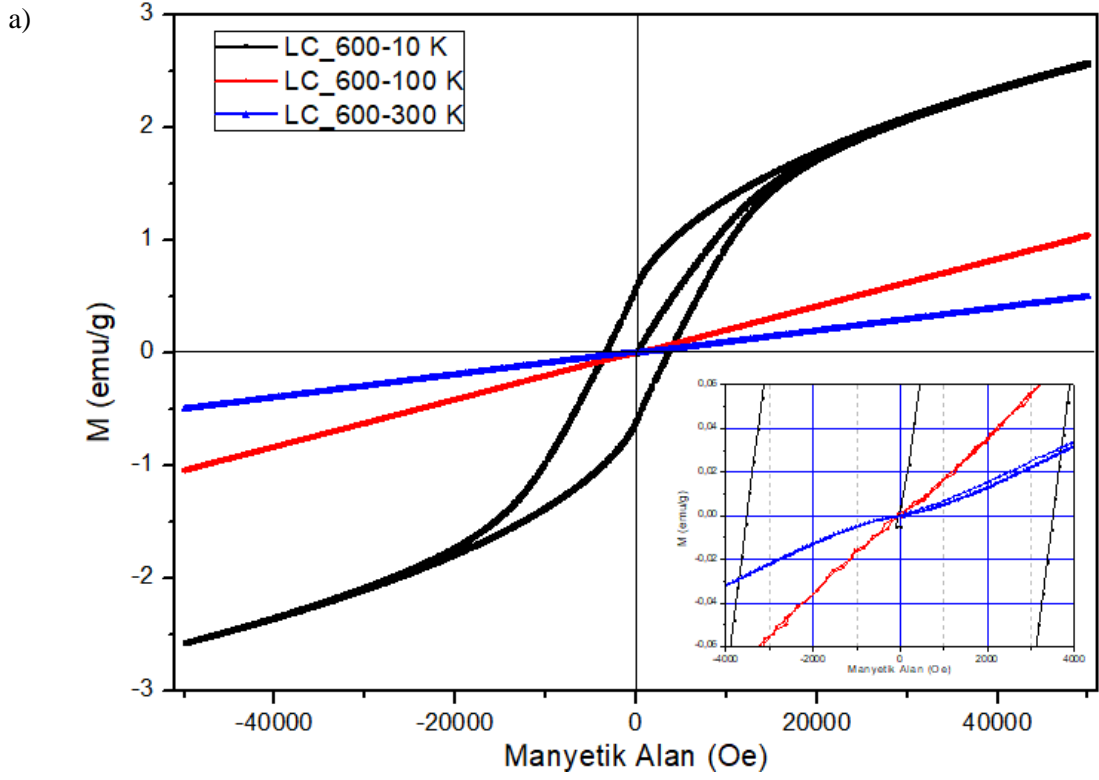


Şekil 4.17. a) LF-600, b) LF-1100 örneklerinin 10 K, 100 K ve 300 K sıcaklıkta, ± 50 kOe manyetik alan aralığında ölçülen M-H grafikleri.

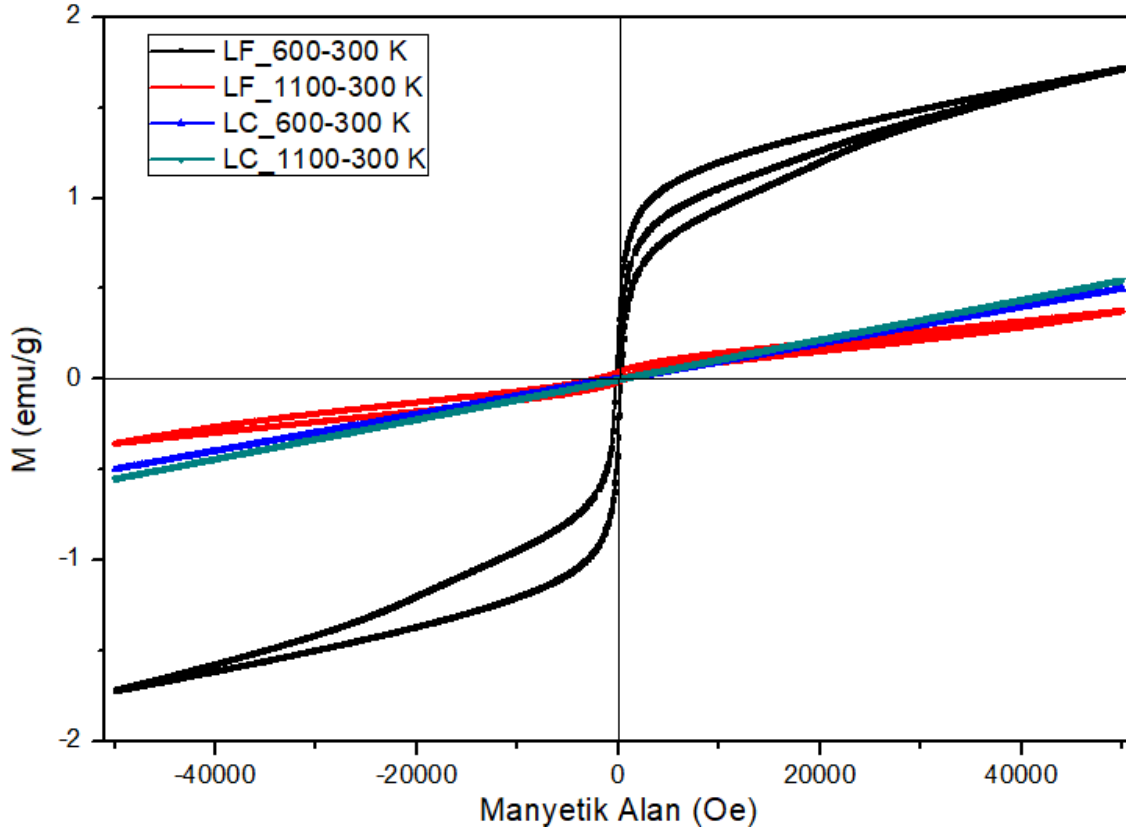


Şekil 4.18. LC-600 ve LC-1100 örneklerinin, 500 Oe manyetik alan altında 10-330 K arasında elde edilen M-T grafikleri.

Her iki örneğin ısıtma işlemi uygulanmadan önce ve 1100 °C’de ısıtma işlemi uygulandıktan sonra oda sıcaklığında yapılan manyetizasyon ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında, yalnızca LF-600 örneğinin oda sıcaklığı manyetizasyon değerinin belirgin şekilde daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.20). Oda sıcaklığında paramanyetik olan diğer örnekler, kısıtlı bir mıknatıslanma göstermekte, Curie sıcaklığı oda sıcaklığından daha yüksek olan LF-600 ise ferromanyetik davranış göstermektedir.



Şekil 4.19. a) LC-600, b) LC-1100 örneklerinin 10 K, 100 K ve 300 K sıcaklıkta, ± 50 kOe manyetik alan aralığında ölçülen M-H grafikleri.



Şekil 4.20. LF ve LC örneklerinin ısıtılma işlemi uygulanmadan önce ve 1100 °C’de ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra, 300 K sıcaklıkta ± 50 kOe aralığında yapılan manyetizasyon ölçümü ile elde edilen M-H grafikleri.

4.2. LCF ve LCxF grubu Örnekler

4.2.1. Yapısal Analiz Sonuçları

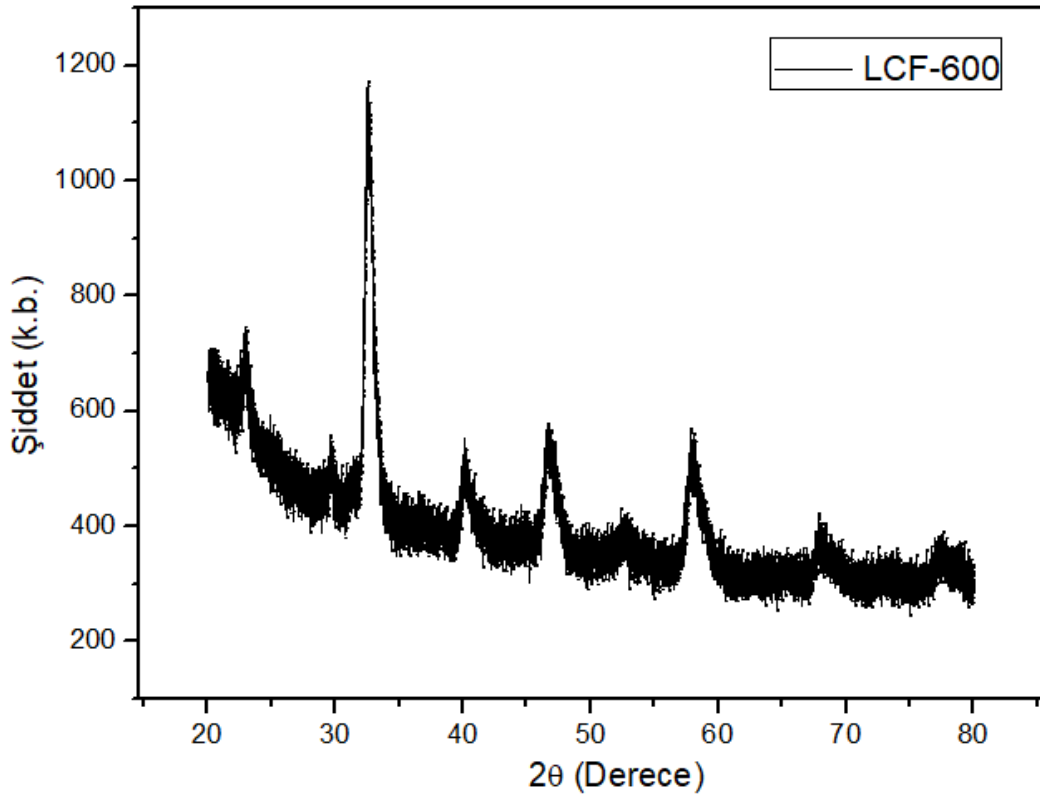
Hazırlanan örneklerin yapısal analizi XRD ve XPS yardımıyla yapılmıştır. Matlab programı kullanılarak XRD desenlerinden Rietveld analizi ile örneklerin kristalit yapı parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca XPS sonuçlarından örneklerdeki La, Co ve Fe’in gerçek atomik oranları belirlenerek manyetik yapıya etkisi irdelenmiştir.

4.2.1.1. XRD Ölçüm Sonuçları

600 °C’de üretilen, ısıtılma işlemi uygulanmamış LCF-600 örneğinin XRD ölçüm sonuçları Şekil 4.21’te verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, perovskit yapısı oluşmaktadır ancak

daha önceki örneklere benzer şekilde yapıda La_2O_3 safsızlığı bulunmaktadır. Ayrıca $2\theta=33^\circ$ civarındaki en şiddetli pik kullanılarak, Scherrer denklemi ile hesaplanan kristalit boyutu (Çizelge 4.3) temel örneklere göre daha küçüktür.

LCF örneğinin ısıtılması (1100 °C – 24 saat) sonucunda elde edilen LCF-1100 örneğinin, Şekil 4.22’de gösterilen XRD kırınım deseni, ısıtılma sonucunda La_2O_3 safsızlık pikinin kaybolduğunu göstermektedir. Kırınım deseni piklerindeki daralma beklendiği gibi kristalite boyutunun artışına işaret etmektedir. $2\theta = 32^\circ$ civarındaki en şiddetli pik parametreleri kullanılarak yapılan Scherrer denklemi hesaplamalarına göre kristalite boyutunun ısıtılma sonucu arttığı görüldü (Çizelge 4.3).

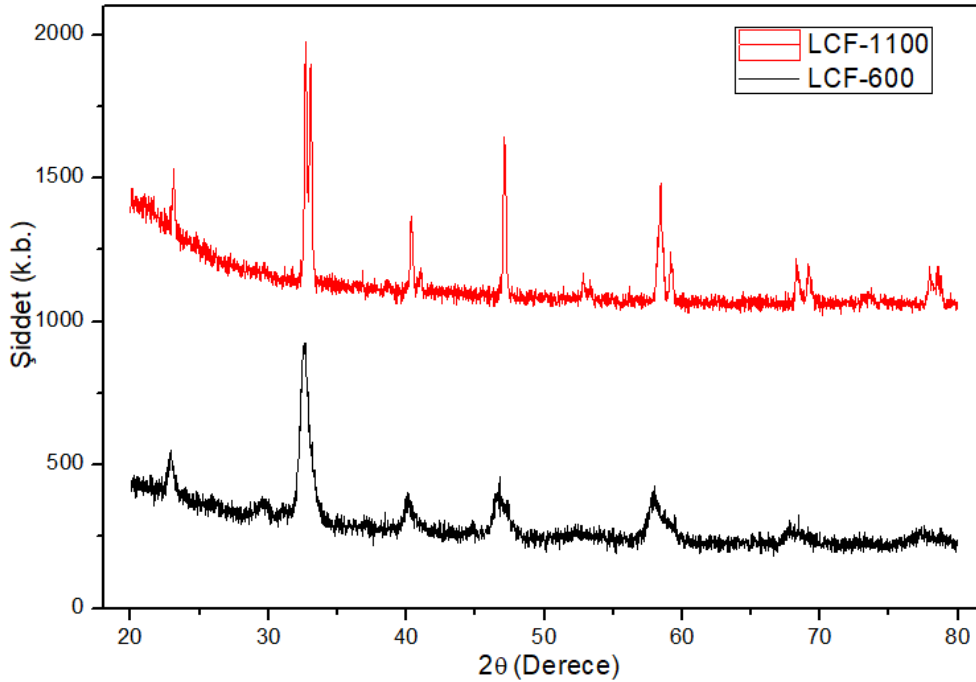


Şekil 4.21. LCF-600 örneğinin $2\theta = 20^\circ$ - 80° aralığında XRD ölçüm sonucu.

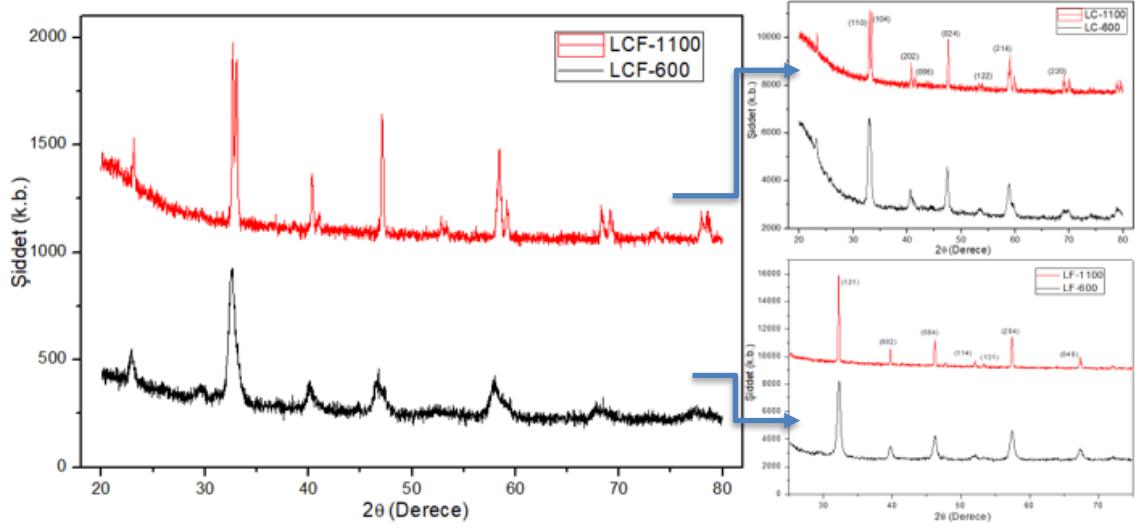
Çizelge 4.3. LCF-600 ve LCF-1100 örneklerinin, Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristalite boyutları.

Örnek	Kristalite Boyutu (nm)
LaCo _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ - 600 °C	10,21 ± 0,59
LaCo _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ - 1100 °C	35,62 ± 2,16

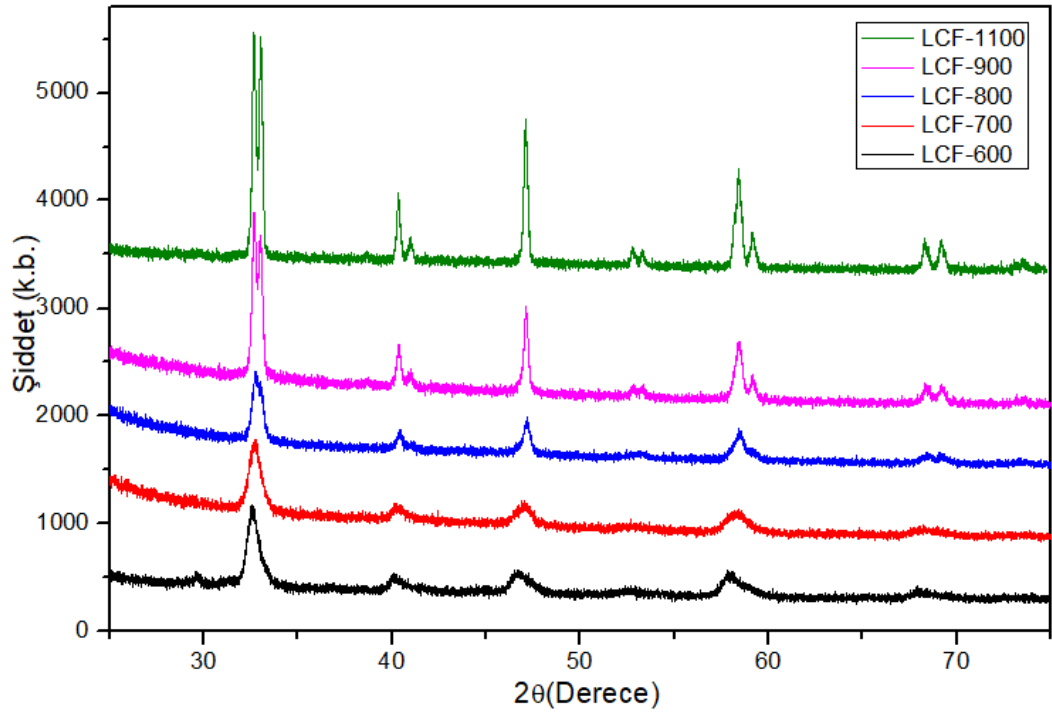
LCF-600 ve LCF-1100 örneklerinden elde edilen XRD desenleri LC ve LF örneklerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, LCF-600 deseninin LF-600 desenine LCF-1100 deseninin ise LC-1100 örneğinin desenine benzer olduğu görülmektedir (Şekil 4.23). Bu ısıl işlem sıcaklığına bağlı bir faz geçişine işaret etmektedir. Aynı zamanda LCF yapısının iki alt örgüye sahip olduğunu da göstermektedir. LCF-1100 örneğinin XRD deseni literatürle uyumludur [150]. Bu nedenle, LCF örneği 600 °C ile 1100 °C arasında farklı sıcaklıklarda 24 saat fırınlanarak oluşan örneklerin XRD ölçümleri alınmış ve fırınlama sıcaklığına bağlı faz değişimi incelenmiştir (Şekil 4.24). Ayrıca XRD desenlerinden Scherrer formülü yardımıyla kristalit boyutları hesaplanmıştır. Hesaplamalar artan ısıl işlem sıcaklığı ile kristalit boyutunun artma eğiliminde olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.4).



Şekil 4.22. LCF_600 ve LCF-1100 örneklerinin, $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında XRD ölçüm sonucu elde edilen XRD desenleri.



Şekil 4.23. LCF-600 ve LCF-1100 örneklerinin XRD desenlerinin LC ve LF örneklerinin XRD desenleriyle karşılaştırılması.



Şekil 4.24. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış LCF örneklerinin XRD ölçümü sonucu elde edilen kırınım desenlerinin artan sıcaklıkla değişimi

Çizelge 4.4. Örneklerin XRD desenlerinden elde edilen kristalit boyutları.

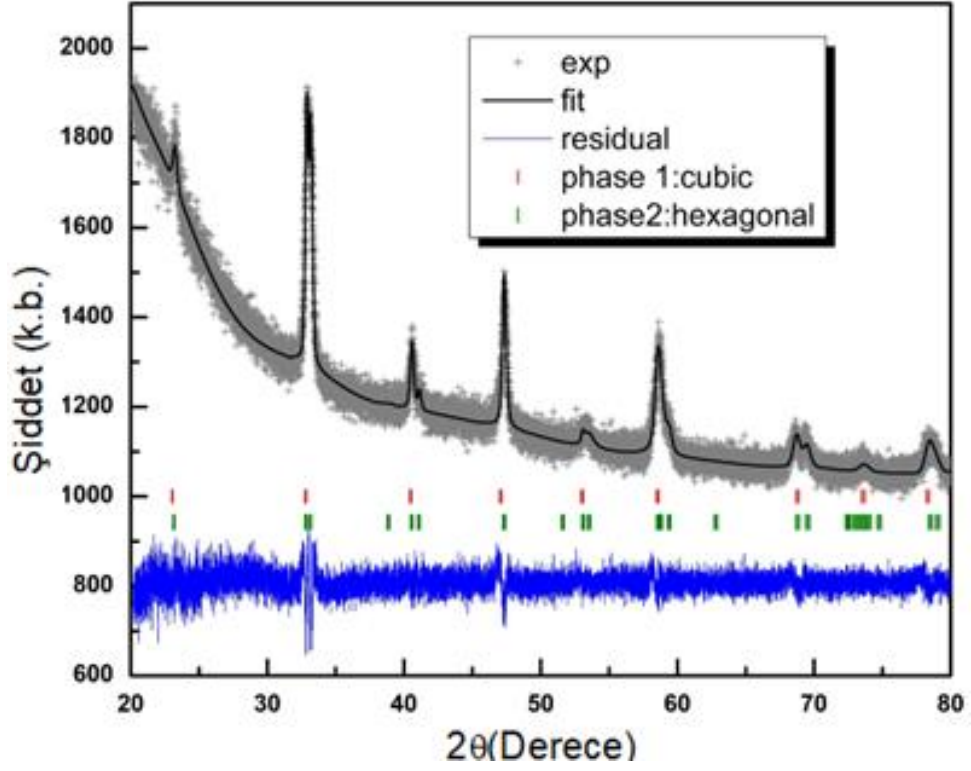
Örnek	Pik Açısı (2 θ)	Kristalit Boyutu (nm)
LF-600	32,25	17,15 \pm 0,89
LC-600	32,99	12,64 \pm 0,74
LF-1100	32,23	48,32 \pm 3,00
LC-1100	32,99	40,64 \pm 2,77
LCF-600	32,65	9,21 \pm 0,59
LCF-700	32,71	10,87 \pm 0,62
LCF-800	32,76	13,39 \pm 0,77
LCF-900	32,74	19,63 \pm 1,15
LCF-1100	32,68	34,52 \pm 2,16

Ayrıca $2\theta = 31^\circ - 35^\circ$ arasında gözlenen en şiddetli pik detaylı ölçülerek yapıdaki değişim incelendi. Şekil 4.25'te görüldüğü gibi ana pik, ısıl işlem sıcaklığının artmasıyla birlikte büyük açılara kayarken piklerde yarılmalar görülmektedir. 600 °C'de fırınlanmış örnek LaFeO₃ yapısı gibi kübiktir. Ancak Fe iyonuna göre daha küçük iyonik çapa sahip Co iyonunun yapıya girmesiyle kristal boyutları küçülerek pik pozisyonu sağa doğru kaymıştır. Bir başka deyişle Co katkılı kübik LaFeO₃ yapısı elde edilmiştir. 1100 °C'de fırınlanmış örnekte ise yapı tamamen LaCoO₃ yapısı gibi hekzagonaldir. Ancak benzer şekilde Co iyonları yerine giren Fe iyonları nedeniyle pik konumları küçük açılara kaymıştır yani Fe katkılı LaCoO₃ yapısı elde edilmiştir. LCF örnekleri için XRD ölçüm verilerinin arıtım sonuçlarına göre elde edilen Çizelge 4.5 ve Şekil 4.26'da gösterilen birim hücre parametreleri, yaklaşık 800 °C sıcaklıkta kübik fazdan hekzagonal faza geçişe dair bilgi vermektedir. Şekil 4.27a, 800 °C sıcaklıkta ısıl işlem görmüş LCF örneğinin XRD deseni arıtım sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.27b'de gösterilen XRD deseni ve analizi sonucu elde edilen kristal yapı görünümü ise, 1100 °C'de ısıl işlem görmüş LCF örneğine aittir.

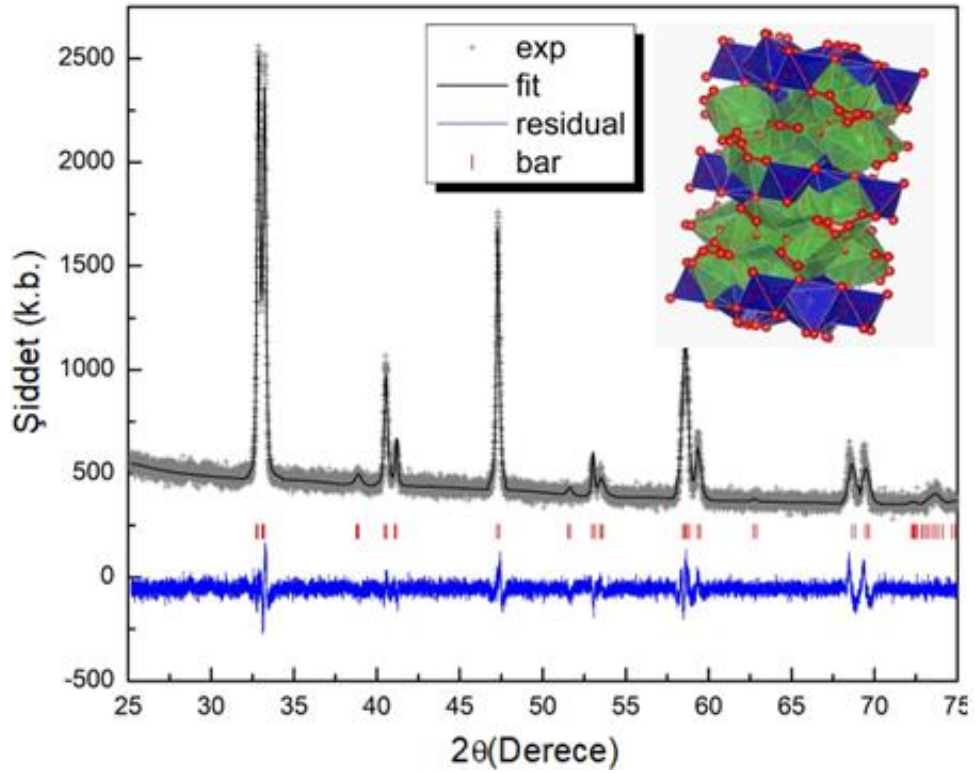
Çizelge 4.5. LCF örneklerinin XRD ölçümlerinin arıtımı sonucu elde edilen birim hücre parametreleri.

Örnek	Uzay Grubu	Kristal Sistemi	Örgü Parametreleri						
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$
LCF-600	221) $Pm\bar{3}m$	Kübik	3,8784	3,8784	3,8784	58,34	90	90	90
LCF-700	221) $Pm\bar{3}m$	Kübik	3,8760	3,8760	3,8760	58,23	90	90	90
LCF-800	221) $Pm\bar{3}m$	Kübik (% 80)	3,8446	3,8446	3,8446	56,83	90	90	90
	167) $R\bar{3}cH$	Hekzagonal (% 20)	5,4609	5,4609	13,1900	340,65	90	90	120
LCF-900	167) $R\bar{3}cH$	Hekzagonal	5,4632	5,4632	13,1856	340,82	90	90	120
LCF-1100	167) $R\bar{3}cH$	Hekzagonal	5,4662	5,4662	13,1809	341,07	90	90	120

a)



b)

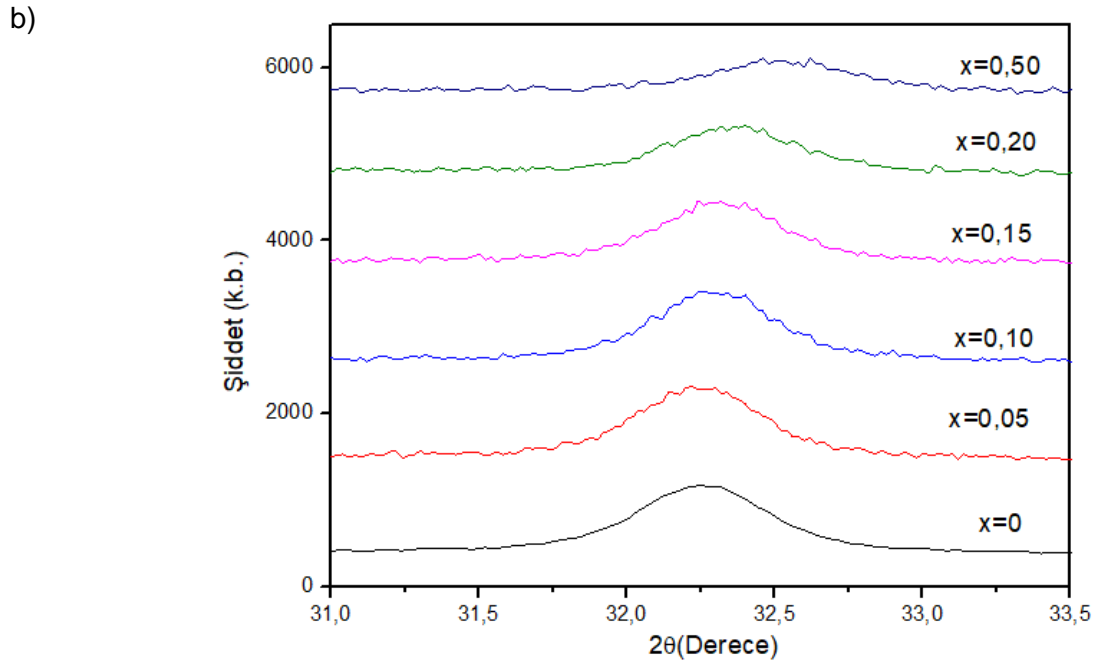
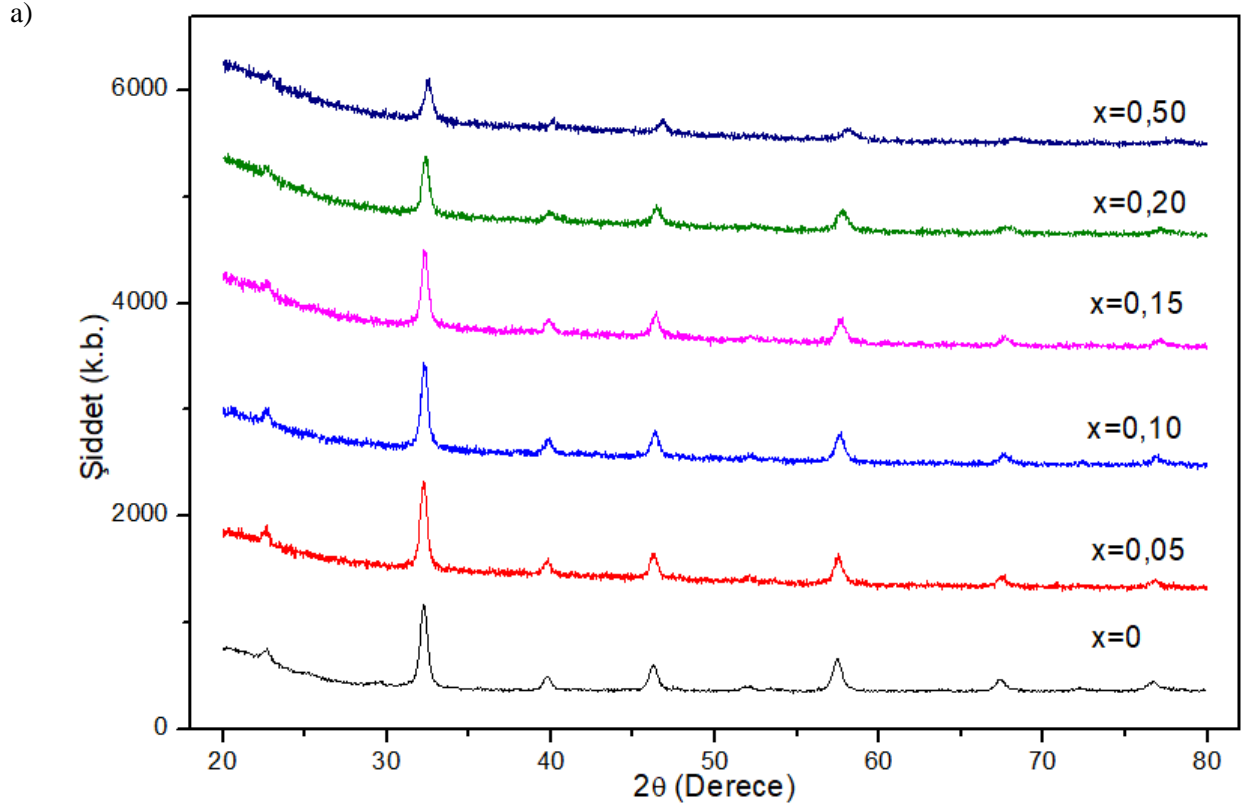


Şekil 4.27. a) 800 °C’de ısıt işlem gören LCF örneğinin XRD ölçümünün arıtım sonuçları.

b) 1100 °C’de ısıt işlem gören LCF örneğinin XRD arıtım sonuçları ve elde edilen kristal yapısı.

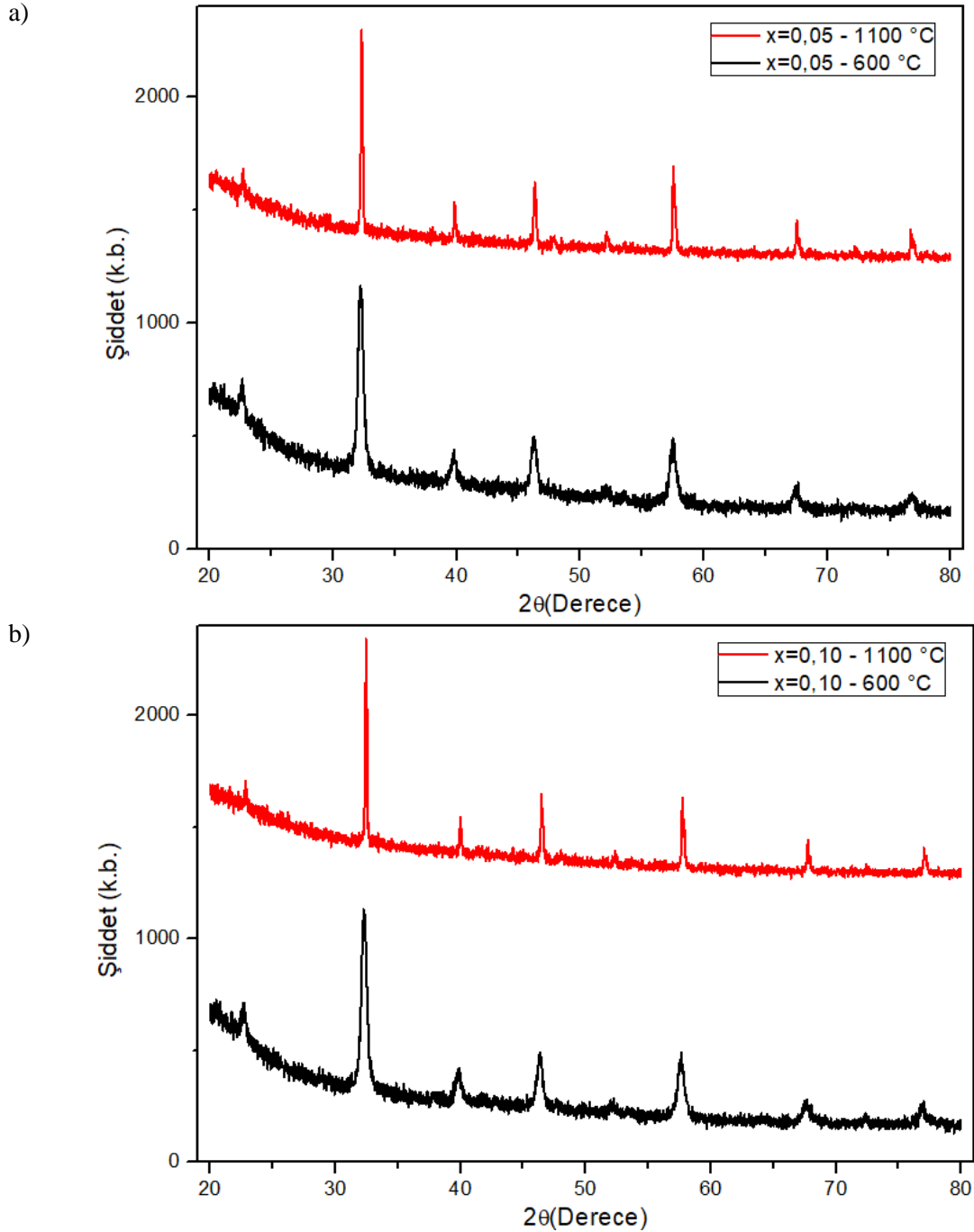
Gözlenen bu yapısal değişimin manyetik özellikler üzerindeki etkisini araştırmak için üretilen ve yukarıda belirtilen sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan örnekler için manyetizasyon ölçümleri de yapılmıştır.

LCF örneğinin kontrol edilebilir manyetik / yapısal özelliklerinin gözlenmesi ve LF örneğine Co katkısıyla Curie sıcaklığı gibi manyetik özelliklerin değiştirilebileceğinin ortaya konulması üzerine farklı oranlarda Co katkısıyla $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (LCxF) yapısı üretilerek yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.28). Yapılan ölçümlerde yapıya katılan kobalt miktarındaki artış beklendiği gibi piklerde büyük açılara kayma olarak karşımıza çıkmıştır. Sentezlenen LCxF20 ($x=0,20$) örneğinin XRD deseninin, literatür ve JCPDS kart no. 88-0641 ile uyumlu olduğu görüldü [151]. Önceki örneklerdeki gibi ısıl işlem sıcaklığının yapıya etkisinin belirlenmesi amacıyla $x=0,05$ (LCxF05-1100) ve $x=0,10$ (LCxF10-1100) örneklerine 24 saat 1100 °C'de ısıl işlem uygulanarak yapıdaki değişim XRD ile gözlenmiştir (Şekil 4.29).



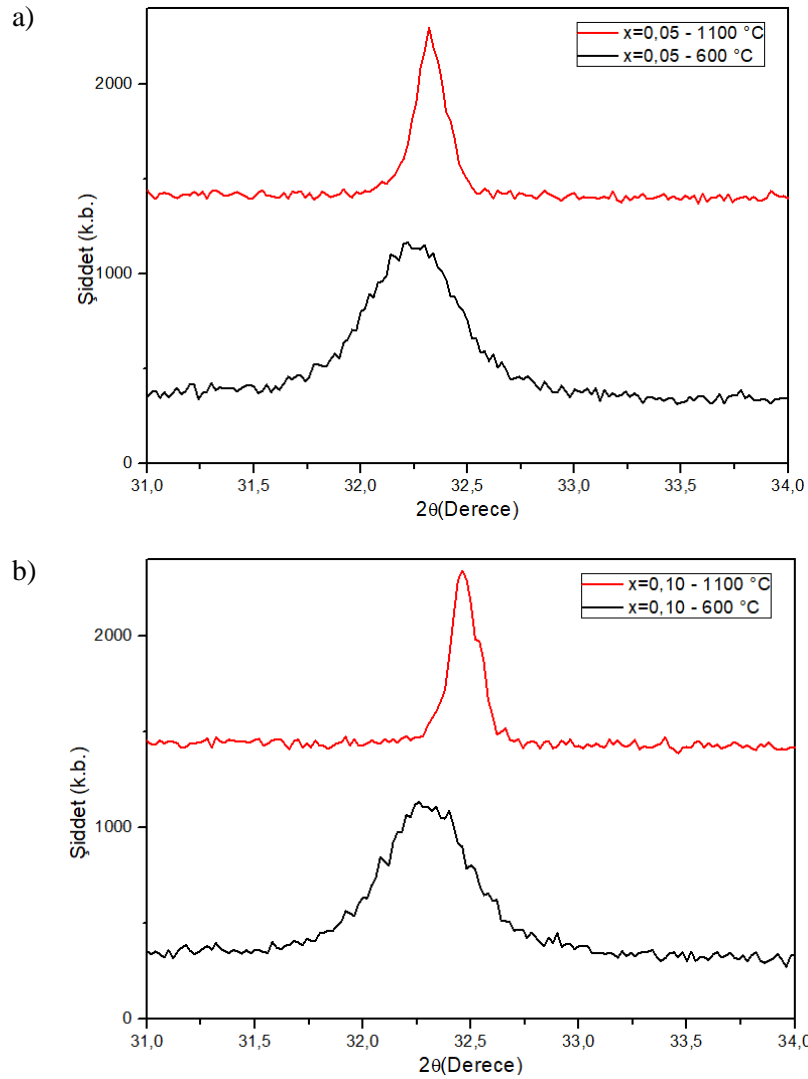
Şekil 4.28. a) Farklı oranlarda Co katkılanmasıyla, 600°C sıcaklıkta elde edilen LCxF örneklerinin XRD spektrumları. b) En şiddetli pik ($2\theta=32^\circ$) civarı spektrumlar.

Yapılan XRD ölçümlerinde fırınlama sıcaklığının artmasıyla LCxF-1100 örneklerinin kristalit büyüklüğünün arttığı bu nedenle XRD desenlerinin LCxF-600 örneklerine kıyasla daha ince ve belirgin piklere sahip olduğu görüldü (Şekil 4.29).

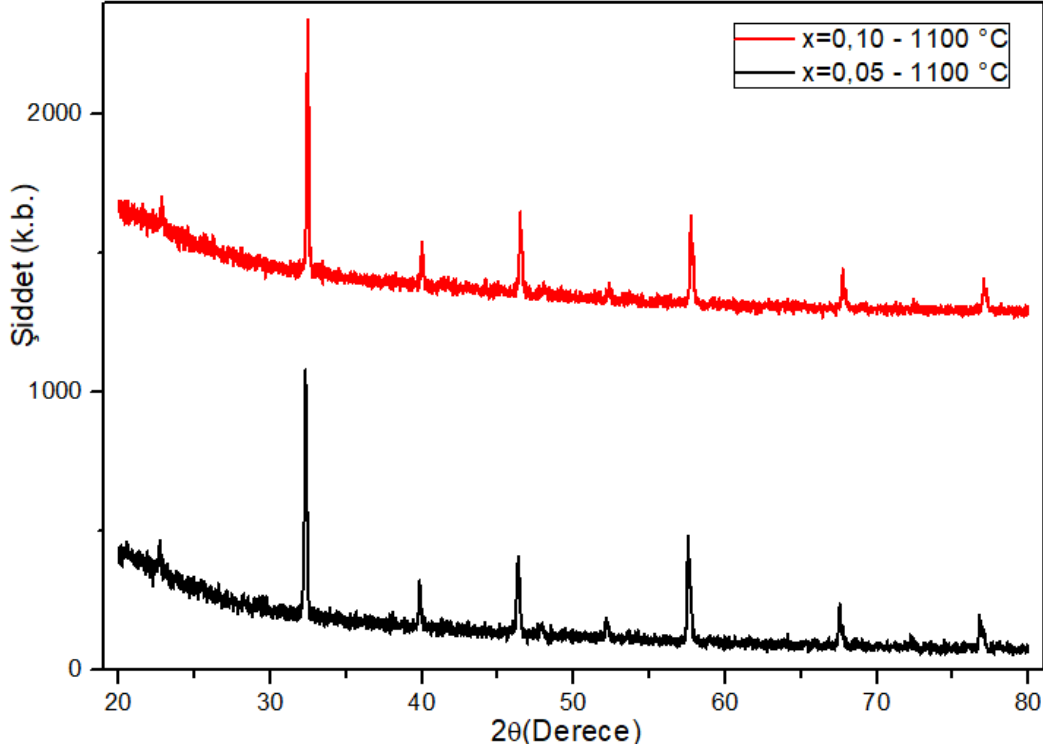


Şekil 4.29. 600 °C’de üretilmiş ve 1100 °C’de ısıl işlem uygulanmış LCxF serisi örneklerden $x=0,05$ ve $0,10$ için XRD ölçüm sonuçları. a) LCxF05 için 600 - 1100 °C XRD sonuçlarının karşılaştırılması; b) LCxF10 için 600 - 1100 °C XRD sonuçlarının karşılaştırılması.

Ayrıca $2\theta = 32^\circ$ civarındaki ana pikten de net bir şekilde gözlemlenebileceği gibi, her iki örnekte de piklerde büyük açılara kayma söz konusudur (Şekil 4.30). LCxF05-1100 ve LCxF10-1100 örnekleri karşılaştırıldığında ise, daha önce 600°C örneklerinde de olduğu gibi Co katkısının artmasıyla piklerde büyük açılara kayma tespit edildi (Şekil 4.31). Bu kayma, Co^{3+} iyonik yarıçapının Fe^{3+} iyonik yarıçapına göre daha küçük olması ve/veya Fe-O bağının Co-O etkileşiminden daha güçlü olması nedeniyle Co katkılamının kafes büzülmesine ve yapısal bozulmaya neden olduğu anlamına gelir.



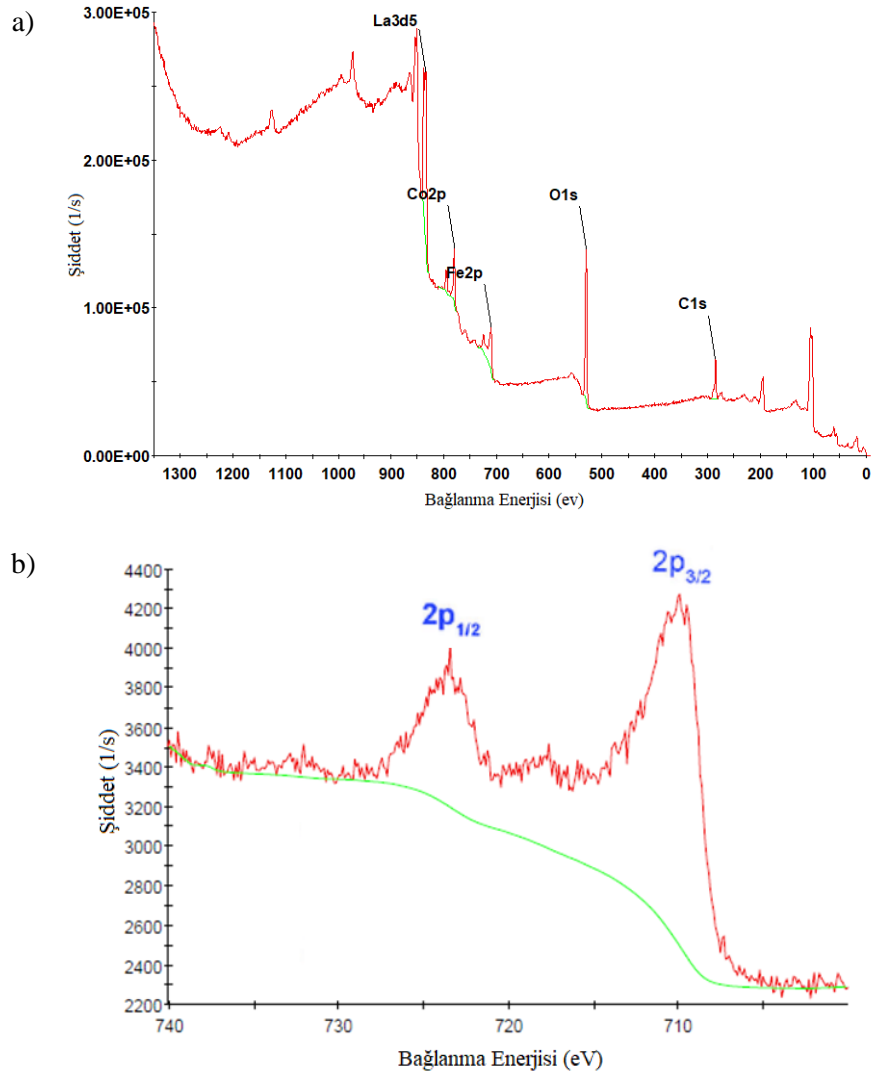
Şekil 4.30. 1100°C 'de ısıl işlem uygulanmış LCxF serisi örneklerden a) LCxF05 için, b) LCxF10 için en şiddetli pik ($2\theta=32^\circ$) civarı $600 - 1100^\circ\text{C}$ XRD spektrumlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.31. 600 °C’de üretilmiş ve 1100 °C’de ısıl işlem uygulanmış LCxF serisi örneklerden LCxF05-1100 ve LCxF10-1100 örneklerinin XRD spektrumlarının karşılaştırılması.

4.2.1.2. XPS Ölçüm Sonuçları

Farklı oranlarda Co katkılı LCxF serisi için yol gösterici olması gereken LCF-600 ve LCF-1100 örneklerinin ve bu incelemeye referans olması açısından, LF ve LC örneklerinin katılama sonucu oluşan kompozisyonunun tespiti amacıyla yüzey türleri ve kimyasal değerlik durumuna ilişkin yüksek çözünürlüklü XPS ile ölçüm sonuçları alınmış ve analizleri yapılmıştır. Örnek olarak LCF-600 için genel ve Fe2p spektrumları Şekil 4.32’de verilmiş ve tüm yapılar için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6’da listelenmiştir. Çizelgeye bakıldığında tüm örneklerin benzer şekilde Fe/Co atomunca zengin La atomunca fakir olduğu, örneklerin stokiyometri uyumu sergilediği görülmüştür.



Şekil 4.32. LCF-600 örneğinin XPS ölçüm sonucu elde edilen a) genel XPS spektrumu; b) XPS-Fe2p spektrumu.

Çizelge 4.6. 600 °C'de üretilen LF, LC ve LCF örneklerinin ve daha sonra 1100 °C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanan örneklerin XPS sonuçları.

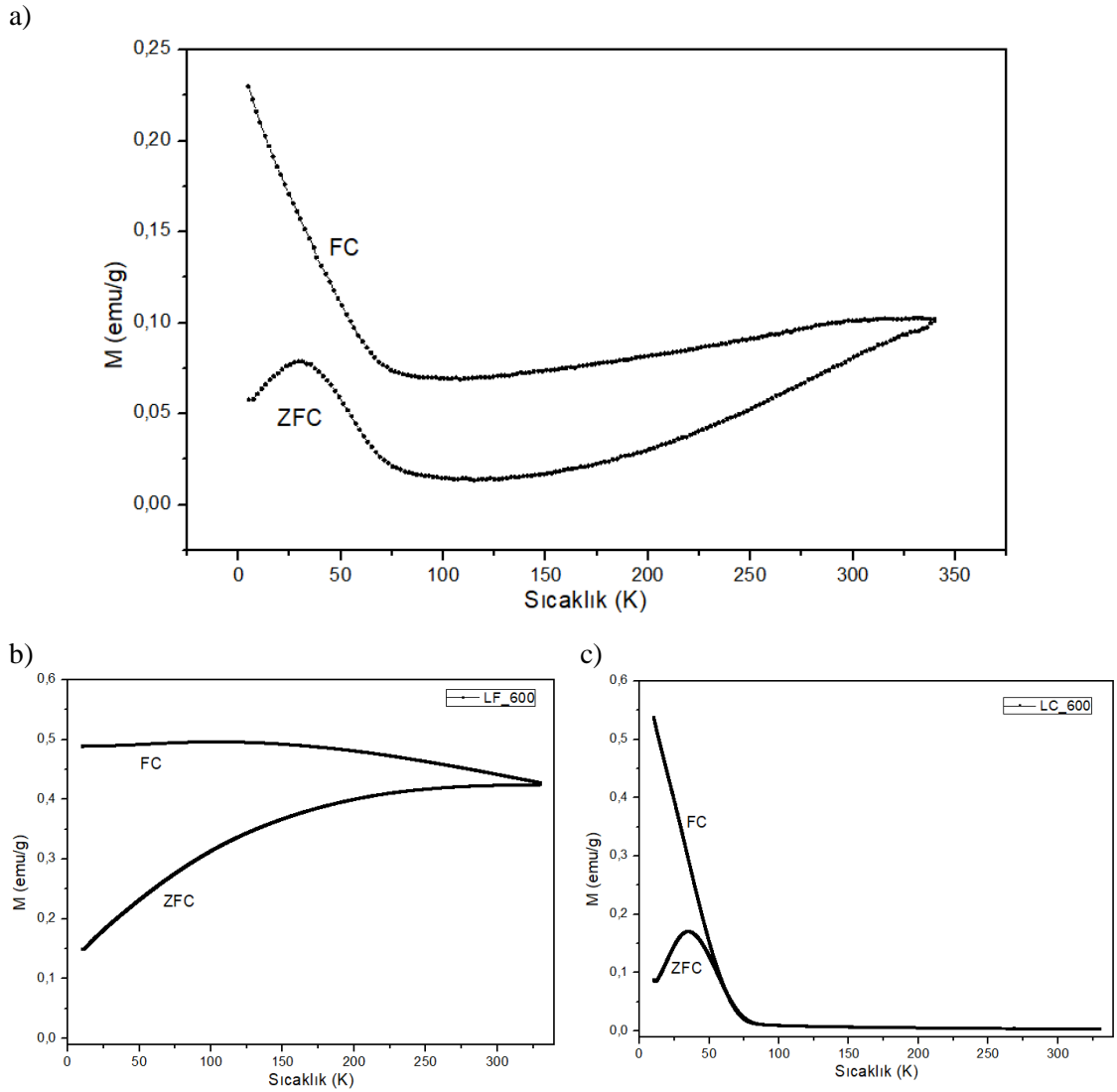
Örnek İsmi	Element	% Atom Ağırlık	Olası Faz	% Atom Ağırlık	Atom Sayısı	Bileşik
LF-600	La	12,4	La ₂ O ₃	45,8	0,916	La _{0,916} Fe _{1,084} O ₃
	Fe	10,9	Fe ₂ O ₃	54,2	1,084	
	Co					
	O	26,6	O-C oxide			
	C	50,1	C-C C-H C-O			
LC-600	La	12,7	La ₂ O ₃	44,4	0,888	La _{0,888} Co _{1,112} O ₃
	Fe					
	Co	10,3	Co ₂ O ₃	55,6	1,112	
	O	47,8	O-C oxide			
	C	29,2	C-C C-H C-O			
LCF-600	La	11,1	La ₂ O ₃	44,6	0,892	La _{0,892} Co _{0,562} Fe _{0,546} O ₃
	Fe	7,1		28,1	0,562	
	Co	6,9	Co ₂ O ₃	27,3	0,546	
	O	47,2	O-C oxide			
	C	27,7	C-C C-H C-O			
LCF-1100	La	10,5	La ₂ O ₃	44,9	0,898	La _{0,898} Co _{0,558} Fe _{0,544} O ₃
	Fe	4,9		27,9	0,558	
	Co	4,2	Co ₂ O ₃	27,2	0,544	
	O	43,2	O-C oxide			
	C	37,2	C-C C-H C-O			
LC-1100	La	11,7	La ₂ O ₃	44,7	0,894	La _{0,894} Co _{1,106} O ₃
	Fe					
	Co	9,3	Co ₂ O ₃	55,3	1,106	
	O	45,8	O-C oxide			
	C	33,2	C-C C-H C-O			
LF-1100	La	11,6	La ₂ O ₃	45,6	0,912	La _{0,912} Fe _{1,088} O ₃
	Fe	10,1	Fe ₂ O ₃	54,4	1,088	
	Co					
	O	25,6	O-C oxide			
	C	52,7	C-C C-H C-O			

4.2.2. Manyetik Ölçümler

Bu örnekler için de hipertermi uygulaması için uygunluğunun belirlenmesi amacıyla manyetik özellikleri incelenmiştir.

4.2.2.1. Manyetizasyon Ölçümleri

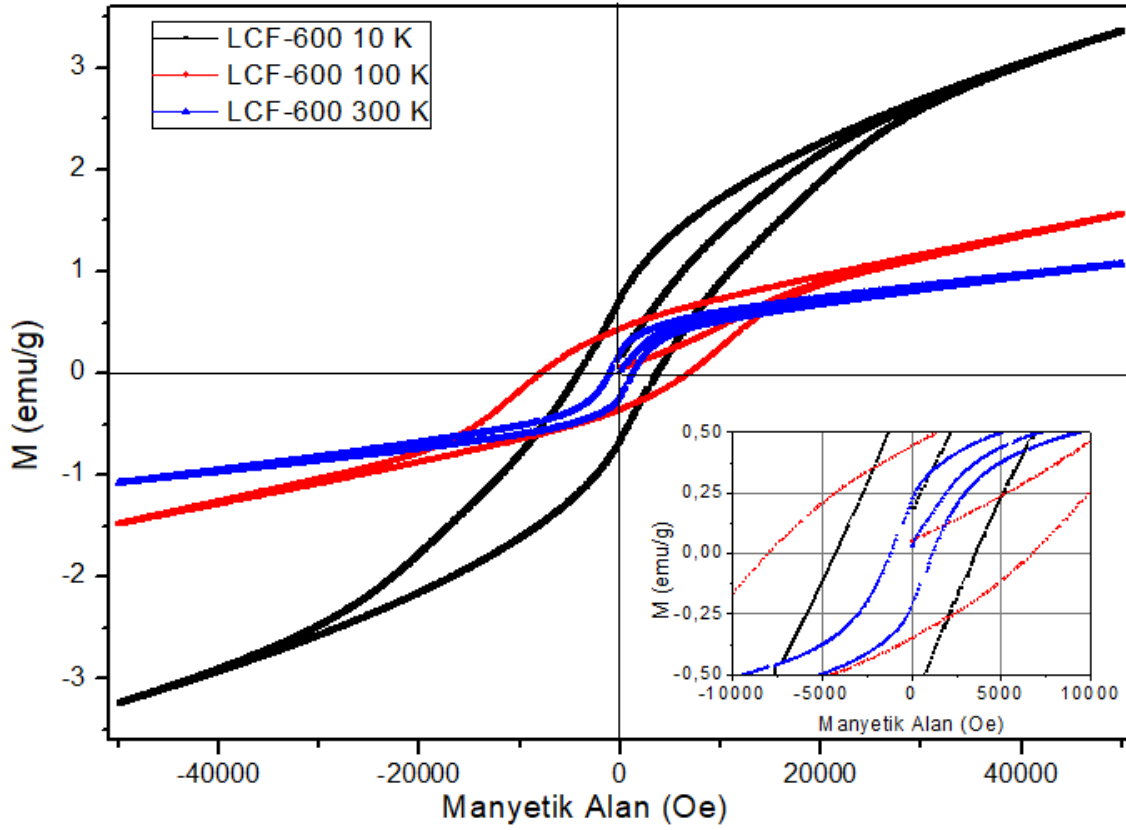
LCF örneğinin manyetik özellikler ölçüm sistemi ile elde edilen M-T ve M-H eğrileri, örnekte birden fazla faz oluştuğunu göstermiştir. Aslında, M-T eğrisi, LaFeO_3 ve LaCoO_3 örneklerine ait eğrilerin toplamı olarak değerlendirilebilir (Şekil 4.33). M-H eğrileri, tüm sıcaklıklarda ferromanyetik bir yapıya işaret ederken, doyum manyetizasyon değerinin artan sıcaklıkla azaldığını, 10 K ve 100 K’de oldukça yüksek olan koersivitenin (> 5000 Oe) oda sıcaklığında azaldığını (~ 1000 Oe) ortaya koymaktadır (Şekil 4.34).



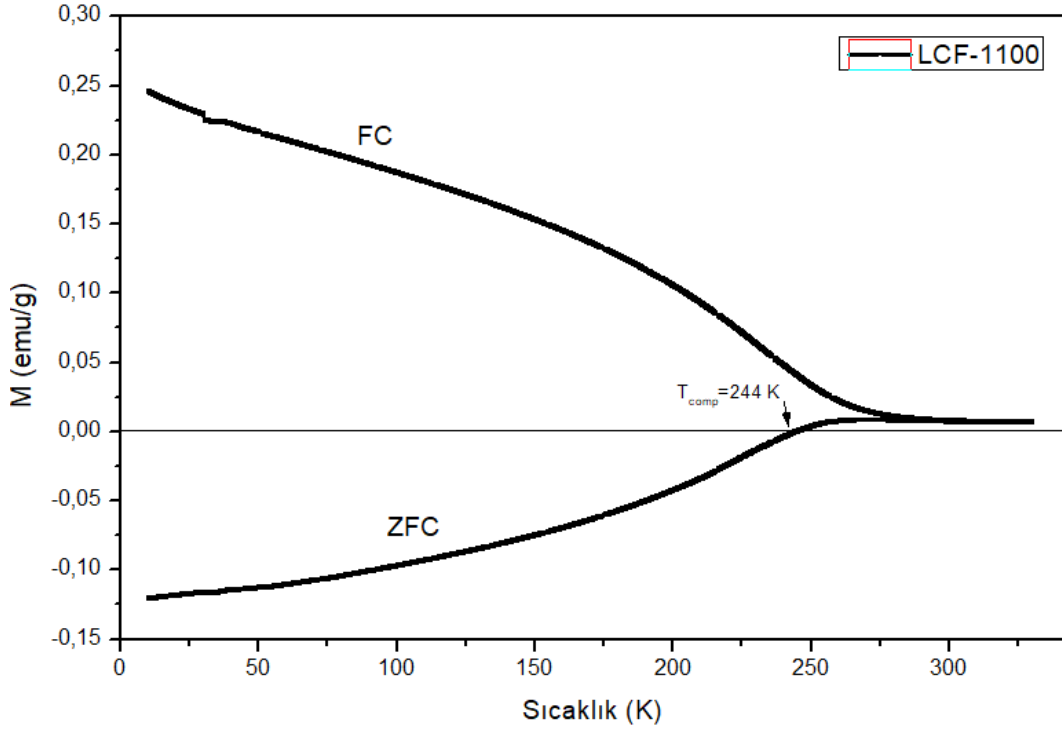
Şekil 4.33. a) LCF-600, b) LF-600, c) LC-600 örneklerinin M-T eğrileri.

1100 °C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası $\text{LaCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ örneğinin M-T ölçümünde elde edilen ZFC eğrisinin, negatif manyetizasyon gösterdiği görüldü (Şekil 4.35). Literatürde iki alt

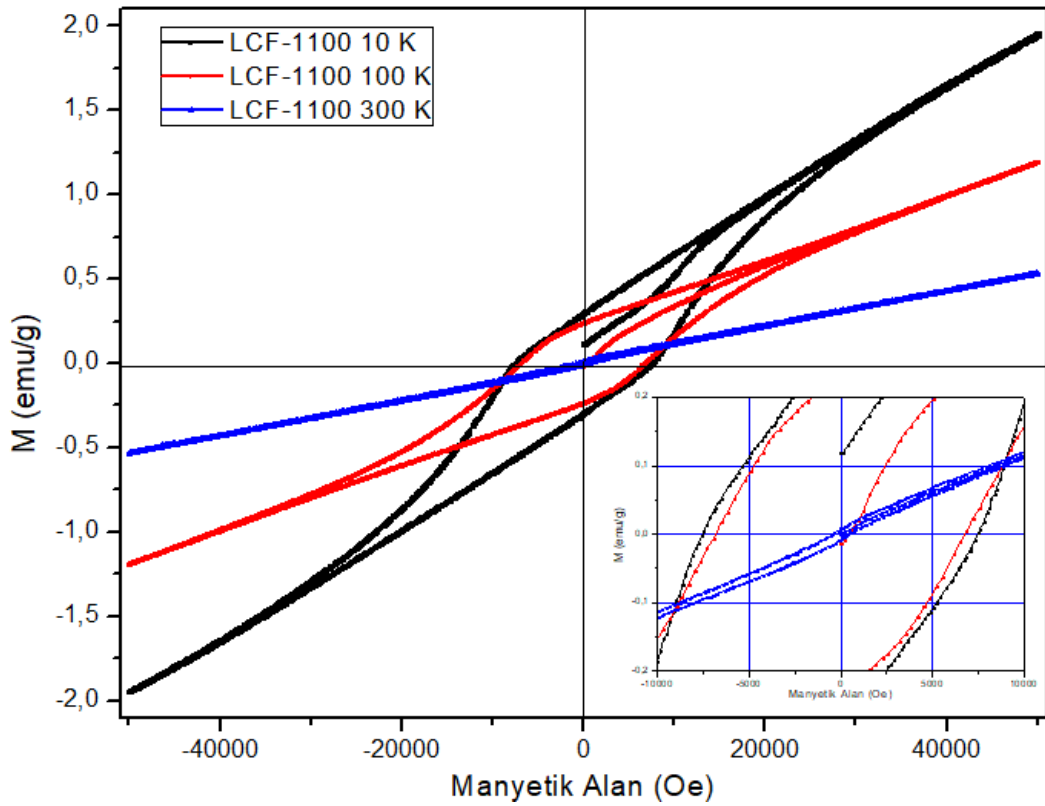
örgüden oluşan bu yapılarda alt örgüler arasındaki antiferromanyetik etkileşim ve spin bükülmeleri nedeniyle negatif manyetizasyon gözlemlendiği raporlanmıştır [18,152]. LCF-1100 örneğinden elde edilen M-H eğrileri de oda sıcaklığında paramanyetik olan örneğin düşük sıcaklıklarda ikili bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.36).



Şekil 4.34. LCF-600 örneğinin oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklarda M-H eğrileri.

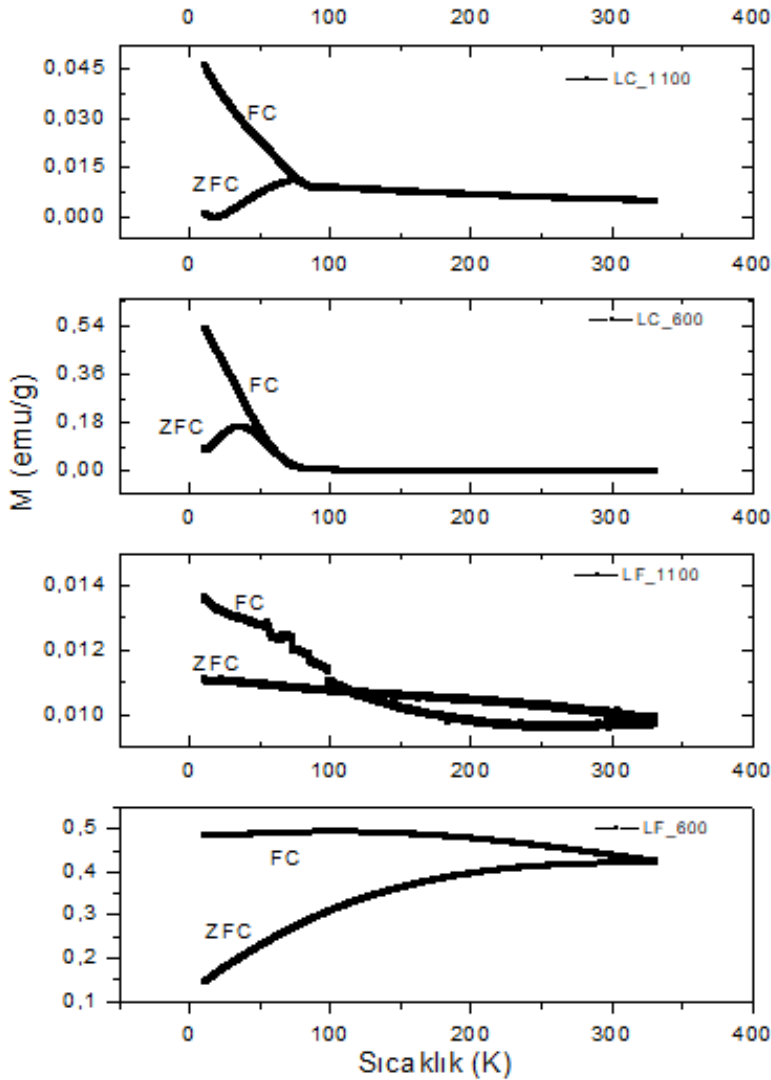


Şekil 4.35. LCF-1100 örneğinin 500 Oe dış manyetik alan altında elde edilen M-T eğrisi.

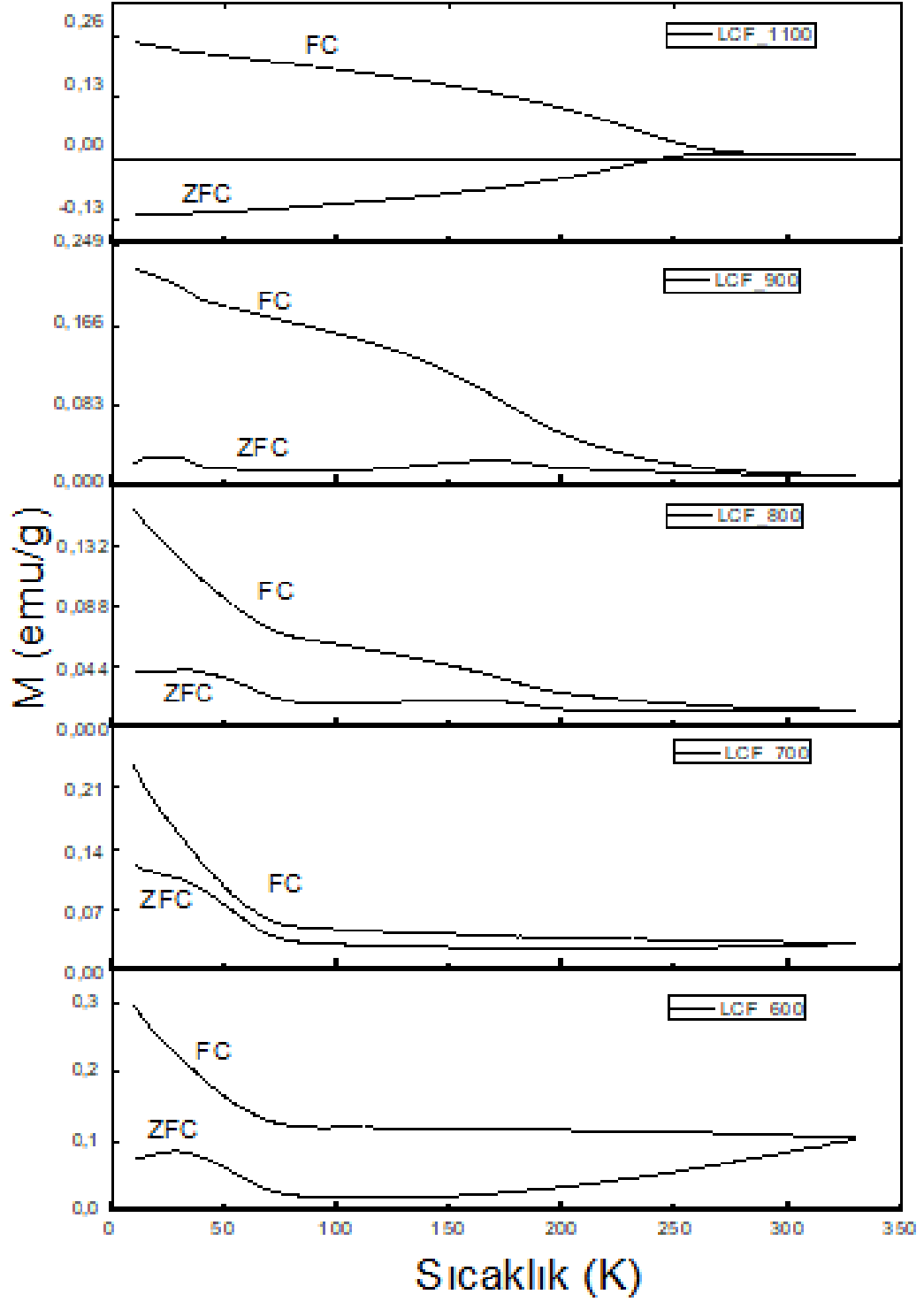


Şekil 4.36. LCF-1100 örneğinin düşük sıcaklıklar ve oda sıcaklığında elde edilen M-H eğrileri. Küçük resim: düşük alan bölgesinde manyetizasyon ve koersivite.

Sinterleme sıcaklığına bağlı değişen yapı ve buna bağlı değişen manyetik özelliklerin belirlenebilmesi amacıyla ara sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerin (700 °C, 800 °C ve 900 °C) manyetik özellikleri de VSM yardımıyla belirlendi. Örneklerin 5 - 340 K aralığında sıcaklığa karşı manyetizasyon, M-T (ZFC-FC), ölçümleri alındı. Ayrıca, 10 K, 100 K ve 300 K sıcaklıklarda, ± 50 kOe aralığında manyetik alana karşı manyetizasyon, M-H, ölçümleri alındı. M-T eğrilerinde, 900°C'ye kadar sinterlenmiş örneklerde negatif manyetizasyon gözlenmezken daha yüksek sıcaklıklarda negatif manyetizasyonun görülmüştür (Şekil 4.37-4.38). Bu sonuçlar XRD ölçümlerinde 800 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda görülen faz değişimi ile uyumludur.



Şekil 4.37. Sırasıyla, LF-600, LC-1100, LF-600 ve LF-1100 örneklerinin 500 Oe altında 5 - 340 K sıcaklık aralığında M-T eğrileri.



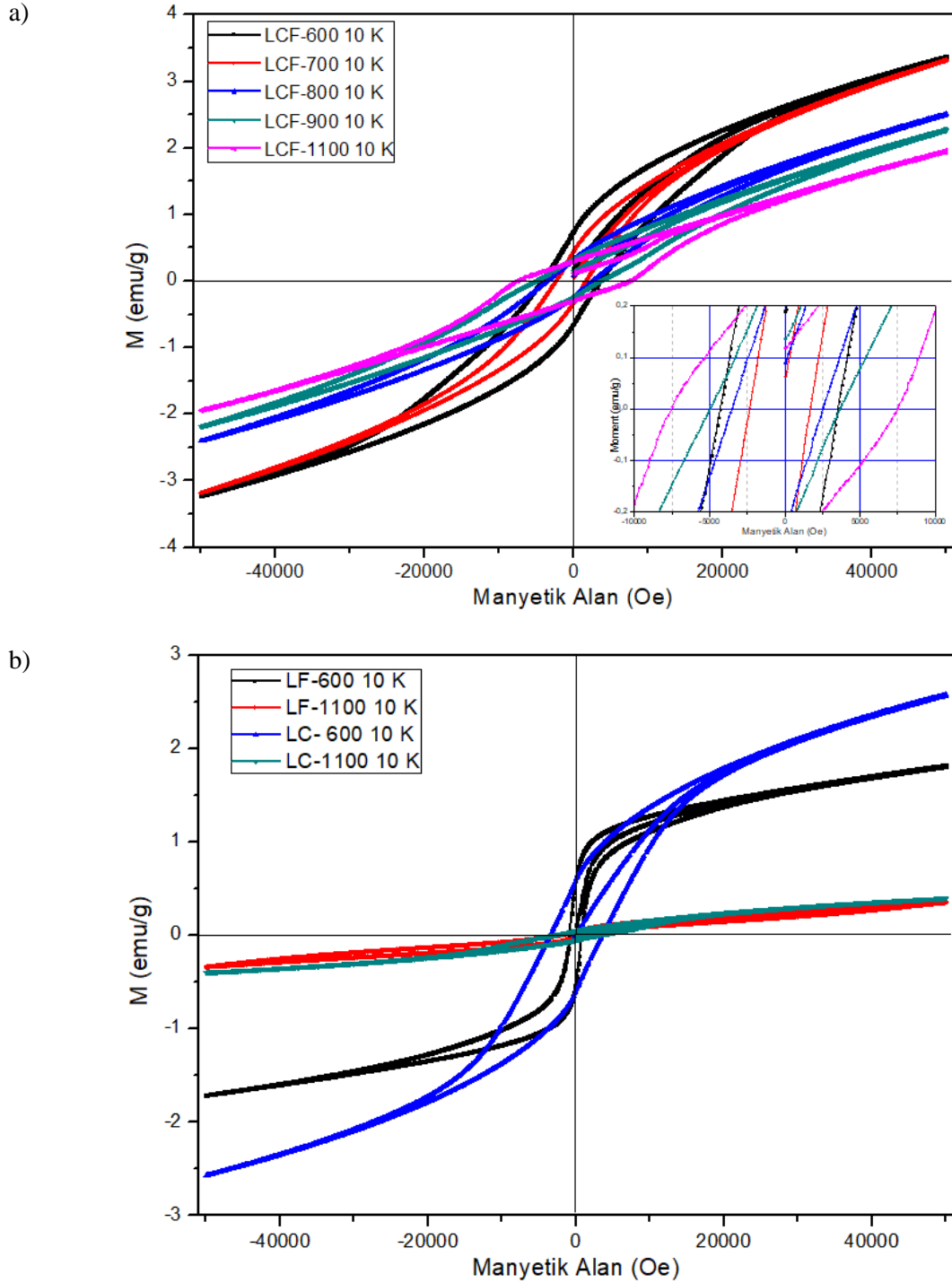
Şekil 4.38. LCF-600, 700, 800, 900 ve 1100 örneklerinin 500 Oe altında 5 - 340 K sıcaklık aralığında M-T eğrileri.

10 K’de yapılan M-H ölçümlerinde LCF örneklerinde (Şekil 4.39a), ısı işlem sıcaklığının artmasıyla manyetizasyon değerlerinin belirgin şekilde azaldığı ve sıcaklıkla birlikte önce azalan sonra artan yüksek koersivite görülmektedir. Ara sıcaklık örneklerinde koersivite alanlarının simetrik olmadığı, histerezis eğrilerinin negatif alan tarafına kaydığı dikkat çekmektedir. Değiş-tokuş sapması (Exchange Bias, EB) olarak adlandırılan bu etki, bir ferromanyetik (FM) malzeme ile bir antiferromanyetik (AFM) malzemenin spinlerinin etkileştiği durumda gözlenir ve ilk kez Meiklejohn and Bean tarafından yapılan çalışmada, kısmen oksitlenmiş, alan altında soğutulmuş Co parçacıklarının histerezis eğrisinin manyetik alan eksenine doğrultusunda kaydığının gözlemlenmesiyle ortaya çıkmıştır [153]. Bu durumu, FM Co çekirdek ve etrafındaki AFM CoO kabuk arasındaki değiş-tokuş etkileşimine bağlamışlardır [154,155]. AFM malzemenin Neél sıcaklığından (T_N) daha büyük bir sıcaklıktan başlayarak alanlı soğutma sonrası daha düşük bir sıcaklıkta elde edilen histerezis eğrilerinin manyetik alan eksenine boyunca kayması ile kendisini gösteren bu etki, ayrıca koersif alan (H_c) değerinin artması sonucunu da doğurabilmektedir [156]. Bu analizi desteklemek için yapılan LC ve LF örneklerine ait manyetik ölçümler (Şekil 4.39b), 1100 °C’de ısı işlem ile her ikisinin de manyetizasyon değerlerinin çok azalmakla birlikte halen belirgin koersiviteye sahip olduklarını göstermektedir.

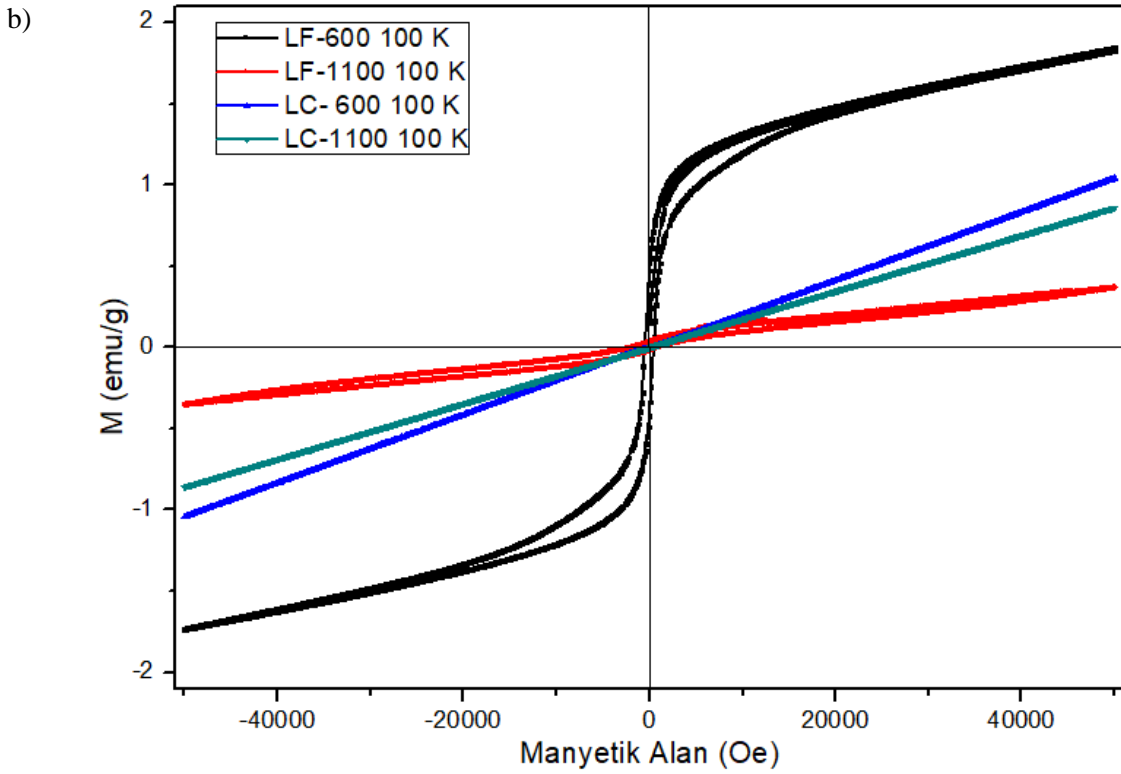
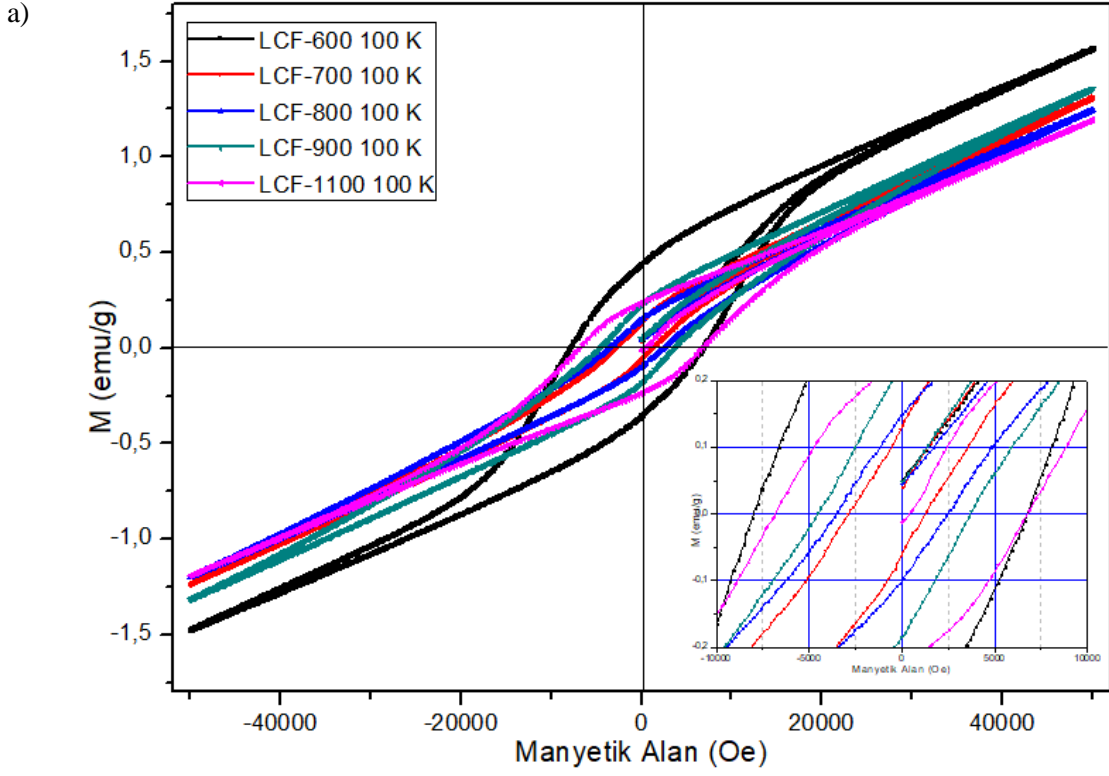
100 K’de yapılan M-H ölçümlerinde LCF örneklerinde (Şekil 4.40a), ısı işlem sıcaklığının artmasıyla manyetizasyonun azaldığı görülmekle beraber, 10 K’deki ölçüme göre de daha düşük manyetizasyon değerleri gözlenmekte ve sıcaklıkla birlikte önce azalan sonra artan yüksek koersivite görülmektedir. Şekil 4.40b’de gösterilen LC ve LF örneklerine ait manyetik ölçümler, 1100 °C’de ısı işlem ile her ikisinin de PM faza geçtiğini; ayrıca LC-600 örneğinin de MT ölçümünden öngörüldüğü şekilde PM faza geçtiğini göstermektedir.

300 K’de yapılan M-H ölçümlerinde LCF örneklerinde (Şekil 4.41a), ısı işlem sıcaklığının artmasıyla manyetizasyonun azaldığı görülmekle beraber, ölçüm sıcaklığının artmasıyla da daha düşük manyetizasyon değerleri gözlenmekte ve sıcaklıkla birlikte azalan, düşük sıcaklık ölçümlerine göre çok düşük koersivite görülmektedir. Düşük sıcaklıklardaki ölçümlerden farklı olarak 600 örneği dışındaki örneklerin paramanyetik

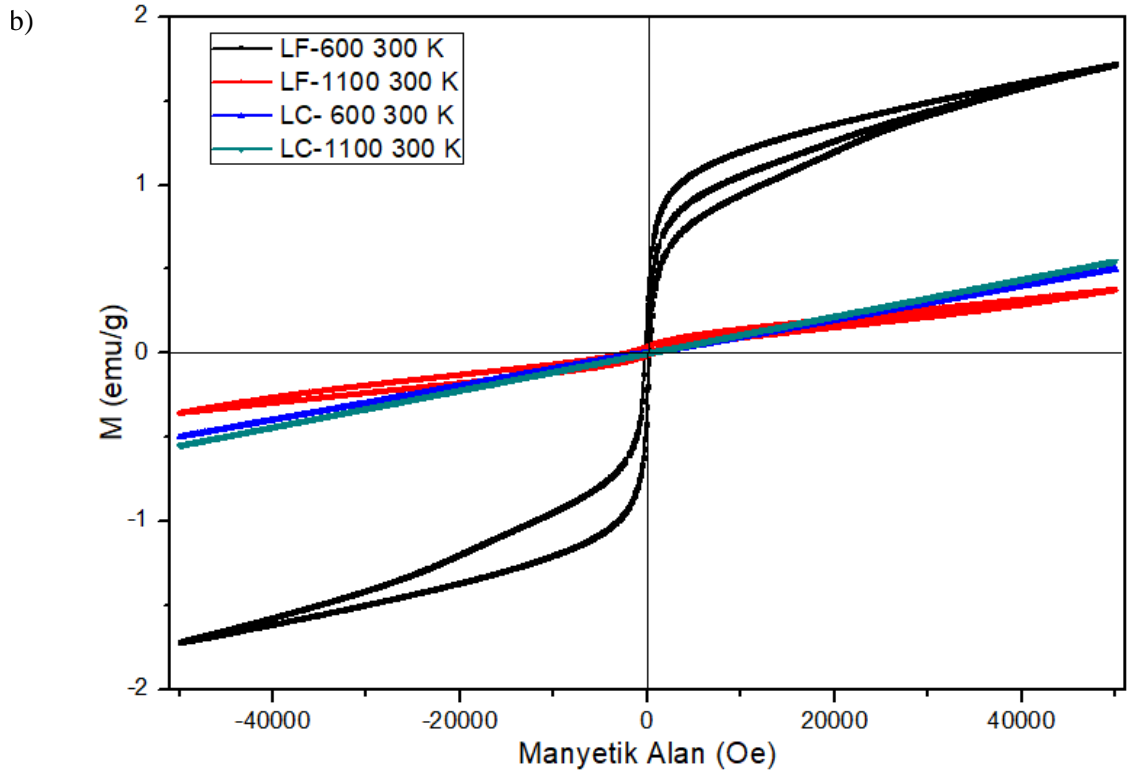
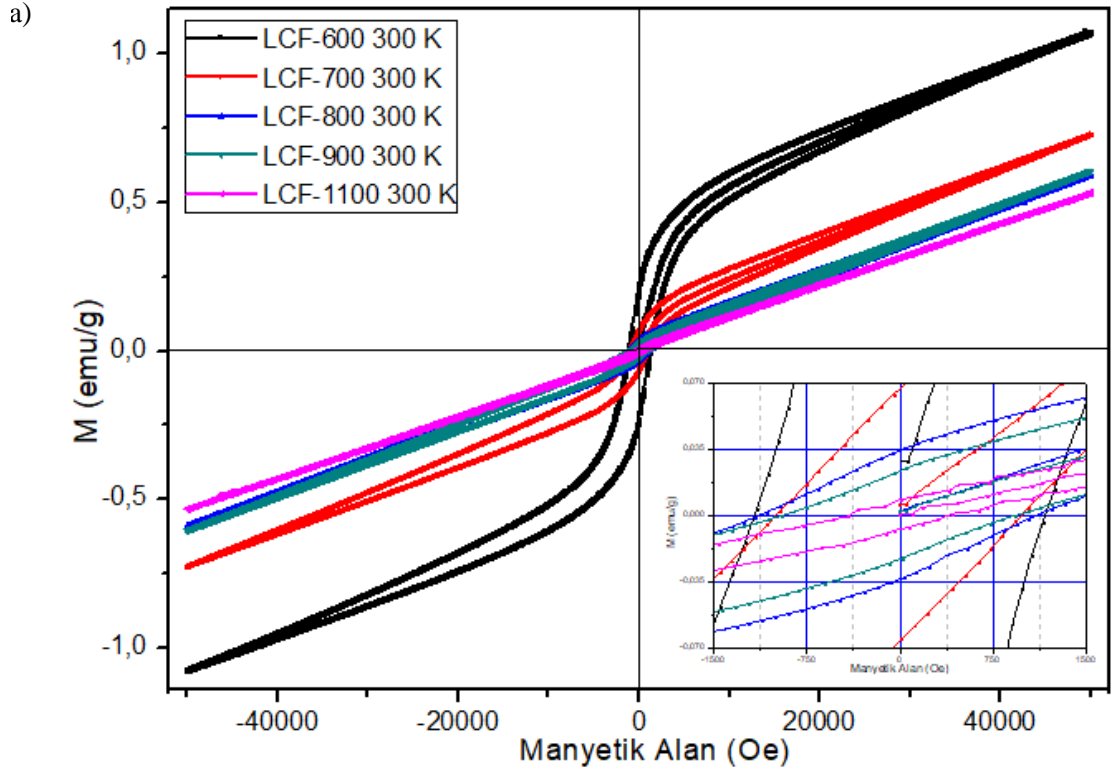
olduğu burada teyit edilmektedir. Şekil 4.41b’de gösterilen LC ve LF örneklerine ait manyetik ölçümler, 1100 °C’de ısıl işlem ile her ikisinin de PM faza geçtiğini; ayrıca LC-600 örneğinin MT ölçümünden de öngörüldüğü şekilde PM faza geçtiğini göstermektedir.



Şekil 4.39. a) Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş LCF örneklerinin 10 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri. b) LF ve LC ile ısıl işlem görmüş LF ve LC örneklerinin 10 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri.



Şekil 4.40. a) Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş LCF örneklerinin 100 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri. b) LF ve LC ile ısıl işlem görmüş LF ve LC örneklerinin 100 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri.



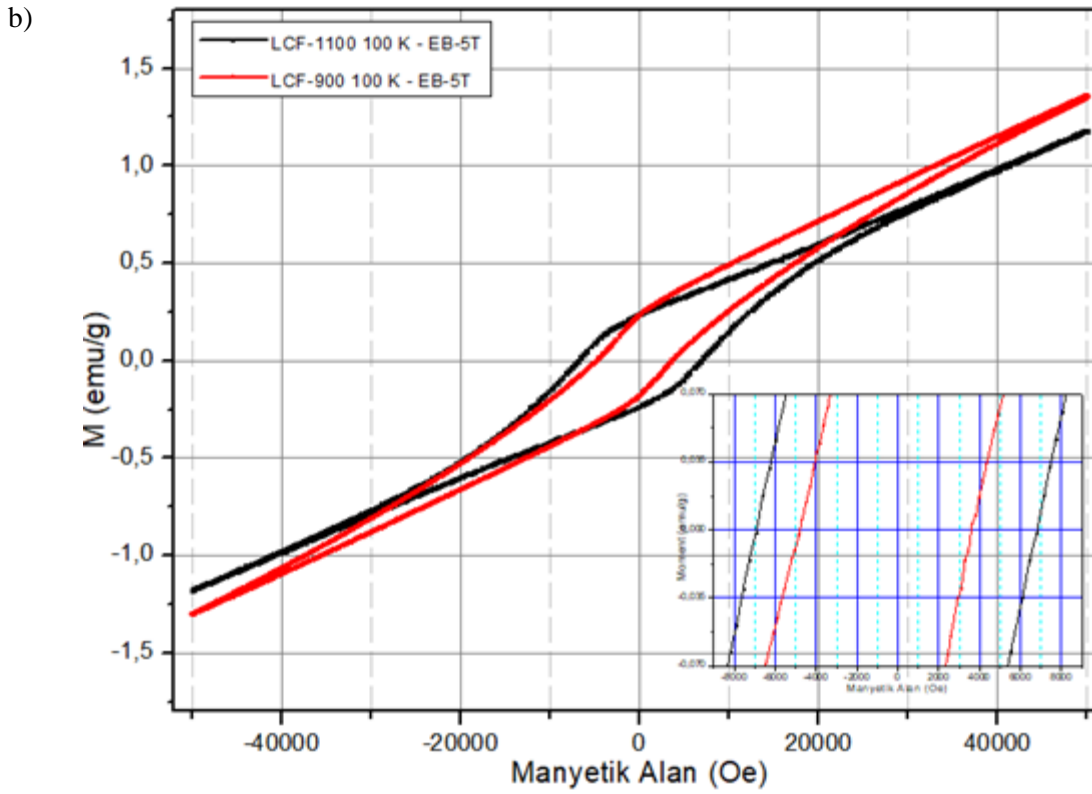
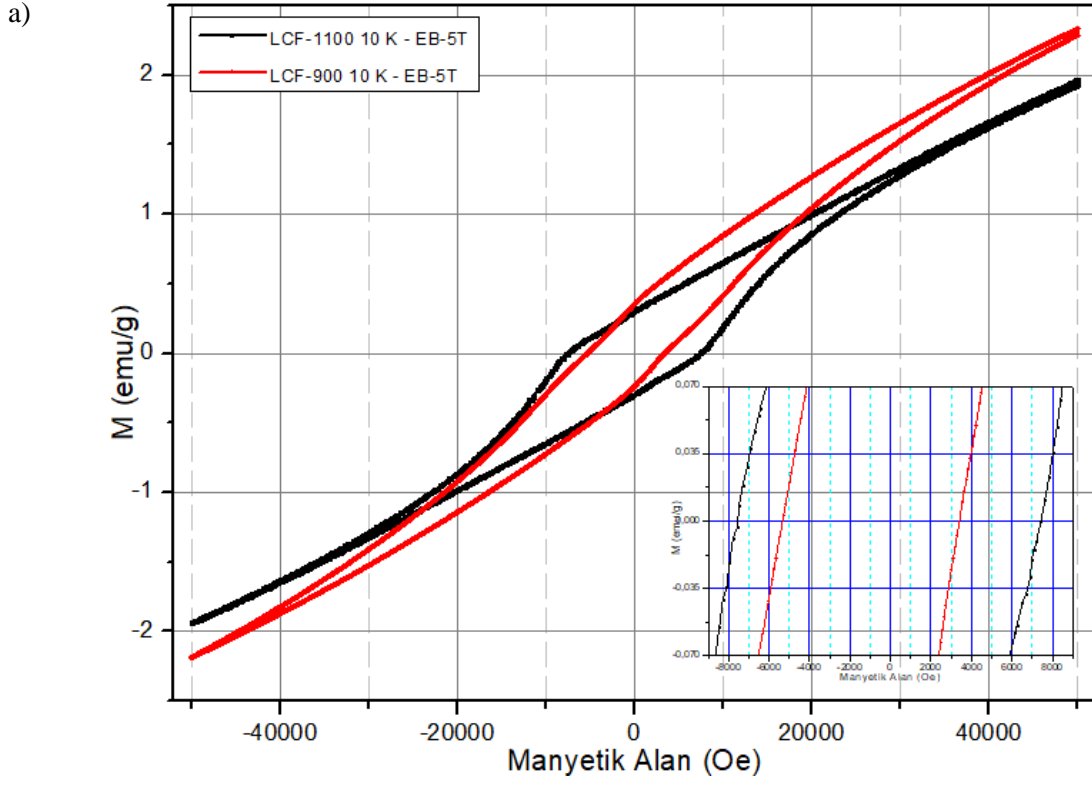
Şekil 4.41. a) Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş LCF örneklerinin 300 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri. b) LF ve LC ile ısıl işlem görmüş LF ve LC örneklerinin 300 K sıcaklıkta, ± 50 kOe aralığında M-H eğrileri.

M-H eđrileri incelendiđinde, dűşűk sıcaklık ۆlçűmlerinde simetrik olmayan koersivite deđerleri göz çarpmaktadır. Çizelge 4.7'de yapılan manyetik ۆlçűmlere ait sayısal sonuçlar verilerek ۆzetlenmiřtir. ۆzellikle dűşűk sıcaklık ۆlçűmlerinde, LF-1100 ve 1100 hariç diđer LCF ۆrneklerinde histerisis eđrisinde belirgin (negatif tarafa) kayma yoluyla ortaya çıkan EB görűlmektedir.

50 kOe alan uygulanarak soğutulan, 900 ۆC ve 1100 ۆC'de ısıl işlem uygulanan LCF ۆrnekleri için 10 K ve 100 K sıcaklıkta EB ۆlçűmleri yapılmıştır (şekil 4.42). LCF-900 ۆrneđi 10 K'de manyetik alan ekseninin negatif tarafına doğru yaklaşık 900 Oe kayma gösterirken, 100 K'de yaklaşık 600 Oe kayma gerçekteşmiştir. LCF-1100 ۆrneđinde ise kayma gözlemlenmemiştir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.7. LF, LC ve LCF örneklerinin M-H eğrilerinde ölçülen doyum manyetizasyonu ve koersivite değerleri. İşaretili sayılar, histerisis eğrisinde belirgin (sola) kayma olan örneklerin kayma miktarlarını göstermektedir.

Ölçüm Sıcaklığı	Örnek	M_{max} (emu/g) (50 kOe)	Hc+ (Oe)	Hc- (Oe)	Hc (Oe)	Bias Kayması (Oe)
10 K	LC-600	2,64	3412	-3429	3421	-9
	LC-1100	0,40	3055	-2970	3013	43
	LF-600	1,80	765	-946	856	-91
	LF-1100	0,36	1114	-2138	1626	-512
	LCF-600	3,37	3524	-4274	3899	-375
	LCF-700	3,32	1717	-2337	2027	-310
	LCF-800	2,50	2546	-3463	3005	-459
	LCF-900	2,26	3733	-4940	4337	-604
	LCF-1100	1,95	7488	-7481	7485	4
100 K	LC-600	1,07	1	-58	30	-29
	LC-1100	0,86	61	20	21	41
	LF-600	1,84	416	-557	487	-71
	LF-1100	0,37	627	-2138	1383	-756
	LCF-600	1,57	6838	-7966	7402	-564
	LCF-700	1,31	1433	-2762	2098	-665
	LCF-800	1,24	2676	-3397	3037	-361
	LCF-900	1,36	3833	-4380	4107	-274
	LCF-1100	1,19	6896	-6694	6795	101
300 K	LC-600	0,52	45	-57	51	-6
	LC-1100	0,55	20	-25	23	-3
	LF-600	1,73	262	-281	272	-10
	LF-1100	0,38	765	-2348	1557	-792
	LCF-600	1,07	1163	-1175	1169	-6
	LCF-700	0,73	972	-995	984	-12
	LCF-800	0,59	1089	-1175	1132	-43
	LCF-900	0,61	908	-952	930	-22
	LCF-1100	0,53	376	-409	393	-17

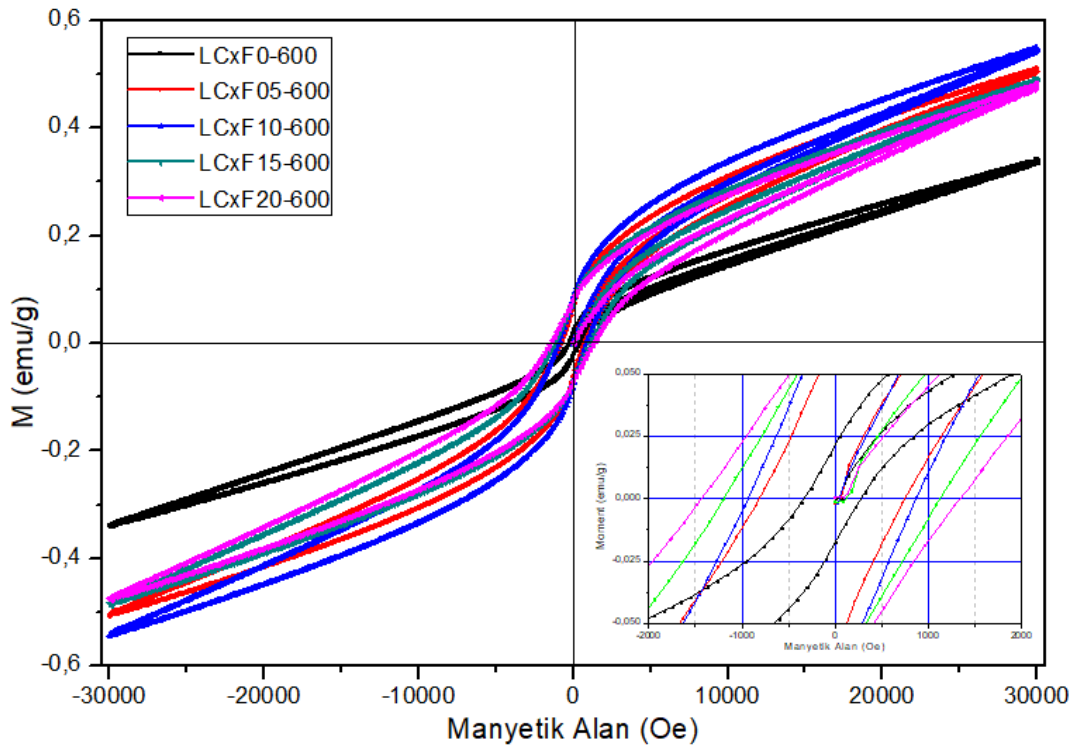


Şekil 4.42. a) 10 K sıcaklıkta LCF-900 ve LCF-1100 örnekleri için ölçümü. b) 100 K sıcaklıkta LCF-900 ve LCF-1100 örnekleri için ölçümü.

Çizelge 4.8. LCF-900 ve LCF-1100 örnekleri için 10 K ve 100 K sıcaklıkta yapılan EB ölçümleri sonucu elde edilen koersivite ve bias kayması değerleri.

Ölçüm Sıcaklığı	Örnek	Hc+ (Oe)	Hc- (Oe)	Hc (Oe)	Bias Kayması (Oe)
10 K	LCF-900	3408	-5321	4365	-957
	LCF-1100	7431	-7542	7487	-56
100 K	LCF-900	3597	-4772	4185	-588
	LCF-1100	6813	-6883	6848	-35

LCxF-600 örneklerinin oda sıcaklığı M-H ölçüm sonuçları incelendiğinde, genellikle düşük bir manyetizasyon gösterdikleri ve manyetizasyonun ve Co katkısıyla birlikte alt örgüler arasındaki iyon dağılımı değiştiğinden manyetizasyonun arttığı ancak doğrusal olmayan bir değişiklik gösterdiği görülmektedir. En yüksek manyetizasyon değerinin $x=0,10$ katkısı ile (LCxF10) elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.43). Katkısız örneğin koersivitesi düşük (300 Oe) iken, katkının artmasıyla koersivite değerinin de 1500 Oe değerine arttığı görülmektedir.



Şekil 4.43. LCxF örneklerinin oda sıcaklığında, ± 30 kOe manyetik alan aralığında elde edilen M-H grafikleri.

4.2.2. Manyeto-ısl (Hipertermi) Ölçüm

Üretilen LCF-600 örneğinin manyeto-ısl özelliğini kantitatif olarak incelemek amacıyla yapılan hipertermi ölçüm deneyinde, çözücü içerisinde homojen bir şekilde dağıtılan örneğin indüksiyona anlamlı tepki vermediği görülmüştür. Deney sonucu zamana karşı sıcaklık grafiği elde edilememiştir.

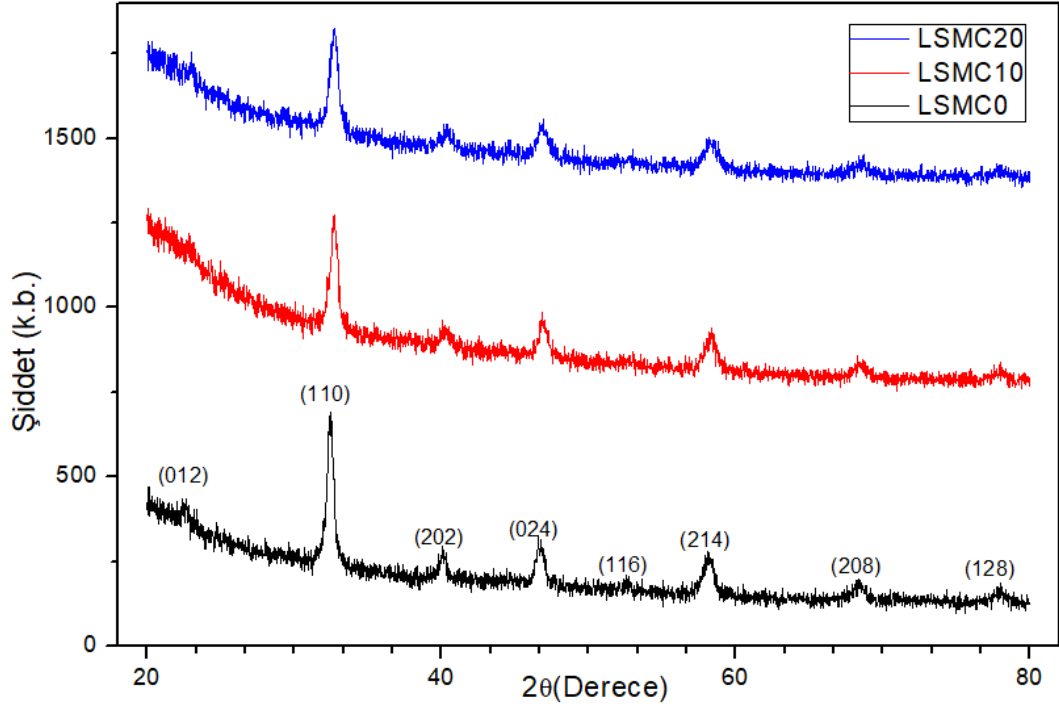
4.3. LSMO ve LSMCx Grubu Örnekler

4.3.1. Yapısal Analiz Sonuçları

LSMCx örneklerinin yapısal analizi için XRD ve XPS yöntemleri kullanıldı.

4.3.1.1. XRD Ölçüm Sonuçları

LSMCx örneklerinin XRD desenleri örneklerin tek faz olduğunu göstermektedir (Şekil 4.44). Ayrıca ana pikin, Cu katkısının artmasıyla büyük açılara doğru kaydığı görülmektedir. Bu sonuç daha küçük iyonik çapa sahip Cu iyonunun Mn iyonu yerine yerleşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu da Mn yerine yapıya Cu yerleştiğini göstermektedir. (110) pikinden Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan ortalama parçacık büyüklüğünün Cu katkısı ile 48 nm'den sırasıyla 44 nm ve 41 nm'ye düştüğü görülmüştür.



Şekil 4.44. LSMCx örneklerinin oda sıcaklığında, $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ aralığında XRD ölçüm sonuçları.

4.3.1.2. XPS Ölçüm Sonuçları

Katkılı LSMCx örneklerinin XPS ölçüm sonuçlarının *advantage* programı kullanılarak analizi, örneklerin Cu/Mn atom oranının stokiyometrik öngörülere uygun şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Katkılı LSMCx örneklerinin XPS ölçüm sonuçları.

Örnek	Öngörülen Cu/Mn oranı	Gerçekleşen Cu/Mn oranı
LSMC10	10/90	8,5/91,5
LSMC20	20/80	19,2/80,8

4.3.2. Manyetik Ölçümler

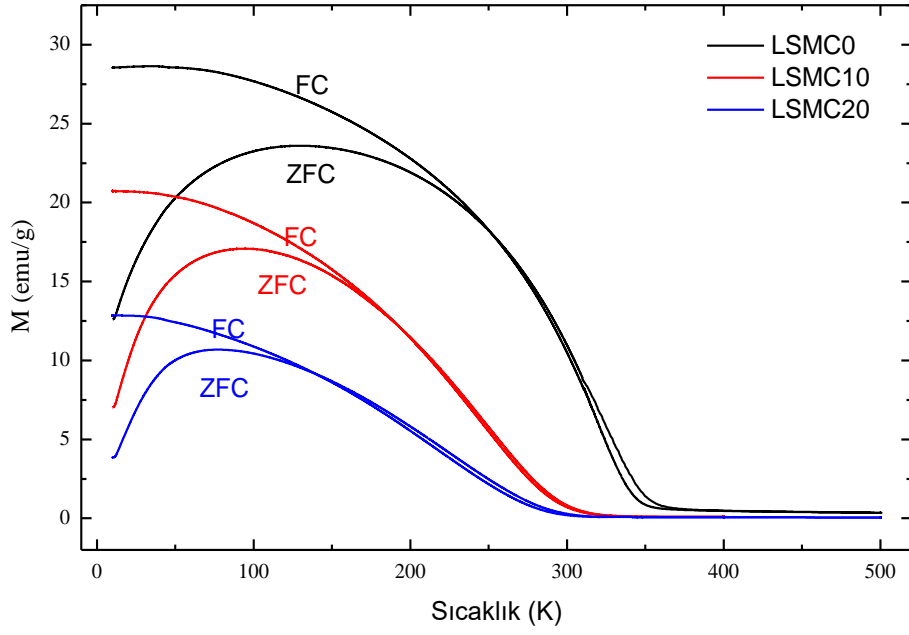
4.3.2.1. Manyetizasyon Ölçümleri

LSMCx örnekleri için VSM yardımıyla elde edilen M-T ve M-H eğrileri örneklerin oda sıcaklığına yakın ancak düşük sıcaklıklarda süperparamanyetik olduğunu oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara gidildikçe ise paramanyetik olduklarını göstermektedir. Dolayısıyla hedeflendiği gibi örnekler oda sıcaklığı civarında Curie sıcaklığına sahiptir. Bu sonuç literatürle de uyumludur [157]. Ayrıca özellikle Cu katkısız örneğin geçişi oldukça keskindir (Şekil 4.45a). Fakat genel olarak keskin bir geçiş görülmemiş olması parçacık büyüklük dağılımının üretim yönteminin bir sonucu olarak daha büyük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Örneklerin Şekil 4.45b’de bir örneği verilen metodla elde edilen Curie sıcaklık değerleri Çizelge 4.10’da verilmiştir. Cu katkısının artmasıyla Curie sıcaklığının azaldığı görülmektedir. Ayrıca örneklerin engelleme (blocking) sıcaklıkları da Cu katkısı ile 130 K’den başlayarak sırasıyla 90 K ve 70 K’e düşmektedir. Süperparamanyetik malzemeler için engelleme sıcaklığında anizotropi enerjisi ısı enerjisine eşittir (Eşitlik 4.1).

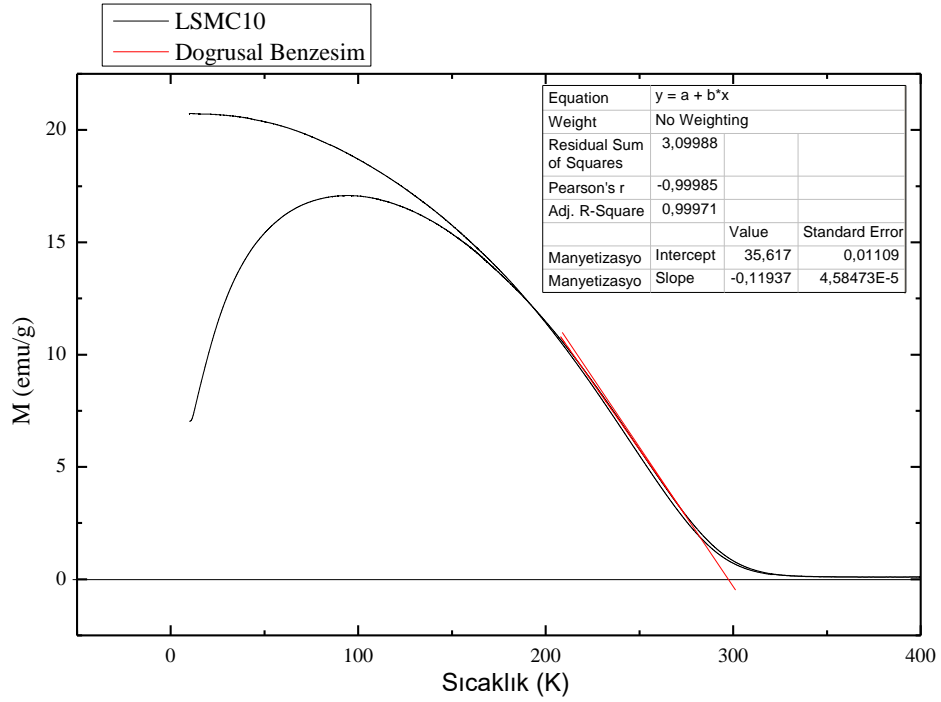
$$kT = K_{et}V \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

Burada k Boltzmann sabiti, K_{et} etkin anizotropi sabiti, V ise parçacık hacmidir. Sol-jel ile hazırlanan parçacıklar küresel kabul edilerek Eşitlik 4.1’den hesaplanan anizotropi katsayısı katılanmamış örnek için 3.87 J/m^3 iken katkılamayla birlikte sırasıyla 3.48 J/m^3 ve 3.35 J/m^3 ’e düştüğü görülmüştür (Çizelge 4.10). Katkılama ile anizotropideki düşüş spin orbital etkileşimin düştüğünün bir göstergesidir. Spin orbital etkileşimindeki azalma ise Curie sıcaklığında azalma yönünde bir değişime neden olur. Bu sonuç M-T ölçümlerinden elde edilen Curie sıcaklıklarındaki değişimle uyumludur.

a)



b)

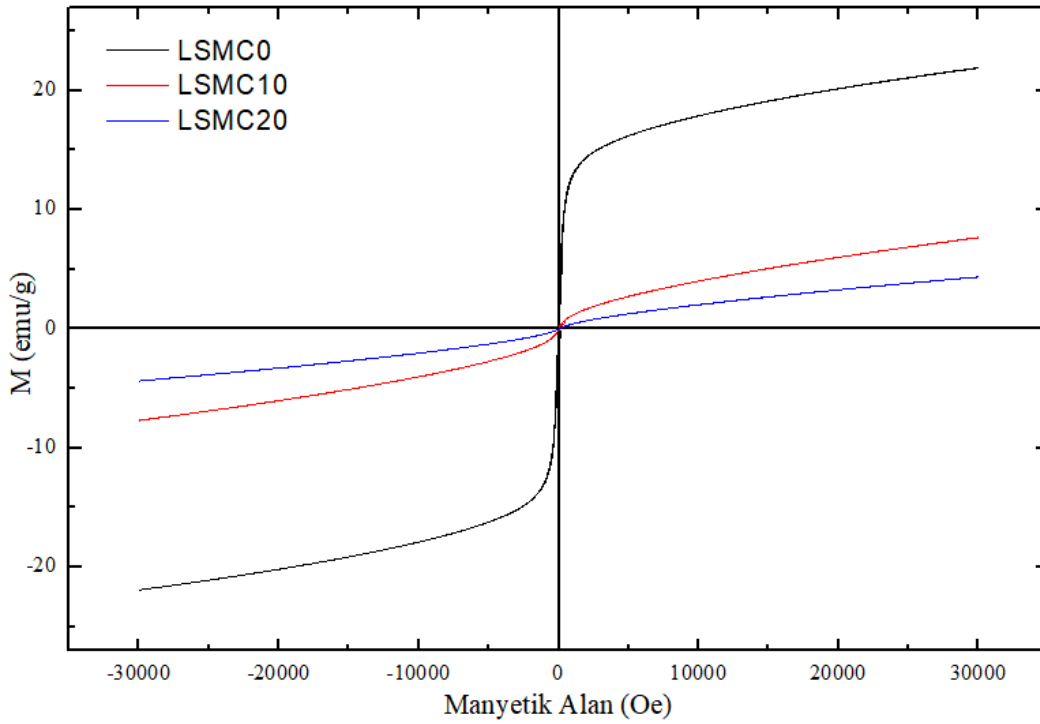


Şekil 4.45. a) LSMCx örneklerinin, 10 - 500 K sıcaklık aralığında (düşük ve yüksek sıcaklık) ölçülen, sıcaklığa karşı normalize edilmiş manyetizasyon (M-T) eğrileri. b) LSMC10 örneği için elde edilen M-T grafiğinde, ZFC eğrisinin doğrusal kısmında yapılan doğrusal bağdaştırma işlemi ve doğrusal fonksiyona (kırmızı) ilişkin parametreler.

Çizelge 4.10. LSMCx örneklerinin, M-T grafiklerinden elde edilen Curie Sıcaklıkları (T_c), Engelleme Sıcaklıkları (T_b) ve Anizotropi katsayıları.

Örnek	T_c (K)	T_b (K)	K_{et} (J/m ³)
LSMC0	357 ± 0,46	130 ± 1	3.87
LSMC10	298 ± 0,11	90 ± 1	3.48
LSMC20	287 ± 0,11	70 ± 1	3.35

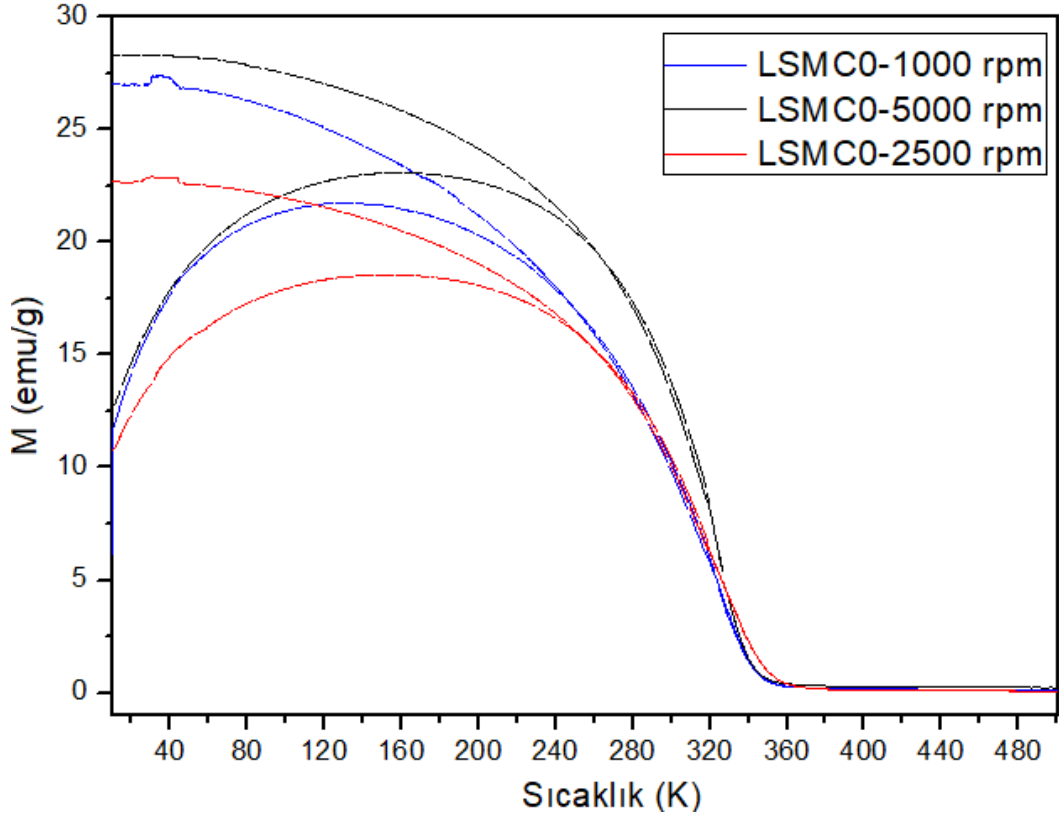
Şekil 4.46'da verilen oda sıcaklığı M-H ölçümlerinden de görüleceği gibi sonuçlar örneklerin süperparamanyetik olduğunu desteklemektedir.



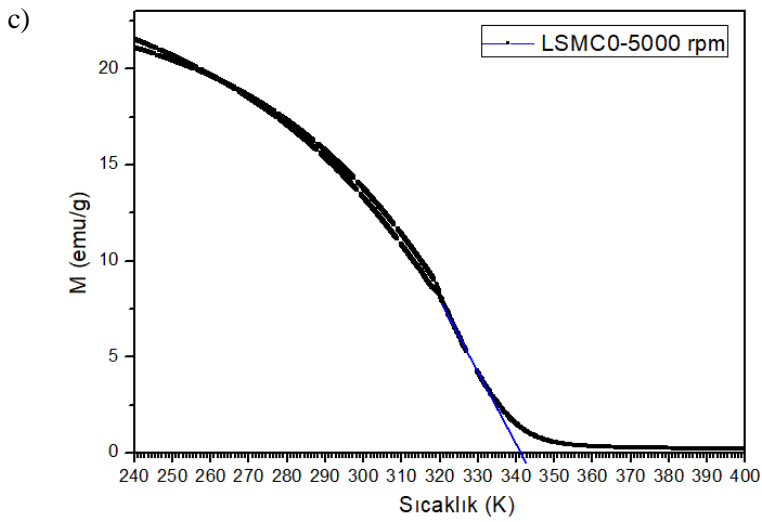
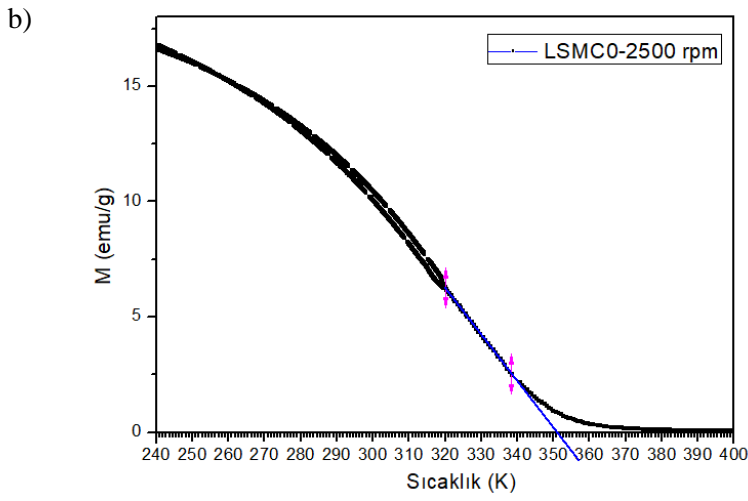
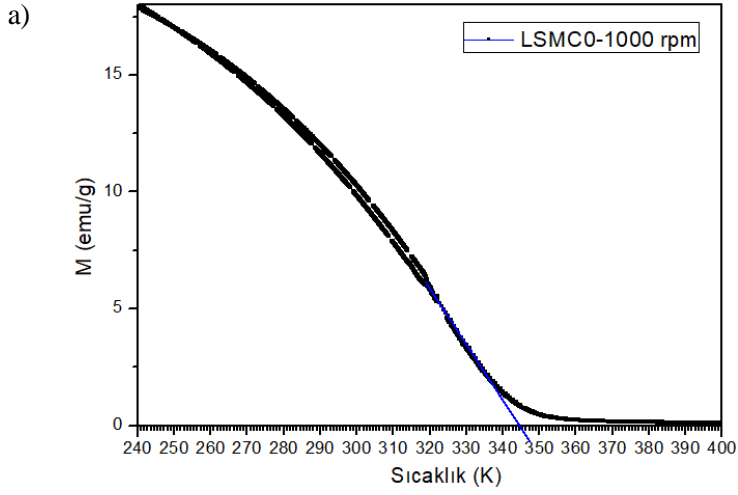
Şekil 4.46. LSMCx örneklerinin oda sıcaklığında ölçülen, uygulanan manyetik alana karşı normalize edilmiş manyetizasyon (M-H) grafikleri.

Santrifüj sonucu elde edilen farklı ortalama parçacık büyüklüğüne sahip LSMC0 örneklerinin 10 – 500 K aralığında (düşük ve yüksek sıcaklık) ölçülen, M-T eğrilerinden (Şekil 4.47), santrifüj hızına bağlı olarak Curie sıcaklığının değiştiği görülmüştür. Şekil 4.48'de örneklerin M-T eğrilerinden Curie sıcaklığının hesaplanması için kullanılan

doğrusal regresyon doğruları görülmektedir. Buradan elde edilen Curie sıcaklığı değerleri, Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.47. Bazı hızlarda santrifüj yapılmış LSMCO örneklerinin, 10 - 500 K aralığında (düşük ve yüksek sıcaklık) ölçülen, sıcaklığa karşı normalize edilmiş manyetizasyon (M-T) eğrileri.

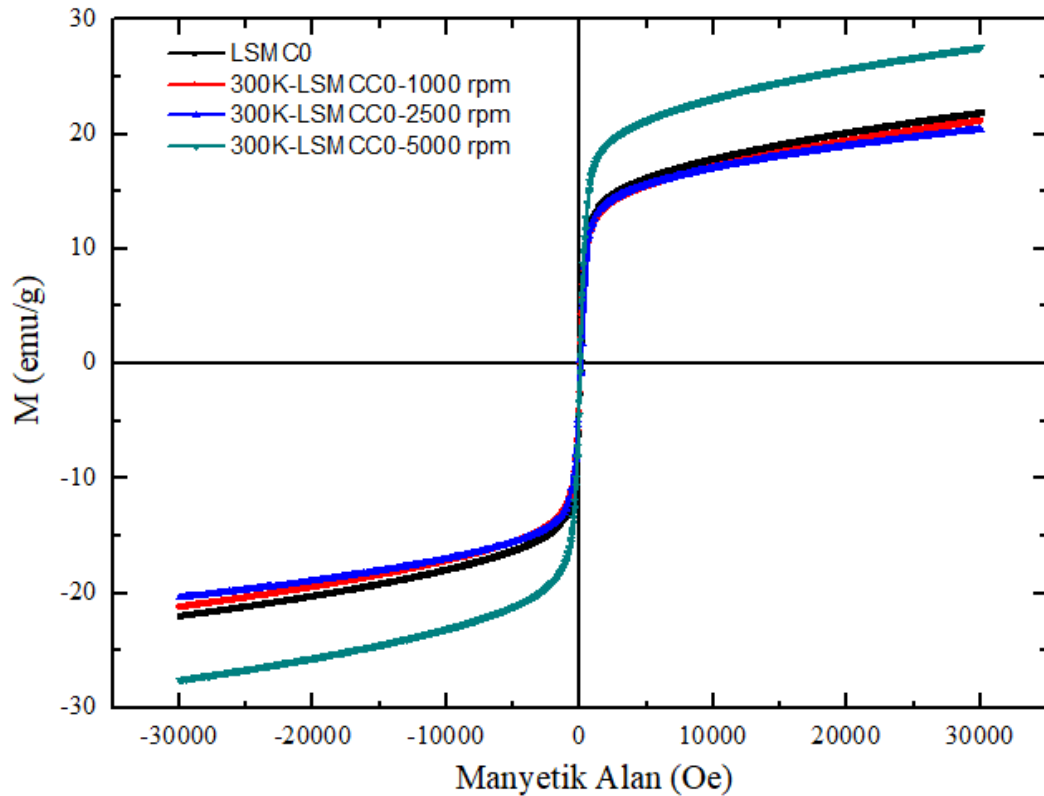


Şekil 4.48. Bazı hızlarda santrifüj yapılmış LSMCO örneklerinin, 10 - 500 K aralığında (düşük ve yüksek sıcaklık) ölçülen, sıcaklığa karşı normalize edilmiş manyetizasyon (M-T) eğrilerinde elde edilen benzeşim doğrularının sıcaklık eksenini kestiği noktalar.

Çizelge 4.11. Bazı hızlarda santrifüj yapılmış LSMCO örneklerinin, M-T grafiklerinden elde edilen Curie Sıcaklıkları (T_c).

Örnek	T_c (K)
LSMCO-1000 rpm	345
LSMCO-2500 rpm	351
LSMCO-5000 rpm	341

Oda sıcaklığında elde edilen M-H eğrileri ise tüm örneklerin oda sıcaklığında süperparamanyetik olduğunu göstermektedir (Şekil 4.49). Ayrıca yüksek hızda (5000 rpm) santrifüjli örneğin diğerlerinden farklı olarak daha yüksek doyum manyetizasyonuna sahip olduğu görüldü. Literatürde hem deneysel hem de modellemelerle, parçacık boyutunun küçülmesi ve boyut dağılım aralığının daralmasıyla açıklanabilecek bu durumu destekleyen çalışmalar mevcuttur [158,159].



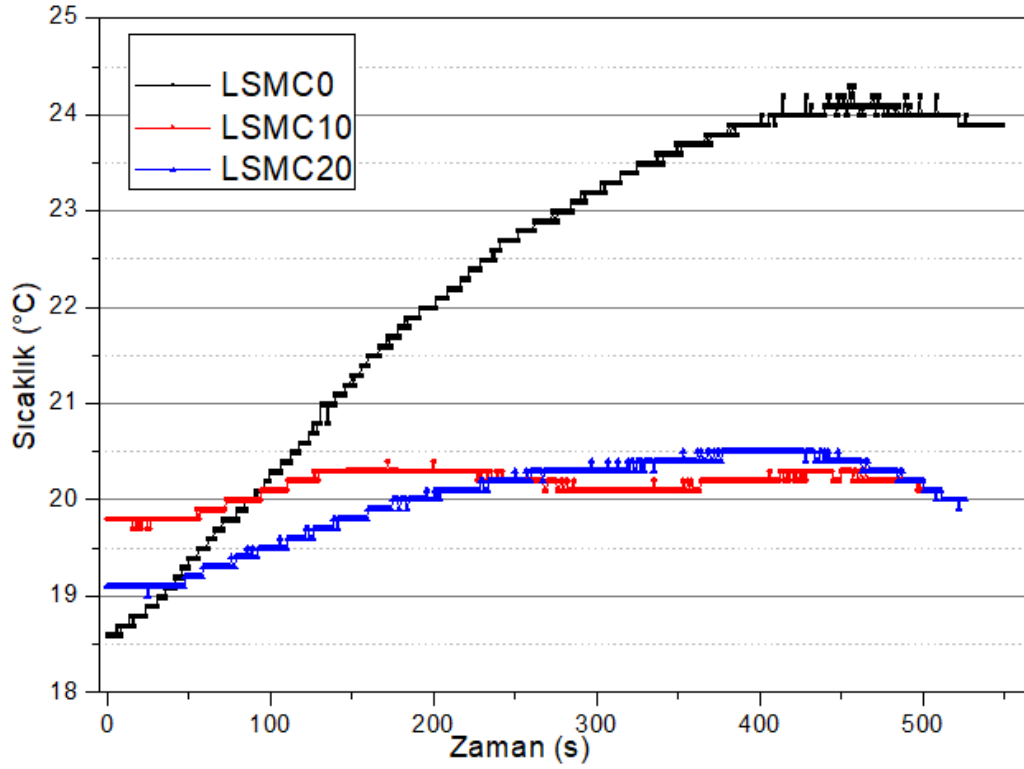
Şekil 4.49. Üretilen LSMCO ile bazı hızlarda santrifüj yapılmış LSMCO örneklerinin oda sıcaklığında ölçülen, uygulanan manyetik alana karşı normalize edilmiş manyetizasyon (M-H) grafikleri.

Manyetik ölçümlerin sonuçları, üretilen örneklerin Curie sıcaklığının oda sıcaklığının üstünde ve tedavi sıcaklığına yakın olduğunu göstermiştir. Bu nedenle santrifüj ile ayrılan örneklerin gerçek ortalama parçacık büyüklüklerinin belirlenmesi amacıyla SEM görüntüleri alınmış ve sonrasında yine bu örneklerle yapılan hipertermi ölçümleri ile ortalama parçacık büyüklüğüne bağlı olarak hipertermi performansı ve kesme sıcaklığı değişimi belirlenmiştir.

4.3.2.2. Manyeto-ısı (Hipertermi) Ölçüm

Santrifüj ile ayrılan manyetik nanoparçacıkların etanol içerisinde ultrasonik prob ile dağıtıldıktan sonra 10 dakikadan uzun süre çökmedikleri görülmüştür. Dispersiyonların tümünde dispersiyon oranı 2.6 g/L olarak seçilmiştir. Bu dispersiyonların daha sonra indüksiyon fırını yardımı ile manyeto-ısı özellikleri belirlenmiştir. Bu ölçümlerde 0,5 mL dispersiyon 300 kHz frekanslı 160 W güçte değişken manyetik alan üreten bir bobin içerisine yerleştirilmiş ve zamana bağlı sıcaklık değişimi fiber optik termometre ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar, LSMCx için Şekil 4.50'de, santrifüjle ayrılmış LSMC0 örnekleri için Şekil 4.51'de verilmiştir.

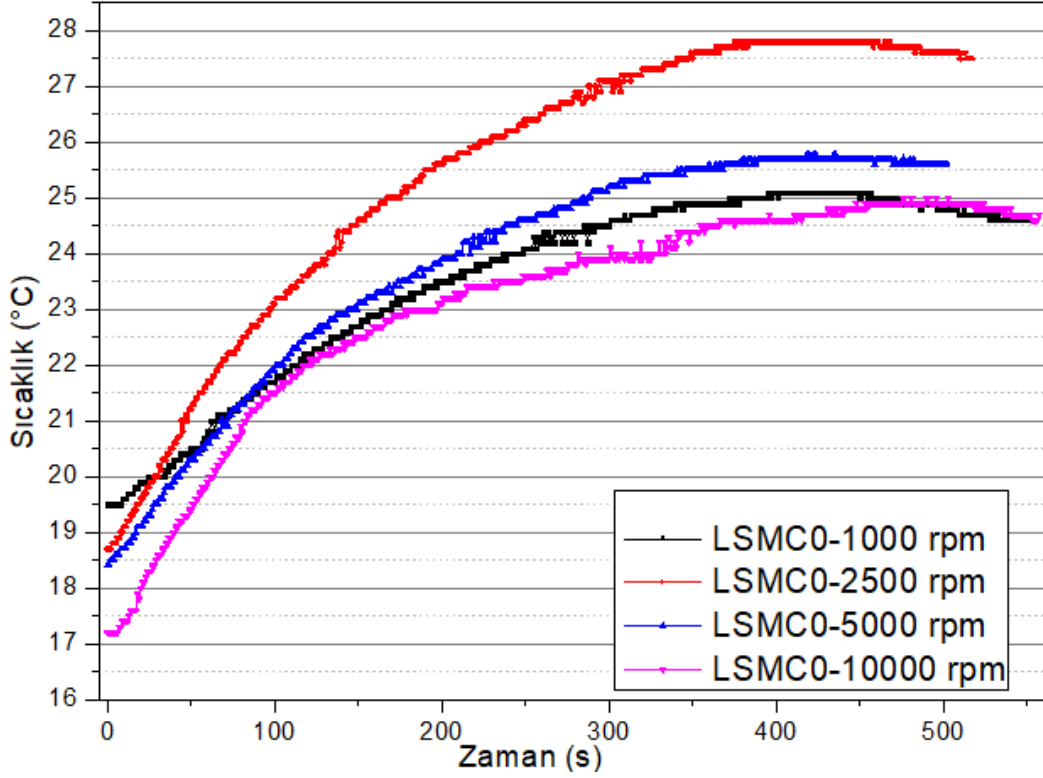
Yaklaşık oda sıcaklığında ölçüme başlanan T-t grafiklerinde örneklerin farklı sıcaklık artışları gösterdiği görülmüştür. Örneklerin tümünün bir sıcaklık değerine ulaştıktan sonra ısınmayı durdurduğu ve bu kesme sıcaklığına ulaşana kadar 10 °C'ye kadar değişen değerlerde sıcaklık değişimleri olduğu görülmüştür. Örneklerin tümü aynı miktar ve çözücü/çözünen oranıyla hazırlanıp, aynı parametrelere sahip dış manyetik alan uygulandığından, manyeto ısı davranışlarını birbiriyle karşılaştırmak anlamlıdır. Çizelge 4.10'da gösterilen Curie sıcaklıklarından da öngörülebileceği gibi, LSMC0 örneğinin diğer katkılı örneklere göre daha fazla sıcaklık artışı gösterdiği ve katkılı örneklerin anlamlı artışlar göstermediği görülmektedir (Şekil 4.50).



Şekil 4.50. Üretilen LSMCx örneklerinin manyeto-ısı ölçüm sonuçları.

Santrifüjle ayrılan örneklerin T-t ölçümlerinde özellikle 2500 rpm hızla çökertilen örneğin yüksek ısınma gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.51, Çizelge 4.12).

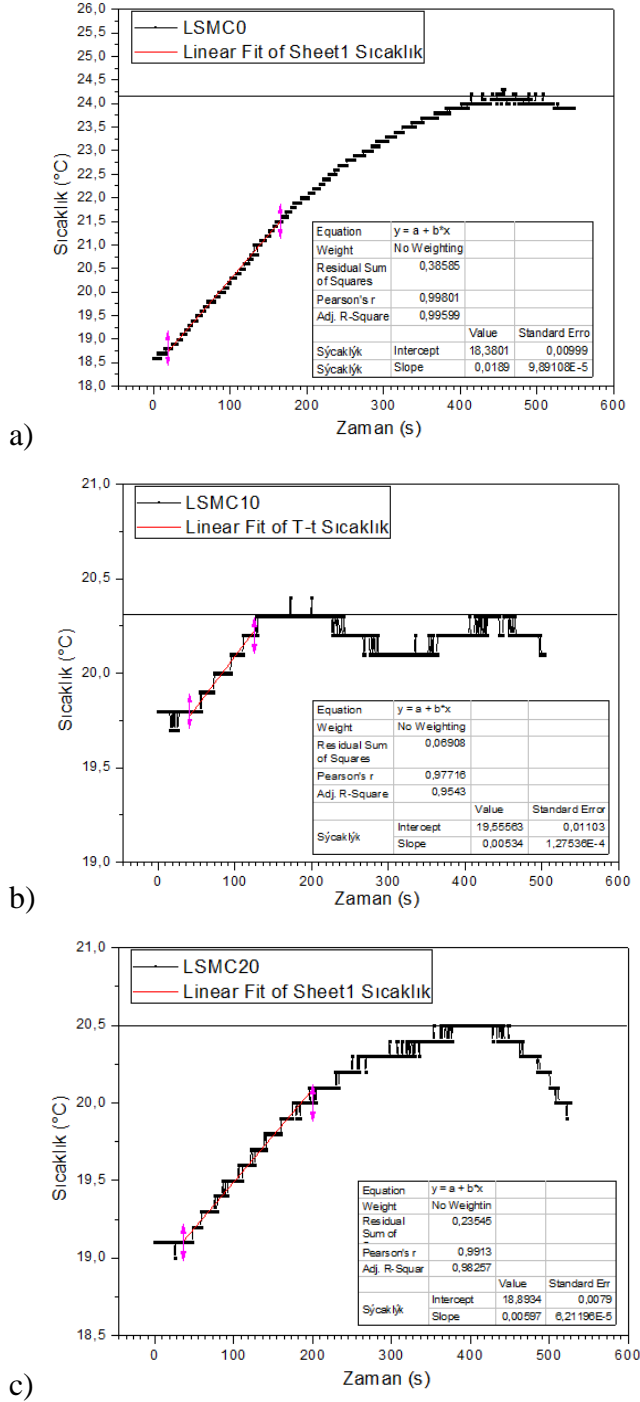
Hem LSMCx hem de santrifüjle ayrılmış LSMC0 örneklerin sıcaklıkları manyetik hipertermi işlemi ile Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11’de listelenen Curie sıcaklıklarına ulaşmadı (Şekil 4.50, Şekil 4.51). Bu durum Curie sıcaklığındaki faz geçişinin keskin olmamasıyla açıklanabilir.



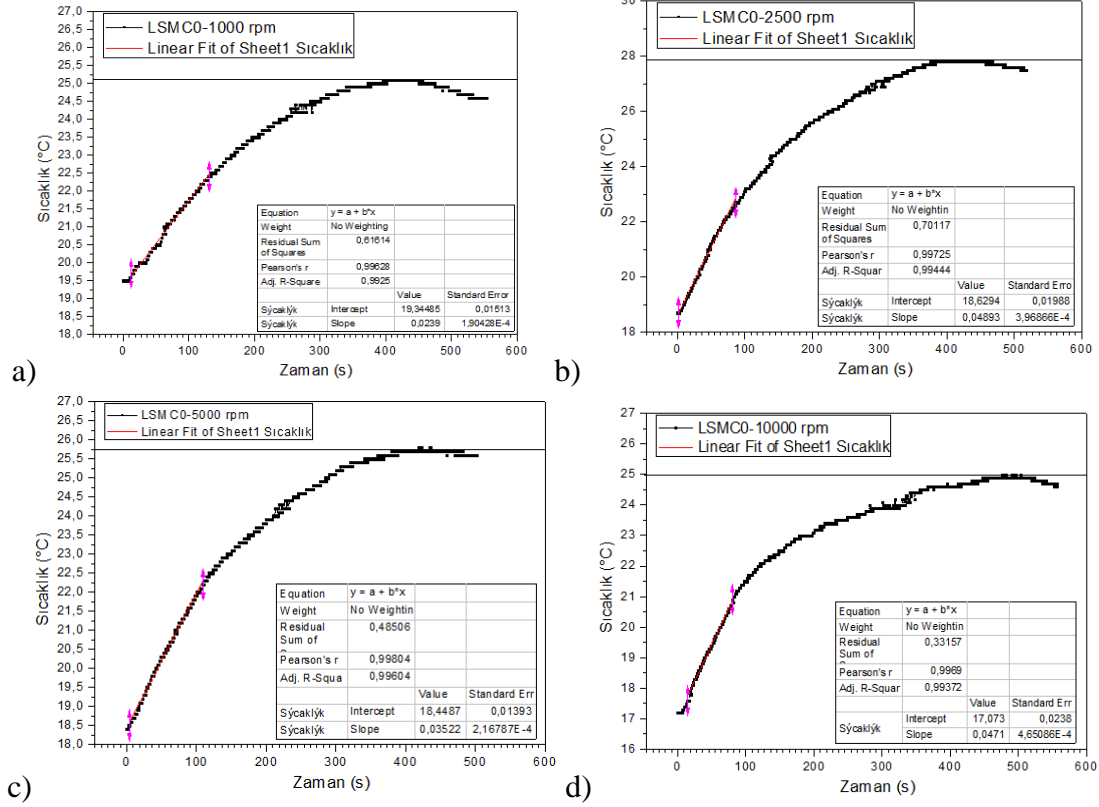
Şekil 4.51. Santrifüjle boyut ayrışması yapılmış LSMC0 örneklerinin manyeto-ısı ölçüm sonuçları.

Manyetik nanoparçacık miktarı ve dolayısıyla yoğunluğu ile ortamın özellikleri ısınma hızını etkileyeceğinden, bu malzemenin hipertermi uygulamaları açısından diğer manyetik malzemelerle karşılaştırılabilmesi için ısınma hızı değerlerinin madde miktarı ve ortamın ısı kapasitesine göre normalizasyonu gereklidir [160]. Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'te verilen T-t grafiklerinin düzgün artış gösteren ilk bölümlerinin benzetimi ile elde edilen doğrusal fonksiyonların eğimleri kullanılarak Eşitlik 2.5 ile örneklerin SAR değerleri hesaplandı. Burada çözücü madde ortamının özısıısının sabit olduğu varsayıldı. Cu katkısı ile Curie sıcaklığının düşürülmesi ve oda sıcaklığına yaklaştırılması hedeflenmişti ancak katılama sonucu Curie sıcaklıkları oda sıcaklığından daha küçük oldu. Çizelge 4.12'de gösterildiği gibi, LSMC0 dışındaki örneklerin makul bir ısınma sağlamadığı, dolayısıyla hesaplanan SAR değerlerinin de çok küçük olduğu tespit edildi. Yüksek SAR hesaplanan LSMC0 örneğinin santrifüj ile alt parçacık dağılımı gruplarına ayrılmış örneklerinin, beklendiği gibi daha hızlı ısınma sağladığı görüldü (Şekil 4.53) ve SAR değerleri de daha yüksek hesaplandı (Çizelge 4.12). Ortalama parçacık büyüklüğünün daha büyük olması öngörülen 1000 rpm hızla santrifüjlenmiş örneğin SAR

değerinin en küçük olması, parçacık büyüklüğünün azalmasıyla ısıtma hızının artabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır.



Şekil 4.52. a) LSMC0, b) LSMC10, c) LSMC20 örneklerinin zamana bağlı ısınma eğrileri ve düzgün artış gösteren ilk bölümlerinin doğrusal fonksiyon benzetimleri.

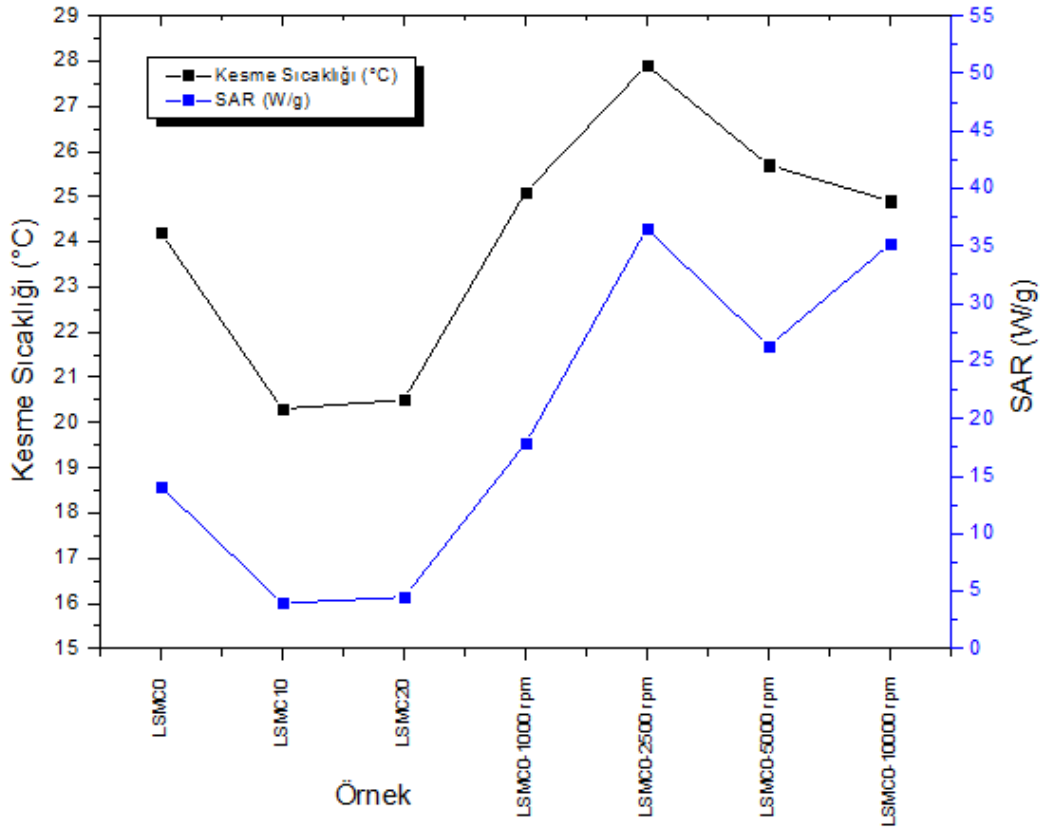


Şekil 4.53. LSMC0 örneklerinden a) 1000 rpm, b) 2500 rpm, c) 5000 rpm ve d) 10000 rpm hızda santrifüjle boyut ayrışması yapılmış örneklerin zamana bağlı ısınma eğrileri ve düzgün artış gösteren ilk bölümlerinin doğrusal fonksiyon benzetimleri.

Çizelge 4.12. LSMCx ve bazı hızlarda santrifüj yapılmış LSMC0 örneklerinin, T-t grafiklerinden elde edilen kesme sıcaklığı, ilk kısmının benzetimi yoluyla elde edilen doğrusal fonksiyonun eğimi ve bu eğimle hesaplanan SAR değerleri.

Örnek	Kesme Sıcaklığı (°C)	$\Delta T/\Delta t$ (°C/s)	SAR (W/g)
LSMC0	24,2	0,0189	14,11 ± 1,16
LSMC10	20,3	0,0053	3,96 ± 0,40
LSMC20	20,5	0,006	4,48 ± 0,39
LSMC0-1000 rpm	25,1	0,0239	17,84 ± 1,52
LSMC0-2500 rpm	27,9	0,0489	36,50 ± 3,11
LSMC0-5000 rpm	25,7	0,0352	26,28 ± 2,18
LSMC0-10000 rpm	24,9	0,0471	35,16 ± 3,05

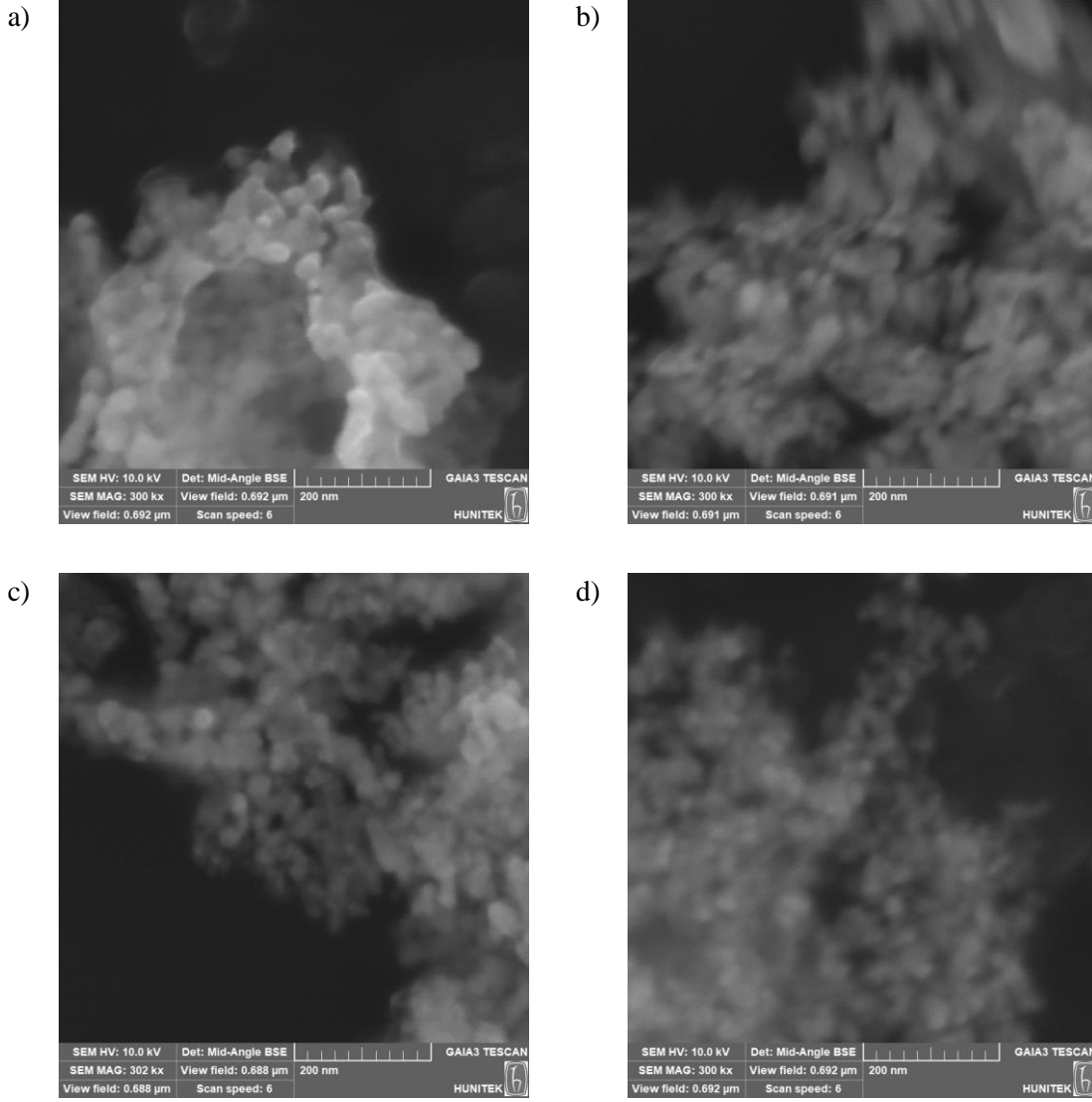
Tüm örneklerin kesme sıcaklıkları ve hesaplanan SAR değerleri Şekil 4.54'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna göre hem LSMC0 örneği hem de santrifüjle boyut ayrıştırılmış LSMC0 örneklerinin LSMC10 ve LSMC20 örneklerine göre daha yüksek kesme sıcaklığı ve daha yüksek SAR değerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca sonuçlar, 2500 rpm hızda santrifüjle ayrıştırılmış LSMC0 örneğinin en yüksek değerlere sahip olduğunu ve kesme sıcaklığı – SAR değeri uyumunu göstermektedir.



Şekil 4.54. LSMCx ve santrifüjle boyut ayrıştırılmış LSMC0 örneklerinin kesme sıcaklıkları ve hesaplanan SAR değerleri

4.3.2.3. SEM Görüntüleri ve Ortalama Parçacık boyutu

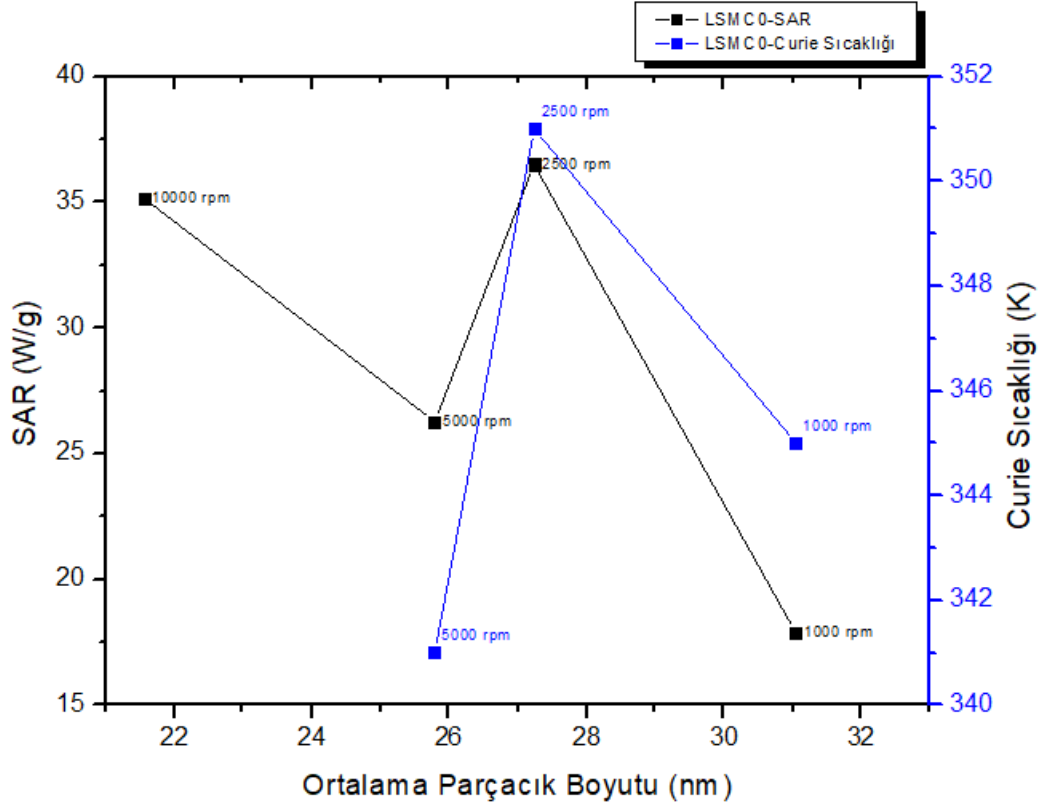
LSMC0 örneğinin santrifüjle boyut ayrışımı yapılmış alt grupları için çekilen ve Şekil 4.55'te gösterilen SEM görüntülerinden yararlanarak, santrifüjlü örneklerin ortalama tanecik boyutları hesaplandığında, beklendiği gibi santrifüj hızının artışıyla birlikte ortalama tanecik boyutunun azaldığı görüldü. Tanecik boyutunun SAR değerine etkisinin analizi sonucu hazırlanan Çizelge 4.13 ve Şekil 4.56'da görülebileceği gibi genel olarak küçük tanecik boyutlu malzemeler daha hızlı ısınma ve etkin hipertermi gözlenmiştir.



Şekil 4.55. LSMC0 örneğinin a) 1000 rpm, b) 2500 rpm, c) 5000 rpm ve d) 10000 rpm hızlarda santrifüjlenmiş alt örneklerinin SEM görüntüleri.

Çizelge 4.13. Santrifüj yapılmış LSMC0 örneklerinin SEM görüntülerinden yararlanılarak elde edilen ortalama tanecik boyutu büyüklüklerinin SAR değerleriyle karşılaştırılması.

Örnek	Ortalama Tanecik Boyutu (nm)	SAR (W/g)
LSMC0-1000 rpm	31,05	17,84 ± 1,52
LSMC0-2500 rpm	27,24	36,50 ± 3,11
LSMC0-5000 rpm	25,79	26,28 ± 2,18
LSMC0-10000 rpm	21,56	35,16 ± 3,05



Şekil 4.56. Santrifüj yapılmış LSMC0 örneklerinin SAR değerleri ve Curie sıcaklıklarının ortalama tanecik boyutuna göre dağılımı.

Üretilen ve analizi yapılan bu örneklerin SAR değerlerinin, literatürde çalışılan diğer malzemelere ait SAR değerleri ile kıyaslanabilir ölçüde olması, örneklerin manyeto-ısı uygulamarı açısından önemli bir aday olduğunu göstermektedir. Kullanılan malzemenin üretim şekli, bulunduğu ortam, uygulanan değişken manyetik alanın şiddeti ve frekansına göre değişmekle birlikte, yapılan çalışmaların önemli bölümü 30-70 W/g aralığında SAR değerleri ortaya koymuştur. En çok çalışılan malzemelerden, ortalama 14 nm boyutlu maghemit nanoparçacıklarının su içerisinde çözülmesiyle yapılan hipertermi çalışmasında elde edilen 55 W/g ve ortalama 11,7 nm boyutlu Fe₃O₄ nanoparçacıklarının izoparafin içerisinde çözülmesiyle yapılan hipertermi çalışmasında elde edilen 41,9 W/g değerleri örnek olarak verilebilir [160,161]. Literatürde belirli boyut aralıklarının belirli örnekler için yüksek SAR eldesi açısından daha uygun olduğu belirtilmiştir [162]. Kesme sıcaklıklarının varlığı ve değişkenliği, malzemenin atomik kombinasyonunun değişimi yoluyla otokontrol hipertermi açısından çalışılabilir örnekler olduğunu göstermektedir.

5. YORUM

Manyetik nanoparçacıkların kullanıldığı hipertermi, bir AC manyetik alanında tümör hücrelerine zarar vererek hastalıktan kurtulmaya yönelik önemli bir alandır. Tıp ve biyoteknoloji disiplinlerinde, özellikle hipertermi ve ilaç dağıtım sistemlerinde manyetik nanoparçacıkların kullanımı, günümüzde sağlık ve yaşam bilimlerinde öne çıkan konulardandır. Bu alanda kullanılacak manyetik malzemelerin sentezlenmesi ve yapısal ve manyetik özelliklerinin kontrol edilmesi üzerine, özellikle parçacık boyutuna dair birçok çalışma yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında, otokontrollü hipertermi tedavisinde kullanılacak, ısıtma verimliliğinin yeterli olduğu öngörülen yeni nesil malzemeler, farklı yaklaşımlarla üretilmiş ve özellikleri araştırılmıştır. Bu kapsamda, öncelikle bu özelliğe sahip olması öngörülen LaFeO_3 ve benzer yapıdaki LaMnO_3 ve LaCoO_3 yapıları biyomedikal uygulamalara uygun olarak nano-boyutlarda ve düzgün boyut dağılımıyla sol-jel yöntemiyle $600\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta üretilip incelenmiş ve daha sonra $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ısıl işlem uygulanarak bu yolla ortaya çıkan yapı değişimleri, manyetik özelliklerin katkılanan elementlerin cinsi ve oranı ve ısıl işlem sıcaklığı gibi değişkenlere bağımlılığı incelenmiştir. Yapıların oluştuğu XRD desenlerinden anlaşılırken, ısıl işlem sonucunda kristalite boyutunun arttığı görülmüştür. LC-600'ün rombohedral yapı oluşumu gösterdiği ancak ana piklerde bir süperpozisyon olduğu, LF-600'ün ise ortorombik yapı oluşumu gösterdiği anlaşılmıştır [145]. LF-1100 için benzer sonuçlar elde edilirken LC-1100'e ait en şiddetli pik yarılarak gerçek pikleri ortaya çıkarmış, her iki örnek için de partikül boyutunun arttığı [146] ve $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki bir sıcaklıkta bir faz geçişi olabileceği çıkarımı yapılmıştır [147]. LM ve LF örneklerine uygulanan TGA ölçümleri, yapıda hapsolmuş suyun uzaklaşması dışında anlamlı bir değişim ve faz dönüşümü olmadığı görülmüştür. Manyetik özellik ölçüm sonuçları, LF-600'ün tüm sıcaklıklarda bir antiferromanyetik davranış gösterdiğini, LF-1100'ün manyetizasyon değerlerinin tüm sıcaklıklarda azaldığını göstermiştir. Ayrıca M-H ölçümleri ile LF-1100'ün farklı manyetik alt bileşenlere sahip olduğuna işaret görülmüştür. Manyetik ölçümler, LC-600'ün düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik, yüksek sıcaklıklarda paramanyetik davranış gösterdiğini, LC-1100 düşük sıcaklıklarda ferromanyetik, 75 K üzerindeki sıcaklıklarda ise paramanyetik olduğunu göstermiştir.

Temel örneklere La iyonu yerine daha düşük iyon yarıçapına sahip olan ve böylece Curie sıcaklığını düşürmesi hedeflenen Nd elementi katkılanarak aynı yöntemle her üç bileşik yeniden üretildi ve yine 1100 °C sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulandı. XRD sonuçlarından Nd katkısının örgüde La yerine dahil olduğu ve kristalite boyutunda çok küçük artışlar olduğu, ısıtma işlemi sonrası ise yapıdaki safsızlığın ortadan kalktığı ve kristalite boyutunun belirgin şekilde arttığı görülmüştür.

LC ve LF örneklerinin manyetik özelliklerinin karşılaştırılması sonucu Curie sıcaklığının tedavi aralığında elde edilmesi hedefiyle, yine sol-jel yöntemiyle LF örneğinde Fe yerine %50 Co katkılama yoluyla LCF-600 örneği, %30 oranında Nd katkılı LCF örneği başarıyla elde edildi. Öncelikle LCF örneğine 1100 °C'de ısıtma işlemi uygulanarak LCF-1100 ve XRD ölçüm sonuçları ışığında farklı ara sıcaklıklarda ısıtma işlemi yoluyla LCF-700, LCF-800 ve LCF-900 örnekleri elde edildi. Ayrıca, LCF örneğinde Co oranının farklı değerleri ile (%0, %5, %10, %15, %20, %50, %100) LCxF serisi üretildi. Yapısal ve manyetik analizler yapıldı. LCF serisi için yapılan XRD ölçümlerine göre; LCF'nin kristalite boyutunun temel örneklere kıyasla daha küçük, LCF-1100'ün yapısının daha saf ve kristalite boyutunun daha büyük olduğu, LCF-600 deseninin LF-600 desenine benzer olduğu, LCF-1100 deseninin LC-1100 örneğinin desenine benzer olduğu görülmüş, böylece bu sıcaklık aralığında bir faz dönüşümünün oluşmuş olabileceği ve aynı zamanda LCF yapısının iki alt örgüye sahip olduğu çıkarımı yapılmış, ayrıca ara sıcaklıklarda elde edilen örneklere ilişkin XRD sonuçları da bu ilişkiyi desteklemiştir. Hesaplanan birim hücre parametreleri, yaklaşık 800 °C sıcaklıkta kübik fazdan hekzagonal faza geçiş olduğunu göstermiştir. Buna göre, düşük sıcaklıkta ısıtma işlemi LF gibi ortorombik bir yapıya yol açarken yüksek sıcaklıkların LC gibi rombohedral yapı oluşumunu indüklediği sonucuna ulaşılmıştır.

LCxF-600 örneklerini XRD ölçümleri yoluyla Co katkısının artmasıyla, Co³⁺ iyonik yarıçapının Fe³⁺ iyonik yarıçapına göre daha küçük olması ve/veya Fe-O bağının Co-O etkileşiminden daha güçlü olması nedeniyle Co katkısının kafes büzülmesine ve yapısal bozulmaya neden olduğu öngörüsünü destekleyecek şekilde piklerin büyük açılara

kaydı gözlemlendi. LCxF05-1100 ve LCxF10-1100 örneklerinin XRD ölçüm sonuçlarının 600 örnekleriyle kıyaslanmasıyla da büyük piklere kayma gözlemlenmiştir.

LC-600, LF-600, LCF-600 örnekleri ve ısı işlem görmüş 1100 örnekleri için yapılan XPS ölçümleri örneklerin stokiyometri hesaplarına uygun kompozisyona sahip olduğu ve saf oldukları sonucunu ortaya koymuştur.

Manyetik ölçümler; LCF-600 M-T eğrisinin iki alt manyetik yapı içerdiğini, LF-600 ve LC-600 örneklerinin M-T eğrilerinin toplamı olduğunu, LCF-600 M-H eğrilerinin tüm sıcaklıklarda ferromanyetik bir yapıya işaret ettiğini, doyum manyetizasyonu ve koersivitenin artan sıcaklıkla azaldığını göstermiştir. LCF-1100 örneğinin M-T ölçümünde elde edilen ZFC eğrisinin, belirli sıcaklık altında negatif manyetizasyon göstermesi (Şekil 4.35), literatürde de desteklenen şekilde farklı manyetik özellik gösteren iki alt örgünün bulunmasına işaret etmiştir [18,152]. LCF-1100 oda sıcaklığında paramanyetik davranış gösterirken düşük sıcaklıklarda ikili bir yapı sergilemiştir. Ara sıcaklıklarda ısı işlem yapılan örneklerin M-T eğrilerinde 900°C'ye kadar olan sıcaklık değerlerinde negatif manyetizasyon görülmemekle birlikte, ısı işlem sıcaklığının değişimiyle iki alt yapıya ait değişimler göze çarpmıştır (Şekil 4.37-4.38).

LCF örneklerinin M-H ölçümlerinde, LF-1100 hariç diğer tüm örneklerde koersivite alanlarının simetrik olmadığı, histerezis eğrilerinin negatif alan tarafına kaydığı, Exchange Bias (EB) olarak adlandırılan ve bir ferromanyetik (FM) malzeme ile bir antiferromanyetik (AFM) malzemenin üst üste geldiklerinde oluşturdukları yapılarda gözlenen bir etki gözlenmiştir [153]. Dolayısıyla alanlı soğutma yoluyla LCF-900 ve LCF-1100 örnekleri için 10 K ve 100 K sıcaklıkta EB ölçümleri yapılmış, LCF-900 örneğinde net bir kayma gözlenmiştir (Şekil 4.42).

LCxF serisi örneklerin M-H ölçümleri Co katkısının artmasıyla koersivitenin arttığını, ancak en yüksek manyetizasyon değerinin LCxF10 (x=0,10) için elde edildiğini göstermiştir. Bu bölümde incelenen örneklerden LCF-600 için yapılan manyeto-ısı deneyinden bir ısınma elde edilememiş, bu durum düşük manyetizasyona bağlanmıştır. Dolayısıyla serinin diğer örnekleri için manyeto-ısı etki olmayacağı öngörülmüştür.

Çalışmada son olarak, oda sıcaklığı civarında Curie sıcaklığına sahip olacağı öngörülen, yine temel örneklerimizden LM örneğinde, La yerine Sr katkılanmasıyla elde edilen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO) ve bu yapıda Mn yerine farklı oranlarda Cu katkılanarak $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (LSMC_x; x=0,1;0,2) bileşimine sahip perovskit yapılar, yine sol-jel yöntemi ile üretildi [131–134]. Ayrıca, elde edilen Curie sıcaklığı çalışmanın hedefine en uygun görülen LSMC0 (x=0) örneğinden, santrifüjle ayrıştırma yapılarak dar boyut dağılımlı örnekler elde edildi. XRD ölçümleri; yapıların oluştuğunu ve tek faz olduğunu (Şekil 4.44) göstermiştir. Yine XRD ölçümlerinden, Cu katkısının artmasıyla daha küçük iyonik çapa sahip Cu iyonunun Mn iyonu yerine yerleşmesi sonucu piklerin büyük açılara doğru kaydığı görülmüş ve Mn yerine yapıya Cu yerleştiği sonucu çıkarılmıştır. Hesaplanan ortalama parçacık büyüklüğünün Cu katkısı ile 48 nm'den sırasıyla 44 nm ve 41 nm'ye düştüğü görülmüştür. XPS ölçüm sonuçları, örneklerin Cu/Mn atom oranının stokiometrik hesaplamalarla uygun olduğunu göstermiştir.

LSMC_x örnekleri için M-T ve oda sıcaklığı M-H ölçümleri, örneklerin düşük sıcaklıklarda süperparamanyetik olduğunu, oda sıcaklığı civarında Curie sıcaklıkları olduğunu, Cu katkısının artmasıyla Curie sıcaklığının azaldığını göstermiştir [157]. LSMC0 örneğinin paramanyetik faza geçişi oldukça keskin olmakla birlikte (Şekil 4.45a) genel olarak örneklerde keskin bir geçiş görülmemiş olması parçacık büyüklük dağılımının geniş olduğunu göstermiştir. Örneklerin bloklama sıcaklıklarından yararlanılarak hesaplanan anizotropi katsayısı katkılanmamış örnek için 3.87 iken katkılanmayla birlikte sırasıyla 3.48 ve 3.35'e düşmektedir. Santrifüj ile boyut ayrışımı yapılan LSMC0 örneklerinin M-T eğrilerinden (Şekil 4.47), yüksek hızda santrifüjle (5000 rpm) elde edilen daha düşük boyutlu örneğin Curie sıcaklığının daha düşük olduğu ve diğerlerine göre daha keskin faz geçişi sergilediği görülmüştür. Oda sıcaklığı M-H eğrileri tüm örneklerin süperparamanyetik olduğunu, yüksek hızda (5000 rpm) santrifüjlü örneğin diğerlerinden farklı olarak daha yüksek birim kütle manyetizasyonuna sahip olduğunu göstermiş, literatürdeki deneysel ve teorik çalışmalarla desteklenen bir sonuç olduğu görülmüştür [158,159].

LSMCx örneklerinin manyeto-ısı karakterizasyonları, tümünün bir kesme sıcaklığında ısınmayı durdurduğu, LSMC0 örneğinin diğer katkılı örneklerle göre daha fazla sıcaklık artışı gösterdiği ve katkılı örneklerin anlamlı artışlar göstermediği görülmüştür (Şekil 4.50). Santrifüjlü LSMC0 örneklerinin ısınma eğrilerine göre, 2500 rpm ile elde edilen örneğin hem düşük hem de yüksek santrifüj hızıyla elde edilen örneklerle kıyasla, daha yüksek ısınma hızı ve daha yüksek kesme sıcaklığı sergilediği görülmüştür (Çizelge 4.12). Örneklerin kesme sıcaklıklarının Curie sıcaklıklarından daha düşük olduğu görülmüş ve Curie geçişinin yeterince keskin olmamasıyla açıklanmıştır. Isınma davranışının karşılaştırılabilmesi açısından madde miktarı ve ısı sığası normalizasyonu için [160] Sıcaklık – Zaman grafiklerinin düzgün artış gösteren ilk bölümlerinin benzetimi ile elde edilen doğrusal fonksiyonların eğimleri kullanılarak SAR değerleri hesaplandı (Çizelge 4.12). SAR değerlerinin, literatürde çalışılan diğer malzemeler ile kıyaslanabilir ölçüde olduğu ve dolayısıyla örneklerin manyeto-ısı uygulamaları açısından önemli bir aday olduğu sonucuna varılmıştır [160,161]. Sonuçlar, 2500 rpm hızda santrifüjle ayrıştırılmış LSMC0 örneğinin en yüksek kesme sıcaklığı ve SAR değerine sahip olduğunu, ayrıca kesme sıcaklığı – SAR değerlerinin uyumlu olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 4.54). Ayrıca SEM görüntüleri alınan boyut aralığı daralmış örneklerin daha yüksek SAR verdiği görülmüştür. Çalışmanın ortaya koyduğu, kesme sıcaklıklarının varlığı ve değişkenliği, boyut ayrışımının etkili olması gibi veriler LSMC_x malzeme serisinin atomik kombinasyonun değişimi yoluyla otokontrol hipertermi açısından çalışılabilir örnekler olduğunu göstermiştir.

Çalışma sonucunda, otokontrollü manyetik hipertermi uygulamaları açısından, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ örneklerinin, farklı Sr ve Cu katkı oranları ve sol-jel üretim yolunda yapılacak bazı değişikliklerle elde edilebilecek dar boyut dağılımları ile önemli ve etkin bir araştırma ve uygulama alanı olduğu sonucuna varılmıştır. Mevcut örneklerden, değişken manyetik alanın farklı şiddet ve frekansıyla elde edilebilecek SAR değerlerinin araştırılması bu çalışmanın devamında tasarlanmaktadır. Ayrıca, Sr yerine Ca ve Ba katkısıyla elde edilebilecek Curie sıcaklığı ve geçiş aralığı değişimleri, Mn yerine küçük oranlarda Fe katkısıyla elde edilebilecek Curie sıcaklığı değişimi araştırmaya açık alanlardır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Cancer Statistics, Natl. Cancer Inst. (y.y.). <https://www.cancer.gov/about-cancer/understanding/statistics> (erişim 15 Aralık 2021).
- [2] F. Bray, J. Ferlay, I. Soerjomataram, Global Cancer Statistics 2018 : GLOBOCAN Estimates of Incidence and Mortality Worldwide for 36 Cancers in 185 Countries, (2018) 394–424. <https://doi.org/10.3322/caac.21492>.
- [3] P. Grodzinski, M. Kircher, M. Goldberg, A. Gabizon, Integrating Nanotechnology into Cancer Care, (2019). <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04266>.
- [4] S. Çitoğlu, Synthesis of functionalized magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles and targeting to the tumour cell (HELA) for cancer diagnosis and treatment, Hacettepe Üniversitesi, 2019.
- [5] L.J. Anghileri, J. Robert, Hyperthermia In Cancer Treatment: Volume 2, CRC Press, 2019. <https://books.google.com.tr/books?id=9qWbDwAAQBAJ>.
- [6] C.D.W. Busch, Uber den einfluss Welch heftigere Erysipeln auf organisiente Neubildungen aususuben, Verhandl naturh Preuss Rein Westphal. 23 (1866) 28. <http://ci.nii.ac.jp/naid/10029676233/en/> (erişim 28 Mart 2022).
- [7] Ç.E.D. Dönmez, A. Dönmez, Magnetic Hyperthermia for Cancer Treatment, içinde: T. Ucuncu, Sema Isisag; Soldatovic (Ed.), Acad. Stud. Sci. Math. Sci., Livre de Lyon, Lyon, 2020: ss. 13–32.
- [8] X. Yi Wong, A. Sena-Torralba, K. Muthoosamy, A. Merkoç, Nanomaterials for Nanotheranostics: Tuning Their Properties According to Disease Needs, (2020). <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08133>.
- [9] S. Dutz, R. Hergt, Magnetic particle hyperthermia--a promising tumour therapy?, Nanotechnology. 25 (2014) 452001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/45/452001>.
- [10] T. Kobayashi, Cancer hyperthermia using magnetic nanoparticles, Biotechnol. J. 6 (2011) 1342–1347. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/biot.201100045>.
- [11] R.K. Gilchrist, R. Medal, W.D. Shorey, R.C. Hanselman, J.C. Parrott, C.B. Taylor, Selective Inductive Heating of Lymph Nodes *, Ann. Surg. 146 (1957) 596–606. <https://doi.org/10.1097/00000658-195710000-00007>.
- [12] S. Dutz, R. Hergt, Magnetic nanoparticle heating and heat transfer on a microscale: Basic principles, realities and physical limitations of hyperthermia for tumour therapy., Int. J. Hyperthermia. 29 (2013) 790–800. <https://doi.org/10.3109/02656736.2013.822993>.
- [13] Z. Hedayatnasab, F. Abnisa, W.M.A.W. Daud, Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application, Mater. Des. 123 (2017) 174–196. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.036>.
- [14] G. Kandasamy, A. Sudame, T. Luthra, K. Saini, D. Maity, Functionalized Hydrophilic Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia Application in Liver Cancer Treatment, ACS Omega. 3 (2018) 3991–4005. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00207>.

- [15] G. Kandasamy, S. Surendran, A. Chakrabarty, S.N. Kale, D. Maity, Facile synthesis of novel hydrophilic and carboxyl-amine functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *RSC Adv.* 6 (2016) 99948–99959. <https://doi.org/10.1039/C6RA18567C>.
- [16] C.S.S.R. Kumar, F. Mohammad, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery., *Adv. Drug Deliv. Rev.* 63 (2011) 789–808. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.03.008>.
- [17] G. Kandasamy, Recent advancements in manganite perovskites and spinel ferrite-based magnetic nanoparticles for biomedical theranostic applications, *Nanotechnology.* 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab3f17>.
- [18] A. Kumar, S.M. Yusuf, The phenomenon of negative magnetization and its implications, *Phys. Rep.* 556 (2015) 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.10.003>.
- [19] M.L. Néel, Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Ann. Phys.* 12 (1948) 137–198. <https://doi.org/10.1051/anphys/194812030137>.
- [20] Y. Cao, S. Cao, W. Ren, Z. Feng, S. Yuan, B. Kang, B. Lu, J. Zhang, Magnetization switching of rare earth orthochromite CeCrO₃, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 232405. <https://doi.org/10.1063/1.4882642>.
- [21] S.M. Yusuf, A. Kumar, J. V Yakhmi, Temperature- and magnetic-field-controlled magnetic pole reversal in a molecular magnetic compound, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 182506. <https://doi.org/10.1063/1.3259652>.
- [22] Y. Ren, T.T.M. Palstra, D.I. Khomskii, E. Pellegrin, A.A. Nugroho, A.A. Menovsky, G.A. Sawatzky, Temperature-induced magnetization reversal in a YVO₃ single crystal, *Nature.* 396 (1998) 441–444. <https://doi.org/10.1038/24802>.
- [23] T. Nagata, *Rock magnetism*, Maruzen, Tokyo, 1961.
- [24] C.L. Li, S. Huang, X.X. Li, C.M. Zhu, G. Zerihun, C.Y. Yin, C.L. Lu, S.L. Yuan, Negative magnetization induced by Mn doping in YCrO₃, *J. Magn. Mater.* 432 (2017) 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.01.078>.
- [25] S. Famiani, *Synthesis and Characterisation of Iron- based Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia*, University College London, 2019.
- [26] A. Quarta, A. Curcio, H. Kakwere, T. Pellegrino, Polymer coated inorganic nanoparticles: tailoring the nanocrystal surface for designing nanoprobe with biological implications, *Nanoscale.* 4 (2012) 3319–3334. <https://doi.org/10.1039/C2NR30271C>.
- [27] M. Takahashi, P. Mohan, A. Nakade, K. Higashimine, D. Mott, T. Hamada, K. Matsumura, T. Taguchi, S. Maenosono, Ag/FeCo/Ag core/shell/shell magnetic nanoparticles with plasmonic imaging capability, *Langmuir.* 31 (2015) 2228–2236. <https://doi.org/10.1021/la5046805>.
- [28] A. Hervault, N.T.K. Thanh, Magnetic nanoparticle-based therapeutic agents for thermo-chemotherapy treatment of cancer, *Nanoscale.* 6 (2014) 11553–11573. <https://doi.org/10.1039/C4NR03482A>.

- [29] K. Engin, Hyperthermia in cancer treatment (I), *Neoplasma*. 41 (1994) 269–276. <http://europepmc.org/abstract/MED/7854497>.
- [30] H.R. Moyer, K.A. Delman, The role of hyperthermia in optimizing tumor response to regional therapy., *Int. J. Hyperth. Off. J. Eur. Soc. Hyperthermic Oncol. North Am. Hyperth. Gr.* 24 (2008) 251–261. <https://doi.org/10.1080/02656730701772480>.
- [31] R. Cavaliere, E.C. Ciocatto, B.C. Giovanella, C. Heidelberger, R.O. Johnson, M. Margottini, B. Mondovi, G. Moricca, A. Rossi-Fanelli, Selective heat sensitivity of cancer cells. *Biochemical and clinical studies., Cancer*. 20 (1967) 1351–1381. [https://doi.org/10.1002/1097-0142\(196709\)20:9<1351::aid-cncr2820200902>3.0.co;2-#](https://doi.org/10.1002/1097-0142(196709)20:9<1351::aid-cncr2820200902>3.0.co;2-#).
- [32] J.F. Kerr, C.M. Winterford, B. V Harmon, Apoptosis. Its significance in cancer and cancer therapy., *Cancer*. 73 (1994) 2013–2026. [https://doi.org/10.1002/1097-0142\(19940415\)73:8<2013::aid-cncr2820730802>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/1097-0142(19940415)73:8<2013::aid-cncr2820730802>3.0.co;2-j).
- [33] C.J. Diederich, Thermal ablation and high-temperature thermal therapy: overview of technology and clinical implementation., *Int. J. Hyperth. Off. J. Eur. Soc. Hyperthermic Oncol. North Am. Hyperth. Gr.* 21 (2005) 745–753. <https://doi.org/10.1080/02656730500271692>.
- [34] P. Golstein, G. Kroemer, Cell death by necrosis: towards a molecular definition., *Trends Biochem. Sci.* 32 (2007) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.tibs.2006.11.001>.
- [35] R.K. Jain, Normalizing tumor vasculature with anti-angiogenic therapy: a new paradigm for combination therapy., *Nat. Med.* 7 (2001) 987–989. <https://doi.org/10.1038/nm0901-987>.
- [36] C.W. Song, J.G. Rhee, S.H. Levitt, Blood Flow In Normal Tissues and Tumors During Hyperthermia, *JNCI J. Natl. Cancer Inst.* 64 (1980) 119–124. <https://doi.org/10.1093/jnci/64.1.119>.
- [37] A. Chichel, J. Skowronek, M. Kubaszewska, M. Kanikowski, Hyperthermia – description of a method and a review of clinical applications, *Reports Pract. Oncol. Radiother.* 12 (2007) 267–275. [https://doi.org/10.1016/S1507-1367\(10\)60065-X](https://doi.org/10.1016/S1507-1367(10)60065-X).
- [38] F.K. Storm, D.L. Morton, L.R. Kaiser, W.H. Harrison, R.S. Elliott, T.H. Weisenburger, R.G. Parker, C.M. Haskell, Clinical radiofrequency hyperthermia: a review., *Natl. Cancer Inst. Monogr.* 61 (1982) 343–350.
- [39] T. Motomura, K. Ueda, S. Ohtani, E. Hansen, L. Ji, K. Ito, K. Saito, Y. Sugita, Y. Nosé, Evaluation of systemic external microwave hyperthermia for treatment of pleural metastasis in orthotopic lung cancer model , *Oncol Rep.* 24 (2010) 591–598. https://doi.org/10.3892/or_00000896.
- [40] H. Kakwere, M.E. Materia, A. Curcio, M. Prato, A. Sathya, S. Nitti, T. Pellegrino, Dually responsive gold–iron oxide heterodimers: merging stimuli-responsive surface properties with intrinsic inorganic material features, *Nanoscale.* 10 (2018) 3930–3944. <https://doi.org/10.1039/C7NR06726G>.
- [41] D. Fourmy, J. Carrey, V. Gigoux, Targeted nanoscale magnetic hyperthermia: Challenges and potentials of peptide-based targeting, *Nanomedicine (Lond).* 10 (2015) 893–896. <https://doi.org/10.2217/nnm.14.236>.

- [42] N.A. Spaldin, *Fundamentals and device applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [43] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley, 2009.
- [44] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, 2nd ed., London : Chapman & Hall, London, 1998.
- [45] L. Néel, Some theoretical aspects of rock-magnetism, *Adv. Phys.* 4 (1955) 191–243. <https://doi.org/10.1080/00018735500101204>.
- [46] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2161–2175. <https://doi.org/10.1039/B402025A>.
- [47] J.M.D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2010. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000>.
- [48] İ. Yavuz, *Mangan ve Bor Tabanlı Üçlü Alaşımın Sentezi ve Hipertermi Uygulamalarının Araştırılması*, Hacettepe Üniversitesi, 2017.
- [49] K. He, M. McCartney, C.-C. David, R. Chamberlin, P. Crozier, J. Drucker, *Quantitative Phase Imaging of Magnetic Nanostructures Using Off-Axis Electron Holography*, (2022).
- [50] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, M. Zeisberger, Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) S2919–S2934. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/38/S26>.
- [51] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 36 (2003) R167–R181. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>.
- [52] K. Wu, J. Liu, R. Saha, D. Su, V. Dk, M. Cheeran, J.-P. Wang, *Detection of Influenza A Virus Nucleoprotein Through the Self-Assembly of Nanoparticles in Magnetic Particle Spectroscopy-Based Bioassays: A Method for Rapid, Sensitive, and Wash-free Magnetic Immunoassays*, 2019.
- [53] C. Blanco-Andujar, A. Walter, G. Cotin, C. Bordeianu, D. Mertz, D. Felder-Flesch, S. Bégin-Colin, Design of iron oxide-based nanoparticles for MRI and magnetic hyperthermia., *Nanomedicine (Lond)*. 11 (2016) 1889–1910. <https://doi.org/10.2217/nnm-2016-5001>.
- [54] A. Demortière, P. Panissod, B.P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio, S. Bégin-Colin, Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals, *Nanoscale*. 3 (2011) 225–232. <https://doi.org/10.1039/c0nr00521e>.
- [55] R. Di Corato, A. Espinosa, L. Lartigue, M. Tharaud, S. Chat, T. Pellegrino, C. Ménager, F. Gazeau, C. Wilhelm, Magnetic hyperthermia efficiency in the cellular environment for different nanoparticle designs, *Biomaterials*. 35 (2014) 6400–6411. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.04.036>.
- [56] Ö. Çelik, *Kanser Tedavisinde Kullanılabilecek Magnetik Nanoparçacıkların Üretilmesi*, Hacettepe Üniversitesi, 2010.
- [57] R.E.E. Rosensweig, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, J.

- Magn. Magn. Mater. 252 (2002) 370–374. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0).
- [58] M. Kallumadil, M. Tada, T. Nakagawa, M. Abe, P. Southern, Q.A. Pankhurst, Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1509–1513. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.075>.
- [59] R. Hergt, W. Andrae, C.G. d'Ambly, I. Hilger, W.A. Kaiser, U. Richter, H.G. Schmidt, Physical limits of hyperthermia using magnetite fine particles, *IEEE Trans. Magn.* 34 (1998) 3745–3754. <https://doi.org/10.1109/20.718537>.
- [60] R. Hergt, S. Dutz, Magnetic particle hyperthermia—biophysical limitations of a visionary tumour therapy, *J. Magn. Magn. Mater.* 311 (2007) 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.1156>.
- [61] B. Mehdaoui, A. Meffre, L.M. Lacroix, J. Carrey, S. Lachaize, M. Gougeon, M. Respaud, B. Chaudret, Large specific absorption rates in the magnetic hyperthermia properties of metallic iron nanocubes, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) L49–L52. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.05.012>.
- [62] R. Hergt, R. Hiergeist, M. Zeisberger, G. Glöckl, W. Weitschies, L.P. Ramirez, I. Hilger, W.A. Kaiser, Enhancement of AC-losses of magnetic nanoparticles for heating applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 280 (2004) 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.03.034>.
- [63] B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L.M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret, M. Respaud, Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: A combined theoretical and experimental study, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 4573–4581. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101243>.
- [64] K.M. Krishnan, Biomedical nanomagnetism: A spin through possibilities in imaging, diagnostics, and therapy, *IEEE Trans. Magn.* 46 (2010) 2523–2558. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2010.2046907>.
- [65] A. Rajan, N.K. Sahu, Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy, *J. Nanoparticle Res.* 22 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05045-9>.
- [66] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 903–915. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.017>.
- [67] J.-H. Lee, J.-T. Jang, J.-S. Choi, S.H. Moon, S.-H. Noh, J.-G.J.-W.J.-G.J.-W. Kim, J.-G.J.-W.J.-G.J.-W. Kim, I.-S. Kim, K.I. Park, J. Cheon, Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction., *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 418–422. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.95>.
- [68] L.M. Bauer, S.F. Situ, M.A. Griswold, A.C.S. Samia, High-performance iron oxide nanoparticles for magnetic particle imaging – guided hyperthermia (hMPI), *Nanoscale.* 8 (2016) 12162–12169. <https://doi.org/10.1039/C6NR01877G>.
- [69] E. Mazario, N. Menéndez, P. Herrasti, M. Cañete, V. Connord, J. Carrey, Magnetic Hyperthermia Properties of Electrosynthesized Cobalt Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 11405–11411. <https://doi.org/10.1021/jp4023025>.
- [70] R. Chen, M.G. Christiansen, P. Anikeeva, Maximizing hysteretic losses in

- magnetic ferrite nanoparticles via model-driven synthesis and materials optimization, *ACS Nano*. 7 (2013) 8990–9000. <https://doi.org/10.1021/nn4035266>.
- [71] C. Martinelli, C. Pucci, G. Ciofani, Nanostructured carriers as innovative tools for cancer diagnosis and therapy, *APL Bioeng.* 3 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5079943>.
- [72] S. Briceño, A.C. Hernandez, J. Sojo, L. Lascano, G. Gonzalez, Degradation of magnetite nanoparticles in biomimetic media, *J. Nanoparticle Res.* 19 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3800-3>.
- [73] C.T. Lin, K.C. Liu, Estimation for the heating effect of magnetic nanoparticles in perfused tissues, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 36 (2009) 241–244. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2008.11.006>.
- [74] A. Guinier, R. Jullien, *The solid state: from superconductors to superalloys*, International Union of Crystallography ; Oxford University Press, Oxford; New York, 1989.
- [75] S. V Jadhav, D.S. Nikam, S.S. Mali, C.K. Hong, S.H. Pawar, The influence of coating on the structural{,} magnetic and colloidal properties of LSMO manganite and the heating mechanism for magnetic fluid hyperthermia application, *New J. Chem.* 38 (2014) 3678–3687. <https://doi.org/10.1039/C4NJ00334A>.
- [76] E. Natividad, M. Castro, G. Goglio, I. Andreu, R. Epherre, E. Duguet, A. Mediano, New insights into the heating mechanisms and self-regulating abilities of manganite perovskite nanoparticles suitable for magnetic fluid hyperthermia, *Nanoscale*. 4 (2012) 3954–3962. <https://doi.org/10.1039/c2nr30667k>.
- [77] J. Cook, Radio frequency heating of magnetic perovskite nanoparticles in solution for biomedical applications, Queen’s University Belfast, 2020.
- [78] E.A.R. Assirey, Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application, *Saudi Pharm. J.* 27 (2019) 817–829. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>.
- [79] J.P. Attfield, P. Lightfoot, R.E. Morris, Perovskites, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 10541–10542. <https://doi.org/10.1039/C5DT90083B>.
- [80] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology, *Mater. Res. Innov.* 4 (2000) 3–26. <https://doi.org/10.1007/s100190000062>.
- [81] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan, Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review, *Ceram. Int.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.152>.
- [82] J.A. Flores-Livas, R. Sarmiento-Pérez, S. Botti, S. Goedecker, M.A.L. Marques, Rare-earth magnetic nitride perovskites, *J. Phys. Mater.* 2 (2019) 25003. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab083e>.
- [83] M. Yoshimura, K. Sardar, Revisiting the valence stability and preparation of perovskite structure type oxides ABO₃ with the use of Madelung electrostatic potential energy and lattice site potential, *RSC Adv.* 11 (2021) 20737–20745. <https://doi.org/10.1039/D1RA01979A>.

- [84] R. Freitag, J. Conrادية, Understanding the Jahn–Teller Effect in Octahedral Transition-Metal Complexes: A Molecular Orbital View of the Mn(β -diketonato)₃ Complex, *J. Chem. Educ.* 90 (2013) 1692–1696. <https://doi.org/10.1021/ed400370p>.
- [85] M. Johnsson, P. Lemmens, Crystallography and Chemistry of Perovskites, içinde: H. Kronmüller, S. Parkin (Ed.), *Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.*, John Wiley & Sons, 2009: ss. 1–11. <https://doi.org/10.48550/arxiv.cond-mat/0506606>.
- [86] K. Momma, F. Izumi, VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [87] A. Žužić, A. Ressler, A. Šantić, J. Macan, A. Gajović, The effect of synthesis method on oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of Sr-doped lanthanum manganites, *J. Alloys Compd.* 907 (2022) 164456. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.164456>.
- [88] V. Bhatt, *Essentials of Coordination Chemistry: A Simplified Approach with 3D Visuals*, Elsevier Science, 2015.
- [89] V. Markovich, A. Wisniewski, H. Szymczak, Chapter One - Magnetic Properties of Perovskite Manganites and Their Modifications, içinde: K.H.J. Buschow (Ed.), Elsevier, 2014: ss. 1–201. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63291-3.00001-5>.
- [90] C.W. Searle, S.T. Wang, Studies of the ionic ferromagnet (LaPb)MnO₃ III. Ferromagnetic resonance studies, *Can. J. Phys.* 47 (1969) 2703–2708. <https://doi.org/10.1139/p69-329>.
- [91] M. Baldini, T. Muramatsu, M. Sherafati, H. Mao, L. Malavasi, P. Postorino, S. Satpathy, V. V Struzhkin, Origin of colossal magnetoresistance in LaMnO₃ manganite, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) 10869–10872. <https://doi.org/10.1073/pnas.1424866112>.
- [92] W.F. Brown, Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle, *Phys. Rev.* 130 (1963) 1677–1686. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.130.1677>.
- [93] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, OUP Oxford, 1997. <https://books.google.com.tr/books?id=AZVfuxXF2GsC>.
- [94] A. Asamitsu, Y. Moritomo, R. Kumai, Y. Tomioka, Y. Tokura, Magnetostructural phase transitions with controlled carrier density, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 54 (1996) 1716 – 1723. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1716>.
- [95] M. Faraji, Y. Yamini, N. Salehi, 3 - Characterization of magnetic nanomaterials, içinde: M. Ahmadi, A. Afkhami, T. Madrakian (Ed.), *Magn. Nanomater. Anal. Chem.*, Elsevier, 2021: ss. 39–60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822131-0.00014-5>.
- [96] M. Buchner, K. Höfler, B. Henne, V. Ney, A. Ney, Tutorial: Basic principles, limits of detection, and pitfalls of highly sensitive SQUID magnetometry for nanomagnetism and spintronics, *J. Appl. Phys.* 124 (2018) 161101. <https://doi.org/10.1063/1.5045299>.
- [97] T. Thomson, 10 - Magnetic properties of metallic thin films, içinde: K. Barmak,

- K. Coffey (Ed.), *Met. Film. Electron. Opt. Magn. Appl.*, Woodhead Publishing, 2014: ss. 454–546. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857096296.2.454>.
- [98] D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press, 1991. <https://books.google.com.tr/books?id=zwI76tE26KkC>.
- [99] F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 439–450. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.012>.
- [100] A. Sutka, G. Mezinskas, Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials, *Front. Mater. Sci.* 6 (2012) 128–141. <https://doi.org/10.1007/s11706-012-0167-3>.
- [101] S.P. Gaikwad, S.R. Dhage, H.S. Potdar, V. Samuel, V. Ravi, Co-Precipitation Method for the Preparation of Nanocrystalline Ferroelectric SrBi₂Nb₂O₉ Ceramics, *J. Electroceramics.* 14 (2005) 83–87. <https://doi.org/10.1007/s10832-005-6588-y>.
- [102] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan, Evaluation of carbonate precursors in manganite coprecipitation synthesis by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Solid State Commun.* 341 (2022) 114594. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114594>.
- [103] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Elsevier Science, 2012. <https://books.google.com.tr/books?id=vA5tXzLsHioC>.
- [104] Y.X. Gan, A.H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, M. Li, Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials, *J. Nanomater.* 2020 (2020) 8917013. <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>.
- [105] M. Soleymani, M. Edrissi, Preparation of manganese-based perovskite nanoparticles using a reverse microemulsion method: Biomedical applications, *Bull. Mater. Sci.* 39 (2016) 487–490. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1164-4>.
- [106] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horiz.* 3 (2016) 91–112. <https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>.
- [107] C.-Q. Ye, Sol-gel processes of functional powders and films, *Chem. React. Inorg. Chem.* (2018).
- [108] V. Purcar, R. Șomoghi, S.G. Nițu, C.-A. Nicolae, E. Alexandrescu, I.C. Gîfu, A.R. Gabor, H. Stroescu, R. Ianchiș, S. Căprărescu, L.O. Cintează, The Effect of Different Coupling Agents on Nano-ZnO Materials Obtained via the Sol–Gel Process, *Nanomaterials.* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/nano7120439>.
- [109] M. Fu, Y. Li, P. Lu, J. Liu, F. Dong, Sol–gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1587–1591.
- [110] V. Purcar, V. Rădițoiu, A. Dumitru, C.-A. Nicolae, A.N. Frone, M. Anastasescu, A. Rădițoiu, M.F. Raduly, R.A. Gabor, S. Căprărescu, Antireflective coating based on TiO₂ nanoparticles modified with coupling agents via acid-catalyzed sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.* 487 (2019) 819–824.

- [111] C.I. Spataru, V. Purcar, M. Ghiurea, C. Radovici, G. Stanga, D. Donescu, Effects of the nanoassociation of hexadecyltrimethoxysilane precursors on the sol–gel process, *J. sol-gel Sci. Technol.* 65 (2013) 344–352.
- [112] L. Znaidi, Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review, *Mater. Sci. Eng. B.* 174 (2010) 18–30.
- [113] J.J. Ebelmen, Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers, [s.n.], Paris, 1846.
- [114] T. Graham, On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances, *J. Chem. Soc.* 17 (1864) 318–327. <https://doi.org/10.1039/JS8641700318>.
- [115] W. Ostwald, 1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung, *Zeitschrift für Phys. Chemie.* 22U (1897) 289–330. <https://doi.org/doi:10.1515/zpch-1897-2233>.
- [116] Lord Rayleigh, LXXVIII. Periodic precipitates, London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 38 (1919) 738–740. <https://doi.org/10.1080/14786441208636008>.
- [117] R.E. Liesegang, Ueber einige Eigenschaften von Gallerten, *Zeitschrift für Chemie und Ind. der Kolloide.* 1 (1907) 212. <https://doi.org/10.1007/BF01830142>.
- [118] R. Roy, E.F. Osborn, The system Al₂O₃-SiO₂-H₂O, *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.* 39 (1954) 853–885.
- [119] R. Roy, Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route, *Science* (80-.). 238 (1987) 1664–1669. <https://doi.org/10.1126/science.238.4834.1664>.
- [120] H. Dislich, New Routes to Multicomponent Oxide Glasses, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 10 (1971) 363–370. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.197103631>.
- [121] S. Sakka, History of the Sol–Gel Chemistry and Technology, *Handb. Sol-Gel Sci. Technol. Process. Charact. Appl.* Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A., Eds. (2016) 3–29.
- [122] D. Navas, S. Fuentes, A. Castro-Alvarez, E. Chavez-Angel, Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials, *Gels.* 7 (2021) 275. <https://doi.org/10.3390/gels7040275>.
- [123] M. Parashar, V.K. Shukla, R. Singh, Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 3729–3749. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.
- [124] A. Abreu, S.M. Zanetti, M.A.S. Oliveira, G.P. Thim, Effect of urea on lead zirconate titanate—Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃—nanopowders synthesized by the Pechini method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 743–748. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.021>.
- [125] D.D. Athayde, D.F. Souza, A.M.A. Silva, D. Vasconcelos, E.H.M. Nunes, J.C. Diniz da Costa, W.L. Vasconcelos, Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods, *Ceram. Int.* 42 (2016) 6555–6571. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130>.

- [126] M.P. Pechini, Method of Pre Parng Lead and Alkalne Earth Titanates and Nobates and Coat., 1967.
- [127] S. Kurajica, A Brief Review on the Use of Chelation Agents in Sol-gel Synthesis with Emphasis on β -Diketones and β -Ketoesters, Chem. Biochem. Eng. Q. 33 (2019) 295–301.
- [128] Y. Shlapa, S. Solopan, A. Belous, Nanoparticles of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.23 \leq x \leq 0.25$) manganite: Features of synthesis and crystallochemical properties, J. Magn. Mater. 510 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166902>.
- [129] C.G. Ünlü, Y.E. Tanış, M.B. Kaynar, T. Şimşek, Ş. Özcan, Magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_x\text{Ba}_{(0.3-x)}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$) perovskite manganites, J. Alloys Compd. 704 (2017) 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.030>.
- [130] B. Ita, P. Murugavel, V. Ponnambalam, A.R.R. Raghurama, Magnetic properties of lanthanum orthoferrite fine powders prepared by different chemical routes, J. Chem. Sci. 115 (2003) 519–524. <https://doi.org/10.1007/BF02708243>.
- [131] N. Chau, P.Q. Niem, H.N. Nhat, N.H. Luong, N.D. Tho, Influence of Cu substitution for Mn on the structure, magnetic, magnetocaloric and magnetoresistance properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites, Phys. B Condens. Matter. 327 (2003) 214–217.
- [132] M.H. Phan, H.X. Peng, S.C. Yu, N.D. Tho, N. Chau, Large magnetic entropy change in Cu-doped manganites, J. Magn. Mater. 285 (2005) 199–203. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.07.041>.
- [133] M. Zarbali, A. Göktaş, I.H. Mutlu, S. Kazan, A.G. Şale, F. Mikailzade, Structure and magnetic properties of $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Thin films derived using sol-gel technique, J. Supercond. Nov. Magn. 25 (2012) 2767–2770. <https://doi.org/10.1007/s10948-011-1260-z>.
- [134] Q. Ren, Y. Zhang, Y. Chen, G. Wang, X. Dong, X. Tang, Structure and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films prepared by sol-gel method, J. Sol-Gel Sci. Technol. 67 (2013) 170–174. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3063-0>.
- [135] K. McBride, J. Cook, S. Gray, S. Felton, L. Stella, D. Poulidi, Evaluation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 0.4$) synthesised via a modified sol-gel method as mediators for magnetic fluid hyperthermia, (2016) 407–416. <https://doi.org/10.1039/c5ce01890k>.
- [136] K. McBride, N. Partridge, S. Bennington-gray, S. Felton, L. Stella, D. Poulidi, Synthesis , characterisation and study of magnetocaloric effects (enhanced and reduced) in manganate perovskites, Mater. Res. Bull. 88 (2017) 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.12.019>.
- [137] N.K. Prasad, K. Rathinasamy, D. Panda, D. Bahadur, TC-Tuned Biocompatible Suspension of $\text{La}_{0.73}\text{Sr}_{0.27}\text{MnO}_3$ for Magnetic Hyperthermia, 3 (2007) 409–416. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30959>.
- [138] T. Şimşek, Değiş-Tokuş Etkileşimi Çiftlenimli Nanomiknatisların Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
- [139] Bragg’s Law, (y.y.). <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html> (erişim 28 Eylül 2022).

- [140] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [141] M. Verbraeken, Doped alkaline earth (nitride) hydrides, University of St Andrews, 2009.
- [142] a R. Skinner, ESR dating: is it still an “experimental” technique?, *Appl. Radiat. Isot.* 52 (2000) 1311–6. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10836448>.
- [143] O.M. Hemeda, M.M. Barakat, D.M. Hemeda, Structural, Electrical and Spectral Studies on Double Rare-Earth Orthoferrites $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, 27 (2003) 537–549.
- [144] D. Çoban Özkan, A. Türk, E. Celik, Synthesis and characterizations of LaMnO_3 perovskite powders using sol–gel method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 15544–15562. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06104-0>.
- [145] C.A.L. Dixon, C.M. Kavanagh, K.S. Knight, W. Kockelmann, F.D. Morrison, P. Lightfoot, Thermal evolution of the crystal structure of the orthorhombic perovskite LaFeO_3 , *J. Solid State Chem.* 230 (2015) 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.019>.
- [146] Y. Kobayashi, T. Mitsunaga, Structural Phase Transition from Rhombohedral to Cubic in LaCoO_3 , 69 (2000) 3468–3469.
- [147] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Caneschi, C. Sangregorio, A. Gasparotto, S. Gialanella, C. Maragno, E. Tondello, Pure and Ca-doped LaCoO_3 nanopowders: Sol-gel synthesis, characterization and magnetic properties, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 848 (2005) 409–414. <https://doi.org/10.1557/proc-848-ff9.5>.
- [148] D.Ç. Özkan, Synthesis and Characterizations of LaMnO_3 Perovskite Powders Using Sol-Gel Method, (y.y.) 1–23.
- [149] D. Çoban Özkan, A. Türk, E. Çelik, Synthesis and characterizations of sol–gel derived LaFeO_3 perovskite powders, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 22789–22809. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04803-8>.
- [150] L. Bedel, A.C. Roger, C. Estournes, A. Kiennemann, Co^0 from partial reduction of $\text{La}(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ perovskites for Fischer-Tropsch synthesis, *Catal. Today.* 85 (2003) 207–218. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00388-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00388-2).
- [151] M.C. Maridevaru, S. Anandan, B. Aljafari, J.J. Wu, $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) spherical nanostructures prepared via ultrasonic approach as photocatalysts, *Ultrason. Sonochem.* 80 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105824>.
- [152] C. Li, T. Yan, C. Chakrabarti, R. Zhang, X. Chen, Q. Fu, S. Yuan, G.O. Barasa, Negative magnetization and the sign reversal of exchange bias field in $\text{Co}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.6$), *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1063/1.5009404>.
- [153] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, New Magnetic Anisotropy, *Phys. Rev.* 102 (1956) 1413–1414. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1413>.
- [154] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, New Magnetic Anisotropy, *Phys. Rev.* 105 (1957) 904–913. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.904>.
- [155] W.H. Meiklejohn, Exchange Anisotropy, 33 (1962) 1328. <https://doi.org/10.1063/1.1728716>.

- [156] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, Exchange bias in nanostructures, *Phys. Rep.* 422 (2005) 65–117. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.08.004>.
- [157] M. Phan, S. Yu, Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, 308 (2007) 325–340. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.025>.
- [158] M. Vigneswari, K. Sakthipandi, S. Sankarrajan, Influence of Grain Size on the Structure, Electrical Properties and the Phase Transition Temperature of Nano $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$ Perovskite Employing in – Situ Ultrasonic Measurement, *IJERT Int. J. Eng. Res. Technol.* 3 (2014) 13–19.
- [159] Q. Jiang, M. Zhao, Size Effects on Curie Temperature of Ferroelectric Particles, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* (2002) 2–4. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1959-6>.
- [160] P. De Presa, Y. Luengo, M. Multigner, R. Costo, M.P. Morales, G. Rivero, A. Hernando, Study of Heating Efficiency as a Function of Concentration, Size, and Applied Field in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles, (2012).
- [161] G. Vallejo-Fernandez, O. Whear, a G. Roca, S. Hussain, J. Timmis, V. Patel, K. O’Grady, Mechanisms of hyperthermia in magnetic nanoparticles, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013) 312001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/31/312001>.
- [162] Z. Li, M. Kawashita, N. Araki, M. Mitsumori, M. Hiraoka, M. Doi, Magnetite nanoparticles with high heating efficiencies for application in the hyperthermia of cancer, *Mater. Sci. Eng. C.* 30 (2010) 990–996. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.04.016>.

