

Pınar Emir Son Orjinallik Raporu

Yazar Duygu Kuru

Gönderim Tarihi: 17-Ara-2024 10:31AM (UTC+0300)

Gönderim Numarası: 2554443696

Dosya adı: turnitin.docx (7.85M)

Kelime sayısı: 7806

Karakter sayısı: 55903

1. GİRİŞ

Düşük boyutlu bor nitrür (BN) nanoyapıları, olağanüstü termal ve kimyasal özellikleri nedeniyle son zamanlarda bilim insanlarının büyük ilgisini çekmektedir (Acharya vd., 2021:35). BN nanoyapıları, kovalent bağlarla birbirine güçlü bir şekilde bağlı, dönüşümlü bir düzende eşit miktarda bor (B) ve azot (N) atomlarından oluşan karbon katılarının izoelektronik karşılıklarıdır (Jiang vd., 2015: 589) Grafendeki nötr karbon-karbon bağının aksine, bor-azot bağı doğası gereği kutupludur ve katmanlar zayıf Vander Waals kuvvetleri tarafından tutulur (Yin, vd. 2016: 2942). AB istiflemesinde hegzagonal BN (h-BN) ve ABC istiflemesinde rombohedral BN (r-BN) dahil olmak üzere birkaç farklı kristal BN türü vardır; bunlar sırasıyla h-grafit ve r-grafite benzerdir. Kübik BN (c-BN) elmasa benzerken wurtzite BN (w-BN) lonsdaleite ve iki sp² bağlı katmanlı konfigürasyona benzer (Shtansky vd., 2022: 2810).

Son birkaç yıldır, nano boyutlu BN (levhalar, şeritler, tüpler, vb.) büyüleyici elektronik özellikleri, yüksek ısı iletkenliği, biyouyumluluk ve üstün kimyasal kararlılıkları nedeniyle oldukça ilgi görmüştür. Bor nitrür nanotüpler (BNNT), yapısal olarak karbon nanotüpler (CNT) benzeyen en yaygın olarak incelenen bir boyutlu BN nanoyapısıdır (Wang vd., 2010: 2028). Yüksek hidrofobiklik, ısı ve elektrik yalıtımı, oksidasyona karşı direnç ve hidrojen depolama kapasitesi gibi ayırt edici fizikokimyasal özellikleri nedeniyle gaz depolama ve biyosensör gibi geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler (Kalay vd., 2015: 84). Nanometre ölçekli kristaller veya kuantum noktaları (QD), güneş hücreleri, kompozit malzemeler ve floresan biyolojik alanlardaki uygulamaları nedeniyle kapsamlı olarak araştırılan yarı iletken malzemelerin nanoyapılarıdır. QD'ler, sulu ve sulu olmayan çözeltilerde daha iyi dağılım, katılama, daha kolay fonksiyonelleştirme, artan yüzey-hacim oranları, fiziko-kimyasal özelliklerde daha fazla ayarlanabilirlik ve floresan özellikleri nedeniyle çok fazla ilgi çekmiştir (Rawat vd., 2023: 100008). QD'lerin bu avantajlarının aksine, CdS, CdSe, ZnS, CdTe ve ZnSe gibi geleneksel yarı iletken QD'lerin sağlık uygulamalarında kullanımı, vücutta ağır metal kontaminasyonuna yol açan ağır metal kullanımı nedeniyle oldukça sınırlıdır ve bu da insan sağlığı ve ekosistem üzerinde çeşitli olumsuz etkilere neden olur (Chen vd., 2012: 1238). Bu durum araştırmacıları, geniş bir uygulama yelpazesini kapsayan düşük toksisite ile birlikte önemli biyouyumluluğa sahip metal içermeyen QD'lere odaklanmaya motive etmiştir.

Bu nedenle, karbon QD'ler (CQD'ler), grafen QD'ler (GQD'ler), karbon nitrür QD'ler (CN-QD'ler) ve bor nitrür QD'ler (BNQDs) gibi metal içermeyen QD'lerin araştırılması ve geliştirilmesi son yıllarda artmıştır. BNQD'ler h-BN nanotabakalarının sıfır boyutlu (0D) versiyonudur. Küçük boyutları nedeniyle, BNQD'lerin kenarlarındaki sarkan bağların 0D

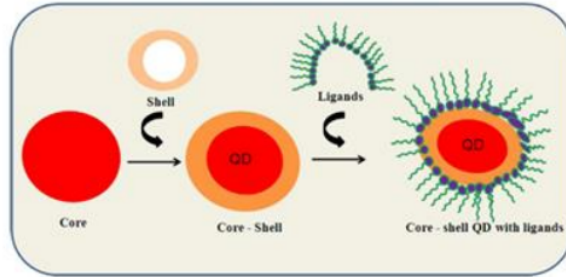
yapının büyük kısmındaki doymuş sp² h-BN bağlarına oranı yüksektir. Bu kenarların h-BN nanotabakalarının fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmesi beklenmektedir. Yüksek kimyasal kararlılıkları ve BN malzemelerinin toksik olmayan doğası BNQD'lerde birçok biyomedikal uygulamaya izin vermiştir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde BNQD sıvı süspansiyon halinde sentezlenmesine rağmen BNQD katkı polimer filmlerinin daha önce sentezlenmediği gözlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında ilk kez BNQD'ler farklı oranlarda PVB polimerinin içerisine dağıtılarak UV koruyucu özellikleri ve fotoluminesans özellikleri belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE TEZİN KAPSAMI

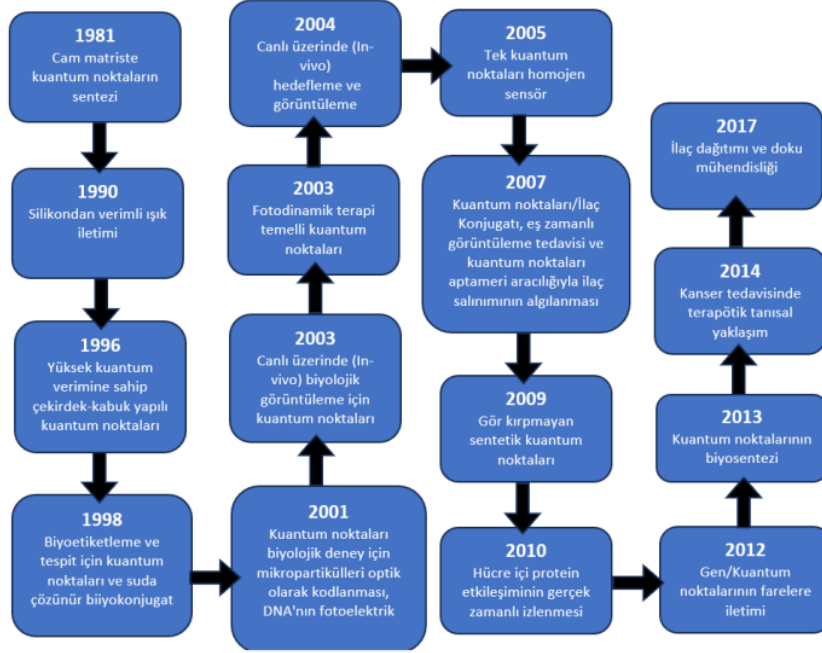
2.1. Kuantum Yapılar

Genel olarak; QD'lerin yapısı bir çekirdek ve kabuktan oluşur (Şekil 2.1). Kabuk, çekirdeği sabitlemek için temel olarak inorganik malzemeden yapılır; çekirdek çoğunlukla yarı iletken kökenlidir. Kuantum noktaları, yarı iletken kabuk eklenmiş veya eklenmemiş metalik kristal yarı iletken çekirdek içerir. QD'lerin boyutu 2 ile 10 nm arasındadır. Kuantum noktalarının floresan türü, boyutuna ve bileşimine bağlıdır. Suda çözünür hale getirmek için daha fazla kaplama ve modifikasyon gerekir (Ghasemi vd., 2009: 156). İnorganik çekirdek, QD'lerin temel optik özelliklerinden ve yarı iletken karakterinden sorumludur. QD sentezi sırasında kullanılan organik yüzey aktif maddeler büyütülür ve en sonunda çekirdek yüzeyinde ligandlar oluşturur. Bu ligandlar, QD uygulamalarında belirleyici faktördür. QD'lerin nihai uygulaması büyük ölçüde çeşitli sentetik yöntemlerle oluşturulan kaplama maddesinin doğasına bağlıdır. Alkoller, primer aminler, karboksilik asitler, tiyoller ve uzun zincirli organofosforatlar, QD sentezinde kullanılan yaygın ligandlardır. Bu ligandlar, hidrofobik etkileşimler veya elektrostatik ve kovalent bağlanma yoluyla peptitler, karbonhidratlar, DNA parçaları, virüs ve doğal ürünlerle biyokonjugasyona yardımcı olur (Frasco ve Chaniotakis, 2010: 229).



Şekil 2.1. Kuantum noktalarının basit yapısı **Kaynak:** (Reshma ve Mohanan, 2018: 287)

2.1.1. Kuantum yapıların tarihçesi

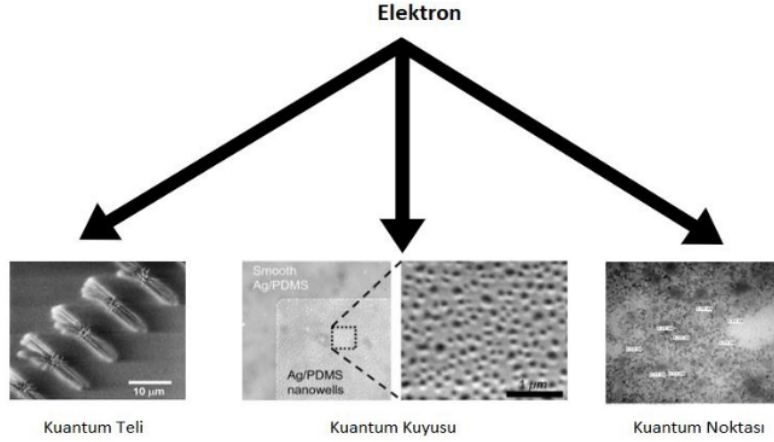


Şekil 2.2. Kuantum yapılarının tarihçesinin şematik gösterimi **Kaynak:** (Gidwani vd., 2021: 102308)

Kuantum noktaları ilk olarak 1980 yılında Alexey Ekimov ve Louis Brus tarafından bir cam matriste ve koloidal çözeltide keşfedilmiştir. Kadmiyum sülfürün ilk koloidal kuantum noktası 1983 yılında bulunmuştur (Cayuela vd., 2016: 1311). Çeşitli ardışık buluşlar, 1981'den 2017'ye kadar kuantum noktalarının tarihi Şekil 2.2'de listelenmiştir. Son gelişmelerden bazıları şunlardır:

- Biyoreseptörlerin immobilizasyonu kavramı ve QD'lerin kullanımıyla toksisitenin öngörülmesiyle ilgili sorun 2010 yılında başlatılmıştır.
- QD'lerin ilaç taşıyıcı sistemlerde ve doku mühendisliğinde uygulanması 2017 yılında ortaya çıkmıştır.
- Ayrıca; QD'lerin görüntüleme, tanı ve algılama amacıyla kullanımı da araştırılmıştır.

Şekil 2.3'te farklı boyutlarda farklı nanomalzeme formları gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Farklı boyutlarda farklı nanomalzeme formları **Kaynak:** (Ghaderi, 2012: 10)

2.1.2. Kuantum teli (Quantum Wire-QWr)

Kuantum telleri, elektron taşınmasının yalnızca çok az sayıda enine modda (Fermi enerjisinden daha düşük enerjilerle) mümkün olduğu son derece dar yapılarıdır. Kuantum telleri elektron dalga kılavuzları olarak kullanılabilir. Yarı iletken kuantum telleri, anahtarlanabilir yüksek hızlı lazerler yapmak için kullanılmıştır. Kuantum telleri, 2 boyutlu bir elektron gazının üstünde uygun bir metalik kapı düzenlemesiyle üretilir. Negatif bir kapı voltajının altındaki elektron gazı tükenir ve kuantum kuyusu, ikiye bölünür. Nanotüpler de kuantum telleri olarak kullanılabilir (Band, & Avishai, 2013: 749).

2.1.3. Kuantum kuyusu (Quantum Well-QW)

Kuantum kuyusu, ince bir “kuyu” katmanının iki “bariyer” katmanıyla çevrili olduğu belirli bir hetero yapı türüdür. Hem elektronlar hem de delikler “kuyu” katmanında daha düşük enerji görür, dolayısıyla adı “potansiyel kuyusu” ile benzetme yoluyla verilmiştir. Hem elektronların hem de deliklerin sınırlandırıldığı bu katman o kadar incedir (tipik olarak yaklaşık 100 Å veya yaklaşık 40 atom katmanı) ki elektronun ve deliğin her ikisinin de dalga olduğu gerçeği göz ardı edilmemelidir. Aslında, bu yapıdaki izin verilen durumlar, katmanlara dik yönde duran dalgalara karşılık gelir. Yalnızca belirli dalgalar duran dalgalar olduğundan, sistem kuantize edilmiştir, dolayısıyla adı “kuantum kuyusu”dur (Miller, 1995: 255).

2.1.4. Kuantum noktaları (QDs)

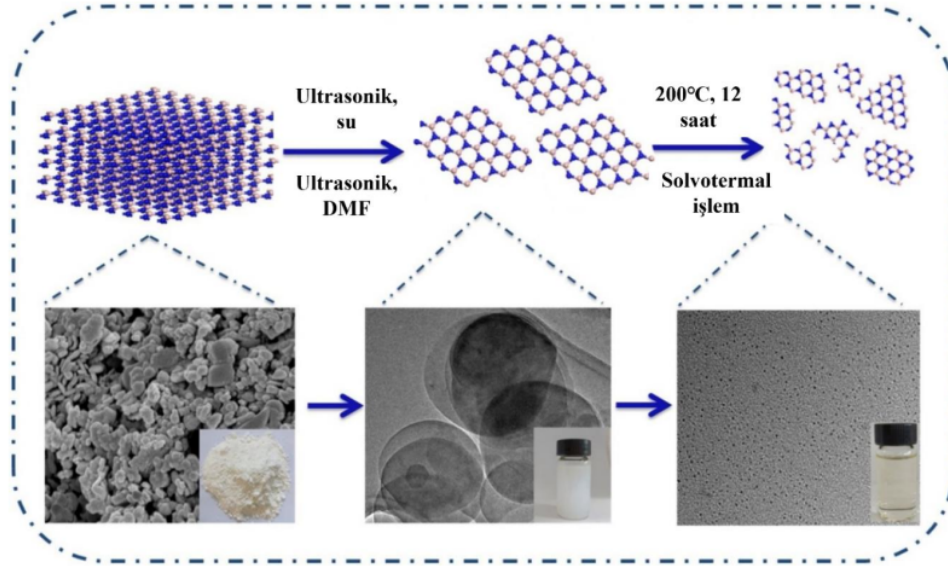
Atomların veya moleküllerin yakın bir şekilde düzenlenmesi, kuantum noktası (QD) olarak adlandırılan kuantum kurallarını takip eder. Çoğu durumda, kuantum noktaları yarı iletken bir malzemeden yapılmış bir çekirdek ve yüzey pasifleştirme tabakası görevi gören ayrı bir malzemeden yapılmış bir kabuktan oluşur. Çekirdek ve kabuğun farklı boyutları ve şekilleri mümkündür ve bunların nitelikleri belirli uygulamalara uyacak şekilde ayarlanabilir. Örneğin, küresel kuantum noktaları optik ve elektriksel özellikleri bakımından çubuk veya disk şeklindeki kuantum noktalarından farklıdır. Kuantum noktalarının elektriksel ve optik özellikleri çekirdeği tarafından belirlenirken, kararlılığı ve etkileşimleri kabuk tarafından yönetilir. Kuantum noktalarının yapısı, belirli bir uygulama için gereken elektriksel ve optik özelliklerden sorumludur (Agarwal, 2023: 3)

2.1.4.1. Bor nitrür kuantum noktaları (BNQDs)

Grafen benzeri katmanlı malzemelerin önemli bir kategorisi olan hekzagonal bor nitrür (hBN), **benzersiz optik özellikler, umut vadeden dielektrik performans, yüksek termal iletkenlik ve kimyasal kararlılık gibi kendine özgü ve büyüleyici fiziksel özellikleri nedeniyle son yıllarda giderek daha fazla ilgi görmektedir** (Song vd., 2010: 3209). Özellikle, grafen ve katmanlı geçiş metali dikalkogenitler (LTMD'ler), karakteristik floresan özelliklere sahip kuantum noktalarına dönüştürülmüştür. Katmanlı malzemelerden türetilen bu yeni QD kategorilerinin, geleneksel yarı iletken QD'lerle karşılaştırıldığında, **düşük toksisiteleri ve iyi dağılıbilirlikleri nedeniyle biyomedikal ve optik görüntüleme alanlarında umut verici adaylar** olduğu kanıtlanmıştır (Dai vd., 2015: 4158).

Grafit benzeri katmanlı bir malzeme olan hekzagonal bor nitrür (h-BN) yapısında, C atomları dönüşümlü B ve N atomlarıyla yer değiştirir ve düzlemde güçlü kovalent bağlar, farklı düzlemler arasında ise zayıf bağlar yoluyla B-N bağları oluşur. C=C bağı ile karşılaştırıldığında, B ve N elementleri arasındaki elektronegatiflik farkı, kovalent B-N bağının iyonik karakteristiğine yol açar, bu da h-BN ile grafen arasında önemli ölçüde farklı özellikler oluşturur (Pacile vd., 2008:133107).

Bor nitrürün farklı boyutlardaki yapıları için çalışmalar oldukça fazla iken sıfır boyutlu bor nitrür kuantum noktalarının hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi henüz başlangıç aşamasındadır. Bildirilen yukarıdan aşağıya yöntemler için, BNQD'ler genellikle organik çözücüde toplu BN tozunun soyulması ve ardından hidrotermal reaksiyon sırasında BNNS'lerin kuantum noktalarına parçalanmasıyla sentezlenmiştir (Şekil 2.4.) (Peng vd., 2021: 7315).



Şekil 2.4. Bor nitrür kuantum noktalarının bulk bor nitrür tozundan elde edilmesi
Kaynak: (Chen vd., 2021:126181)

2.2. Fotolüminesans

Fotolüminesans, elektronik olarak uyarılan bir türden ultraviyole, görünür veya kızılötesi fotonların emisyonudur. Fotolüminesansın aktivasyon modu, adsorbe eden türü elektronik olarak uyarılmış bir duruma getiren bir fotonun adsorpsiyonudur. Bir madde belirli bir enerjiyi emdiğinde, elektronları daha düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine atlayarak atomu uyarır. Uyarılmış durum kararsızdır ve uyarılmama durumu meydana gelir, yani elektronlar orijinal seviyeye geri atlar.

Fazla enerji, ışık enerjisi, ısı veya diğer formlar şeklinde serbest bırakılır. Stokes yasasına göre, uyarılmış ışık radyasyonu her zaman uyarılmış radyasyondan daha yüksek bir dalga boyuna (daha az enerji) sahiptir. Işık, ısıtılmamış olsa bile maddeden yayılabilir. Fotolüminesans mekanizmasına bakıldığında, emisyon, lüminesans merkezi, şarj transferi veya bant durumlarına bağlı ana kafes arasındaki optik geçiş yoluyla üretilebilir. Fotolüminesans merkezinde, optik geçiş yalnızca iyonun elektronik durumlarını içerebilir, bu nedenle emisyon spektrumu keskin bantlar gösterir. Kimyasal bağdaki elektronik durum için, bu uyarım bağ türünden, bitişik iyonlar arasındaki yük ve mesafeden ve kristal simetrisinden etkilenir. Ek olarak, uyarım dalga boyu farklı olduğunda malzemelerin renk görünümü farklıdır, detaylı açıklama Tablo 1.1'de ayrıntılı olarak görülebilir. Buna karşılık, fotolüminesans malzemelerin

renk görünümü genellikle ışınlamadan sonra tektir. Buna karşılık, renk görünümü kompozitlerdeki fotolüminesans malzemelerin miktarı, ışınlama dalga boyu vb. kontrol edilerek ayarlanabilir (Yang vd., 2023: 255).

Tablo 2.1. Emilen ışığın dalga boyuna karşılık gelen rengi

Dalgaboyu (nm)	Emilen ışığın rengi
390-420	Menekşe
420-450	Menekşe-mavi
450-490	Mavi
490-510	Mavi-yeşil
510-530	Yeşil
530-545	Yeşil-sarı
545-580	Sarı
580-630	Turuncu
630-780	Kırmızı

Kaynak: (Yang vd., 2023: 255)

2.3. Kuantum Noktaları Sentez Yöntemleri

Sentez yönteminin seçimi, QD'lerin özelliklerini belirlemede önemli bir faktördür. Literatürde bildirildiği üzere, QD'lerin sentezi, yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya hazırlama yaklaşımları olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilir. Yukarıdan aşağıya yöntem, lazer ablasyonu, elektrokimyasal aşındırma, sıvı fazlı soyma, elektron ışını litografi vb. teknikleri içerir ve bu yöntemler yığın malzemelerin nanoölçekli QD'lere doğrudan kesilmesini içerir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımlarda, QD'ler, hidrotermal/solvotermal, mikrodalga ışınımı, yumuşak şablon, piroliz ve ıslak kimyasal reaksiyonlar gibi belirli koşullar altında uygun moleküler öncüllerden dönüştürülür (Farzin vd., 2020: 121828).

2.3.1. Yukarıdan aşağı sentez yöntemleri

Yukarıdan aşağıya yöntemler, QD'leri hazırlamak için nispeten tercih edilen stratejilerdir. Bu tür yaklaşımların bol miktarda ham madde bulunması ve basit sentez avantajları vardır. Ancak bu yöntemler, düşük verim, büyük kusur yoğunluğu, boyut ve şeklin kontrol edilememesi vb. bazı dezavantajlara da sahiptir (Li vd., 2017: 4811). Genellikle bu yollar homojen şekilli malzemelerin hazırlanmasına uygun değildir ve yüksek enerji tüketimiyle bile çok küçük parçacıkların elde edilmesi çok zordur.

2.3.1.1. Lazer ablasyon yöntemi

Lazer ablasyonu, yarı iletken QD'ler, metal nanopartiküller, çekirdek-kabuk nanopartiküller vb. olmak üzere çeşitli nanopartiküller üretmek için kullanılan bir yöntemdir (Riedel vd., 2020: 3007). Bu tekniğin, QD üretiminde geleneksel kimyasal sentezlere kıyasla daha az kimyasal öncül kullanımı, daha az zararlı yan ürün üretimi ve hızlı sentez olasılığı gibi çeşitli avantajlar sunan temiz ve tek adımlı bir yöntem olduğu gösterilmiştir. Lazer ablasyon yönteminde, nanomalzemeler bir gaz varlığında lazerle buharlaştırılmış türlerin çekirdeklenmesi ve büyümesiyle üretilir (Kim vd., 2017: 80).

2.3.1.2. Elektrokimyasal metot

Elektrokimyasal aşındırma, elektriksel ve kimyasal reaksiyonlar kullanan bir anodik çözünme işlemidir. Silisyum günümüzde silisyum kuantum noktalarının (SiQD'lerin) elektrokimyasal aşındırma esaslı sentezi için en umut verici anot adaylarından biri olarak kabul edilmektedir. Bu teknik, mavi ile kırmızı arasında değişen bir floresan ışığı aralığına ve oldukça dar boyut dağılımına sahip SiQD'lerin hızla oluşturulmasına olanak tanır (Chen vd., 2019: 116644).

2.3.1.3. Sıvı faz eksfoliyasyonu

Günümüzde grafit oksidin sıvı fazda eksfoliyasyonu sıklıkla grafenin hazırlanması için kullanılır; burada önce grafitin güçlü oksitleyici maddelerle ara katmanlanması yapılır ve ardından sonikasyon yoluyla grafit katmanları genişletilir. Şimdiye kadar yapılan araştırma çalışmaları göz önüne alındığında, stabilizatör içermeyen grafen kuantum noktalarının (GQD'lerin) sentezi, prob sonikasyonu kullanılarak sıvı fazlı eksfoliyasyon yoluyla doğrudan karbon kaynağından (grafit tozu, karbon fiber vb.) kolay tek adımlı yaklaşımla da gerçekleştirilebilir (Zhang vd. 2016: 489).

2.3.1.4. Elektron demeti litografisi

Elektron ışını litografisi ilk olarak 1960'lı yılların başlarında alt tabaka malzemelerini desenlendirmek için bir teknik olarak rapor edilmiştir. Bu yöntem, elektron ışını duyarlı bir rezist ile kaplanmış alt tabakalarda 10 nm'nin altındaki özellikleri desenlendirmek için hızlandırılmış bir elektron ışını kullanan doğrudan bir yazma tekniğidir (Lin vd., 2012: 386).

2.3.2. Aşağıdan yukarı sentez yöntemleri

Aşağıdan yukarıya yöntemler daha az kusur ortaya çıkarır ve QD'lerin morfolojisi ve boyut dağılımı üzerinde hassas kontrol sağlar, ancak bu yöntemlerin karmaşık sentetik prosedürler ve özel organik öncül ihtiyaçları gibi dezavantajları da vardır (Li vd., 2017: 4811).

2.3.2.1. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal sentez, tek kristalli QD'lerin hazırlanmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Temel olarak, otoklav adı verilen kapalı bir basınç kabında çözeltiye dayalı bir kimyasal reaksiyondur. Bu işlem, yüksek basınç altında sıcak suda minerallerin çözünürlüğüne bağlı olan tek kristallerin sentezlenmesi yöntemi olarak tanımlanabilir (Farzin vd., 2020: 121828). Hidrotermal sentez yöntemi, sakkaritler, aminler, organik asitler ve bunların türevleri gibi çeşitli kaynaklardan karbon kuantum noktalarını (CQD'leri) sentezlemek için ucuz, çevre dostu ve uygun maliyetli bir yöntem olduğu için çoğu araştırmacı tarafından kullanılmaktadır (Nazibudin vd., 2023: 192). Diğer yöntemler arasında, hidrotermal yöntem, düşük sıcaklıklı, düşük maliyetli ve çevre dostu bir işlem olduğu için nanomalzemelerin üretiminde belirgin bir alternatif yöntem olarak kabul edilir (Shen vd., 2019: 2453). Bu üretim yöntemi ayrıca ürünün boyutu, yapısı ve morfolojisi üzerinde mükemmel bir kontrole sahiptir. Hidrotermal yöntem ayrıca nanopartiküller ve diğer ışık yayan malzemeler yapmak için de kullanılır (Jingxia vd., 2017: 8105).

2.3.2.2. Solvotermal sentez yöntemi

Solvotermal yöntem hidrotermal yöntemle aynıdır ancak bu işlem için sudan başka çeşitli çözücüler kullanılabilir. Ancak, sıcaklık hidrotermal yöntemdekinden çok daha yükseğe çıkarılabilir, çünkü yüksek kaynama noktalarına sahip çeşitli organik çözücüler seçilebilir. Solvotermal yöntem normalde hidrotermal yöntemle göre boyut ve şekil dağılımları ve kristalinite üzerinde daha iyi kontrole sahiptir. Bu nedenle, solvotermal sentez nanoyapılı ürünlerin boyutu, şekil dağılımı ve kristalinitesi üzerinde hassas kontrole olanak tanır (Byranyand vd., 2013: 1).

2.3.2.3. Mikrodalga destekli sentez yöntemi

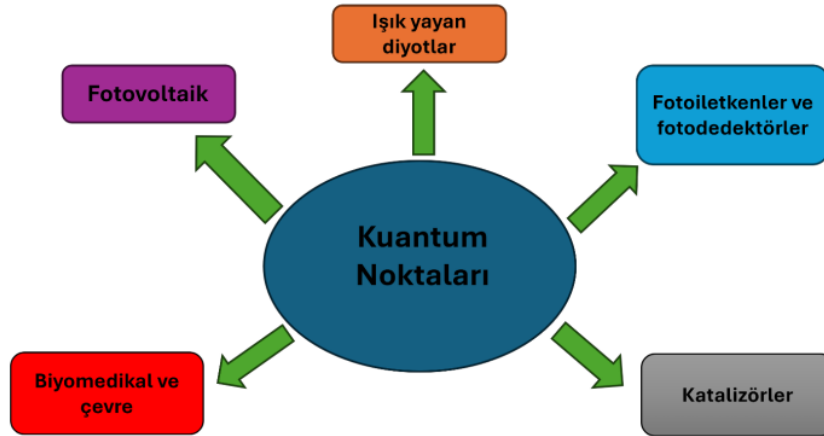
Nanopartiküllerin, özellikle de QD'lerin mikrodalga destekli sentezi, mikrodalga dielektrik ısıtmanın sağladığı benzersiz fırsatlar nedeniyle önemli ölçüde ilgi görmüştür. Mikrodalga ısıtma teknolojisinin olanaklarından doğru çevrimiçi sıcaklıkla birlikte yararlanmak, araştırmacıların reaksiyon sıcaklığı, rampa ve tutma süreleri gibi reaksiyon parametrelerini kontrol etmelerini sağlamıştır. Mikrodalga teknikleri uzun süreler boyunca yüksek sıcaklık kullanımını ortadan kaldırır ve ayrıca QD'lerin hızlı ve tekrarlanabilir sentezine olanak tanır (Moghaddam vd., 2012: 7435).

2.3.2.4. Yumuşak şablon yöntemi

Yumuşak şablon yöntemi, karmaşık ayırma ve saflaştırma süreçleri olmadan nano ölçekli bir reaksiyon sağlar. Bu nedenle, bu metot seri üretim için uygundur. Genellikle, yumuşak şablonlar organik yüzey aktif maddeler veya blok kopolimerler dahil olmak üzere yumuşak madde içerir. Yumuşak şablon yönteminin bir faydası, emülgatör konsantrasyonunu değiştirerek QD'lerin boyutunun kolayca kontrol edilebilmesidir (Paulo vd., 2016: 157).

2.4. Kuantum Noktaları Uygulama Alanları

Şekil 2.5 kuantum noktalarının en yaygın kullanım alanlarını göstermektedir. Nanometre boyutundaki çaplara sahip bu yarı iletken nanokristaller, optik ve elektronik özelliklerinde kuantum boyutu etkileri sergilemektedir. Özellikle, dar emisyon ve fotokimyasal kararlılığa sahip ayarlanabilir ve etkili fotoluminesans (PL) ve çekirdek-kabuk yapıları günümüzde birçok QD malzeme sistemi için yaygın olarak elde edilmektedir (Kubendhrian vd., 2019: 1773).



Şekil 2.5. Kuantum noktalarının uygulama alanları **Kaynak:** (Cotta, 2020: 4920)

2.4.1. Işıık yayan diyotlar (Led'ler) ve ekran uygulamaları için QD'ler

Belirli spektral aralıklarda ışık yayan QD'leri elde etmek için farklı malzemeler kullanılmaktadır. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile birkaç katmanlı siloksen nanotabakalarında hapsedilmiş silikon QD'leri, mavi ışık yayan diyotlarda yayıcı olarak potansiyel uygulamalar için önerilmektedir (Xu vd., 2020: 538). Halide-değişimli $\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$ ve CsPbI_3 QD'ler 670 nm emisyonlu LED'lere uygulanabilen gelişmiş yapısal ve optik özellikler göstermiştir (Begum vd., 2020). İnce film tipi LED'ler, yeni bir katı hal ligand değişim yöntemi kullanılarak üretilen CsPbX_3 QD'ler sayesinde oluşturulmuştur (Suh vd., 2018: 488).

2.4.2. Fotovoltaik

Fotovoltaik cihazlar, enerji dönüşüm verimliliğini artırmak için uzun zamandır nanomalzemeleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte, enerji verimlilik hedefine ulaşmak için CdS QD'leri ve CdSe ve CdSe/CdS çekirdek-kabuk QD'lerini içerenler yeni malzemeler bu alanda kullanılmak üzere geliştirilmiştir (Gudjonsdottir vd., 2019: 4900). Süperkritik karbondioksit sentezi kullanılarak kopolimerlerde çekirdek-kabuk CdS/ZnS QD'lerinin homojen dağılımı elde edilmiştir. Ayrıca, yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) hesaplamaları ile yapılan teorik çalışmalar, enerji dönüşümü uygulamaları için CdSe QD tabanlı malzemelerin tasarlanmasına yardımcı olmuştur (Cotta, 2020: 4920).

2.4.3. Fotoiletkenler ve fotodetektörler

Foton tespiti, ışık bağımlı dirençler (fotoiletkenler) veya fotodiyotlar gibi birçok cihaz türüyle gerçekleştirilebilir; bu cihazların kullandığı malzemeler, ilgi duyulan spektral aralığa bağlıdır. QD'ler, bu cihazların performanslarını iyileştirmek için halihazırda var olan teknolojik platformlara başarıyla entegre edilmiştir (Konstantatos vd., 2010: 391).

2.4.4. Biyomedikal ve çevre uygulamaları

QD'lerin yüksek lüminesansı, dar emisyonu ve (element bileşimine bağlı olarak) düşük toksisitesi ve biyouyumluluğu, onları çoğunlukla biyomedikal ve çevre bilimleriyle ilgili olan biyolojik görüntüleme, teşhis ve biyoalgılama uygulamaları için mükemmel bir aday haline getirmektedir. Bu anlamda, lifli fosfor QD'leri insan adenokarsinomu biyolojik görüntülemesi için floresan sensörler olarak gösterilmiştir. Düşük spesifik olmayan bağlanma ve olası biyokonjugasyona sahip $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ QD'leri hücre görüntülemesi için belirteçler olarak kullanılmıştır (Mallick vd., 2019: 661). Gerçek su örnekleri ayrıca geniş boyutlu dağıtılmış Si QD'leri olan lüminesans gözenekli Si kullanılarak toksik metal iyonlarının varlığı açısından analiz edilmiştir (Jin vd., 2019:6110).

Ayrıca, mavi floresan WS₂ QD'leri, demir (Fe³⁺) iyonları için yüksek hassasiyet ve seçicilik gösterirken, yüzey fonksiyonlu MoSe₂ QD'leri Cu²⁺, 2,4,6-trinitrofenol ve melamin için sensör olarak çalışılmıştır (Dhenadhayalan vd., 2018: 3453).

2.4.5. Katalizör uygulamaları

Yarı iletken fotokataliz teknolojisi ışığı kimyasal enerjiye dönüştürür; QD'ler mevcut katalitik yolları iyileştirmek veya yeni katalitik yollar oluşturmak için de araştırılmıştır. Karbon QD ile modifiye edilmiş grafitli karbon nitür, yarım yıl boyunca aktivitede çok az veya hiç bozulma olmadan fotokatalitik H₂ dönüşümü sağlamıştır (Li ve Zhu, 2018: 5337). Işıklı çalışan H₂ üretimi ayrıca karbon QD-duyarlılaştırılmış TiO₂/Pt nanokompozitleriyle de elde edilmiştir (Zhou vd., 2019: 1027). Çeşitli sulu çözeltilerde sıvı lazer ablasyonu ile üretilen azot katkı grafen QD'leri, O₂ indirgeme reaksiyonu için yüksek katalitik seçicilik göstermiştir (Calabro vd., 2019: 6948).

2.5. Literatür Araştırmaları

Tez çalışması kapsamında yapılan literatür araştırmaları başlıca 3 ana başlıkta incelenmiştir.

Bor nitür kuantum noktaları ile ilgili yapılmış çalışmalar:

Yao ve arkadaşları, BNQDs'leri borik asit ve amonyum hidroksitten hidrotermal bir yöntemle sentezlemişlerdir. 305 nm uyarım altında, BNQDs'ler 400 nm'de bir tepe noktası ve %32'lik bir kuantum verimi ile mavi floresans yaymışlardır. Çalışmada aynı zamanda foto-indüklenmiş elektron transferi yoluyla ağır metal içermeyen BNQDs'ler kullanılarak Ni²⁺ tayini için hızlı bir florometrik yöntem geliştirilmiştir. 1 saat boyunca 305 nm UV ışığına maruz bırakıldıktan sonra BNQDs'lerin floresans yoğunluğu, orijinal floresans yoğunluğunun yalnızca %80,1'i olarak kalmıştır (Yao vd., 2017: 4217).

Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, BNQDs'leri üç farklı çözücüde yığın BN'nin sıvı eksfoliasyonu-solvotermal işlemi kullanılarak hazırlanmıştır. BNQDs'lerin fotoluminesansı, aynı UV ışınlaması altında sırasıyla etanolde (veya N,N-dimetilformamid (DMF)) mavi ve N-metil-2-pirolidon'da (NMP) yeşildir. BNQDs'lerin kuantum verimleri ve ortalama yanal boyutları sırasıyla %12,6 ve 4,1 ± 0,2 nm, %16,4 ve 2,8 ± 0,3 nm, ayrıca etanol, DMF, NMP çözücülerinde %21,3 ve 2,0 ± 0,2 nm'dir. BNQDs'lerin belirgin boyutlarının, kuantum verimlerinin ve optik özelliklerinin bu çözücülerin polaritesine bağlı olduğu bulunmuştur. Çok yönlü uygulamalar için talep üzerine farklı BNQDs'ler seçilebilir. Örneğin, yeşil BNQDs'ler, ferrik iyonların spesifik tespiti için floresan algılama platformu olarak

kullanılırken mavi olanlardan çok daha etkilidir; etanoldeki mavi olanlar ise hücre görüntüleme ve lif boyama için çok daha kullanışlıdır (Liu vd., 2016: 1600661).

Jerome ve Sundramoorthy tarafından yapılan çalışmada, BNQDs'ler borik asit ve üre kullanılarak hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. HR-TEM analizi, kafes boyutu 0,227 nm olan BN kuantum noktalarının oluşumu doğrulamıştır. FT-IR ve ultraviyole görünürlük (UV-vis) spektroskopileri, BNQDs'lerde B-N, O-H ve N-H bağ oluşumunu ve 269 nm'de maksimum absorpsiyon dalga boyunu ortaya çıkarmıştır. BNQDs'ler, 330 nm dalga boyunda güçlü floresans emisyonu sergilemişlerdir (Jerome ve Sundramoorthy, 2018: B3017).

Kainthola ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, borik asit ve amin bazlı bir azot kaynağı kullanarak hidrotermal işleme bor nitrür nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen nanopartiküller toksik değildir ve ağır metal içermemektedir. Bu partiküller, UV ışığı altında güçlü mavi floresans sergilemiştir. BN nanopartikülleri çeşitli karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmiştir. FT-IR analizi B-N, O-H ve N-H bağlarının oluşumunu göstermiştir. UV-Vis absorpsiyon spektrumundaki belirgin pik 264 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin, floresans algılama ve biyo-görüntüleme alanında potansiyel uygulamalara sahip olabileceği ortaya konulmuştur (Kainthola vd., 2020: 138).

Budak ve arkadaşları, azot öncüleri olarak üre, melamin ve tiyoüre kullanılarak BNQDS'lerin optik özelliklerini belirlemişlerdir. BNQDS'lerin yapısal özellikleri, BNQDS'lerin kızılötesi spektrumu ile karşılaştırılmıştır. BNQDS'ler hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir ve sonuç olarak, azot öncüsündeki değişimin, BNQDS'lerin foto-fiziksel ve yapısal özelliklerinde önemli farklılıklara neden olduğunu ortaya koyulmuştur (Budak vd., 2021: 969).

Liu, ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bor nitrür kuantum noktalarıyla katılanmış ZnO nanopartiküllerinin heteroyapılı bir fotokatalizörü (ZnO/BNQDs'ler) basit bir çözelti prosedürüyle başarıyla sentezlenmiştir. ZnO/BNQD nanokompozitleri, UV ışığı ışınımı altında metilen mavisi (MB) ve metil turuncusunun (MO) bozunması için üstün fotokatalitik performanslar ve mükemmel kararlılık göstermiştir. Elde edilen sonuçlara dayanarak, olası fotokatalitik mekanizma önerilmiş ve tartışılmıştır. ZnO/BNQD nanokompozitleri, atıksu içindeki organik boyaların fotobozunması için verimli, düşük maliyetli bir fotokatalizör olarak potansiyel göstermiştir (Liu vd., 2022: 6833).

Rawat ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, BNQDs'lerin benzersiz kimyasal, optik, elektrokimyasal ve katalitik özelliklerini de dikkate alarak, çalışmalarında, BNQDS'lerin

yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemişlerdir. Elde ettikleri BNQDs'lerin floresan sensörler, termal sensörler, gaz sensörleri, biyogörüntüleme ve biyosensörler dahil olmak üzere farklı algılama alanındaki uygulamalarda kullanılabileceği sonucuna varmışlardır (Rawat vd., 2023: 100008).

Bor nitrürlerin UV koruyuculuğu ile ilgili yapılmış çalışmalar:

Masui ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, seryum oksit (seria) ve turbostratik bor nitrürden (t-BN) oluşan yeni bir UV engelleyici malzeme sentezlenmiştir. Seryum tozlarının yüzeyi, seryum yüzeyindeki borik asit ve üre arasındaki reaksiyon yoluyla bir t-BN tabakası ile kaplanmıştır. HR-TEM ile tahmin edilen t-BN tabakasının kalınlığı yaklaşık 10 nm'dir. BN kaplaması, seryumun katalitik aktivitesini azaltmada çok etkili olmuştur ve ortaya çıkan malzeme iyi ışık saçılması ve UV ışığının emilimini göstermiştir. Organik ince bir filmde bulunan BN kaplı seryum parçacıkları, kozmetiklerde ve birçok başka uygulamada UV engelleyici malzeme olarak yaygın olarak kullanılan iki inorganik malzeme olan geleneksel mikronize titanyum dioksit veya çinko oksit parçacıklarından daha yüksek şeffaflık göstermiştir ve UV ışığını daha etkili bir şekilde engellemiştir (Masui vd., 2000:353).

Fu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, son derece sünek UV korumalı polimer kompozitleri başarıyla üretmişlerdir. Yaklaşık ~6,0 eV'lik geniş bir bant aralığına sahip bor nitrür (BN) malzemeleri, bir polimer matrisin dikkate değer şekilde iyileştirilmiş UV korumalı performansını elde etmek için dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Ek olarak, dolgu maddesi olarak küresel morfolojili BN'nin kompozitlerin mükemmel sünekliğini koruyabildiği bulunmuştur. Karşılaştırma için, geleneksel BN tozları da dahil olmak üzere geleneksel dolgu maddelerinin benzer UV korumalı performansa ulaşabildiği ancak kompozit sünekliğini önemli ölçüde azalttığı gösterilmiştir. Bu olgunun arkasındaki mekanizmanın, termal analizlerle tutarlı olan polimer zincirlerinin kayması için BN nanokürelerinin yağlayıcı etkileri olduğuna inanılmaktadır. Bu çalışma, iyi korunmuş sünekliğe sahip UV korumalı kompozit filmler üretmek için yeni bir tasarım sunmuştur (Fu vd., 2015: 115702).

Bisht ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bor nitrür nanotabakaları, UV koruma amaçlı yapılar için güçlü ve şeffaf bir levha sentezlemek üzere poli(metilmetakrilat) (PMMA) içine takviye edilmiştir. BN nanotabakaları amin ile fonksiyonelleştirilmiştir ve farklı oranlarda polimer içine (%0,1–3 ağırlık) ilave edilmiştir. Düzgün dağılım ve güçlü arayüz etkileşimi, matristen takviyeye verimli yük transferine yol açarak mukavemeti ve modülü sırasıyla %155 ve %148 oranında, %2 ağırlıkça BN eklenmesi ile artırmıştır. Tüm kompozisyonlar için UV-B

ve UV-C koruma özellikleri PMMA ile karşılaştırıldığında iyileştirilmiştir. PMMA'ya %0,5 ağırlık oranında BN eklenmesi, görünür ışığa karşı yaklaşık %65 oranında yüksek şeffaflığın yanı sıra UV dalga boyunu engellemede %325 oranında iyileşme sağlamıştır (Bisht vd., 2019: 107274).

Bor nitrür kuantum noktalarının fotoluminesans özelliği ile ilgili yapılmış çalışmalar:

Lin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, BNQDs'ler güçlü fotoluminesans (PL) sergilemiş ve UV (365 nm) aydınlatma altında mavi-yeşil ışık yaymıştır. Saflaştırılmış BNQDs'lerin en güçlü emisyonu, 105 nm'lik (0,96 eV) bir Stokes kaymasıyla yaklaşık 425 nm'de meydana gelmiştir. Bu, saflaştırılmamış BNQDs'lerin PL spektrumuna kıyasla maviye kaymıştır çünkü saflaştırma işlemi sırasında daha büyük ve ince BN nanotabakaları uzaklaştırılmıştır. PL spektrumları ayrıca yaklaşık 360,5 nm'de çok zayıf bir tepe vermiştir ve ana PL tepesine bir omuz gibi görünmüştür (Lin vd., 2014: 60). Saflaştırılmış BNQDs'lerin luminesans kuantum verimi %2,5 olarak belirlenmiştir ki bu, nötr pH ortamındaki grafen oksit kuantum noktalarınınkine (GQD) benzerdir.

Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, öncül olarak ultra ince BNNS'ler kullanarak BNQDs hazırlamak için iyileştirilmiş bir yukarıdan aşağıya yaklaşım benimsemişlerdir. BNNS'ler ve BNQDs'ler için sırasıyla %15,4 ve %10 kuantum verimi ile güçlü mavi ve mavi-yeşil fotoluminesans (PL) gözlemlenmiştir. Ayrıca, ilk kez BNQDs'lerin sıcaklığa bağlı fotoluminesans özellikleri de araştırılmıştır. Sonuçlar, BNQDs'lerin geniş PL bandının güçlü elektron-elektron etkileşimleri ve zayıf elektron-fonon etkileşimleriyle ilişkili olduğunu göstermiştir. Bu arada, PL yoğunluğu ve sıcaklık arasındaki iyi uyum, BNQDs'lerin sıcaklık sensörleri için kullanılabilirliğini göstermiştir. Fotostabilite ve depolama kararlılığı ile mükemmel geri dönüşümlülük, BNQDs'lerin özellikle kararlı ve geniş aralıklı PL yoğunluk tabanlı sıcaklık sensörleri için uygun olmasını sağlamıştır (Li vd., 2020: 127353).

Salah ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, BNQDs'leri üstün fotoluminesans özellikleri nedeniyle biyolojik görüntüleme için prob olarak önermişlerdir ancak hidrofobik yapıları ve sulu ortamlarda güçlü agregasyon eğilimleri biyomedikal alanda uygulamalarını sınırlamıştır. Yaptıkları çalışmada N,N-dimetilformamid içindeki bor nitrür nanopartiküllerinden basınç altında sıvı ekfoliyasyon solvotermal işlemiyle BNQDs'leri sentezlenmiştir. BNQDs'ler, TEM ile analiz edildiğinde ortalama $3,3 \pm 0,6$ nm boyut ve (100) kristalin bir yapı göstermektedir. Ek olarak, $\%21,75 \pm 0,20$ 'lik bir kuantum verimi elde edilmiştir. Suda tam dağılılabirliği sağlamak ve enjeksiyon sırasında renal filtrasyonla olası

eliminasyonu önlemek için, BNQDs'ler (%20 w/w) basit ve ölçeklenebilir bir nanopresipitasyon yöntemi ile poli(etilen glikol)-b-poli(epsilon kaprolakton) nanopartikülleri içine kapsüllenmiştir ve serbest benzerlerinden önemli ölçüde daha güçlü fotoluminesansa sahip hibrit nanokompozit partiküller olarak üretilmiştir (Saleh vd., 2021: 195104).

Nguyen ve arkadaşları çalışmalarında, BNQDs'lerin fotoluminesans özelliklerinin ayarlanması, PL mekanizmasını belirlemek ve istenen PL emisyonuna sahip BNQDs'ler elde etmek için çalışmalar gerçekleştirmiştir. Burada, organik çözeltide femto saniye lazer ablasyonu kullanarak ultraviyole'den yeşil bölgeye ayarlanabilir fotoluminesans özelliğe sahip BNQDs'leri sentezlemek ve işlevselleştirmek için kolay ve tek adımlı yöntem önerilmiştir. Ayrıntılı karakterizasyon, zikzak kenarlarının BNQDs'lerin yüzeyinde oluştuğunu ve bunların etkili emisyonuyla sonuçlandığını göstermektedir. BNQDs'ler için emisyon renkleri, zikzak kenarlarındaki karboksil grubu içeriğinin artmasıyla kırmızıya kaymıştır. Bu çalışma, BNQDs'lerin sentezi ve işlevselleştirilmesi için umut verici bir strateji sunmuştur (Nguyen vd., 2021: 130922).

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

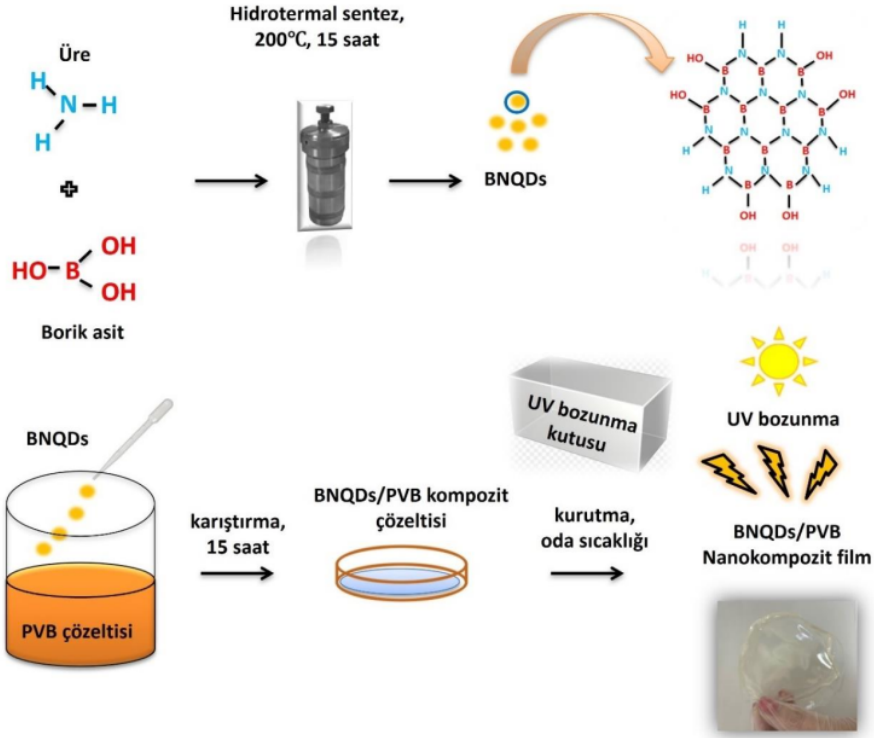
Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Borik asit (H_3BO_3 , Carlo Erba) bor kaynağı olarak kullanılırken üre ($CO(NH_2)_2$, ACS Reag.) amonyak çözeltisi (NH_4OH , Carlo Erba, %25) ile azot kaynağı olarak kullanılmıştır. Polivinil butiral (PVB, ABCR Reag.) nanokompozit üretiminde polimer matris olarak kullanılmıştır. Aseton (Honeywell, Riedel de Haen) nanokompozit film üretiminde çözücü olarak kullanılmıştır. Etanol (Tekkim, >%99) bor nitrür kuantum noktalarının sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.2. Bor Nitrür Kuantum Noktalarının Sentezi

0,5 g borik asit önce 10 mL etanol ve 5 mL deiyonize suda çözülmüştür. Daha sonra 1 g üre 10 mL, %10'luk amonyak çözeltisinde çözüldükten sonra borik asit çözeltisine eklenmiştir. Karışım 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözelti 100 mL'lik Teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava aktarılmıştır ve 15 saat boyunca bir fırında $200^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılmıştır. Otoklav oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra, otoklavdan alınan karışım, tepkimeye girmeyen öncülleri gidermek için bir vakum filtrasyon cihazıyla 0,22- μm filtre kağıdından geçirildikten sonra 30 dakika boyunca 6500 rpm'de soğutmalı santrifüj cihazında (Beckman Coulter, Microfuge 20R) santrifüj edilmiştir. Elde edilen BNQDs çözeltisi (santrifüjden sonra üstte kalan kısmın yaklaşık %80'i) kompozit film üretimi için kullanılmak üzere buzdolabında ($+4^{\circ}C$ 'de) saklanmıştır.

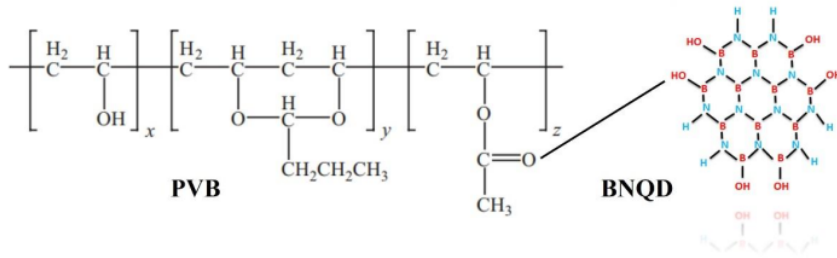
3.3. BNQDs/PVB Nanokompozit Filmlerinin Üretimi

İlk olarak, 5 g PVB tozu 100 mL asetonda çözülmüştür ve 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Polimer miktarı sabit tutularak farklı ağırlık oranlarında (9:0,025, 9:0,25 ve 9:0,4) BNQDs çözeltileri polimer çözeltisine eklenmiştir. Daha sonra çözelti, bor nitrür kuantum noktalarının dağılımını ve polimerle etkileşimlerini artırmak için yarım saat boyunca ultrasonik banyoda sonikasyona tabi tutulmuştur. Karışım, manyetik karıştırıcı kullanılarak 15 saat boyunca karıştırılmıştır. Kompozit çözeltiler bir petri kabına aktarılmıştır ve kaptan kolayca ayrılana kadar oda sıcaklığında kurutulmuştur. Nanokompozit filmlerin oluşumuna ve UV bozunma testlerine dair şematik gösterim Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Prosesine ait akım şeması

Bor nitrür kuantum noktaları PVB polimerine Şekil 3.2’de gösterilen mekanizma ile bağlanmıştır. Bor nitrür kuantum noktalarının uç kısımlarındaki hidroksil gruplarına polimerin yapısındaki C atomuna çift bağ ile bağlanmış oksijenler tutunmuştur ve bor nitrür kuantum noktalarının polimer içerisinde homojen bir şekilde dağılımı gerçekleşmiştir.



Şekil 3.2. Bor nitrür kuantum noktalarının PVB polimerine bağlanma mekanizması

3.4. UV Bozunma Testleri

UV bozunma testi, farklı bozunma süreleri (24, 72, 170 ve 240 saat) için bir UV-A lambasıyla donatılmış ev yapımı bir UV kutusunda (50x 20x 15 cm boyutunda) (Philips, 36 W, 1430 W/m², PLL-UV A, 315–380 nm) gerçekleştirilmiştir. UV lambası ahşap kutunun kapağına yerleştirilmiştir ve kompozit filmler kutunun tabanına lambadan 15 cm uzaklıkta olacak şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Nanokompozit filmlerin yerleştirildiği UV bozunma kutusu

Tablo 3.1. Nanokompozit film oluşumu için deney koşulları

Numune Kodu	PVB/BNQDs oranı (% ağırlıkça)	UV bozunma süresi (saat)
PVB-BU	9/0	0
9-0,025-BU	9/0,025	0
9-0,25-BU	9/0,25	0
9-0,4-BU	9/0,4	0
PVB-AU-24	9/0	24
PVB-AU-72	9/0	72
PVB-AU-170	9/0	170
PVB-AU-240	9/0	240
9-0,25-24	9/0,25	24
9-0,25-72	9/0,25	72
9-0,25-170	9/0,25	170
9-0,25-240	9/0,25	240

Örnekler farklı parametrelere göre kodlanmıştır. Tablo 3.1 farklı koşullarda hazırlanan örnekler hakkında bilgi vermektedir.

3.5. Karakterizasyon

3.5.1. Nanokompozit filmlerin SEM analizi

Şekil 3.4'te kullanılan SEM cihazına ait görsel verilmiştir. Nanokompozitlerin UV bozunmasından önceki ve sonraki morfolojik yapısı SEM (Zeiss Supra 40VP, Almanya) analiziyle belirlenmiştir. SEM analizi bir malzemenin yüzeyini incelemek için tasarlanmış güçlü bir tekniktir. SEM analizinde 30 kV'a kadar ivme voltajlarına sahip bir elektron ışını numuneye odaklanır (Inkson, 2016: 17). Elektron ışını ile numune arasındaki etkileşimler numuneden sinyaller yayar ve dedektörler bunları toplar. Kaydedilen sinyaller bir görüntü oluşturmak için birleştirilir. Bir numune bir elektron ışınıyla ışınlandığında, benzer enerjiye sahip atom çekirdeği veya dış kabuk elektronlarından "elastik saçılma" meydana gelir. 90 dereceden daha büyük bir açıyla elastik olarak saçılan olay elektronlarına geri saçılmış elektronlar (BSE'ler) denir. BSE sinyalleri, numunenin hem kompozisyonel hem de topografik bilgilerini sağlar.



Şekil 3.4. Analizlerde kullanılan SEM görüntüleme cihazı

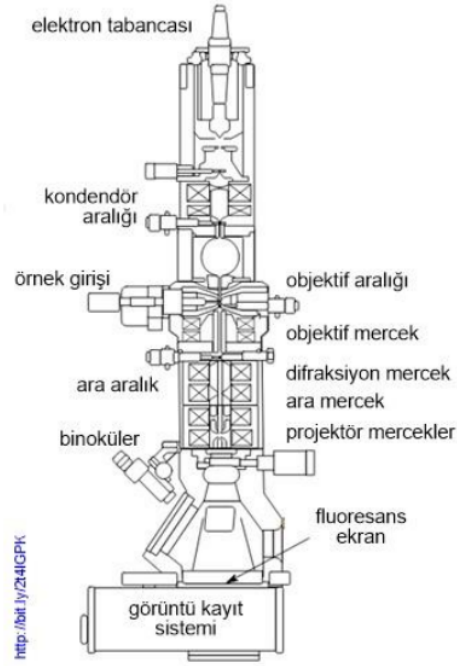
BSE elektronları ve numunenin elektronları ve atomları etkileşime girdiğinde "elastik olmayan saçılma" meydana gelir. Elastik olmayan etkileşimler sırasında, hızlandırılmış

elektronlar numune atomlarına önemli miktarda enerji aktarır, numune elektronlarının uyarılmasına ve 50 eV'den daha düşük enerjilerle tanımlanan ikincil elektronların (SE'ler) oluşumuna yol açar. SE'ler, yayılan elektronların düşük enerjiye sahip olması nedeniyle SEM'de en yaygın kullanılan sinyallerdir; bunlar yalnızca numunenin birkaç nanometrelik bir bölgesinden kaçabilir ve iyi çözünürlükle doğru topografik bilgi sağlar. SEM, elektronları 0,1–30 keV hızlandıran bir elektron tabancası içerir. Elektromanyetik mercekler ve açıklıklar, elektronları ışın üzerinde odaklamak ve elektron ışını numuneye gerekli boyuta (1–100 nm) ulaşmadan önce elektron kaynağının boyutuna (tungsten filament için ~50 m) küçültmek için kullanılır. Analiz, elektron saçılmasını önlemek için yüksek vakumlu bir ortamda gerçekleştirilir.

3.5.2. BNQDs'lerin ve nanokompozit filmlerin yüksek çözünürlüklü TEM analizi

Yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) (FEI TALOS F200S TEM 200 kV) ve TEM (Hitachi HighTech HT7700) analizi, BNQDs'nin oluşumunu kanıtlamak ve BNQDs'ler ile PVB polimeri arasındaki etkileşimi göstermek için gerçekleştirilmiştir. HRTEM, nanopartiküllerdeki atomların doğrudan görüntülenmesi için en güçlü tekniktir. Şekil 3.5'te TEM cihazının çalışma prensibi gösterilmiştir. Geleneksel bir TEM genellikle 0,2 nm'den daha iyi bir görüntü çözünürlüğüne sahiptir ve nanopartiküllerin atomik ölçekli yapılarını çözmede oldukça yeteneklidir.

Son yıllardaki en önemli gelişme, HRTEM görüntülemenin yüksek uzamsal çözünürlüklü kimyasal analizle bütünleştirilmesidir. 0,2 nm kadar küçük bir nanometre boyutunda elektron probu oluşturarak TEM, elektron enerji kaybı spektroskopisi (EELS) ve EDS kullanarak bireysel nanopartiküllerin kimyasal ve elektronik yapılarını tanımlama ve ölçmede benzersizdir (Wang vd., 2008: 395).



Şekil 3.5. TEM çalışma prensibi **Kaynak:** (Prof. Dr. Bilsen Beşergil, Transmisyon Mikroskopi [Erişim: 24.09.2024, <https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/transmisyon-elektron-mikroskopi.html>])

3.5.3. Nanokompozit filmlerin optik geçirgenlik analizi

UV bozunmasından önceki ve sonraki nanokompozit filmlerin optik özellikleri ⁶UV-Vis (Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis) ile belirlenmiştir. Ultraviyole ve Görünür emilim spektrofotometrisi (Şekil 3.6.), elektromanyetik radyasyon ölçümünün emici bir madde tarafından zayıflatılmasına dayanan bir tekniktir (Passos vd., 2018: 896). Bu radyasyonun, yaklaşık 190-800 nm civarında bir spektral aralığı vardır ve bu aralık enerji aralıkları ve diğer ilgili bölgelerden gelen uyarılma türü açısından da farklılık gösterir. Bu zayıflama yansıma, saçılma, emilim veya girişimlerden kaynaklanır. Ancak zayıflamanın doğru ölçümleri yalnızca absorbansı kaydederek yapılabilir. Bazı sınırlar içinde, absorbans belirlenecek analitin konsantrasyonuna ve ışınlama sırasında numuneden geçerken ışığın mesafesine orantılıdır. Bu ilişkiye Beer yasası denir ve genellikle $A = \epsilon \times b \times c$ olarak yazılır, burada A absorbans anlamına gelir, ϵ mol⁻¹ L cm⁻¹ cinsinden molar absorbans katsayısıdır (dalga boyuna bağlı), b cm cinsinden yol uzunluğudur ve c mol L⁻¹ cinsinden absorplayici konsantrasyonudur.



Şekil 3.6. Analizlerde kullanılan UV-vis spektrofotometresi

3.5.4. Nanokompozit filmlerin fotolüminesans analizi

UV bozunmasından önceki ve sonraki nanokompozit filmlerin fotolüminesans özellikleri PL spektrokopisi (Dongwoo optron, maple II HeCd lazerle eşleştirilen, (Şekil 3.7)) ile belirlenmiştir. PL, malzemelerin elektronik yapısını incelemek için tahribatsız ve temassız bir optik yöntemdir. Bir numuneye ışık verildiğinde, ışığın emildiği ve fazla enerjinin bir malzemeye aktarıldığı fotouyarılma adı verilen bir süreç başlatılır. Bu fazla enerji numune tarafından iki şekilde dağıtılabilir: ışık emisyonu veya lüminesans yoluyla. Işık spektral, uzamsal ve zamansal olarak analiz edilebilir. PL spektroskopisi, bir Xenon lambasından gelen yaklaşık 254 nm'lik UV radyasyonunun malzemeye düşmesine izin verilen ve böylece elektronları daha yüksek bir enerji seviyesine uyaran optik bir cihazdır (Mitrić, 2022: 43). Enerji kaybettikten sonra bu yüksek enerjili elektronlar, fotomultiplier tüp tarafından algılandığı gibi görünür bölgede fotonlar serbest bırakarak temel duruma geri dönerler.



Şekil 3.7. Analizlerde kullanılan PL spektrofotometresi

3.5.5. Nanokompozit filmlerin FT-IR analizi

BNQDs/PVB nanokompozitlerinin kimyasal etkileşimi ve fonksiyonel grupları FT-IR (Agilent Technologies, Cary 630, (Şekil 3.8)) analizi ile belirlenmiştir. FTIR, bir numuneye kızılötesi radyasyon uygulanması sonucu oluşan moleküler titreşimlerin enerjisini tespit eden absorpsiyon tabanlı bir yöntemdir. FTIR spektroskopisi, son on yılda önemli gelişmeler kaydeden, daha kolay, daha hızlı ve daha nesnel tanımlar vaat eden bir alandır (Diem vd., 2002: 349). FTIR spektroskopisi, bir spektrum biçiminde görünen madde ve elektromanyetik radyasyon arasındaki etkileşimleri inceler. Her molekülün, onu benzersiz kılan ve diğer moleküllerden ayırt edilmesini sağlayan bir spektrum parmak izi vardır. FTIR spektrometresi, geniş bir spektral aralıkta (4000 ile 400 cm^{-1} arasında) aynı anda yüksek çözünürlüklü bilgi toplar; bu, dar bir frekans aralığında gücü aynı anda tahmin eden bir dağıtıcı spektrometreye göre belirgin bir avantajdır. Spektroskopi tekniklerinin (FTIR veya parlak algılanabilir (UV-Vis) spektroskopisi) amacı, bir numunenin her frekansta ne kadar ışık emdiğini ölçmektir (Mattsson vd., 2024:381).



Şekil 3.8. Analizlerde kullanılan FT-IR spektrofotometresi

3.5.6. Nanokompozit filmlerin mikro-Raman analizi

BNQDs/PVB nanokompozitlerinin kimyasal etkileşimi mikro-Raman (WITech alpha 300R, 532 nm lazer (Şekil 3.9)) analiziyle doğrulanmıştır. Raman spektroskopisi bir tür saçılma spektroskopisidir. Raman spektroskopik analizi, Hintli bilim adamı C.V. Raman (Raman) tarafından keşfedilen Raman saçılma etkisine dayanır ve moleküler titreşim ve dönüş hakkında bilgi edinmek için hedef ışığının farklı frekanslarındaki saçılma spektrumunu analiz eder. Raman spektroskopisi, malzemeler içindeki ışık ve kimyasal bağların etkileşimine dayanan tahribatsız bir analitik tekniktir. Raman spektroskopisi, bir numunenin kimyasal yapısı, fazı ve morfolojisi, kristalliği ve moleküler etkileşimleri hakkında ayrıntılı bilgi sağlayabilir (Shi vd., 2023:11).



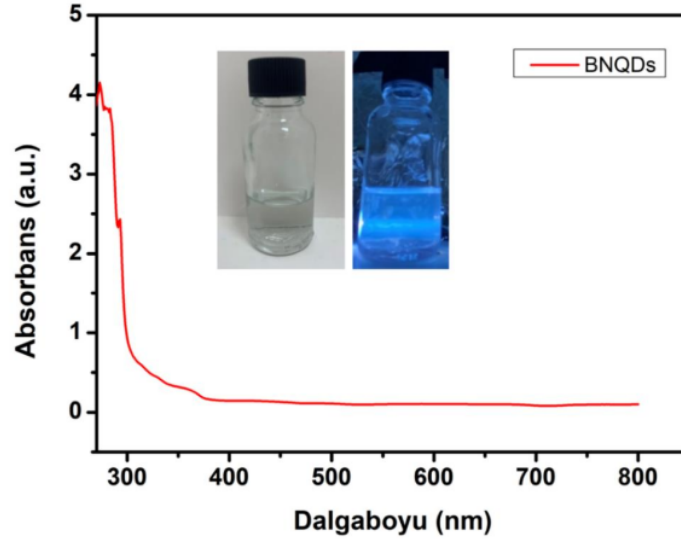
Şekil 3.9. Analizlerde kullanılan mikro-Raman spektroskopisi

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sonuç

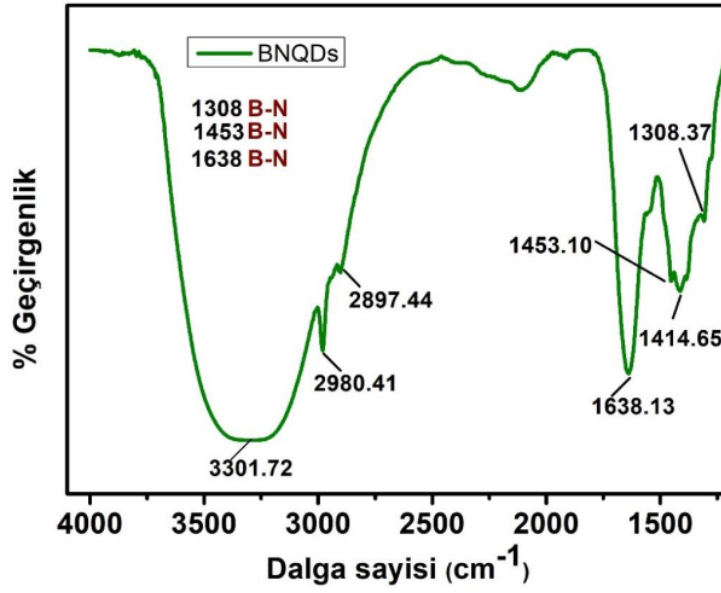
4.1.1. BNQDs sentezi

Hazırlanan BNQDs'lerin optik özellikleri UV-Vis analiziyle belirlenmiştir. Grafik 4.1'de BNQDs'ler yaklaşık 280 nm'de maksimum emilim göstermektedir ve bu da literatür verileriyle uyumaktadır (Liu vd., 2016: 1600661). Chen ve arkadaşları, BNQDs'lerin tipik absorpsiyon grafiğinde 274 nm'de emilim gösterdiğini belirtmişlerdir. 290 nm'de bir başka üst üste binen emilim zirvesi gözlenmiştir. Grafik 4.1'in içerisindeki görsel 365 nm UV ışığının aydınlatması altında BNQDs çözeltisinin mavi floresansa sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, BNQDs'lerin floresan özellik gösterdiğini doğrulamaktadır (Liu vd., 2016: 18899; Wu vd., 2011: 4354).



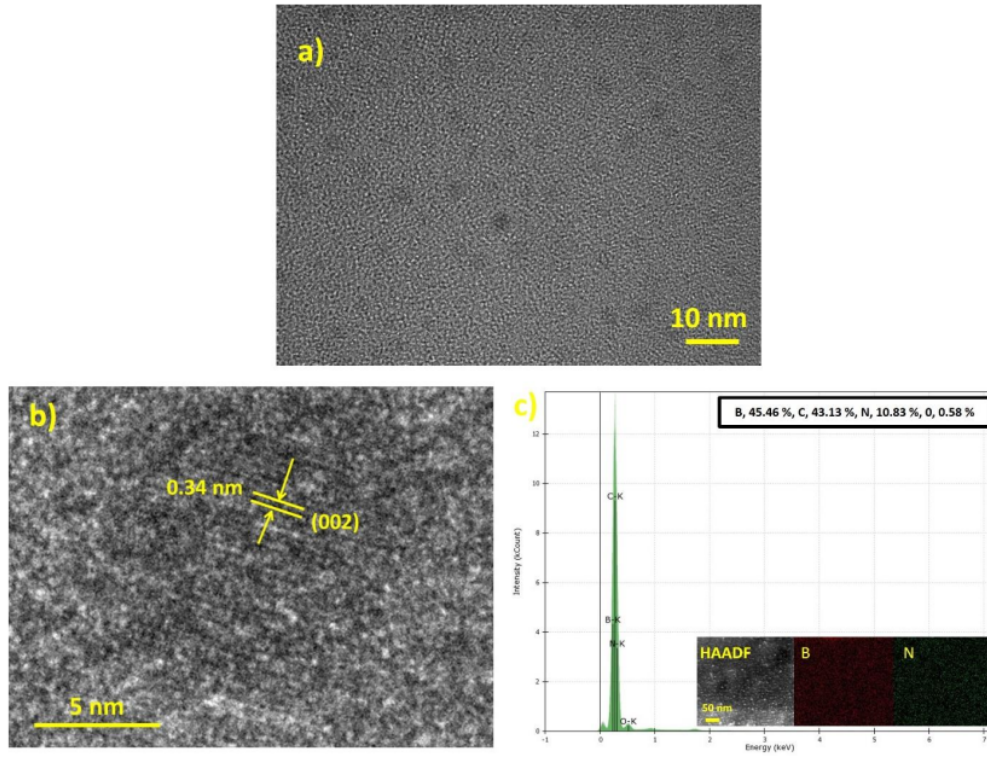
Grafik 4.1. Bor nitrür kuantum noktalarının ultraviyole ve görünür (UV-Vis) spektrumları; içerideki fotoğraf: görünür (sol) ve 365 nm UV (sağ) ışıklar altında sulu çözeltide dağılmış BNQDs'lerin fotoğrafları

Grafik 4.2'de, BNQDs'lerin FT-IR spektrumu verilmiştir. O-H, N-H ve B-N gerilmelerinin tepelerinin örtüşmesi nedeniyle, 3301 cm^{-1} 'deki geniş çekme bandı, -OH veya N-H fonksiyonel gruplarına ait çekme bandı olarak tanımlanabilir. 2980 , 2897 ve 1414 cm^{-1} civarındaki tepe, C-H bağıını temsil etmektedir (Mudalip vd., 2013:124). 1638 , 1453 ve 1308 cm^{-1} 'deki tepe, B-N gerilme modlarının karakteristik tepesini temsil etmektedir. (Liu vd., 2016: 1600661; Ren vd., 2021:5348).



Grafik 4.2. BNQDs'lerin IR spektrumu

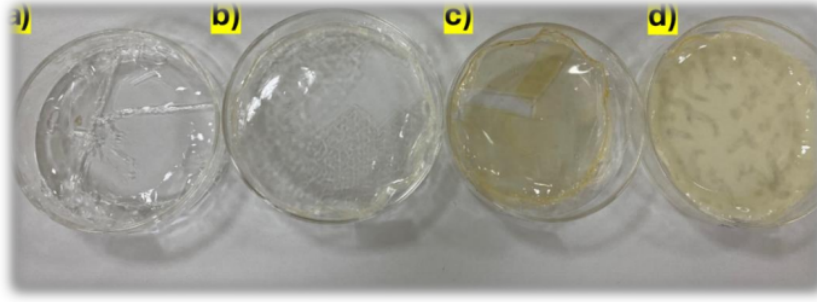
TEM ızgarasında dağılmış BNQDs'lerin TEM görüntüsü Şekil 4.1-a'da gösterilmiştir ve noktaların ortalama boyutu 4,5 nm olarak ölçülmüştür. HRTEM görüntüsü, BNQDs'lerin yüksek kristalliğini gösteren net kafes saçaklarını ortaya koymaktadır (Şekil 4.1-b). Katmanlar arası boşluk, hekzagonal bor nitrürün (002) düzlemine karşılık gelmektedir ve 0,34 nm olarak hesaplanmıştır (Lin vd., 2014:60). Bu sonuçlarla bor nitrür kuantum noktalarının başarılı bir şekilde sentezlendiği TEM analizi ile de kanıtlanmıştır. EDS spektrumları, sırasıyla %45,46, %43,13, %10,83 ve %0,58'lik atomik orana sahip B, C, N ve O elementlerinin varlığını doğrulamaktadır (Şekil 4.1-c).



Şekil 4.1. a) TEM ızgarasında dağıtılmış BNQDs'ler, (b) BNQDs'lerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü, (c) BNQDs'lerin enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi (EDS) spektrumu; grafik içerisinde yer alan görüntü: halka şeklinde karanlık alan (HAADF) görüntüsü ve B ve N elementlerinin karşılık gelen EDS haritalama görüntüleri

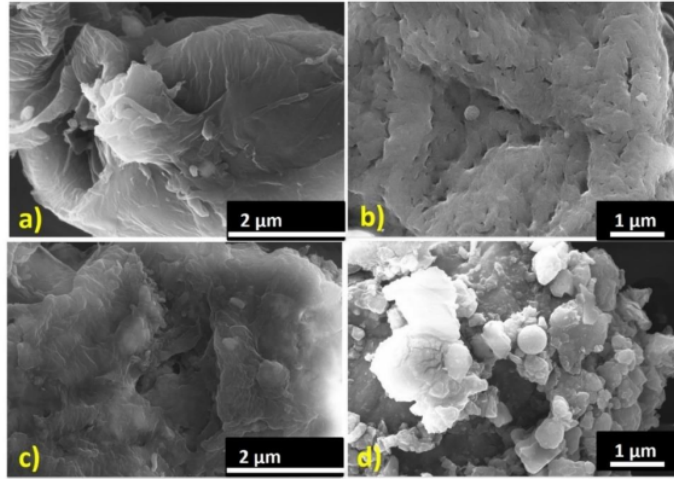
4.1.2. BNQDs/PVB nanokompozit sentezi

Şekil 4.2 a-d farklı BNQDs katkılama oranlarında elde edilen nanokompozit filmlerin görselini içermektedir. Şekil incelendiğinde BNQDs katkılama miktarı arttıkça filmlerin geçirgenliğinin azaldığı ve daha koyu renk bir film elde edildiği gözlenmektedir. Yüksek katkılama oranlarında (Şekil 4.2-c, d) BNQDs'lerin polimer matrisi içerisindeki dağılımı homojendir. Elde edilen filmlerin mekanik dayanımları karşılaştırıldığında katkısız PVB filmi oldukça kırılgan bir yapıda iken katkılama oranı arttıkça filmlerin sünekliliği ve dayanımı da artış göstermiştir.



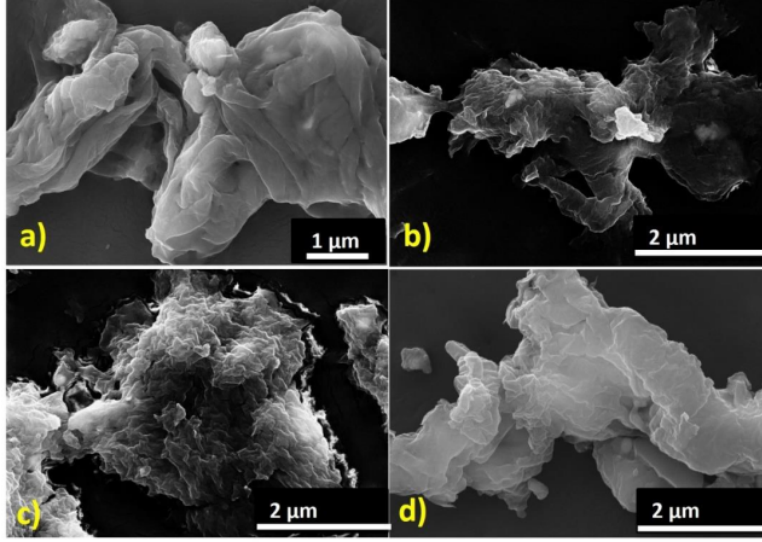
Şekil 4.2. Katkılanmamış ve farklı BNQDs katkı oranlarında elde edilmiş nanokompozitlerin görselleri a) PVB-BU, b) 9-0,025-BU, c) 9-0,25-BU, d) 9-0,4-BU

Şekil 4.3-a-d, BNQDs'lerin PVB matrisindeki dağılımını kapsamlı bir şekilde anlamak için UV bozunmasından önce BNQDs katkı polimer nanokompozit filmlerin morfolojik görüntülerini (10 ve 20 kX büyütme) içermektedir. Şekil 4.3-a, katkısız polimer filmin morfolojisini göstermektedir. Şekil incelendiğinde saf PVB'de birkaç düzensiz şekilli parçacık bulunmaktadır. PVB'nin karakteristik katmanlı, pürüzsüz ve kohezif formu gözlemlenmektedir (Ahn ve Soo Kim, 2014: 32). Şekil 4.3-b-d'de, polimere katkı BNQDs'nin miktarı arttıkça küresel yapıların daha görünür hale geldiği ve ayırt edilebildiği açıkça gözlemlenmektedir. Ancak, BNQDs'lerin yükleme konsantrasyonu arttıkça, polimer matrisinin çekirdeklenmesinin ve yüzey modifikasyonunun daha net bir şekilde elde edildiği görülmektedir. Ayrıca, kuantum noktalarının PVB matrisinde sabitlendiği söylenebilir (Arthisree vd., 2018: 790).



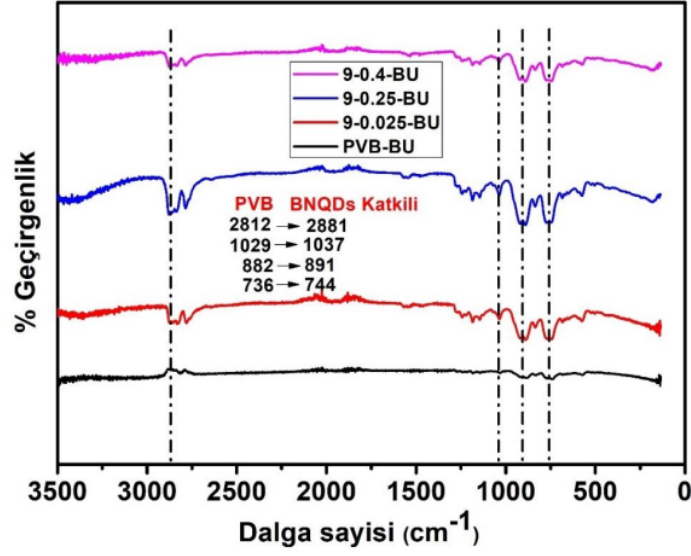
Şekil 4.3. UV bozunmasından önce farklı koşullarda hazırlanan nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri a) PVB-BU, b) 9-0,025-BU, c) 9-0,25-BU, d) 9-0,4-BU

Şekil 4.4 a-d belirli bir BNQDs yükleme konsantrasyonunda farklı UV bozunma sürelerinden sonra nanokompozit filmlerin morfolojik değişimlerini göstermektedir. UV bozunmasından önce, polimer ve nanokompozit film malzemeleri daha pürüzsüz ve katmanlı bir kesit alanı gösterirken, farklı UV bozunma sürelerinden sonra karakteristik yüzey çatlakları ortaya çıkmıştır. Ayrıca, UV bozunmasından önceki durumla karşılaştırıldığında, bozunmadan sonra polimer yapısında oluklar ve çatlaklar oluştuğu görülmektedir.



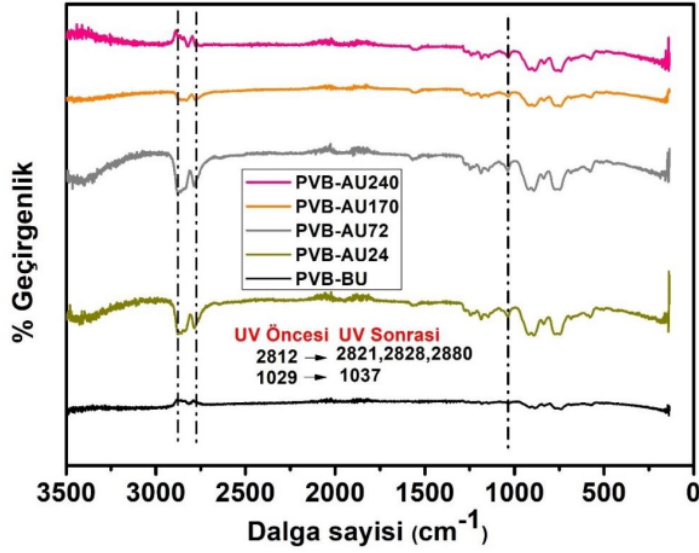
Şekil 4.4. UV bozunmasından sonra farklı koşullarda hazırlanan nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri a) 9-0,25-AU24, b) 9-0,25-AU72, c) 9-0,25-AU170, d) 9-0,25-AU240

Nanokompozit filmlerin sahip olduğu fonksiyonel gruplar UV bozunmasından önce ve sonra FT-IR analizi ile belirlenmiştir. (Grafik 4.3, Grafik 4.4. ve Grafik 4.5.). Grafik 4.3 farklı BNQDs miktarları ile katkılandırılmış nanokompozit filmlerin ve katkılandırılmamış saf PVB polimerinin FT-IR spektrumlarını temsil etmektedir. Spektrumda, polimerin stresleri dışında ayırt edici bir stres gözlenmemiştir. Bazı dalga boyu kaymaları BNQDs katkısının eklenmesiyle ilişkilendirilmiştir. 2812 cm^{-1} 'deki stres simetrik $-\text{CH}_2$ gerilmesine aittir ve tüm katkılı nanokompozit filmler için 2881 cm^{-1} 'e kaymıştır (Roy vd., 2014: 134). 1029 cm^{-1} 'deki stres C-O-C gerilmesini temsil etmektedir ve tekrar 1037 cm^{-1} 'e kaymıştır. 882 cm^{-1} 'deki stres C-O gerilmesiyle ilişkilidir ve 891 cm^{-1} 'e kaymıştır (Haijan vd., 2012: 9966). BNQDs konsantrasyonunun artmasıyla birlikte piklerin yoğunluğunda belirgin bir artış görülmüştür.



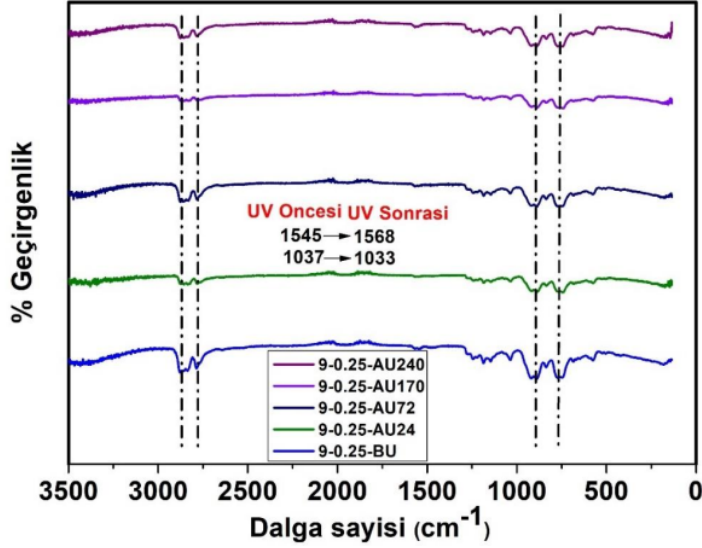
Grafik 4.3. Katkılandırılmamış ve farklı oranlarda BNQDs ile katkılandırılmış nanokompozit filmlerin UV bozunmasından önce IR spektrumları

Grafik 4.4. ise katkılandırılmamış PVB filmlerinin farklı UV bozunma sürelerindeki IR spektrumlarını içermektedir.



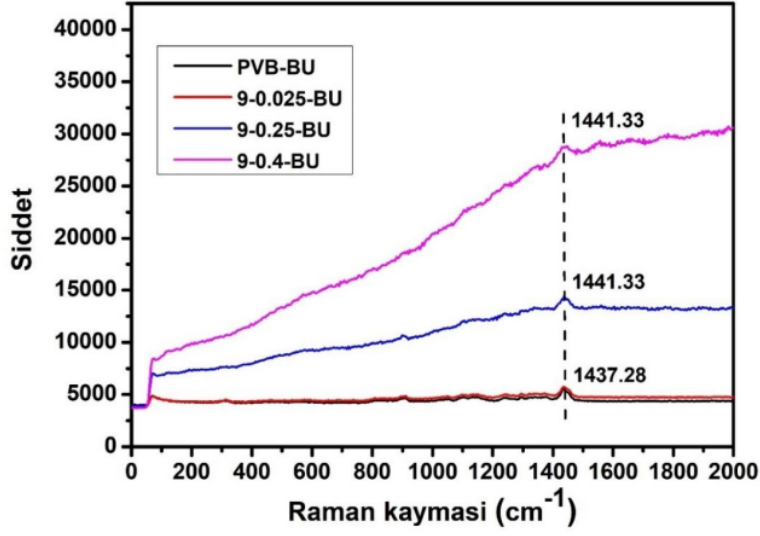
Grafik 4.4. Katkılandırılmamış PVB filmlerinin farklı UV bozunma sürelerinden sonraki IR spektrumu

Saf PVB polimer filmi için, 2812 cm^{-1} 'deki tepeler farklı UV bozunma sürelerinden sonra 2821, 2828 ve 2880 cm^{-1} 'e kaymıştır, bu da bozunma süreleri arttıkça $-\text{CH}_2$ gruplarının polimer yapısından koptuğunu göstermektedir (Yousif ve Haddad, 2013:398). Grafik 4.5 ise sabit BNQDs oranında katkılanmış nanokompozit filmlerin UV bozunmasından önce ve sonra IR spektrumunu göstermektedir.



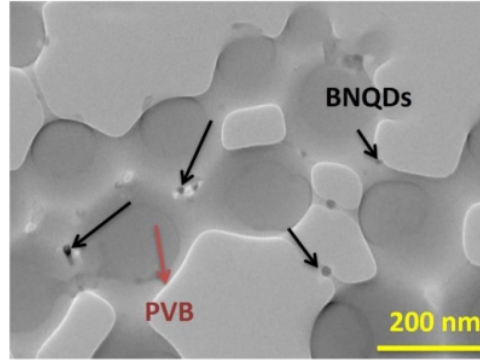
Grafik 4.5. Sabit BNQDs oranında katkılanmış nanokompozit filmlerin UV bozunmasından önce ve sonra IR spektrumu

1400 ile 1600 cm^{-1} (1545 cm^{-1}) arasındaki pikler, tüm bozunma süreleri için UV bozunmasından sonra 1568 cm^{-1} 'e kayan C=C grubunun varlığını göstermiştir (Samanta vd., 2011:1642). Grafik 4.6'da, saf PVB polimer filmi ve BNQDs katkılı kompozit filmlerin mikro Raman spektrumu verilmiştir. 1437–1441 cm^{-1} civarındaki bantlar, PVB polimerinin C=C çift bağ gerilmesinden kaynaklanmaktadır (McIntire vd., 2011:1435). BNQDs'lerin yükleme konsantrasyonu arttıkça pik yoğunluklarının da önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, kuantum nokta yük konsantrasyonu arttıkça ana bandın 1437 cm^{-1} 'den 1441 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlenmiştir. Bu durum, kompozit filmlerin IR spektrumuyla da uyumludur.



Grafik 4.6. Katkılanmamış ve farklı BNQDs oranlarında katkılanarak hazırlanmış nanokompozit filmlerin Raman spektrumu

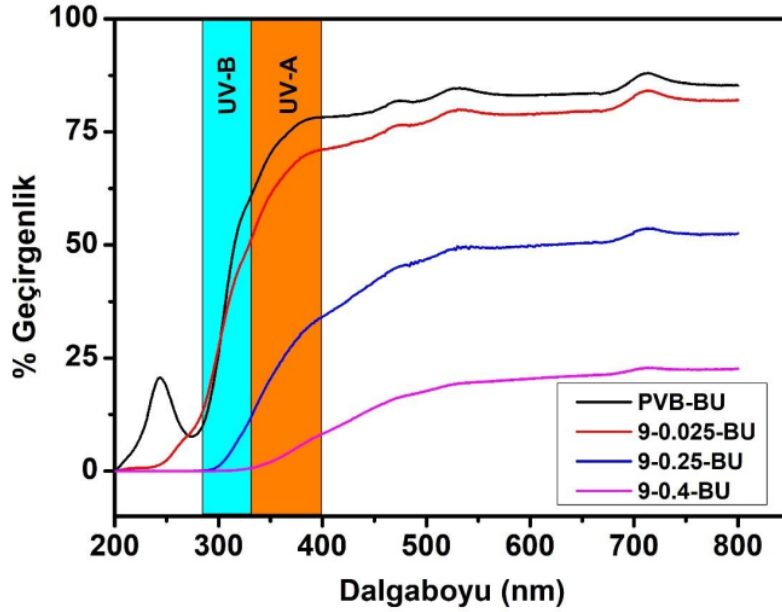
Şekil 4.5 BNQDs/PVB kompozitinin TEM görüntüsünü içermektedir. Görüntü, BNQDs'lerin (siyah noktalar) aglomerasyon olmadan polimer matriste iyi dağıldığını açıkça göstermektedir.



Şekil 4.5. %0,25 ağırlık oranında katkılanmış BNQDs-PVB nanokompozitinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü

Grafik 4.7 UV bozunmasından önce katkılanmamış ve farklı BNQDs oranlarında katkılanmış nanokompozit filmlerin UV-vis spektrumunu göstermektedir. UV performansındaki artışı kanıtlamak için, UV-görünür spektrumlar hem katkısız hem de farklı BNQDs yükleme konsantrasyonlarında geçirgenlik modunda kaydedilmiştir.

Saf PVB filmi için, görünür bölgede yaklaşık %90'lık bir geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. 200 ile 300 nm arasındaki bölgeyi tamamen absorpladığı gözlenmiştir. Bu dalga boyu, BNQDs yükleme konsantrasyonu arttıkça tamamen emilim göstermiştir ve görünür bölgedeki geçirgenlik %20 ile %70 arasında azalmıştır.

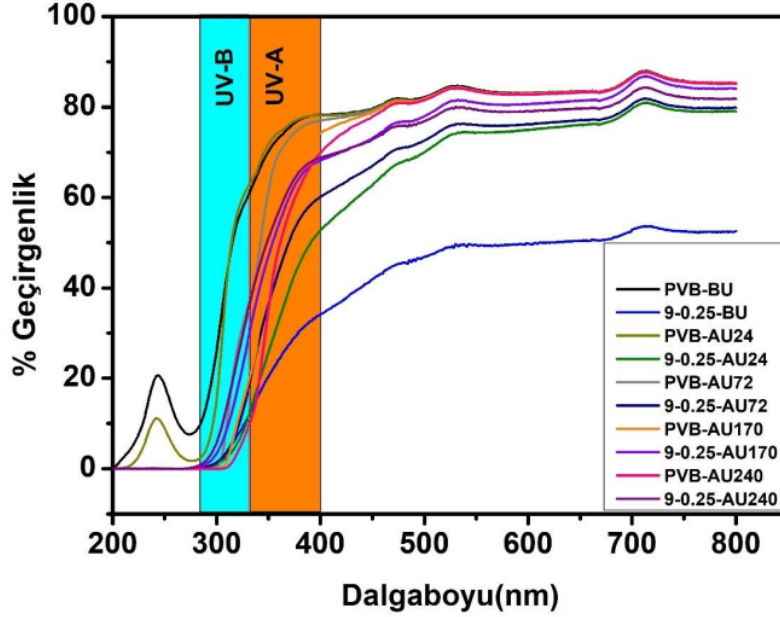


Grafik 4.7. UV bozunmasından önce katkılanmamış ve farklı BNQDs oranlarında katkılanmış nanokompozit filmlerin UV-vis spektrumu

BNQDs yükleme konsantrasyonu arttıkça UV koruyucu etkideki artış, spektrumun sağa doğru eğilimiyle açıklanabilir. UV-A bölgesindeki koruyucu etki, saf polimer film numunesine kıyasla önemli ölçüde artmıştır. BNQDs'lerin %0,025 oranında katkılanması UV bölgesindeki geçirgenliğin yaklaşık %17 oranında azalmasına yol açmıştır. Özellikle %0,25 ve %0,4 oranında BNQDs katkılanmış polimer nanokompozit filmler, UV bölgesindeki geçirgenliğin sırasıyla yaklaşık %69 ve %95 oranında azalmasıyla mükemmel UV koruma özellikleri göstermişlerdir.

UV koruma etkisi daha güçlü olmasına rağmen, görünür bölgedeki geçirgenlik %0,4 katkılama oranında (yaklaşık %20) önemli ölçüde azalmıştır yani şeffaflık önemli ölçüde kaybolmuştur bu nedenle UV bozunma deneyleri %0,25 oranında BNQDs katkılanmış

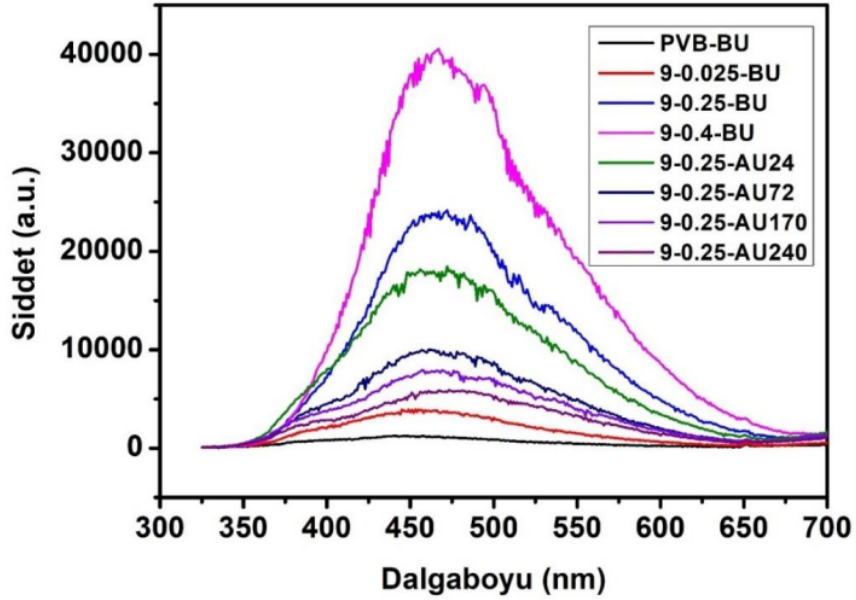
nanokompozit filmlerle devam ettirilmiştir. Katkılama oranı sabit tutulup farklı UV bozunma sürelerinde UV-vis spektrumu kaydedilmiştir.



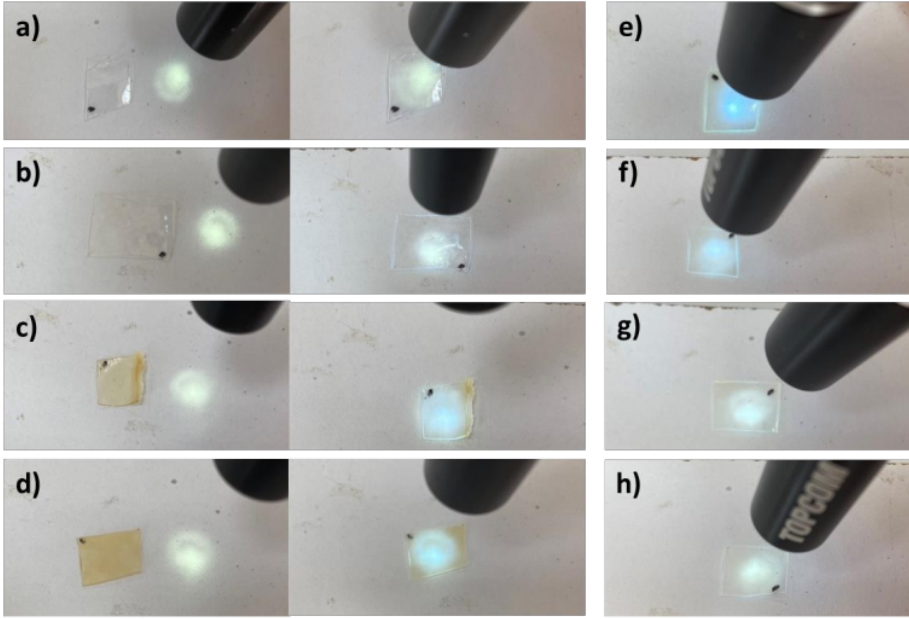
Grafik 4.8. Farklı zamanlarda UV bozunmasından sonra katkısız polimer filmlerin ve %0,25 oranında BNQDs katkılı kompozit filmlerin geçirgenlik spektrumu

Grafik 4.8, farklı zamanlarda UV bozunmasından sonra katkısız polimer filmlerin ve %0,25 oranında BNQDs katkılı kompozit filmlerin geçirgenlik spektrumunu göstermektedir. UV bozunma süresi arttıkça kompozit filmlerin daha geçirgen hale geldiği açıkça gözlemlenmektedir. UV bozunma süresi arttıkça, BNQDs'lerin UV koruyucu özelliği azalmıştır. Ancak, saf polimer film örneklerinin 24 saatlik bozunmasına kıyasla 240 saatlik bozunmada bile daha yüksek koruma göstermektedir. UV engelleyici malzemelerin UV emilim kapasitesinin yanı sıra, kimyasal kararlılığı da pratik uygulamalar için önemlidir (Luo vd., 2022: 254). 240 saatlik uzun bir UV bozunma sürecinden sonra bile, BNQDs katkılı polimer kompozit filmlerin hem optik şeffaflığı hem de emilim kapasitesi korunmuştur. Bu, elde edilen kompozit filmlerin foto-ışınlamaya karşı güçlü bir direnç gösterdiğini göstermektedir. Bu sonuçlara göre, BNQDs katkı maddelerinin polimer nanokompozit filmlerin UV koruyucu özellikleri üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu söyleyebiliriz.

Fotoluminesans ölçümleri, kuantum noktaları içeren malzemelerin en önemli özelliklerinden biridir. Grafik 4.9, artan BNQD konsantrasyonları içeren polimer kompozit filmlerin ve farklı zamanlarda UV bozulmasına maruz bırakılan filmlerin fotoluminesans spektrumunu göstermektedir. Spektrumda emisyon pik noktası tüm örnekler için UV bölgesinde yaklaşık 465 nm'dir. Spektrumda artan BNQDs konsantrasyonuyla emisyon yoğunluğunun önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Saf PVB filmi zayıf emisyonla sahipken, BNQDs'lerin yapıya eklenmesi filmlerin fotoluminesans özelliklerini iyileştirmiştir. Nanokompozit filmlerin fotoluminesans spektrumundan, 24 saatlik bozulmadan sonra filmin PL özelliklerinde önemli bir azalma olmadığı, ancak filmlerin bozulma süresi 240 saate kadar arttıkça PL özelliklerini kaybettiği görülmektedir.



Grafik 4.9. Artan BNQDs konsantrasyonları içeren polimer kompozit filmlerin ve farklı zamanlarda UV bozulmasına maruz bırakılan filmlerin fotoluminesans spektrumu



Şekil 4.6. 365 nm UV ışıkları altında BNQDs/PVB nanokompozit filmlerinin fotoğrafları (a) PVB-BU, (b) 9-0,025-BU, (c) 9-0,25-BU, (d) 9-0,4-BU, (e) 9-0,25-AU24, (f) 9-0,25-AU72, (g) 9-0,25-AU170 ve (h) 9-0,25-AU240

Şekil 4.6 a-h'de elde edilen fotoğraflar, filmlerin PL özelliklerini spektrumla doğrulamak için gösterilmiştir. Spektruma benzer şekilde (Grafik 4.9), daha fazla BNQDs katkısının daha yoğun mavi emisyonla yol açtığı görülmektedir. Yine, UV bozunma süresi arttıkça, mavi radyasyonun yoğunluğu özellikle 170 saat sonra önemli ölçüde azalmaktadır. Bu durum, nanokompozit filmlerin PL spektrumlarıyla tutarlıdır.

4.2. Tartışma

Grafik 4.1'de 274 nm dalga boyundaki emilimin esas olarak ortaya çıkan kuantum noktalarının yüzeylerinin, kenarlarının ve boyutunun sinerjik etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 290 nm'de görülen emilimin temel sebebi ise BNQDs'lerin uçlarına bağlı fonksiyonel gruplar enerji bant aralığında hafif bir kaymaya neden olmaktadır (Chen vd., 2021: 126181). Grafikteki zirveler, Jerome ve Sundramoorthy tarafından aynı yöntemle borik asit ve üre kullanılarak sentezlenen BNQDs'lerin emilim spektrumuyla tutarlıdır (Jerome ve Sundramoorthy, 2018: B3017). Grafik 4.2'de verilen IR spektrumu incelendiğinde Jerome ve Sundramoorthy tarafından aynı yöntemle ve aynı malzemeler kullanılarak üretilen BNQDs'lerin elde edilen IR spektrumuna oldukça benzer olduğu gözlemlenmiştir (Jerome ve

Sundramoorthy, 2018: B3017). Ayrıca, Liu ve ark. DFT hesaplamalarını kullanarak BNQDs'lerin IR spektrumlarını simüle etmişlerdir ve bu da B-N bağlanması için 1300 ve 1534 cm^{-1} aralığındaki germe modlarıyla sonuçlanmıştır ve bizim gözlemimizle tutarlıdır (Liu vd., 2016:18899). FT-IR spektrumu, BNQDs'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Şekil 4.1-c'de EDS haritalama görüntüleri incelendiğinde C safsızlığının esas olarak TEM ızgarasından kaynaklandığı ve bunun yanı sıra öncül maddelerin sebep olduğu bazı C safsızlıklarının da mevcut olabileceği değerlendirilmektedir. Şekil 4.3 incelendiğinde UV bozunmasından önce, polimer ve nanokompozit film malzemeleri daha pürüzsüz ve katmanlı bir kesit alanı gösterirken, farklı UV bozunma sürelerinden sonra karakteristik yüzey çatlakları ortaya çıkmıştır. Özellikle polimerin köşelerindeki yüzey eğilimi, ışınlama sonucu polimerdeki büyük zincirlerin kırılmasıyla açıklanabilir (Omer vd., 2021:209). Grafik 4.5'te 1400 ile 1600 cm^{-1} (1545 cm^{-1}) arasındaki pikler, tüm bozunma süreleri için UV bozunmasından sonra 1568 cm^{-1} 'e kayan C=C grubunun varlığını göstermiştir. Bunun başlıca nedeni, SEM görüntülerinde gözlemlendiği gibi, UV bozunmasından sonra C=C güçlü bağının hasar görmesi ve bu durumun polimer yapısında yüzey çatlaklarına neden olmasıdır (Şekil 4.3-a-d). Grafik 4.6 Raman spektrumunda BNQDs'lerin yükleme konsantrasyonu arttıkça pik yoğunluklarının da önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Bunun temel sebebi, BNQDs'lerdeki oksijen açısından zengin grupların yapısal deformasyonlarıdır. Grafik 4.7'de nanokompozitlerin UV koruma performansı incelendiğinde BNQDs'ler, bor nitrid nanoküreleriyle yapılan önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında daha etkili UV koruma performansı göstermiştir (Fu vd., 2015:115702). Grafik 4.8'de UV bozunma süresi arttıkça kompozit filmlerin daha geçirgen hale geldiği açıkça gözlemlenmektedir. SEM görüntülerinde açıklandığı gibi, bu esas olarak UV bozunmasından sonra PVB'nin morfolojik yapısındaki değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Polimer yapısındaki bazı çatlaklar ve düzlemsel değişiklikler geçirgenlik ve UV koruma performansında değişikliklere neden olmuştur (Emir ve Kuru, 2024: e55171). Grafik 4.9 incelendiğinde spektrumda emisyon pik noktası tüm örnekler için UV bölgesinde yaklaşık 465 nm'dir. Bu pik literatürde bulunan sonuçlarla tutarlıdır (Nguyen vd., 2021: 130922). Saf PVB filmi zayıf emisyonla sahipken, BNQDs'lerin yapıya eklenmesi filmlerin fotoluminesans özelliklerini iyileştirmiştir. Bu durum, BNQDs'lerin oksijen açısından zengin gruplarının elektronik geçiş sağlayarak yüksek yoğunluklu PL emisyonu göstermesiyle açıklanabilir (Arthisree vd., 2018: 790). Bununla birlikte, PL emisyonunda katkılama oranıyla birlikte düzenli artış, kuantum noktalarının kompozitte iyi dağıldığının ve kümeleşmenin çok fazla olmadığına bir göstergesidir (Xu vd., 2013:10654). Bol ve Meijerink, UV radyasyonunun kuantum noktalarının özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. PL özelliklerinin UV ışınımla

arttığını veya kullanılan polimere bağı olarak zamanla azaldığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında, kuantum noktalarını polivinil alkol (PVA), PVB, metilakrilat (MA) ve polipropilen (PP) gibi farklı polimerlerle etkileştirmişlerdir ve PVA, PVB ve MA ile etkileştirilen kuantum noktalarının, UV ışınımının artmasıyla PL özelliklerini PP ile etkileştirilenlere göre daha iyi koruduğunu belirlemişlerdir (Bol ve Meijerink, 2001:10203).

Bu durum kullanılan polimerin daha etkili bağlanma ve polimerizasyon özelliklerine bağı olarak, nanopartikül yüzeyindeki pasifleştirici moleküllerin daha etkili kaplanmasıyla açıklanabilir. Yüksek derecede polimerizasyon, kuantum noktalarının yüzeyindeki sarkan bağların sayısını azalttığı için, aynı zamanda polimer tarafından partikül yüzeyinin etkili bir şekilde kaplanmasına neden olur (Li vd., 2020:127353). Kullanılan PVB polimerinin özellikleri nedeniyle, filmler PL özelliklerini yaklaşık 170 saat boyunca bozunmadan korumuşlardır.

4.3. Genel Sonuçlar ve neriler

- ✓ Tez alışması kapsamında yüksek UV koruması ve fotolüminesans özelliklerine sahip BNQDs katkılı PVB nanokompozit filmleri başarıyla üretilmiştir.
- ✓ Polimer matristeki BNQDs konsantrasyonunun artması sonucunda daha yüksek UV koruma özellikleri elde edilmiştir.
- ✓ %0,4 oranında BNQDs katkılı nanokompozit, görünür bölgede geçirgenlikte azalma olmasına rağmen, UV bölgesinde %95 UV koruma performansı göstermiştir.
- ✓ UV bölgesindeki geçirgenlik, %0,25 oranında BNQDs ile katkılanmış polimer nanokompozitler için yaklaşık %69 oranında azalmıştır.
- ✓ 240 saatlik uzun bir UV bozunma sürecinden sonra bile, BNQDs katkılı polimer kompozit filmlerin hem optik şeffaflığı hem de absorpsiyon kapasitesi korunmuştur.
- ✓ SEM ve TEM görüntüleri polimer matrisinde kuantum noktalarının homojen dağılımını kanıtlamıştır.
- ✓ HRTEM görüntüsü, BNQDs'lerin yüksek kristalliğini gösteren net kafes saçaklarını göstermiştir.
- ✓ BNQDs'lerin eklenmesiyle C=C bandındaki kayma Raman analizi ile gösterilirken, kompozitlerdeki hidrojen bağı etkileşimi FT-IR analizi ile gösterilmiştir.
- ✓ Fotolüminesans sonuçları değerlendirildiğinde katkısız PVB filmi zayıf emisyonu sahipken, BNQDs'lerin eklenmesi polimer filmlerin fotolüminesans özelliklerini iyileştirmiştir.
- ✓ Bu tez çalışması kapsamında üretilen BNQDs/PVB nano kompozitlerinin mükemmelen optik özellikler gösterdiği sonucuna varılabilir.
- ✓ Elde edilen nanokompozit filmlerin UV koruyucu malzeme olarak birçok alanda değerlendirilebilirken aynı zamanda güçlü fotolüminesans özellikleri sayesinde biyogörüntüleme, atık sularda ağır metal tespiti, gaz sensörü vb. alanlarda da kullanımı gerçekleştirilebilir.
- ✓ Sonuç olarak tez çalışması kapsamında birden çok üstün optik özelliğe sahip polimer matris tabanlı kuantum nokta katkılı yeni bir malzeme başarılı bir şekilde sentezlenerek yapısal ve optik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Pinar Emir Son Orjinallik Raporu

ORJİNALLİK RAPORU

%**2**

BENZERLİK ENDEKSİ

%**1**

İNTERNET KAYNAKLARI

%**2**

YAYINLAR

%**0**

ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	Pinar Emir, Duygu Kuru. " Boron nitride quantum dots/polyvinyl butyral nanocomposite films for the enhanced photoluminescence and shielding properties ", Journal of Applied Polymer Science, 2024 Yayın	% 1
2	acikerisim.tarsus.edu.tr İnternet Kaynağı	<% 1
3	Submitted to Ataturk Universitesi Öğrenci Ödevi	<% 1
4	vdocuments.site İnternet Kaynağı	<% 1
5	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	<% 1
6	www.pertanika.upm.edu.my İnternet Kaynağı	<% 1
7	www.researchgate.net İnternet Kaynağı	<% 1

Alıntıları çıkart üzerinde

Eşleşmeleri çıkar

< 5 words

Bibliyografyayı Çıkart üzerinde