İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER YAPI İÇERİSİNDE SENTEZLENEN ZnO NANOPARÇACIKLARININ SPEKTROSKOPİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Nesrin ÇELEBİOĞLU

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

EYLÜL 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER YAPI İÇERİSİNDE SENTEZLENEN ZnO NANOPARÇACIKLARININ SPEKTROSKOPİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Nesrin ÇELEBİOĞLU
(509102119)

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yaşar YILMAZ

EYLÜL 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509102119 numaralı Doktora Öğrencisi Nesrin ÇELEBİOĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "POLİMER YAPI İÇERİSİNDE SENTEZLENEN ZnO NANOPARÇACIKLARININ SPEKTROSKOPİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ'' başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Yaşar YILMAZ** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gönül ERYÜREK** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Uğur YAHŞİ .....
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Lütfi ARDA .....
Bahçeşehir Üniversitesi

Doç. Dr. Sevim İŞÇİ TURUTOĞLU .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 12 Temmuz 2016
Savunma Tarihi : 1 Eylül 2016

Eşime ve aileme,

ÖNSÖZ

Öncelikle, doktora eğitimim boyunca, bilgi ve deneyimleri ile bana her aşamada yol gösteren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yaşar Yılmaz'a, deneysel çalışmalarım boyunca bana fikir veren ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Ali Gelir ve Doç. Dr. Esra Alveroğlu Durucu'ya desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim süresinde yakın arkadaşlıkları ile manevi desteklerini ve çalışmalarım ile ilgili desteklerini benden esirgemeyen oda arkadaşım Arş. Gör. Sevcan Tabanlı, çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Aytül Filiz, Arş. Gör. Ahmet Talha Üzümcü, Arş. Gör. Alptekin Yıldız ve Nooshin Yavarinia'ya teşekkür ederim.

Beni hiçbir konuda yalnız bırakmayan ve hep yanımda olan arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Filiz Kayadibi Günay, Arş. Gör. Gülay Günday Konan, Öğr. Gör. Utku Canci Matur ve Yrd. Doç. Dr. Sevilay Uçar'a çok teşekkür ederim.

Son olarak, yoğun çalışma tempom süresince sevgisini ve anlayışını benden esirgemeyen değerli eşim Taylan Çelebioğlu'na ve hayatım boyunca bana gösterdikleri özveri, sevgi ve desteklerinden dolayı annem Asiye Atmaca, babam Ahmet Atmaca, ablam Neşe Atmaca Nas, abim Özgür Nas ve kardeşlerim Mehmet Atmaca ve Taycan Çelebioğlu'na, ayrıca beni kendi kızı gibi benimseyen annem Rahime Çelebioğlu'na sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz 2016

Nesrin ÇELEBİOĞLU
(Fizik Öğretmeni)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
SEMBOLLER ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xxi**
SUMMARY ..... **xxiii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **7**
2.1 Polimer 7
2.2 ZnO 12
2.2.1 Genel özellikler 12
2.2.2 Optik özellikler 13
2.3 Kompozit Malzemeler 16
2.3.1 Polimer matrisli kompozitler 17
2.4 Polimer-ZnO Nanokompozitleri 20
2.4.1 ZnO nanoparçacıkları ile polimerlerin fiziksel karışımları 21
2.4.2 ZnO nanoparçacıkları ile polimerlerin kimyasal karışımları 23
2.5 Malzeme ve Kullanılan Yöntemler 27
2.5.1 Kullanılan Malzemeler 27
2.5.2 Kullanılan Yöntemler 30
2.5.2.1 Spektroskopik karakterizasyon 30
2.5.2.2 Termal karakterizasyon 33
2.5.2.3 Mekanik karakterizasyon 34
2.5.2.4 Yapısal karakterizasyon 34
3. ZnO NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ **39**
3.1 ZnO Nanoparçacıklarının Sentezi 39
3.2 ZnO Nanoparçacıklarının Emisyonunun İncelenmesi 40
3.3 ZnO Nanoparçacıklarınının FTIR Spektrumu 44
3.4 ZnO Nanoparçacıklarında Kaplamanın Etkisinin İncelenmesi 44
3.5 Sentez Sıcaklığının Nanoparçacıklar Üzerine Etkisinin İncelenmesi 47
3.6 ZnO'in Su Ortamında Sentezlenmesi 49
4. ZnO NANOPARÇACIKLARININ LİNEER POLİMER İÇERİSİNDE SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ **51**
4.1 Lineer Akrilamid Polimerinde (PAAm) Sentez 51
4.2 Lineer N-izopropilakrilamid Polimerinde (PNIPAm) Sentez 53
5. ZnO NANOPARÇACIKLARININ JEL İÇERİSİNDE SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ **57**
5.1 Birinci Yöntem (Örnek-1) 57

5.1.1 Sentez 57
5.1.2 Floresans ölçümleri 58
5.2 İkinci Yöntem (Örnek-2) 61
5.2.1 Sentez 61
5.2.2 Ölçümler 62
5.3 Polimer jeli (PAAm) içerisinde ZnO Sentezi Deneyleri 69
6. ZnO NANOPARÇACIKLARININ FARKLI MORFOLOJİYE SAHİP JELLERDE SENTEZİ VE NANOKOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ 71
6.1 ZnO/PNIPAm Kompozit Jellerin Hazırlanması 71
6.2 PNIPAm Jelinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle İncelemesi 73
6.3 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin Optik Özellikleri 73
6.3.1 Floresans ölçümleri 73
6.3.2 Absorbans ölçümleri 75
6.4 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin XRD Spektrumları 76
6.5 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle İncelemesi 77
6.6 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin FTIR Spektrumları 77
6.7 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin Mekanik özelliklerinin İncelenmesi 78
6.8 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi 81
6.9 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerinden Difüz Eden Parçacıkların Boyut Dağılımlarının İncelenmesi 85
7. SAF VE KOMPOZİT JELLERİN FLORESANS SPEKTROSKOPİSİ İLE AYRINTILI TAKİBİ 87
7.1 Çinko Asetatlı PNIPAm Jelinin Metanolde Şişme Kinetiği ve Floresans Spektrumunun İncelenmesi 87
7.2 Çinko Asetatlı PNIPAm Jelinin KOH İçerisinde Floresans Spektrumunun İncelenmesi 91
7.2.1 Floresans Spektrumlarının Detaylı İncelenmesi 95
8. SONUÇ VE YORUM 103
KAYNAKLAR 113
EKLER 125
ÖZGEÇMİŞ 131

KISALTMALAR

AAm : Monomer (Akrilamid)
AIBN : Başlatıcı Molekül (Azobisizobütilonitril)
APS : Başlatıcı Molekül (Amonyum persülfat)
BIS : Çapraz Bağlayıcı Monomer (N,N'-metilen bisakrilamid)
DMSO : Çözücü (Dimetilsülfoksit)
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG : Diferansiyel (Türevsel) Termogravimetri
FTIR : Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
KOH : Potasyum Hidroksit
NIPA : Monomer (N-izopropilakrilamid)
PAAm : Akrilamid Polimeri (Poli(akrilamid))
PL : Fotolüminesans
PNIPAm : N-izopropilakrilamid Polimeri (Poli(N-izopropilakrilamid))
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEOS : Tetraetilortosilikat
TGA : Termogravimetrik Analiz
UV : Morötesi (Ultra viyole)
XRD : X Işınları Kırınımı
ZnO : Çinko Oksit

SEMBOLLER

$\boldsymbol{\alpha}$	**:** Soğurum katsayısı
$\mathbf{E_g}$	**:** Yasak enerji bant aralığı
$\boldsymbol{\varepsilon_0}$	**:** Serbest uzayın dielektrik sabiti
$\boldsymbol{\varepsilon}$	**:** Bağıl dielektrik sabiti
$\boldsymbol{h\nu}$	**:** Fotonun enerjisi
$\boldsymbol{m_e^*}$	**:** Etkin elektron kütlesi
$\boldsymbol{m_d^*}$	**:** Etkin deşik kütlesi
$\boldsymbol{\sigma}$	**:** Basma gerilimi (stress)
$\mathbf{O_i}$	**:** Oksijen arayer atomu
$\mathbf{O_{zn}}$	**:** Oksijenin çinko ile yer değiştirmesi
$\mathbf{T_g}$	**:** Camsı geçiş sıcaklığı
$\mathbf{T_m}$	**:** Erime sıcaklığı
$\mathbf{V_{Zn}}$	**:** Çinko boşluğu
$\mathbf{V_o}$	**:** Oksijen boşluğu
$\mathbf{Zn_i}$	**:** Çinko arayer atomu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Polimer nanokompozit davranış eğilimi özeti.....**20**
Çizelge 6.1 : Saf ve Zn^{+2} hapsedilmiş jellerin kimyasal bileşimleri. **72**
Çizelge 6.2 : Saf ve kompozit jellerin elastik modülü, kırılma deformasyon yüzdesi (%) ve basınç dayanımı değerleri **80**
Çizelge 6.3 : Saf ve kompozit jellerin termogravametrik parametreleri. **83**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Doğrusal a) dallanmış b) ve çapraz bağlı c) ve ağ (jel) d) polimer yapılarının temsili şekli. **8**
Şekil 2.2 : Serbest radikal polimerizasyonunun aşamaları. **10**
Şekil 2.3 : Cayley ağacı a) periyodik örgü b) temsili şekli. **11**
Şekil 2.4 : ZnO'in şematik bant diyagramı. **15**
Şekil 2.5 : 15 dk a) 120 dk b) ve 420 dk c) büyütülen ZnO nanokristal parçacıklarının emisyon spektrumları. **16**
Şekil 2.6 : A-B-C örneklerinin oda sıcaklığında a) emisyon ve b) eksitasyon spektrumları. **16**
Şekil 2.7 : 50 kg'lık kuartz küpte parçacık boyutu azaldıkça yüzey alanının artmasını gösteren şema. **18**
Şekil 2.8 : Kimyasal reaksiyonlar ile elde edilen ZnO–polimer nanokompozit yapıları. **23**
Şekil 2.9 : Jablonski diyagramı (enerjinin olası kaybedilme durumları). **31**
Şekil 3.1 : ZnO nanoparçacık sentezini gösteren şema. **40**
Şekil 3.2 : ZnO nanoparçacıklarının UV emisyonunun uyarma dalgaboyuna göre değişimi. **41**
Şekil 3.3 : ZnO nanoparçacıklarının yeşil bölge emisyonun uyarma dalgaboyuna (300-360 nm arası) göre değişimi. **41**
Şekil 3.4 : ZnO nanoparçacıklarının yeşil bölge emisyonun uyarma dalgaboyuna (370-410 nm arası) göre değişimi. **42**
Şekil 3.5 : Uyarma dalgaboyunun 505-560 nm aralığındaki emisyonlara göre takibi. **43**
Şekil 3.6 : ZnO nanoparçacıklarının enerji diyagramı. **43**
Şekil 3.7 : ZnO nanoparçacıklarının FTIR spektrumu. **44**
Şekil 3.8 : Kaplanmamış (siyah) ve kaplanmış (kırmızı) ZnO nanoparçacıklarının floresans spektrumu. **45**
Şekil 3.9 : Kaplanmamış (a) ve kaplanmış (b) ZnO nanoparçacıklarının TEM görüntüleri. **45**
Şekil 3.10 : Kaplanmamış (a) ve kaplanmış (b) ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri. **46**
Şekil 3.11 : Kaplanmamış (siyah) ve kaplanmış (kırmızı) ZnO nanoparçacıklarının XRD spektrumları. **46**
Şekil 3.12 : Farklı sıcaklıkta sentezlenmiş ZnO nanoparçacıklarının floresans spektrumları. **47**
Şekil 3.13 : Farklı sıcaklıkta sentezlenmiş ZnO nanoparçacıklarının absorbans spektrumları. **48**
Şekil 3.14 : 20^{o}C (a), 40^{o}C (b) sıcaklıkta sentezlenmiş ZnO nanoparçacıklarının TEM görüntüleri. **49**
Şekil 3.15 : Suda sentezlenmiş ZnO'nun floresans spektrumu. **49**

Şekil 4.1 : Metanol içerisinde saf (kırmızı) ve ZnO içeren (siyah) lineer PAAm polimerinin floresans spektrumu. **52**
Şekil 4.2 : Çinko asetat ve KOH metanol içerisinde çözünmüşken (siyah) ve çinko asetat, KOH, su metanol içerisinde çözünmüşken (kımızı) ölçülen floresans spektrumları..... **53**
Şekil 4.3 : Farklı molaritede lineer PNIPAm çözeltisinde elde edilen ZnO'in floresans spektrumları..... **54**
Şekil 4.4 : Farklı molaritede lineer PNIPAm çözeltisinde elde edilen ZnO'nun 15 gün sonra floresans spektrumları. **55**
Şekil 5.1 : Birinci yöntem ile elde edilen nanoparçacıkların sentezi. **58**
Şekil 5.2 : 60°C sıcaklıkta metanolde sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının (kırmızı), Örnek-1'in jelleşme öncesi (yeşil) ve jelleşme sonrası (mavi) floresans spektrumu karşılaştırması..... **59**
Şekil 5.3 : Örnek 1'in sentezden hemen sonra (mavi), 10 ay sonra (siyah) ve 14 ay sonra (pembe) floresans spektrumları..... **60**
Şekil 5.4 : İkinci yöntem ile elde edilen nanoparçacıkların sentezini gösteren şema.. ..... **62**
Şekil 5.5 : Örnek-2'nin birinci ve ikinci diliminin XRD spektrumu. **63**
Şekil 5.6 : Birinci dilimin a) SEM ve b) TEM görüntüsü..... **63**
Şekil 5.7 : Birinci dilimin SEM-EDS görüntüsü. **64**
Şekil 5.8 : Örnek 2'nin birinci (siyah), beşinci (yeşil), yedinci (kırmızı) dilimlerinin ve saf PNIPAm jelinin (mavi) normalize edilmiş floresans spektrumları. **64**
Şekil 5.9 : Örnek 2'nin farklı dilimlerinin metanolde şişmiş haldeki floresans spektrumları. **66**
Şekil 5.10 : Örnek 2'nin suda ve metanoldeki floresans spektrumu..... **67**
Şekil 5.11 : PNIPAm jel dilimlerinden sızan ZnO nanoparçacıkların yeşil emisyonun şiddetinin zamanla değişimi. **68**
Şekil 5.12 : Kuru halde ve suda bekletilmiş saf ve çinko asetatlı PAAm jellerinin floresans spektrumları..... **69**
Şekil 5.13 : Çinko asetatlı PAAm jelinin sisirme suyunun zamanla floresans değişimi. **70**
Şekil 6.1 : ZnO/PNIPAm jellerinin sentezi..... **72**
Şekil 6.2 : S1 a) ve b) S3 örneklerinin SEM görüntüleri. **73**
Şekil 6.3 : Kompozit örneklerin floresans spektrumları. **74**
Şekil 6.4 : Kompozit jellerden çözeltiye difüzyon yoluyla ayrılmış olan ZnO nanoparçacıklarının floresans spektrumları. **75**
Şekil 6.5 : Kompozit örneklerin absorbans spektrumları..... **75**
Şekil 6.6 : Kompozit jellerdeki ZnO nanoparçacıklarının XRD spektrumları. **76**
Şekil 6.7 : K1 a) ve b) K3 örneklerinin SEM görüntüleri..... **77**
Şekil 6.8 : S3 (kırmızı) ve K3 (mavi) örneklerinin ve saf ZnO nanoparçacıklarının (siyah) FTIR spektrumları. **78**
Şekil 6.9 : Saf örneklerin basınç dayanım kırılma değeri grafikleri. **79**
Şekil 6.10 : Kompozit örneklerin basınç dayanım kırılma değeri grafikleri. **79**
Şekil 6.11 : Farklı çağraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlı saf ve kompozit jellerin elastik modülü değerleri. **80**
Şekil 6.12 : Saf örneklerin TGA ve DTG eğrileri..... **82**
Şekil 6.13 : Kompozit örneklerin TGA ve DTG eğrileri. **82**

Şekil 6.14 : Kompozit jellerden difüz eden ZnO parçacıklarının boyut dağılım grafikleri. **86**
Şekil 7.1 : Çinko asetat hapsedilmiş PNIPAm jellerinin metanolde şişme kinetiği…. **88**
Şekil 7.2 : Z1 jelinin kuru halde ve metanoldeki floresans spektrumları. **89**
Şekil 7.3 : Z2 jelinin kuru halde ve metanoldeki floresans spektrumları. **89**
Şekil 7.4 : Z3 jelinin kuru halde ve metanoldeki floresans spektrumları. **90**
Şekil 7.5 : Z1 jelinin bekletildiği metanolün zamanla alınan floresans spektrumları.. ....**90**
Şekil 7.6 : Z2 jelinin bekletildiği metanolün zamanla alınan floresans spektrumları.. ....**91**
Şekil 7.7 : Z3 jelinin bekletildiği metanolün zamanla alınan floresans spektrumları.. ....**91**
Şekil 7.8 : K1 jelinin kuru halde, bol KOH'da şişmiş halde ve tekrar kurumaya bırakıldıktan sonra zamanla alınan floresans spektrumları. **92**
Şekil 7.9 : K2 jelinin kuru halde, bol KOH'da şişmiş halde ve tekrar kurumaya bırakıldıktan sonra zamanla alınan floresans spektrumları. **92**
Şekil 7.10 : K3 jelinin kuru halde, bol KOH'da şişmiş halde ve tekrar kurumaya bırakıldıktan sonra zamanla alınan floresans spektrumları. **93**
Şekil 7.11 : K1 jelinin bekletildiği KOH'un zamanla floresans spektrumu değişimi... ....**94**
Şekil 7.12 : K2 jelinin bekletildiği KOH'un zamanla floresans spektrumu değişimi... ....**94**
Şekil 7.13 : K3 jelinin bekletildiği KOH'un zamanla floresans spektrumu değişimi... ....**95**
Şekil 7.14 : Maksimum şişmeye giderken jellerdeki yeşil emisyonun maksimum dalgaboyu değişimi. **96**
Şekil 7.15 : Maksimum şişmeye giderken jellerdeki yeşil emisyonun maksimum dalgaboyunun şiddet değişimi. **97**
Şekil 7.16 : Maksimum şişmeye giderken şişirme sıvısının yeşil emisyonunun maksimum dalgaboyunun zamanla değişimi. **97**
Şekil 7.17 : Maksimum şişmeye giderken jellerdeki UV emisyonun maksimumuna karşılık gelen dalgaboyunun değişimi. **98**
Şekil 7.18 : Maksimum şişmeye giderken jellerdeki UV emisyonun maksimum dalgaboyuna karşılık gelen şiddetin değişimi. **99**
Şekil 7.19 : Maksimum şişmeye giderken şişirme sıvısının UV emisyonunun maksimum dalgaboyunun zamanla değişimi. **99**
Şekil 7.20 : Kurumaya bırakıldıktan sonra jellerdeki yeşil emisyonun maksimum dalgaboyu değişimi. **100**
Şekil 7.21 : Kurumaya bırakıldıktan sonra jellerdeki yeşil emisyonun maksimum dalgaboyunun zamanla şiddet değişimi. **101**
Şekil 7.22 : Kurumaya bırakıldıktan sonra jellerdeki UV emisyonun maksimum dalgaboyu değişimi. **102**
Şekil 7.23 : Kurumaya bırakıldıktan sonra jeldeki UV emisyonun maksimum dalgaboyuna karşılık gelen şiddetin zamanla değişimi. **102**
Şekil A.1 : Saf (a) ve kompozit (b) örneklerin DSC eğrileri. **126**
Şekil B.1 : S1 (a), S2(b), S3(c) jellerinin kuru halde, bol KOH'da şişmiş halde ve kurumaya bırakıldıktan sonra zamanla floresans spektrumu değişimi…… **127**

Şekil B.2 : S1(a), S2(b), S3(c) jellerinin bekletildiği KOH'un zamanla floresans spektrumu değişimi.....**128**
Şekil C.1 : Z1(a), Z2(b), Z3(c), jellerinin kuru halde, KOH içerisinde farklı şişme derecesine göre floresans spektrumu değişimi **129**
Şekil C.2 : KOH içerisinde şişme derecesine göre Z1, Z2, Z3 jellerinde yeşil (a) ve UV (b) emisyonun maksimum dalgaboyu değişimi **130**

POLİMER YAPI İÇERİSİNDE SENTEZLENEN ZnO NANOPARÇACIKLARININ SPEKTROSKOPİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Malzemeler nanometre boyutlarına indiğinde, kuantum sınırlama etkisi nedeniyle bulk malzemelerden farklı özellikler göstermektedir. Nano boyutta elde edilen yarı iletken parçacıkların optik ve elektronik davranışlarında da çok önemli değişiklikler meydana gelmektedir. Bu ilginç kuantum doğaları nedeniyle, yarıiletken nanoparçacıklar uzun süredir bilimsel ilgiye sahip olmaktadırlar.

Çinko oksit (ZnO), şeffaf elektrotlar, ince film transistörleri, ışık yayan diyotlar (ledler), ince film gaz sensörleri, güneş hücreleri, lüminesans malzeme ve biyolojik floresans etiketleme gibi bir çok alanda umut verici uygulamaları olması nedeniyle, nano ölçekte en çok çalışılan yarıiletken oksitlerden biridir. ZnO nanoyapıların düşük maliyetli olmaları, yarıiletken karaktere sahip olmaları ve diğer yarıiletkenlere göre zehirli olmamaları, antibakteriyel etkinlikleri, kolay hazırlanmaları, floresans özellik göstermeleri ve geniş enerji bant aralıkları gibi özellikleri bulunmaktadır.

ZnO nanoparçacığın yaydığı ışığın dalgaboyu, parçacığın boyutu ile ayarlanabilmektedir. Bundan dolayı, sentez sırasında nanoparçacıkların boyutunun kontrolü, farklı floresans özelliklere sahip parçacık elde edebilmek için önemli bir parametre haline gelmektedir.

ZnO nanoparçacıklarınının kümeleşme eğiliminini azaltmak, çeşitli özelliklerini iyileştirmek ve kullanım alanını genişletmek için polimer yapılar ile birlikte nanokompozitler üretilmektedir. Genellikle polimer çalışmalarında, nanoparçacıklar polimerden ayrı sentezlenip polimer matrisine gömülmekte ya da polimerler nanoparçacık çözeltisine eklenmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalardan farklı olarak bu çalışmamızda, ZnO nanoparçacıkları polimerik jel içerisinde sentezlenmiştir. Bu yol ile hem sentezlenen ZnO boyutu istenilen aralıkta tutulabilmekte hem de nanokompozitlere bazı yeni özellikler kazandırılmaktadır. Çalışmamızın temel amacı ZnO nanoparçacıklarının polimerik jel içerisinde sentezlenmesi ve jelin morfolojisini değiştirerek boyut kontrolünün ve dağılımının ayarlanabilmesidir.

Çalışmamızda, insan vücut sıcaklığına yakın sıcaklıkta faz geçişi ile bilinen ve kullanılan sıcaklığa duyarlı polimerik yapı olan Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAm) polimer malzeme olarak kullanılmıştır.

İlk olarak ZnO nanoparçacıkları çözelti içerisinde sentezlenmiş ve optik özellikleri incelenmiştir. ZnO'ya ait emisyon piklerinin hangilerinin derin-tuzaklanmış (yüzeylerdeki kusurlarda olan uyarılmalar) geçişlerden hangilerinin bantlar arası geçişlerden (valans ve iletkenlik bandları arasındaki geçişler) kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca parçacıkların kaplanmasının ve sentez sıcaklığı değişiminin

boyuta ve optik özelliklere etkisi TEM, SEM, XRD analizi ve floresans, absorbans ölçümleri yapılarak incelenmiştir.

Jel içerisinde sentez deneylerine ön bilgi vermesi için ZnO nanoparçacıkları lineer (çapraz bağlayıcı içermeyen ağ yapısına sahip olmayan) polimer içerisinde sentezlenmiştir ve optik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen spektrumlarda monomer (NIPA) molaritesi arttıkça ZnO'nun yeşil emisyon pikinin maksimumunun kısa dalga boyuna doğru kaydığı görülmüştür. (NIPA molaritesi arttıkça yeşil emisyon maksimumu 521 nm'den 510 nm'ye değişmiştir.) Yapılan deneyler jel içerisinde sentez yapılabileceği ve jelin iç morfolojisine bağlı olarak parçacıkların spektrumlarının değiştirilebileceği konusunda bize bilgi vermiştir.

Çalışmanın sonraki bölümlerinde ZnO nanoparçacıkları silindirik PNIPAm jel matrisi içerisinde başarıyla sentezlenmiştir. Silindirik jel boyunca konumun fonksiyonu olarak parçacık boyut değişimi elde edilmiştir ve jelin şişip büzülmesi ile spektroskopik davranışların ayarlanabileceği gösterilmiştir. Bu yolla, ZnO'nun görünür ışık emisyonunun tamamen sönümlendirilebilir ya da şişirme derecesi ve çözücü tipi değiştirilerek güçlendirilebilebir olduğu görülmüştür. Bu sentez yönteminin avantajı, aynı sentezde farklı dağılımlar elde edilmesidir. Ayrıca kuru halde sadece UV, şişmiş halde ise yeşil emisyona da sahip olması farklı kullanım alanlarına göre ayarlanabilmesi açısından önemlidir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda ZnO'nun UV emisyonu kullanılırken diğerlerinde ise yeşil emisyon ön plana çıkmaktadır.

Ayrıca jeldeki gözenekli yapıya bağlı olarak ZnO nanoparçacıklarının boyutu değiştirilebilmektedir. Farklı morfolojideki PNIPAm jellerinin iç yapısı incelendiğinde çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça jelin gözeneklerinin daha dar ve daha homojen olduğu görülmüştür. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştirilerek jelin morfolojisi (iç yapıdaki gözenek yapısı) değiştirilmiş ve ZnO nanoparçacıkları bu gözeneklerde sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça nanoparçacıkların boyutunun azaldığı ve buna bağlı olarak da floresans spektrumlarının değiştiği görülmüştür. Çalışmamızda önerdiğimiz sentez yöntemlerinin nanoparçacıkların boyut kontrolü yöntemi olarak umut verici olduğunu düşünmekteyiz.

Son olarak, ZnO nanoparçacıklarının PNIPAm jelinin özelliklerine etkisini görmek için elde edilen farklı morfolojideki ZnO/PNIPAm nanokompozit yapılarının optik, mekanik ve termal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Saf ve kompozit örneklerin termal özellikleri incelendiğinde, TGA eğrilerinden kompozit örneklerin bozunmaya başlama sıcaklıklarının saf örneklere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Mekanik ölçüm değerlerini incelediğimizde ise çapraz bağlayıcı konsantrasyonu her iki örnek grubunda da (saf ve kompozit jel örnekleri) basınç dayanımını önemli derecede etkilemiştir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu azaldıkça saf jellerde basınç dayanımı 78 kPa'dan 354 kPa'ya, kompozit jellerde ise 343 kPa'dan 517 kPa'ya artmıştır. Kompozit jellerin saf jellere göre daha yüksek basınç dayanımına sahip oldukları görülmüştür. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça saf jellerde elastik modülü değeri 36.5 kPa'dan 212 kPa'ya, kompozit jellerde ise 97.5 kPa'dan 314 kPa'ya artmıştır. Jel içerisinde sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının PNIPAm jellerinin mekanik özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

INVESTIGATING SPECTROSCOPIC AND PHYSICAL PROPERTIES OF ZnO NANOPARTICLES SYTHESIZED IN POLYMER STRUCTURE

SUMMARY

The materials with nanometer sizes exhibit different properties than the bulk materials due to the quantum confinement effects. Optical and electronic behaviours of semiconductors which have obtained with nano sized change significantly with reduction of their size. Because of this interesting quantum nature, the studies on semiconductor nanoparticles have been increased in recent years.

Zinc oxide (ZnO) is one of the most studied nano-scale semiconductor, due to the promising applications in many fields, such as transparent electrodes, thin film transistors, light emitting diodes, thin film gas sensors, solar cells, luminescence materials and biological fluorescence labeling.

ZnO nanoparticles have many properties such as low cost, more nontoxicity than other semiconductors, antibacterial activity, easy preparation, wide energy band gap and fluorescence features.

Many techniques have been used to synthesize ZnO nanoparticles such as vapor-liquid-solid method, chemical vapor deposition, hydrothermal synthesis, ultrasonic spray pyrolysis or sol-gel method. A special attention must be paid to the sol-gel method because of its diverse properties. By this way, it is possible to synthesize ZnO nanoparticles at room temperature with a highly controlled heterogeneous nucleation. It is also an inexpensive method and leads to an increase in the intensity of the fluorescence emission of the nanoparticles which originates from the surface states.

It is known that the wavelength of the emitted light from a ZnO nanoparticle can be adjusted by the size of it. Therefore, controlling the size of the nanoparticle during the synthesis is an important parameter to obtain ZnO nanoparticles with unique fluorescence properties.

As well-known, nanoparticles have a tendency to agglomerate during the synthesis. Many techniques have been developed to overcome this problem and to get a narrow size distribution. In the current literature, many techniques such as coating with polymers, protecting by inorganic shells of SiO_2, ZnS, etc., and various organic ligands were used to protect nanoparticles.

Biological applications require water-soluble nanomaterials. But, ZnO nanoparticles are insoluble in water. The proper polymeric matrices or some hydrogels can be used as biocompatible host for ZnO nanoparticles, which makes it possible to use them for the biological applications such as sensors, drug delivery, and fluorescence markers.

For decreasing the aggregation trends, improving some features and expanding application areas of ZnO nanoparticles, nanocomposite with polymer structure are produced. In polymer studies, generally, the nanoparticles are synthesized apart from

the polymer and after the synthesis they are embedded in a polymer matrix or added polymers into a nanoparticle solution .

Differently from the literature so far, we have been synthesized ZnO nanoparticles in polymeric gel. From this way, either size of ZnO particles which have been synthesized remain with desired range or some features have gained to the nanocomposites. The main aim of our study is to sythesized ZnO nanoparticles in the polimeric gel, and to adjusted the particle size and the distribution of these particles by modifying gel morphology.

In this study, Poly (N-isopropylacrylamide) PNIPAm is used for polymeric gel, which is one of the most popular thermo-responsive hydrogel, has a volume phase transition temperature close to the human body temperature.

Firstly, ZnO nanoparticles synthesized in solution and optical properties were investigated. All possible transitions which come either from band-edge (excitonic) levels or from deep trap levels of ZnO nanoparticles were determined.

Also, the effect of capping of the particles and temperature of the synthesis on the size and the optical properties were examined with fluorescence, XRD, TEM, SEM and absorbance measurements.

For prior knowledge to the sythesis nanoparticles in the gel, ZnO nanoparticles sythesized in linear polymer (free crosslink, no network structure) and investigated optical properties. From the fluorescence spectra we observed that when the monomer concentration of the gels is increased the maximum wavelength of the green emission shifts to short-wavelength from 521 nm to 510 nm.

In the next sections of our study, nanoparticles has been successfully sythesized in the gel matrix. PNIPAm gel is used as a matrix for synthesizing ZnO nanoparticles in porous regions of the gel. When the gelation is completed, OH^- ions of potassium hydroxide were diffused into the gel in cylindrical form from the top of the cylinder in which zinc acetate molecules were trapped previously during the gelation. The size of the nanoparticles changes gradually along the axis of the gel. The slices from different parts of the cylinder include different and narrow size distribution of the nanocrystals. The synthesis of nanocrystal in a gel by this method presents two important innovations: *i*) depending on the position and the thickness of the slice the average size and the width of the size distribution can be tuned, and *ii*) the visible emission from the surface states of ZnO nanocrystals can be controlled via the swelling degree and type of the solvent.

XRD, SEM and TEM measurements are performed to characterize the crystal structure and the size of the nanoparticles. The steady state fluorescence technique is used to carry out the interactions of the ZnO nanoparticles with the polymer matrix both in collapsed and swollen states. The advantage of this method is obtained different particle size distributions in the same synthesis. It is observed that in the dry state of the gel the nanoparticles have only UV emission, but they show both UV and green emission while it is in the swollen state. This is a good way adjust the gel to different areas. In some studies in the literature UV emission is being used, in some other studies green emission becomes more important.

Also depending on the pore stucture of the polymeric gel, the size of the ZnO nanoparticles in the gel can be varied. By varying the concentration of crosslinker the morphology of the gel (the pore structure of the inner structure) is modified and ZnO nanoparticles were synthesized in these pores. When the cross-linker concentration

of the gels is increased, the average size of the pores becomes narrower. Thus, depending on the internal porosity of the gel, the size of the ZnO nanoparticles were changed and accordingly it ranged in the fluorescence spectrum.

In the literature to date, as far as we know, there is no study on ZnO/PNIPAm composite gels prepared by our method. We believe that our methods for the synthesis can play a important role for controling the size of nanoparticles.

For comparison, pure PNIPAm gels (plain gels) were also synthesized using the same procedure without adding the zinc acetate in the pre-gel solution.

To see the effect of ZnO nanoparticles on the properties of the gel, we investigated the luminescence, the mechanical, and the thermal properties of these ZnO/PNIPAm nanocomposites and plain gels of which the internal morphology was set by changing the cross-linker concentration.

When the thermal properties of plain and composite samples were analyzed, degradation onset temperature of the composites becomes considerably lower than that of the plain gels. When the mechanical properties of plain and composite samples were analyzed, it is seen that the compressive strength is effected for both sample groups. The compressive strength at the break clearly increased with decreasing cross-linker content both for the plain and the composite gels, it reaches from 78 kPa to 354 kPa for the plain gel and from 343 kPa to 517 kPa for the composite gel. When the cross-linker content is increased, both the plain and the composite gels become more brittle, i.e., both the break strains and the break stresses decrease. However, there is a considerable difference between the break stresses of the plain and the composite gels. The break stresses for composite gels are considerably bigger than that of the plain gels which indicates that composite gel become more durable compared with the plain one. Also the elastic modulus calculated from the slopes of the linear regions of the stress-strain curves clearly increased with increasing cross-linker content both for the plain and the composite gels, it reaches from 36.5 kPa to 212 kPa for the plain gel and from 97.5 kPa to 314 kPa for the composite gel.

We proved that ZnO nanoparticles improve considerably the mechanical properties of PNIPAm gels, but worsen the thermal resistance of them. In the literature ZnO used as filler mostly improve the thermal resistance of the gels. It seems that the interaction of the nanoparticles with the polymer strands becomes quite different depending on the preparation of the composite, i.e., using ZnO as filler or it is synthesized in the gel. The nature of interactions between the nanoparticles and polymer strands affects both the mechanical and thermal behaviors. It seems that the internal structure of the gels plays important role to determine the mechanical and the thermal properties of them. Entrapping of the ZnO particles in the pores of the gel makes considerable change in the internal morphology of the gel and it becomes highly different than that the case ZnO is used as filler.

1. GİRİŞ

Malzemeler nanometre boyutlarına indiğinde, kuantum sınırlama etkisi nedeniyle bulk malzemelerden (cüsseli, yer işgal eden malzemeler) farklı özellikler gösterirler. Bu yapıların boyutları De Broglie dalga boyu ile kıyaslanabilecek mertebede olduğu için içerisine hapsedilmiş elektronların davranışlarının kuantum etkileri açıkca hissedilebilir ve ölçülebilir hale gelmektedir [1]. Yarıiletken nanoparçacıkların da boyutlarının küçülmesi ile optik ve elektronik özellikleri değişmektedir ve malzeme özelliklerini değiştiren ilginç kuantum doğaları nedeniyle uzun süredir bilimsel ilgiye sahiptir [2].

Şeffaf elektrodlar [3], ince film transistörleri [4], ışık yayan diyotlar (ledler) [5], ince film gaz sensörleri [6], güneş hücreleri [7], lüminesans malzeme [8] ve biyolojik floresans etiketleme [9] gibi bir çok alan uygulamalarında [10] umut verici olması nedeniyle, çinko oksit nano ölçekte en çok çalışılan yarıiletken oksitlerden biridir [1].

ZnO nanoyapıların daha az maliyetli olmaları, diğer yarıiletkenlere göre zehirli olmamaları [11], antibakteriyel etkinlikleri [12], kolay hazırlanmaları [13], yarıiletken karaktere sahip olmaları [14], floresans özellik göstermeleri [15] ve geniş bant aralıklarına sahip olmaları [16, 17] gibi özellikleri vardır.

ZnO nanoyapıları bir çok yöntem ile sentezlenebilmektedir. Kullanılan yöntemlerden başlıcaları buhar-sıvı-katı metodu [18], kimyasal buhar biriktirme [19], hidrotermal sentez [20], ultrasonik sprey proliz yöntemi [21] ya da sol-jel yöntemidir [22]. Bunların arasında sol-jel yöntemi çeşitli uygulamaları nedeniyle özellikle dikkat çekmektedir. Bu yöntem ile ZnO nanoparçacıkları oda sıcaklığında yüksek kontrollü heterojen çekirdeklenme ile elde edilebilmektedir [23]. Ayrıca pahalı olmayan bir yöntemdir ve ZnO nanoparçacıklarının yüzey durumlarından kaynaklanan yeşil emisyonunu güçlendirmektedir.

ZnO yakın utraviyole ve görünür bölgelerde emisyon göstermektedir [24]. Morötesi (UV) emisyon genelde dar ve 380 nm civarında, görünür emisyon ise geniş ve 520 nm civarındadır. 380 nm'deki emisyon bantlar arası eksitonik geçişlerden, geniş

emisyon yüzey kusurlarınının varlığından kaynaklanmaktadır [15]. Birçok II-IV nano ölçekli yarıiletkende bantlar arası geçişlerden kaynaklanan emisyon (band edge) daha kararlı ve etkilidir [25]. Bununla birlikte yüzey alanı düzenlemesi [26, 27], metal ve metal olmayan iyonlarla katkılandırma [28, 29], oksijen atmosferinde tavlama [30], ZnO yüzeyinden metal iyonlarını ayrıştırma [31] gibi yöntemlerle 520 nm civarındaki görünür emisyon şiddetini arttırmaya yönelik oldukça fazla çalışma vardır.

ZnO nanoparçacığın yaydığı ışığın dalgaboyunun parçacığın boyutu ile ayarlanabildiği bilinmektedir [32]. Bundan dolayı, sentez sırasında nanoparçacıkların boyutunun kontrolü, farklı floresans özelliklere sahip parçacık elde edebilmek için önemli bir parametredir.

Sentez sırasında nanoparçacıkların kümeleşme eğilimi gösterdiği bilinmektedir [10]. Bu problemin üzerinden gelmek ve dar boyut dağılımı elde edebilmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Yakın zaman literatüründe, parçacıkları polimer ile kaplama [33], SiO_2 gibi inorganik kabuk ile koruma [34], ZnS [35] gibi ve çeşitli organik ligandlar [36] kullanılarak nanoparçacıklar korunmaktadır. Genellikle polimer çalışmalarında, nanoparçacıklar polimerden ayrı sentezlenip polimer matrisine gömülmektedir [37] ya da polimerler nanoparçacık çözeltisine eklenmektedir [34]. ZnO'nun polimerler ile yapılan çalışmalardan; Zaporozhets ve arkadaşları [38], ZnO nanoparçacıklarını yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) matrisine gömmüşlerdir, bu işlem sonucunda parçacık boyut dağılımının genişlediğini ve floresans spektrumunda herhangi bir farlılık olmadığını gözlemlemişlerdir. Agrawal ve arkadaşları, ZnO nanoparçacıklarını polimerden ayrı olarak sentezlemiş ve bu parçacıkları polimetilmetakrilat (PMMA) matrisi ile karıştırmıştır [39]. Elde ettikleri nanokompozit film oldukça saydam olup, iyi bir UV soğurucu özellik göstermiştir. Bari ve arkadaşları, ZnO ince filmlerini polietilen glikol (PEG) varlığında elde etmişlerdir ve çözücünün parçacık morfolojisi üzerine etkilerini incelemişlerdir [40]. Çözücünün amonyum hidroksitten sodyum hidroksite değiştirilmesi ile parçacık morfolojisi küresel yapıdan nanotel yapıya değiştiğini gözlemlemişlerdir. Feng ve grubu parçacıkların kümelenmesini engellemek için ZnO nanoparçacıkları polivinilpirolidin (PVP) içerisinde büyütmüşlerdir [41]. İyi dağıtılmış ZnO nanoparçacıklarının yüzey pasivizasyonu nedeniyle yüzey kusurlarının azaldığını ve UV emisyonunun güçlendiği sonucuna varmışlardır. Mikrajuddin ve grubu, ZnO

nanoparçacıklarını polimerleşme sürecinde polietilen glikol (PEG) matrisinde sentezlemişlerdir ve polimer elektroda [42] doldurulmuş parlak yeşil ışıldayan nanoparçacıklar elde etmişlerdir [43].

İnorganik ZnO nanoparçacıkları biyouyumlu değillerdir ve genelde uygun polimerik matrisler ya da bazı hidrojeller gibi organik moleküller ile birleştirilerek biyolojik uygulamalarda kullanılır. Böylece ilaç salınımı, sensör ve floresans etiketleme gibi birçok biyolojik uygulamalar için kullanılabilirler [9, 44]. Floresan nanoyapıların hidrojel ile birleştirilmesi biyolojik denemeler için yeni nesil floresan etiketleyiciler sağlamaktadır. Nanoyapıların emisyon spektrumu kompozisyon, şekil, boyut değişimi ile herhangi bir alıcı molekül enerjisine uyacak şekilde ayarlanabilir [45].

ZnO nanoparçacıklarını biyouyumlu hale getirmek için kullanılan polimerlerden biri de Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAm) polimeridir. PNIPAm, insan vücut sıcaklığına yakın 32 ^{o}C'deki faz geçişi sıcaklığı ile en yaygın olarak bilinen ve kullanılan termoduyarlı polimerik yapıdır. Bu faz geçiş sıcaklığı etrafında kendisinin hidrofilisitesini ya da hidrofobisitesini değiştirebilmektedir [46]. Bu özelliği nedeniyle birçok alanda kullanılır. Biyolojik sensörler ve ilaç salınımı uygulamaları için uygun bir seçenektir [47–49].

Yakın zamanda ZnO/PNIPAm kompozitleri ile ilgili önemli sayıda makale yayınlanmıştır. Schwartz ve arkadaşları ZnO nanoparçacıklarını PNIPAm hidrojel tabakalarına katarak elde ettikleri nanokompozit yapının antibakteriyel davranış sergilediğini gösterdiler [50]. Tan ve arkadaşları ZnO aşılanmış PNIPAm melez nanoparçacıkları kullanarak PH ve sıcaklığa duyarlı ilaç salınım sistemi elde etmişlerdir [51]. Yu ve arkadaşları değiştirilebilir ve kontrol edilebilir fotokatalitik etkinlik sergileyebilen life benzer ZnO/PNIPAm nanokompozit üretmişlerdir [52]. Farklı tür polimerler ile benzer çalışmalar Diez-Pascual [53, 54], Feng [55], Celebi [56], Sebastian [57], Mostafaei [58], Batool [59], Ma [60] ve Azizi [61] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalarda polimer/ZnO nanokompozitlerin mekanik, termal, elektrik, optik ve antibakteriyel özellikleri çalışılmıştır. Bazı çalışmalarda dolgu malzemesi olarak kullanılan ZnO polimerlerin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirirken [56–59] bazı çalışmalarda termal özellikleri kötüleştirmiştir [60, 61]. Bahsedilen bu çalışmalarda ZnO dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Önceden sentezlenen ZnO nanoparçacıkları polimerleşme sırasında jele katılmıştır.

Literatürde yapılan bu çalışmalardan farklı olarak çalışmamızda ZnO nanoparçacıkları polimerik jel içerisinde sentezlenmiştir. Bu yol ile nanokompozitlere bazı özellikler kazandırılmıştır. Örneğin, literatürdeki yöntemlerden farklı olarak, sürece bağlı jel matrisinde boyut değişimi elde edilmiştir. Ayrıca şişme davranışı kullanılarak spektroskopik davranışların ayarlanabileceği gösterilmiştir. ZnO'nun görünür emisyonu tamamen sönümlendirilebilir ya da şişirme derecesi ve çözücü tipi değiştirilerek güçlendirilebilir.

Çalışmamızın temel amacı ZnO nanoparçacıklarının polimerik jel içerisinde sentezlenmesi ve jelin morfolojisini değiştirerek boyut kontrolünün ve dağılımının ayarlanabilmesidir.

Çalışmamızda ZnO nanoparçacıkları silindirik PNIPAm jel matrisi içerisinde başarıyla sentezlenmiştir. İlk olarak Zn^{+2} iyonları hapsedilmiş olan jeller elde edilmiştir. Silindirik biçimdeki jel yapısına üst kısmından OH^- iyonları difüz ettirilmiştir. Böylece silindirik jel boyunca konumun fonksiyonu olarak boyut dağılımında değişim elde edilmiştir (size gradient along the axis of the cylinder) [62]. Ayrıca jeldeki gözenekli yapıya bağlı olarak ZnO nanoparçacıklarının boyutu değiştirilebilmektedir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştirilerek jelin morfolojisi (iç yapıdaki gözenek yapısı) değiştirilmiştir ve ZnO nanoparçacıkları bu gözeneklerde sentezlenmiştir. Elde edilen farklı morfolojideki ZnO/PNIPAm kompozit yapıların optik, mekanik ve termal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Bu tez çalışması 8 bölümden oluşmaktadır. Polimerler, ZnO, kompozit yapılar, nanokompozitler, tezde kullanılan malzemeler ve kullanılan yöntemler hakkında genel bilgiler tezin ikinci bölümünde verilmiştir.

Çözelti içerisinde sol-jel yöntemi ile sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının optik özellikleri tezin üçüncü bölümünde ayrıntılı olarak incelenmiştir. Farklı uyarma dalgaboyları için nanoparçacıkların floresans spektrumları takip edilmiştir. Deneyler sonucunda bantlar arası geçişlere (valans ve iletkenlik bantları arasındaki geçişler) karşılık gelen emisyon piklerinde farklı dalga boylarında uyarıldıklarında herhangi bir kayma olmamasına rağmen, derin-tuzaklanmış (yüzeylerdeki kusurlarda olan uyarılmalar) geçişlere karşılık gelen emisyon piklerinde önemli kaymalar oluştuğu gözlemlenmiştir. Böylelikle ZnO'ya ait emisyon piklerinin hangilerinin yüzey durumlarından hangilerinin bantlar arası geçişten kaynaklandığı belirlenmiştir.

Ayrıca parçacıkların kaplanmasının, sentez sıcaklığının boyuta ve optik özelliklere etkisi TEM, SEM, XRD, floresans ve absorbans ölçümleri ile incelenmiştir [63].

Jel içerisinde sentez deneylerine ön bilgi vermesi için ZnO nanoparçacıkları lineer polimer içerisinde sentezlenmiştir. Lineer polimer, çapraz bağlayıcı içermeyen ağ yapısına sahip olmayan polimerdir. Elde edilen örneklerin optik özellikleri dördüncü bölümde incelenmiştir.

Tezin beşinci bölümünde ZnO nanoparçacıkları silindirik PNIPAm jel matrisi içerisinde sentezlenmiştir. Silindirik jel boyunca konumun fonksiyonu olarak boyut dağılımında değişim elde edilmiştir. Silindirik jelden alınan jel dilimlerinin SEM, TEM, floresans, absorbans ve XRD spektrumları incelenmiştir. Absorbans eğrilerinden ve XRD spektrumlarından boyut hesabı yapılmıştır.

Farklı morfolojideki jeller içerisinde sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının optik özelliklerinin, elde edilen ZnO/PNIPAm nanokompozit yapıların optik, mekanik, termal özelliklerinin ve parçacık dağılımlarınının polimer morfolojisi ile nasıl değiştiği tezin altıncı bölümünde incelenmiştir. Farklı morfolojideki PNIPAm jellerinin iç yapısının görüntülenmesi için yapılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümünden çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça jelin gözeneklerinin daha dar ve daha homojen olduğu görülmüştür. Bu farklı morfolojideki PNIPAm jellerinde ZnO nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Bu nanoparçacıkların floresans spektrumları, absorbans eğrileri incelenmiştir ve karşılaştırılma yapılmıştır. Jellerden dışarıya difüz eden parçacıkların floresans spektrumları incelenmiş ve düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip jelden difüz olan parçacıklarda sadece UV emisyon gözlemlenirken, yüksek çapraz bağlayıcıya sahip jelden difüz olan parçacıklarda ise hem UV emisyon hem de yeşil emisyon gözlenmiştir. Ayrıca jellerde elde edilen nanoparçacıkların boyut dağılım grafikleri incelenmiştir. ZnO nanoparçacıklarının boyut dağılımlarının genişliği, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça azalma eğilimindedir. Ortalama parçacık boyutu çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça azalmaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda farklı morfolojiye sahip jellerde elde edilen nanoparçacıkların farklı boyuta, dağılıma ve optik özelliklere sahip olduğu söylenebilir.

ZnO nanoparçacıklarının PNIPAm jelinin özelliklerine etkisini görmek için elde edilen farklı morfolojideki ZnO/PNIPAm nanokompozit yapılarının optik, mekanik

ve termal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Saf ve kompozit örneklerin termal özellikleri incelendiğinde, TGA eğrilerinden kompozit örneklerin bozunmaya başlama sıcaklıklarının saf örneklere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Mekanik ölçüm değerlerini incelediğimizde ise çapraz bağlayıcı konsantrasyonu her iki örnek grubunda da (saf ve kompozit jel örnekleri) basınç dayanımını önemli derecede etkilemiştir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu azaldıkça saf jellerde basınç dayanımı 78 kPa'dan 354 kPa'ya, kompozit jellerde ise 343 kPa'dan 517 kPa'ya artmıştır. Kompozit jellerin saf jellere göre daha yüksek basınç dayanımına sahip oldukları görülmüştür. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça saf jellerde elastik modülü değeri 36.5 kPa'dan 212 kPa'ya, kompozit jellerde ise 97.5 kPa'dan 314 kPa'ya artmıştır. Jel içerisinde sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının PNIPAm jellerinin mekanik özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Tezin yedinci bölümünde ise farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren çinko asetatlı PNIPAm jellerine KOH diffüz edilerek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun parçacık oluşumuna etkisi ayrıntılı floresans takibi ile araştırılmıştır. Ayrıca ZnO emisyonunun tamamen sentez yönteminden geldiğini ve jelin kendisinden gelen net katkıyı görebilmek için aynı deney farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip saf PNIPAm jelleri için tekrar edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

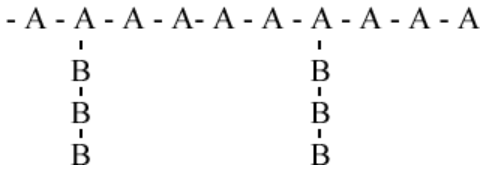
2.1 Polimer

Polimerler, monomer olarak adlandırılan küçük mol kütleli moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdukları büyük moleküler yapılardır. Polimer çok sayıda monomerin birleşmesiyle oluştuğundan zincir, monomerler ise zinciri oluşturan halkalar gibi düşünülebilir [64].

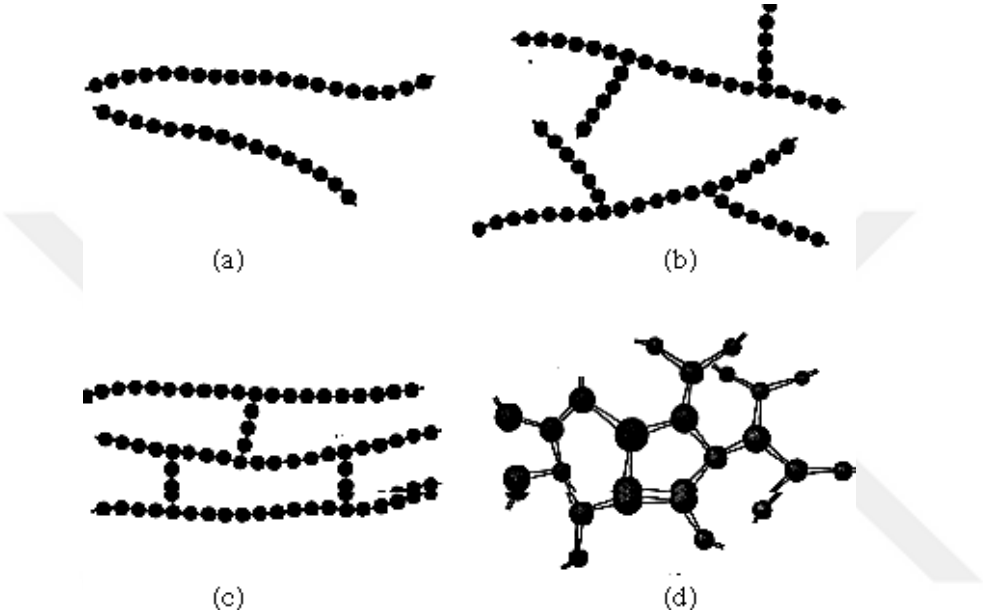
Polimer tek tür monomerlerden oluşuyorsa homopolimer, kimyasal yapısı farklı birden fazla tür monomerlerden oluşuyor ise heteropolimer olarak adlandırılır. Heteropolimer iki farklı tür monomerden oluşuyorsa kopolimer, üç farklı monomerden oluşuyorsa terpolimer adı verilir. Proteinler 20 tür farklı monomerden (amino asitler) oluşuyorken, DNA 4 farklı tür monomerden (nükloitler) oluşur [65].

Kopolimerler çeşitli yapılarda bulunabilir [66].

- Ardarda (Ardışık) kopolimer: Ardarda kopolimerde, A ve B monomer birimleri polimer zincirleri boyunca peşpeşe dizilirler.
  -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B
- Blok kopolimer: Blok kopolimerler, farklı monomer türü içeren homopolimerlerin uçlarından bloklar şeklinde birbirine bağlanması ile oluşur.
  -A-A-A-A-A-B-B-B-B-B
- Rasgele kopolimer: Monomer birimlerinin dizilişinde herhangi bir düzen yoktur, tamamen rasgeledir.
  -A-B-B-A-B-A-A-A-B-A
- Dallanmış kopolimer: Dallanmış polimerde, ana polimer zincirine bağlanmış farklı monomer türü içeren yan zincirler bulunmaktadır [65].



Polimerler 3 farklı formda bulunabilir. Doğrusal, dallanmış ve çağraz bağlı. Sadece çiftli bağ yapabilen monomerlerden oluştuysa doğrusal (lineer), ikiden fazla bağ yapabilen monomerler varsa dallanmış polimer olarak adlandırılır. İkiden fazla bağ yapabilen monomerlerin sayısı belli bir değerin üzerinde ise polimer zincirlerinin dalları birbiri ile karşılaşıp birbirine bağlanarak ağ şeklinde jel diye adlandırılan yapı oluşur. İkiden fazla bağ yapabilen monomere çapraz bağlayıcı molekül denir. Yapıları gösteren temsili şekil Şekil 2.1 de görülmektedir [67].



Şekil 2.1 : Doğrusal a) dallanmış b) ve çapraz bağlı c) ve ağ (jel) d) polimer yapılarının temsili şekli.

Polimer zincirlerinin doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olmasının yanı sıra değişik grupların polimer zincir yapısında yerleşmesine göre polimer zincir yapısında farklılıklar oluşur. Polimer zincirinin çeşitli konformasyonlarından söz edilebilir. Bir molekül atomları arasındaki bağlar etrafında dönme hareketine sahiptir. Konformasyon ise dönme hareketleriyle alabileceği her türlü geometrik düzenlemeye denir. Polimer zincirleri de bulundukları koşullara göre bağlar etrafındaki dönmelerle değişik konformasyonlara girerler [64].

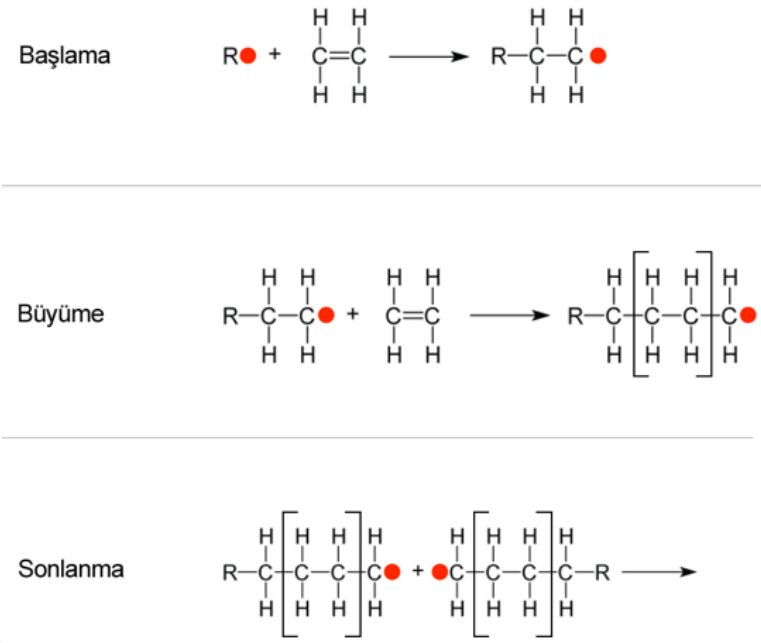
Doğrusal ya da dallanmış polimerler uygun çözücülerde çözünebilirler. Dallanmanın artması polimerin çözünürlüğünü azaltır. Polimerin çözünmesi genelde iki aşamada olur. İlk aşamada çözücü moleküllerinin polimer içerisine difüz etmesi ile polimer şişer. Bu aşama tüm polimerlerde gözlenir. İkinci aşamada ise polimer çözücü içerisinde dağılır. Bu aşama yoğun çapraz bağ içeren polimerlerde gözlenmez [68].

Polimerler genel olarak basamaklı ve katılma polimerizasyonu olmak üzere iki tip reaksiyon ile oluşur.

Basamaklı polimerizasyon (kondensasyon) tipinde; iki ya da daha fazla fonksiyonel grup içeren iki monomerin yan ürün olarak küçük bir molekül (H_2O, HCL, NH_3 gibi) ortama salarak birleşmesi ile basamaklı olarak ilerleyen bir polimerizasyon vardır. Bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmı fonksiyonel grup olarak adlandırılır. Genelde fonksiyonel grup olarak –OH, –COOH, $–NH_2$ türü gruplar bulunur. Bu polimerizasyonda benzer tepkimelerin tekrar edilmesi ile ard arda ilerleyerek polimer zincirleri büyümeyi sürdürür. Polimerizasyon başladıktan belli bir süre sonra monomer, dimer gibi küçük moleküller kalmaz, polimerizasyonun sonlarına doğru yüksek mol kütleli polimer elde edilir. Her aşamada farklı boylarda zincirler bulunmaktadır [64].

Katılma (zincir) polimerizasyonun da ise; büyümekte olan polimer zincirlerine monomerler birer birer hızlı bir şekilde katılırlar. Kendi içerisinde 4 alt gruba ayrılır. Zincir büyümesini sağlayan aktif gruplar serbest radikal karaktere sahip ise serbest radikal (çiftleşmemiş bir elektronu olan) polimerizasyonu, anyonik karaktere sahipse anyonik, katyonik karakterde ise katyonik zincir polimerizasyonu olarak adlandırılır. Eğer polimerizasyon bir katalizör varlığında gerçekleşiyorsa koordinasyon polimerizasyonu adı verilir [68].

Katılma reaksiyonları başlıca 3 aşamada gerçekleşir: başlama, büyüme ve sonlanma (Şekil 2.2). Başlama aşamasında basınç uygulamak, hızlı karıştırmak, ısıtmak gibi çeşitli etkiler ile başlatıcı molekül bir elektronunu kaybederek serbest radikal hale getirilir ve başlatıcı molekül diğer monomerlere bağlanarak zincirlere takılan monomerleri radikal hale getirir. Büyüme aşamasında radikal durumda olan momomerler diğer molekülleri bağlayarak zincirin büyümesini sağlarlar. Sonlanma aşamasında ise aktif monomerin radikal özelliğini kaybetmesi ile büyümenin durmasıdır. Sonlanma adımı; ya radikal halde monomere sahip iki zincirin reaksiyona girerek ölü polimer oluşturması ile ya da aktif polimer zincirinin ortamda bulunan radikal özelliğini yok edecek bir moleküle bağlanması ile gerçekleşir [64, 69].



Şekil 2.2 : Serbest radikal polimerizasyonunun aşamaları.

Basamaklı ve katılma polimerizasyonlarında önemli farklılıklar vardır.

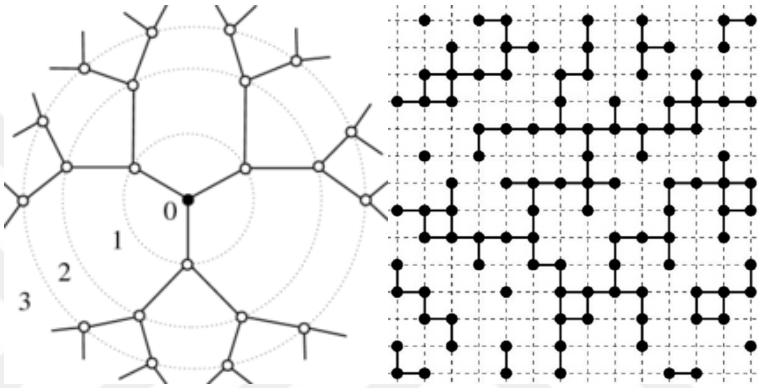
Basamaklı polimerizasyonda;

- Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir.
- Daha reaksiyon başında monomer tükenir ve polimerizasyon derecesi 10 olduğunda % 1 den daha az monomer kalır.
- Reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- Uzun reaksiyon süreleri sonucu yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir.
- Reaksiyonda herhangi bir t anında sistemde her türlü moleküllerin karışımı bulunur.

Katılma polimerizasyonunda ise;

- Sadece büyüme reaksiyonunda monomer birimleri tek tek zincire katılırlar.
- Reaksiyon süresince monomer konsantrasyonu giderek azalır.
- Makromoleküller bir anda oluştuğu için polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince çok az değişir.
- Reaksiyon süresi arttırılırsa verim artar fakat molekül ağırlığında fazla değişim gözlenmez.
- Reaksiyon karışımında sadece monomer ve çok az miktarda büyümekte olan radikal zincirleri bulunur [66].

Jelleşme sürecini modelleyen çalışmalardan ilki 1941 yılında Flory [70] ve 1943 yılında Stockmayer [71] tarafından ortaya atılan Klasik Teori ya da diğer bir adı ile Ortalama Alan Teorisidir. Bu teori ile küçük dallı moleküllerin nasıl bir araya gelerek büyük moleküller oluşturduğunu açıklamak istemişlerdir. Bu teoride herhangi bir kapalı çevrime sahip olmayan Şekil 2.3'de gösterilen Bethe latisi adı verilen bir örgü üzerinden incelenmiştir. Kapalı çevrimlerin ihmali nedeniyle oluşan büyük moleküller bir ağaca (Cayley ağacı) benzemektedir. Kapalı çevrimlerin ihmal edilmesi yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda polimer geometrisi hakkında doğru tahminler yapılamamaktadır [72].



Şekil 2.3 : Cayley ağacı a) periyodik örgü b) temsili şekli.

Daha sonra 1976 yılında Stauffer [72] ve De Gennes [73] tarafından sızma teorisi ortaya atılmıştır. Bu teoride jelleşme sürecinin periyodik bir örgü üzerinden incelenmesi (Şekil 2.3) ve kapalı çevrim oluşumunun hesaba katılması nedeniyle daha gerçekçi yaklaşımlar yapılmıştır. Monomerler örgünün köşelerinde bulunmaktadır ve köşeleri birbirine bağlayan kenarların kimyasal bağlar olduğu kabul edilmektedir. İki en yakın komşu monomerin birbiri ile etkileşip bağ yapma olasılığına p denir. Bu olasılık herhangi bir t anındaki bağ sayısının toplam olabilecek bağ sayısına oranıdır. Bu değer bize polimerleşme ile ilgili bilgi vermektedir. p değeri küçükse sistemde küçük kümeler oluşmuş demektir. P bir değerine yakın olduğunda ise, sistem hemen hemen tamamen polimerleşmiş ve bir uçtan diğer uca uzayan bir sonsuz küme oluşmuş demektir. Büyük kümelerin oluşturduğu, viskozitenin ani ve şiddetli artış gösterdiği kritik bir p değeri vardır. Bu kritik p değerine sızma eşik değeri ya da jel noktası denir ve p_c olarak adlandırılır. Sistem bu p_c değerinin altında ise sol fazında (çözelti durumunda) üstünde ise jel fazındadır (katı durumda). Sistemde sol-jel faz geçişi olmaktadır.

2.2 ZnO

2.2.1 Genel özellikler

ZnO doğrudan bant aralığına sahip, II-VI grubu yarıieltkenlerin önemli bir üyesidir. Oda sıcaklığında 3,3 eV bant aralığına ve yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir. ZnO'in eksiton bağlama enerjisi oda sıcaklığındaki termal enerjiden (27 meV) daha büyük olduğundan, ZnO'nun eksitonları oda sıcaklığında termal olarak kararlıdır. Bu yüzden optoelektronik uygulamalar için avantajlıdır [74].

ZnO n tipi iletkenlik göstermesine rağmen çeşitli yöntemler uygulayarak p tipi iletkenlik gösterebilmektedir [75, 76]. Genelde hegzagonal simetrik (vurzite) yapıya sahiptir. Bazı durumlarda kübik simetrik kristal yapısında da sentezlenebilmektedir [77]. Ayrıca yüksek piezoelektrik özelliğe sahiptir [78]. Hem yarıiletken olması hem de piezoelektrik özelliğe sahip olması nedeniyle optoelektronik, piezoelektrik sensör, dönüştürücüler ve rezanatör alanında çok yönlü uygulamaları vardır [79].

ZnO nanoyapıları yüksek yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle kimyasal ortama yüksek duyarlılık gösterirler. Bu özellikleri nedeniyle sensör uygulamalarında oldukça fazla kullanılırlar [80]. Biyolojik moleküllerin tespiti ve gaz sensörü olarak kullanılmaktadır. Fulati ve arkadaşları insan yağ hücresindeki glikoz konsantrasyonu ölçmek için ZnO nanoparçacıklarını glikoz sensörü olarak kullanmışlardır [81]. Wang ve arkadaşları ZnO nanoçubukların hidrojen [82] ve etanol [83] sensörü olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Dermatolojik açıdan insan vücudu ile uyumlu olduğundan ve UV ışığı absorblama özelliğinden dolayı kozmetik sektöründe güneş kremi gibi ürünlerde de kullanılmaktadır [84, 85].

Bunların yanısıra ZnO şeffaf elektrodlar [3], ince film transistörleri [4], ışık yayan diyotlar (ledler) [5], güneş hücreleri [7], lüminesans malzeme [8] ve biyolojik floresans etiketleme [9] gibi bir çok alan uygulamalarında [10] kullanılmaktadır.

ZnO nanoyapıları bir çok yöntem ile sentezlenebilmektedir. Kullanılan yöntemlerden başlıcaları buhar-sıvı-katı metodu [18], kimyasal buhar biriktirme [19], hidrotermal sentez [20], ultrasonik sprey proliz yöntemi [21] ya da sol-jel yöntemidir [22]. Bunların arasında sol-jel yöntemi çeşitli uygulamaları nedeniyle özellikle dikkat çekmektedir. Bu yöntem ile ZnO nanoparçacıkları oda sıcaklığında yüksek kontrollü heterojen çekirdeklenme ile elde edilebilmektedir [23]. Ayrıca pahalı olmayan bir

yöntemdir ve ZnO nanoparçacıklarının yüzey durumlarından kaynaklanan yeşil emisyonunu güçlendirmektedir.

2.2.2 Optik özellikler

ZnO genelde yakın morötesi (ultraviyole) ve görünür bölgelerde emisyon göstermektedir [24]. UV emisyon genelde dar ve 380 nm civarında, görünür emisyon ise geniş ve 500 nm civarındadır. UV emisyon eksitonların radyatif birleşmeleri (recombination) nedeniyle, görünür emisyon ise yüzey kusurlarının varlığından kaynaklanmaktadır [15]. Birçok II-VI nano ölçekli yarıiletkende bantlar arası geçişlerden kaynaklanan emisyon (band edge) daha kararlı ve etkilidir [25]. Bununla birlikte yüzey alanı düzenlemesi [26, 27], metal ve metal olmayan iyonlarla katkılandırma [28, 29], oksijen atmosferinde tavlama [30], ZnO yüzeyinden metal iyonlarını ayrıştırma [31] gibi yöntemlerle 520 nm civarındaki geniş emisyon şiddetini arttırmaya yönelik oldukça fazla çalışma vardır.

Dijken ve grubu [24] ZnO parçacıklarının lüminesans mekanizmasını şu şekilde açıklamışlardır: değerlilik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına uyarıldığında değerlilik bandında bir deşik bırakır. Uyarılmış elektronun temel seviyeye dönmesi farklı şekillerde olabilir. 1) Eksiton emisyonu, 2) tuzak emisyonu ve 3) radyatif olmayan emisyon. UV emisyonu klasik eksitonların radyatif birleşmelerinden kaynaklanmaktadır. Diğer ikinci ve üçüncü durum yüzey tuzaklarındaki deşikler nedeniyle oluşur. Bu tuzak yerler çeşitli yüzey kusurlarından kaynaklanmaktadır. Orta düzey derinlikteki tuzak yerinde elektron ve yüzey tuzaklı değişin birleşmesi görünür emisyona neden olmaktadır. Radyatif olmayan emisyon, iletkenlik bandından uyarılan elektronun yüzeyde tuzaklanmış deşik ile ışıma olmadan birleşmesidir. Bu deşik tuzaklama süreci eksitonların radyatif birleşmesinden daha hızlıdır.

ZnO'nun kusur emisyonunun kaynağı hakkında oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Teorik ve deneysel çalışmalar [15, 23, 86–88] ZnO nanoparçacıklarındaki kusur durumlarının birçok tipi olduğunu göstermiştir; doğal ve tekli, çiftli yüklü çinko boşluğu (V_{Zn}), doğal ve tekli, çiftli yüklü oksijen boşluğu (V_o), doğal ve tekli, çiftli yüklü çinko ara yer atomu (Zn_i), doğal ve tekli, çiftli yüklü oksijen ara yer atomu (O_i), V_o ve Z_{ni} kompleksi (V_o, Zn_i), V_{Zn} ve Zn_i kompleksi (V_{Zn}, Zn_i), oksijenin çinko ile yer değiştirmesi (O_{Zn}). ZnO'deki bu kusurlardan kaynaklı yeşil emisyonu için

çeşitli mekanizmalar önerilmiştir. Xu ve arkadaşları [88] ZnO'daki yeşil emisyon için üç olası mekanizma önermiştir, bunlar: a) iletkenlik bandından akseptör seviyelerine (O_i yada Zn_i) geçişler b) derin donör seviyelerinden (V_o Zn_i kompleksi) sığ akseptör seviyelerine (V_{Zn} ve O_i) geçişler c) sığ donör seviyelerinden (Zn_i) sığ akseptör seviyelerine (V_{Zn} O_i kompleksi) geçişlerdir.

ZnO'nun iç kusurları ''full-potansiyel lineer muffin-tin orbital metodu'' ile modellenmiştir ve Lin ve arkadaşları [87] yeşil emisyonun iletkenlik bandından O_{Zn} (2.38 eV) ya da O_i (2.28 eV) arasındaki geçişlerden kaynaklanmakta olduğunu önermişlerdir. Bununla birlikte ikinci geçiş oldukça küçüktür çünkü ZnO'da O_i oluşumu oksijenin büyük çapından dolayı daha az olasıdır. Deneysel datalara dayanarak Vanheusden ve arkadaşları [86] yeşil emisyonun V_o^+ tekli yüklü oksijen boşluğundan değerlilik bandına geçişlerden kaynaklandığını önermişlerdir. Dijken ve grubuna göre [26], çift yüklü oksijen boşluğu V_o^{+2} ilk olarak, ZnO nanoyapılarının içinde yeralan V_o^+ yüzey durumda tuzaklanmış deşiğin tünellemesi ile oluşmaktadır. Sonuç olarak, V_o^{+2} ve sığ (shallow) tuzaklanmış elektron birleşerek (recombination) yeşil ışık oluşturur. Buna rağmen, yeşil emisyondaki kesin mekanizma hala tartışmalıdır, bu zamana kadar radyatif birleşmede tekli iyonize oksijen boşlukları etkilenimi en fazla kabul alan açıklamadır [15].

Literatürdeki çalışmaları genel olarak özetlersek ZnO'nun emisyon mekanizması üç dalga boyu bölgesi ile ilişkilidir. Genel olarak gözlenen bölge mor-mavi ve yeşil bölgedir, nadir olarak da turuncu-kırmızı bölgedir [89].

Mor-mavi emisyon: daha öncede bahsedildiği gibi eksitonların radyatif olarak yeniden birleşmelerinden kaynaklanır (360-390 nm arası). Bu emisyonun kusurlar ile ilişkisi yoktur. Genelde ZnO'nun kristalliği arttıkça bu emisyonun şiddeti artar [90–92].

390-455 nm arasında mor emisyon gözlenir. Çinko arayer kusurlarının enerji seviyeleri iletkenlik bandının 0,22 eV aşağısında olduğu rapor edilmiştir [92–94]. Bu seviyeden değerlilik bandına geçiş 3,15 eV etrafında mor ışık yayar. Bu emisyon düşük sıcaklık fotolüminesans ölçümlerinde gözlenir.

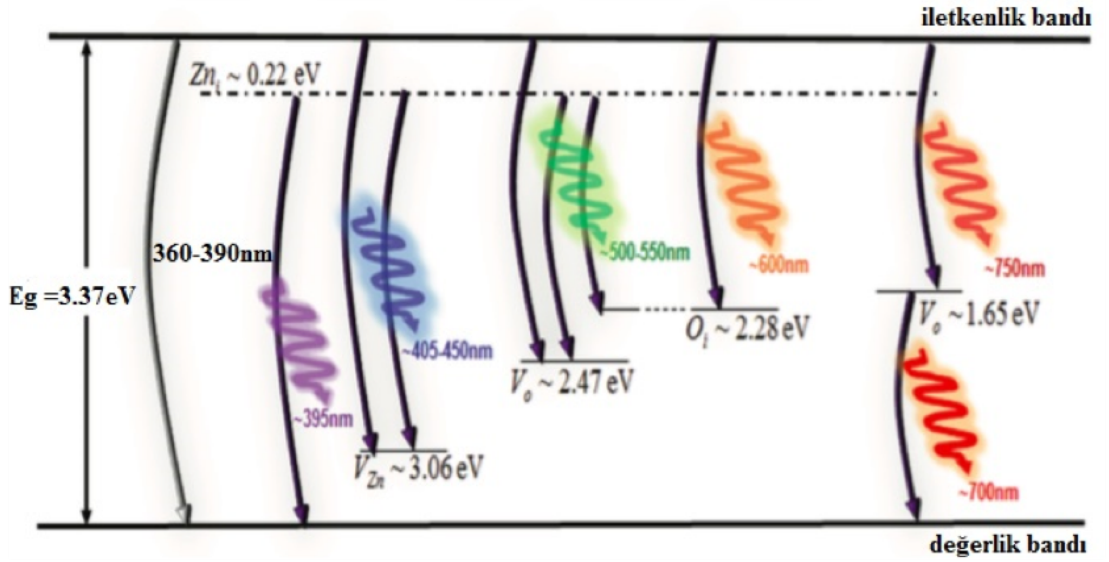
Normalde oksijen boşluğu ve çinko arayer atomu kusur çokluğu nedeniyle ZnO n tipi malzemedir. Bununla beraber parametrelerin kontrolü ile özellikle oksijen konsantrasyonun arttırılması ile oksijen arayer atomu ve çinko boşluğu elde edilebilir

[95]. İletkenlik bandından çinko boşluğu seviyesine ve çinko ara yer atomu seviyesinden oksijen boşluğuna geçişler sırası ile 3,06 eV ve 2,85 eV emisyon yayar [87].

Yeşil emisyon: 492-577 nm aralığında yeşil emisyon gözlenmektedir. Oksijen boşluğu enerji seviyesi değerlilik bandının 0,9 eV yukarısındadır [96]. Yeşil emisyon iletkenlik bandı ile oksijen boşluğu (2,47 eV) ve çinko ara yer atomu ile oksijen boşluğu (2,25 eV) arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır [96]. Çinko arayer ve oksijen boşluğu kusurlarının artması taşıyıcı konsantrasyonunun ve yeşil emisyonun artmasına neden olur.

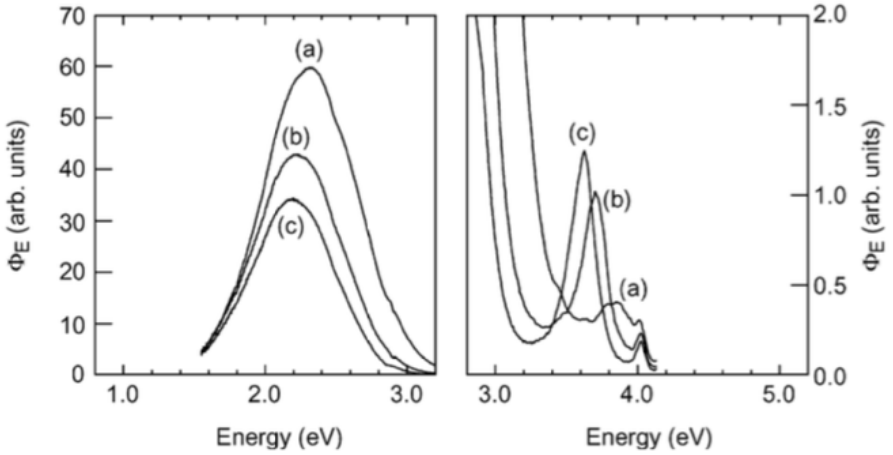
Turuncu-kırmızı emisyon: bu emisyonun kaynağı oksijen arayer atom durumlarıdır. İletkenlik bandından 2,28 eV aşağısında yer almaktadır [87, 97, 98]. İletkenlik bandından oksijen arayer atomuna geçiş 2,28 eV ve çinko arayer atomundan oksijen arayer atomuna geçiş 2,06 eV'ta ışık yaymaktadır.

ZnO'ya ait enerji geçişleri kısaca Şekil 2.4'de gösterilmiştir [99] [100].



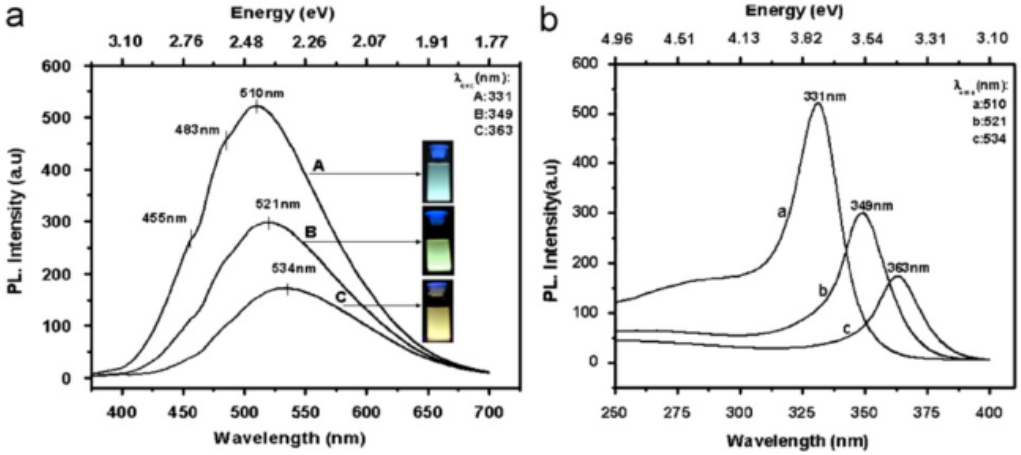
Şekil 2.4 : ZnO'in şematik bant diyagramı.

ZnO'nun parçacık boyutu değiştirilerek veya başka elementler ile katkılandırılarak optik ve elektronik özellikleri ayarlanabilmektedir [26, 32, 101]. Dijken'in yaptığı çalışmada ZnO nanokristal parçacıklarının prapanol içerisinde farklı büyüme zamanlarında UV ve görünür emisyon spektrumları görülmektedir (Şekil 2.5). parçacık boyutu arttıkça UV emisyonun daha baskın olduğu ve görünür yeşil emisyonun sönümlendiğini görmüşlerdir.



Şekil 2.5 : 15 dk a) 120 dk b) ve 420 dk c) büyütülen ZnO nanokristal parçacıklarının emisyon spektrumları.

Patra ve grubunun [32] yaptığı çalışmada ise ZnO parçacıklarının boyutu azaldıkça emisyon spektrumlarının maksimum değerlerinin kısa dalgaboyuna kaydığını ve emisyon şiddetinin arttığını görmüşlerdir (Şekil 2.6). Bant aralığı değerlerinden parçacıkların ortalama boyutu A örneği için 4 nm, B örneği için 5.5 nm ve C örneği için 8 nm hesaplanmıştır.



Şekil 2.6 : A-B-C örneklerinin oda sıcaklığında a) emisyon ve b) eksitasyon spektrumları.

Bu çalışmalardan çıkan sonuç, parçacık boyutu azaldıkça yüzey/ hacim oranı artmaktadır ve yüzey durumlarından kaynaklanan emisyon daha baskın hale gelmektedir.

2.3 Kompozit Malzemeler

İki veya daha fazla malzemenin kimyasal ya da fiziksel olarak biraraya gelmesi ile oluşan malzemeler kompozit malzeme olarak adlandırılır. Kompozit malzemeler

bileşenlerin iyi özelliklerini biraraya getirmek, ortaya yeni bir özellik çıkarmak, bileşenlerin özelliklerini tek bir malzemede toplamak amacıyla oluşturulurlar [102].

2.3.1 Polimer matrisli kompozitler

Polimer sistemleri kolay üretimleri, genelde düşük termal uzama katsayısına sahip olduklarından geniş sıcaklık aralığında kullanılabilmeleri, hafif ağırlıkları, kolay şekillendirilebilen, korozyona uğramayan ve genelde yumuşak yapıları gibi özellikleri ile değişik amaçlarla oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte metaller ve seramikler ile karşılaştırıldığında daha düşük modül ve dayanıklılığa sahiptirler. Polimerlerin özelliklerini düzeltmek için lif, plaka, inorganik katı içerikleri eklenerek polimerler güçlendirilebilir. Çeşitli malzemelerin eklenmesi ile polimerlerin mekanik, termal ve diğer özellikleri iyileştirilebilmektedir [103, 104].

Genellikle kompozitler mikron boyutlu içerik ile kuvvetlendirilirler. Son zamanlarda tekniklerin gelişmesi ile içerik boyutu nano ölçeklere düşürülmüştür.

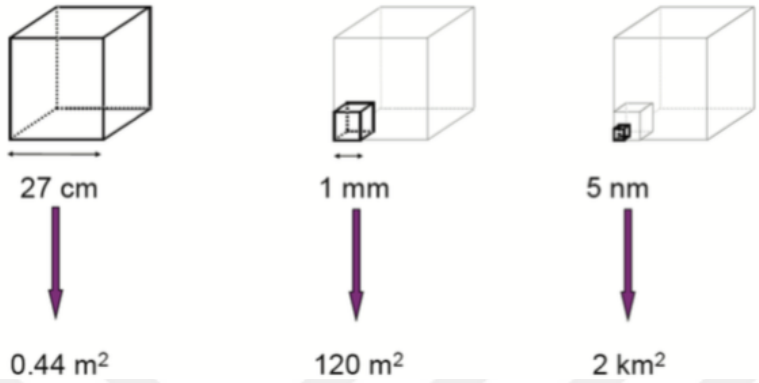
Mikromekanik teoriler kompozit malzemelerin etkin özelliklerinin (young modülü gibi) ; bileşenlerin özellikleri ve hacim kesirlerinin, içeriğin şeklinin ve düzeninin, polimer matris-içerik ara yüzey özelliklerinin fonksiyonu olduğu yönündedir. Bu teorilerde kompozit materyallerin özelliklerinin içeriğin boyutundan bağımsız olduğunu öngörmektedir. Genelde bu görüş polimerlerde mikron boyut güçlendirmesi için doğrudur fakat nano boyut güçlendirmesi için doğru değildir. Nano boyutta dikkate değer farklılıklar olmaktadır.

Nano bilimde ve nano teknoloji alanlarındaki gelişmeler nedeniyle, boyutun materyal özellikleri ile ilişkisi oldukça ilgi çekmektedir [104].

Mikro boyuttan nano boyuta geçiş, fiziksel özelliklerde önemli değişimlere yol açmaktadır. Nanoboyutlu malzemeler, belirli bir hacimde büyük yüzey alanına sahiptir. Birçok önemli kimyasal ve fiziksel etkileşimler yüzeyler ve yüzey özelliklerine göre yürütülür [105].

Boyutun yüzey alanına etkisini anlayabilmek için örnek olarak; küp şeklinde 50 kg ağırlığında kuvars (SiO_2) düşünelim. Bu küp 27 cm kenar uzunluğuna sahip olsun. Bu parça tek bir kristal olarak 0.44 m^2 toplam yüzey alanına sahip olacaktır. Kristal boyutuna karşılık gelen küp kenar uzunluğunun 1 mm'ye azaltılması ile, küp

yaklaşık 120 m^2 yüzey alanına sahip olan $2x10^7$ küçük küpten oluşacaktır. Kenar uzunluğunu 5 nm gibi daha küçük bir değere azaltılması yaklaşık 2 km^2 yüz ölçümüne sahip $1.6x10^{23}$ tane çok küçük küplere yol açacaktır. Örneğin şematik gösterimi Şekil 2.7'de gösterilmektedir (şekildeki ölçeklendirme doğru değildir) [106].



Şekil 2.7 : 50 kg'lık kuartz küpte parçacık boyutu azaldıkça yüzey alanının artmasını gösteren şema.

Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenlerden biri nano boyutlu ise kompozit malzeme nanokompozit olarak adlandırılır. Bu tanım gözenekli ortam, kolloidler, jeller ve kopolimeri kapsamaktadır fakat genel olarak hacimsel bir matris ile özellikleri farklı olan nano boyutlu bir fazın katı haldeki kombinasyonunu ifade etmektedir [107]. Polimer nanokompozit ise genelde nanoparçacıkların (100 nm'den daha küçük çaplı) dolgu malzemesi olarak polimer matrisinde kullanılması ile ilişkilendirilir. Matris ve parçacıklar arasında yüksek arayüzey olduğu için dolgu malzemesi %3-5 oranında bile olsa özel özellikler ile şonuçlanabilmektedir [103]. Polimer matrisinde dağıtılan nanoparçacık ile polimer matrisin; young modülü, sertlik gibi mekanik özellikler, elektriksel ve termal iletkenlik, faz davranışı, termal kararlılık, yoğunluk, manyetik, optik ve dielektrik özellikler gibi özellikleri değiştirilebilir [106].

Kompozitlerin özellikleri dolgu malzemesinin ve matrisin doğasına aynı zamanda onların bağlanmasına, boyutuna, şekline, kümeleşmesine ve dolgu malzemesinin matris içerisinde dağılımasına göre değişmektedir [103].

Son yıllarda, polimer nanokompozitler ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır.

Zhao ve grubu çalışmalarında PVA (polivinilalkol) içerisine %1.8' lik hacimde grafen ekleyerek elde ettikleri grafen/PVA nanokompozitinin çekme dayanımında

%150 iyileştirmeye neden olduğunu ve young modülünün 10 kez arttığını göstermişlerdir [108]. Nanokompozitlerle ilgili yapılan başka bir çalışmada %1 karbon nanotüp içeren epoksi nanokompozitinin saf olan örneğe göre termal iletkenliğinin iki kat daha büyük olduğu, karbon nanotüp hacim kesri %17 ye arttırıldığında ise lineer olmayan bir artışla 18 kat daha büyük bir değer elde edilmiştir [109].

Chunyu ve arkadaşları çalışmalarında CdSe/ZnS nanoparçacıklarını selüloz matrisine gömmüşler ve selüloz ağının CdSe/ZnS nanoparçacıklarının karakteristiğini muhafaza ettiği görülmüştür. Bu yöntem ile emisyon kabiliyeti olan kuantum nokta-hidrojeller elde edilmiştirler [37].

Biyolojik uygulamalar suda çözünen nanomalzemeler gerektirmektedir. Genelde nanoparçacıklar inorganiktir ve suda çözünmezler. Polimer matrisler ve hidrojeller nanoparçacıkları biyouyumlu hale getirmektedir. Böylece elde edilen nanokompozitler ilaç salınımı, sensör ve floresans etiketleme gibi birçok biyolojik uygulamalar için kullanılabilirler [9, 44]. Floresan nanoyapıların hidrojel ile birleştirilmesi biyolojik denemeler için yeni nesil floresan etiketleyiciler sağlamaktadır. Nanoyapıların emisyon spektrumu kompozisyon, şekil, boyut değişimi ile herhangi bir alıcı molekül enerjisine uyacak şekilde ayarlanabilir [45].

Jeon ve çalışma grubu kapsüllenmiş manyetik polimer kompozit elde etmişlerdir [110]. İçi boş polialin/Fe_3O_4 mikroküreler Yang ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [111]. Yapılan çalışmalarda polimerlere manyetik özellikler eklenmiştir.

Nanokompozitler, lityum-iyon pil alanında süperkapasitör uygulamalarında kullanılmaktadır. Li ve arkadaşları kararlı iletken grafen/SnO_2 nanokompozitleri geliştirmişlerdir [112].

Ballav ve Biswas nanoboyutlu Al_2O_3 ve PTP (politiofenin) içeren kompozit hazırlamışlar ve bu kompozitin saf homopolimere göre elektriksel iletkenliğinde ve termal kararlığında açıkça bir artış gözlemlemişler. Ayrıca kompozit saf polimerin aksine suda ve izopropanolde kararlı dağılım göstermiştir [113].

Nanopartiküllerin polimer üzerinde etkisi benzersiz değildir ama genel olarak bazı eğilimler görülebilmektedir. Jordan ve arkadaşları kapsamlı bir şekilde amorf ve ya kristal polimer ile dolgu malzemesinin çekici ve itici etkileşimleri gözönüne alarak nanopartiküllerin polimerlerin mekanik özelliklerine etkisinin ana eğilimlerini

toparlamışlardır [104]. Çizelge 2.1'de amorf ve yarıkristal polimerlerde nanoparçacıkların polimerlerin mekanik özellikleri üzerine etkilerinin eğilimlerini göstermektedir.

Çizelge 2.1 : Polimer nanokompozit davranış eğilimi özeti.

	Yarıkristal polimer matris	Amorf polimer matris	
Elastik Modülü	Hacim kesri ile artar.	Hacim kesri ile artar.	İyi etkileşim
	Boyut azalması ile artış olur ya da değişmez.	Boyut azaldıkça artar.	
	Hacim kesri ile artar.	Hacim kesri ile artar.	Zayıf etkileşim
	Boyut azaldıkça artar.	Boyut azaldıkça artar.	
	(İyi etkileşimden daha yüksek artış)		
Gerilim/Gerinim Verimi	Hacim kesri ile artar.	----------	İyi etkileşim
	Boyut azaldıkça artar.		
	Parçacık eklenmesi ile azalır.	Parçacık eklenmesi ile azalır.	Zayıf etkileşim
Nihai Gerilim/Gerinim	Boyut azaldıkça artar.	Nano>mikro %20 ağırlıktan sonra	İyi etkileşim
	Küçük hacim kesirleri için saftan daha azdır.	Parçacık eklenmesi ile azalma	Zayıf etkileşim
Yoğunluk/Hacim	Boyut azaldığı kadar hacim artar.	Boyut azaldığı kadar hacim artar.	İyi etkileşim
	----------	----------	Zayıf etkileşim
Bozulma Gerginliği	Parçacık eklenmesi ile azalır.	Parçacık eklenmesi ile artar.	İyi etkileşim
	----------	Boyut azaldıkça artar.	
	Parçacık eklenmesi ile azalır.	Parçacık eklenmesi ile artar.	Zayıf etkileşim
T_g	Parçacık eklenmesi ile azalır.	Boyut azaldıkça artar.	İyi etkileşim
	----------	%0.5 seviyeye kadar %1-10 seviyesine düşer.	Zayıf etkileşim
Kristallik	Önemli bir etki yok.	----------	İyi etkileşim
	Önemli bir etki yok.	----------	Zayıf etkileşim
Viskoelastiklik	Hacim kesri ile artar.	Daha az düzenli nano yapıda hacim kesri ile artar.	İyi etkileşim
	Boyut azaldıkça artar.	----------	
	----------	Parçacık eklenmesi ile azalır. (en az%1 lik eklentiyle)	Zayıf etkileşim

2.4 Polimer-ZnO Nanokompozitleri

ZnO nanoparçacıkları koruma ve optik özelliklerini iyileştirmek için genelde polimerler ile karıştırılarak ya da yüzeyleri polimer ile değiştirilerek çeşitli nanokompozitler üretilmektedir. Huan-Ming Xiong yayınladığı inceleme makalesinde polimerler ile düzeltilmiş ZnO nanoparçacıklarının optik özelliklerini ayrıntılı incelemiştir [33]. İnceleme sonucunda ZnO-bazlı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında fiziksel metodlar ve kimyasal reaksiyonlar

olmak üzere iki ana strateji takip edilebilmektedir. Fiziksel metodlarda polimer ve nanoparçacık çözeltileri ya da polimer eriyikleri karıştırılır. Böylece statik etkileşmeler, van der Walls kuvvetleri ya da Lewis asit-baz etkileşmeleri nedeniyle bağlanmış polimer nanoparçacık fiziksel karışımları elde edilir. Kimyasal methodlarda ise kimyasal bağlar ile polimer ve nanoparçacıklar bağlanmaktadır. ZnO-polimer nanokompozitleri kimyasal methodlar kullanılarak elde edildiğinde genelde homojen, transparan ve çözücü ile yıkandığında tahrip olmayan yapıya sahiptirler [33].

2.4.1 ZnO nanoparçacıkları ile polimerlerin fiziksel karışımları

Yakın zamanda, ZnO nanoparçacıklarını korumak için ilk yapılan girişimler basitçe ZnO nanoparçacıkları ile polimerlerin karıştırılması ya da ZnO'nun sentetik çözeltisi içerisine polimer eklenmesidir. Buharlaşma işleminden sonra ürünler katı karışımlar haline gelir. Guo ve arkadaşları ZnO nanoparçacıklarını polivinilpirolidon (PVP) etanol çözeltisinde sentezlemişlerdir [114, 115]. PVP kaplı ZnO nanoparçacıklarının UV emisyonu artmış, görünür bölge emisyonu azalmıştır. PVP ile kaplama ZnO'in kristal özelliğini arttırmıştır.

Benzer bir sonuç ZnO'nun polianilin (PANI) modifikasyonununda da görülmüştür [116]. Sonraki çalışmalarda PVP'nin ZnO kristallenmesini ve morfolojisini kontrol ettiğini göstermiştir [117].

Diğer yandan PVP kaplı ZnO'in bir boyutlu malzeme olduğu görülmüştür. Nedeni ise PVP'nin ZnO'in özel bir kristiyografik düzlemine adsorb tercihidir. Böylece bu düzlem pasife edilir ve kristal büyümesini c ekseninde kolaylaştırır. PVP pasivasyonu yüzey kusurlarını azaltır ve mavi emisyonu arttırır. Saf PVP de mavi emisyona sahiptir. ZnO ile karşılaştırıldığında ikisinin emisyonu üstüste biner ve uyarma dalga boyuna göre değişir [118]. Eğer PVP içeriği yeteri kadar yüksekse görünür emisyon da gözlenir [114, 119].

ZnO ile polimer arasındaki kompleks etkileşimleri anlayabilmek için ZnO nanoparçacık ve polietilen oksit (PEO) çözeltileri karıştırılmış ve kompozit filmler elde etmek için buharlaştırılmıştır [120]. Fotolüminesans (PL) spektrumu ZnO/PEO ağırlık oranına bağlı olarak değişmektedir. ZnO oranı arttkça emisyon maksimum dalgaboyu uzun dalgaboyuna kaymış ve emisyon şiddeti artmıştır. ZnO/PEO ağırlık oranı 0.5'e arttırıldığında kompozit filmlerin PL şideti ZnO nanoparçacık peletinin

şiddettine yaklaşmıştır [121]. Polimer ZnO nanoparçacıklarını korumaktadır fakat bu etki basit bir fiziksel karışım ile tam karşılanamamaktadır.

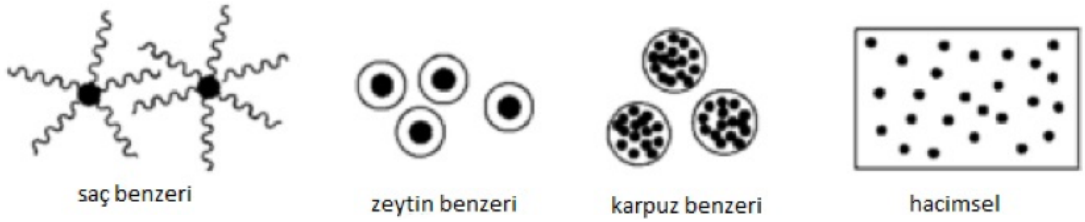
Abdullah ve arkadaşları ZnO nanoparçacıklarını polietilen glikol (PEG) ile yerinde (in situ) metodu ile sentezlemişlerdir [122, 123]. Yapılan çalışmada LiOH ve PEG etanolde çözülmüş ve çinko asetat çözeltisi ile karıştırılmıştır. 40 ^{o}C'de 3 gün kurutulmuş ve kompozit filmler elde edilmiştir. ZnO'in PEG ile birleşmesi ZnO'in PL verim oranını arttırmaktadır. Fazla LiOH eklenmesi oldukça yüksek mavi ışık yayan ürünler elde edilmesini sağlamıştır. Katı karışım birçok farklı tür içerdiğinden PEG ve LiOH'un ZnO üzerindeki etkisi açıkça değerlendirilememiştir.

Yapılan farklı bir çalışmada ise ZnO nanoparçacıkları ∝-zirkonyum fosfat nanoplakaları ve polimetilmetakrilat (PMMA) asetonda karıştırılmıştır [124]. Daha sonra çözücüler buharlaştırılmış ve 100 mikrometre kalınlıkta düzgün filmler elde edilmiştir. Çeşitli ortamlarda kurutulan kompozit filmlerde hem UV hem de görünür lüminesans gözlenmiş, sadece tüm gün boyu 120 ^{o}C'de kurutulan film güçlü UV emisyon göstermiştir. Çalışmayı yapanlar, ısıtmanın ZnO üzerine adsorblanan çözüleri kaldırdığı ve PMMA nedeniyle yüzey kusurlarının pasivize olduğu yorumunu yapmışlardır. Oksidasyonun hava ile etkileştiğini düşünmemişlerdir. Aslında hava ortamında ısıtma ZnO yüzeyindeki boşlukları oksijen ile doldurduğu için ZnO nanoparçacıklarının görünür emisyonunu sönümlemektedir.

Eğer polimerin kendisi emisyona sahip ise (örneğin; poli(fenilenvinilen) (PPV) gibi), genelde ZnO ile birleşmesi floresansını sönümlendirir. Wang ve çalışma grubu PPV/PPA kompozit filmlerine ZnO nanoparçacıklarının eklenmesinin PPV'nin lüminesansını önemli derecede azalttığını gözlemlemişlerdir [125]. Bu durumu ZnO nanoparçacıkları ile polimer arasındaki arabağlardaki PPV zincirinde eksitonların yük ayrımı olayına atıf yapmışlardır. Daha fazla ZnO içeriğinde polimer ve ZnO arasında daha büyük arayüzey oluşur, böylece eksitonlar elektron ve deşik olarak ayrışır. Benzer sonuçlar poli[2-metoksi-5-(20-etil heksiloksi)-fenilenvinilen] filmlerinin PL emisyonunda da görülmüştür [126]. ZnO'in emisyonu bu kompozitlerde PPV'ye kıyasla zayıf ve önemsiz kalmaktadır. Yapılan bu çalışmalara göre ZnO ve polimerin fiziksel olarak karıştırılması ZnO'in görünür emisyonunu düzeltmek için uygun bir yöntem değildir.

2.4.2 ZnO nanoparçacıkları ile polimerlerin kimyasal karışımları

Kimyasal olarak sentezlenen polimer–ZnO nanokompozitleri genel olarak 4 gruba ayrılmıştır [33] (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Kimyasal reaksiyonlar ile elde edilen ZnO–polimer nanokompozit yapıları.

- Polimer-ZnO nanokompozitlerinin baştaki saç benzeri (hair on head) yapısı;

Polimerlerin bağımsız organik ligand (merkezi atoma bağlı atom, molekül veya iyon) olarak ZnO yüzeyine aşılanması ile elde edilir. Bu tip nanoparçacıklar çinko tuzlarının hidrolizasyonu yada ligand değiş-tokuşu ile elde edilir.

Tipik lüminesans özellikli ZnO nanoparçacıkları çinko asetat tarafından türetilen asetat grupları ile korunur. ZnO üzerindeki bu organik gruplar ile polimer ligandlarının yer değiştirmesi polimer hacminin büyük olması nedeniyle genelde ZnO'in lüminesansını yoketmektedir.

Polisitren aşılanmış ZnO nanaparçacıkları UV lamba ile uyarıldığında çıplak göz ile görülen sarı-yeşil lüminesans göstermiştir [127]. Richter ve çalışma grubunun elde ettiği polimer aşılı ZnO nanoparçacıkları güçlenmiş kararlılık göstermelerine rağmen, ZnO ve ligandlar arsında varolan denge durumundan sıcaklık ya da konsantrasyon değişikliği ile ufak bir kayma ZnO'nun lüminesansını etkilemektedir [128]. Bununla birlikte polimer aşılı ZnO nanoparçacıkları (küçük organik ligand ile korunan) suda kararlı değildir. ZnO üzerindeki organik ligandlar ile su ve hidroksid grupları yer değiştirebilir bu da lüminesansın sönümlenmesine neden olmaktadır.

- Polimer-ZnO nanokompozitlerinin zeytin benzeri (olive) yapısı;

Eğer ZnO üzerindeki organik ligandlar polimerleşme ile çapraz bağlanırsa, ZnO çekirdek polimerler sıkıca korunur. Yapı bir zeytini andırmaktadır. Bu yapılar nanoparçacık yüzeyinde atom transferli radikal polimerleşmesinin (ATRP) başlaması ile sentezlenmektedir.

Peng ve arkadaşları ZnO yüzeyinde polimerleşmeyi başlatarak ZnO@PPEGMA (polietilen glikol) nanoparçacıklarını elde etmişlerdir [129]. Elde edilen nanokompozit görünür emisyona sahip değildir fakat iyi kristallenmiştirler. ATRP süresi arttıkça UV emisyonu artmıştır. Bu örnekden de anlaşıldığı gibi ZnO'in optik özellikleri kusurlardan kaynaklanan yüzey durumları ile ilişkilidir. Bahsedilen çalışmada ZnO nanoparçacıkları yüksek derecede kristallendiğinde hemen hemen yüzeyde hiç amorf faz oluşmaz ve parçacıklar sadece eksiton emisyonu gösterir.

Literatürde polimer ve asetatlar görünür emisyonu korumak için fazlaca kullanılmıştır. Bazı küçük ligandların ZnO yüzeyindeki oksijen boşuklarını doldurduğu (pasifizasyon) bu yüzden de görünür emisyonu etkileyen kusurları azalttığı, büyük ligandların ise yük ayrımı için boşuklar sağlamakta böylece elektron-deşik yeniden birleşme süresi uzamakta ve eksiton emisyonunu bastırtığı gözlenmiştir.

Polimer-ZnO nanokompozitlerinde ise ZnO'nun lüminesans davranışı karmaşıktır. ZnO nanoparçacıklarının polimer matrisi içerisinde dağılımı, polimer ligandları ile çinko atomları arasındaki koordinasyon, polimer kısımları ile ZnO yüzey grupları arasındaki etkileşim gibi birçok faktör vardır.

- Polimer-ZnO nanokompozitlerinin karpuz benzeri (watermelon) yapısı;

Polimerler içerisinde birçok nanoparçacık içeren bir mikroküre (100nm-10μm formunda sentezlenebilmektedir. Elde edilen yapı birçok çekirdek içeren karpuza benzetilebilir. Bu yapılar emülsiyon polimerleşmesi ya da çözelti polimerleşmesi ile su içerisinde bir süspansiyon olarak elde edilir.

ZnO@polimer çekirdek kabuk mikroküreleri elde etmek bir önceki yapıya göre daha kolaydır. Genelde ZnO nanoparçacıkları oleik asit gibi yüzey aktif maddeler ile modifiye edilir ve sonra emülsiyon polimerizasyonu için monomerler ile suda dağıtılırlar. Birçok yüzey aktif malzeme ve su ZnO görünür emisyonunu sönümlendirmektedir. Zhang bu problemi çözmek için 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat (TPM) kullanmıştır [130]. İlk olarak ZnO'yu etanol içerisinde çinko asetat ve LiOH kullanarak sentezlemiştir. ZnO'yu korumak için MPS kolloide eklenmiş ve daha sonra sitirenin miniemülsiyon polimerleşmesi için tüm karışımı su içerisine koymuştur. MPS ZnO'in dışında hidrofobik kabuk olarak şekillenir ve ZnO'nun

polisitiren (PS) taneciklerin girmesine yardımcı olur. Elde edilen çekirdek-kabuk melez mikroküreler sarı-yeşil lüminesans göstermiştir.

Bu yapıyı elde etmek için diğer bir yöntem ise, ZnO nanoparçacıklarını önpolimerleşme için monomerlerin içerisinde dağıtmak ve sonra emülsiyon polimerleşmesi için karışımı suya koymaktır. Bu yöntem ile yapılan bir çalışmada, ön polimerizasyon için metakrilat anyon modifiyeli ZnO nanoparçacıklarını MMA monomerleri içerisinde dağıtmışlar. Reaksiyona girmeyen MMA monomerleri ve ZnO@PMMA nanoparçacıkları içeren mavi ışık yayan karışım elde etmişlerdir [131]. PMMA kabukları ile ZnO çekirdek arasında güçlü etkileşimler bulunmaktadır.

- Polimer-ZnO nanokompozitlerinin hacimli (bulk) yapısı;

Hacimli polimerleşme sonucu ZnO nanoparçacıklarını içeren hacimli materyaller elde edilmektedir. Diğer 3 yönteme göre büyük yapılardır ve çeşitli formlarda oluşabilmektedir.

ZnO nanoparçacıkları başlatıcı ile saf monomerler içerisinde dağıtıldığında polimerizasyon hacimsel malzeme meydana getirir. Yapılan bir çalışmada, ZnO yüzeyini TPM ile modifiye etmişler ve sonra bu ZnO nanoparçacıkları ile hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerlerini polimerleştirmiştir [132]. TPM-ZnO/PHEMA nanokompozitleri, modifiye edilmemiş ZnO ve HEMA'dan daha iyi dağıtılmış ve kontrol edilebilir emisyona sahiptirler. TPM grupları nanoparçacıkların homojen birşekilde dağılmasını sağlamıştır.

ZnO ile yapılan diğer çalışmaları kısıca özetlersek;

Sentez sırasında nanoparçacıkların kümeleşme eğilimini azaltmak veya önlemek ve dar boyut dağılımı elde edebilmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Parçacıkları polimer ile kaplama [33], SiO_2 gibi inorganik kabuk ile koruma [34], ZnS [35] gibi ve çeşitli organik ligandlar [36] kullanılarak nanoparçacıklar korunmaktadır. Genellikle polimer çalışmalarında, nanoparçacıklar polimerden ayrı sentezlenip polimer matrisine gömülmektedir [37] ya da polimerler nanoparçacık çözeltisine eklenmektedir [34]. ZnO'in polimerler ile yapılan çalışmalardan; Zaporozhets ve arkadaşları [38], ZnO nanoparçacıklarını yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) matrisine gömmüşlerdir, bu işlem sonucunda parçacık boyut dağılımının genişlediğini ve floresans spektrumunda herhangi bir farlılık olmadığını gözlemlemişlerdir. Agrawal ve arkadaşları, ZnO nanoparçacıklarını polimerden ayrı

olarak sentezlemiş ve bu parçacıkları polimetilmetakrilat (PMMA) matrisi ile karıştırmıştır [39]. Elde ettikleri nanokompozit film oldukça saydam olup, iyi bir UV soğurucu özellik göstermiştir. Bari ve arkadaşları, ZnO ince filmlerini polietilen glikol (PEG) varlığında elde etmişlerdir ve çözücünün parçacık morfolojisi üzerine etkilerini incelemişlerdir [40]. Çözücünün amonyum hidroksitten sodyum hidroksite değiştirilmesi ile parçacık morfolojisi küresel yapıdan nanotel yapıya değiştiğini gözlemlemişlerdir. Feng ve grubu parçacıkların kümelenmesini engellemek için ZnO nanoparçacıkları polivinilpirolidin (PVP) içerisinde büyütmüşlerdir [41]. İyi dağıtılmış ZnO nanoparçacıklarının yüzey pasivizasyonu nedeniyle yüzey kusurlarının azaldığını ve UV emisyonunun güçlendiği sonucuna varmışlardır. Mikrajuddin ve grubu, ZnO nanoparçacıklarını polimerleşme sürecinde polietilen glikol (PEG) matrisinde sentezlemişlerdir ve polimer elektroda [42] doldurulmuş parlak yeşil ışıldayan nanoparçacıklar elde etmişlerdir [43]. Yapılan başka bir çalışmada ise ZnO/Polioksimetilen nanokompozitleri elde edilmiş ve ZnO boyutunun ve yüzde oranının nanokompozitleri mekanik ve termal özelliklerine etkisi incelenmiştir [133]. ZnO parçacık boyutu azaldıkça nanokompozitin mekanik ve termal özellikleri iyileştiği görülmüştür. Nanokompozitte ZnO miktarı arttıkça farklı parçacık boyutuna sahip örneklerin her ikisinde de young modülü ve kırılma gerilme (stress at break) değeri artmıştır. Bozulma sıcaklığı ZnO miktarı arttıkça artmış, boyuta bağlı olarak çok büyük değişim göstermemiştir. Erime sıcaklığı ise boyut ve içerik değişkenlerinden etkilenmemiştir.

ZnO nanoparçacıklarını biyouyumlu hale getirmek kullanılan polimerlerden biri de Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAm) polimeridir. PNIPAm, insan vücut sıcaklığına yakın 32 ^{o}C'deki faz geçişi ile en yaygın olarak bilinen ve kullanılan termoduyarlı polimerik yapıdır. Bu faz geçiş sıcaklığı etrafında kendisinin hidrofilisitesini ya da hidrofobisitesini değiştirebilmektedir [46]. Bu özelliği nedeniyle birçok alanda kullanılmaktadır. Biyolojik sensörler ve ilaç salınımı uygulamaları için uygun bir seçenektir [47–49].

Yakın zamanda ZnO/PNIPAm kompozitleri ile ilgili önemli sayıda makale yayınlanmıştır. Schwartz ve arkadaşları ZnO nanoparçacıklarını PNIPAm hidrojel tabakalarına katarak elde ettikleri nanokompozit yapının antibakteriyel davranış sergilediğini gösterdiler [50]. Tan ve arkadaşları ZnO aşılanmış PNIPAm melez nanoparçacıkları kullanarak PH ve sıcaklığa duyarlı ilaç salınım sistemi elde

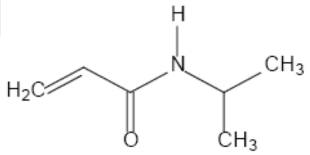
etmişlerdir [51]. Yu ve arkadaşları değiştirilebilir ve kontrol edilebilir fotokatalitik etkinlik sergileyebilen life benzer ZnO/PNIPAm nanokompozit üretmişlerdir [52]. Farklı tür polimerler ile benzer çalışmalar [53–61] yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda polimer/ZnO nanokompozitlerin mekanik, termal, elektrik, optik ve antibakteriyel özellikleri çalışılmıştır. Bazı çalışmalarda dolgu malzemesi olarak kullanılan ZnO polimerlerin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirirken [56–59] bazı çalışmalarda termal özellikleri kötüleştirmiştir [60, 61]. Bahsedilen bu çalışmalarda ZnO dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Önceden sentezlenen ZnO nanoparçacıkları polimerleşme sırasında jele katılmıştır.

2.5 Malzeme ve Kullanılan Yöntemler

2.5.1 Kullanılan Malzemeler

Bu kısımda tezde kullanılan moleküllere ait genel bilgiler ve molekül şemaları verilmiştir.

N-izopropilakrilamid (NIPA) **(Monomer)**



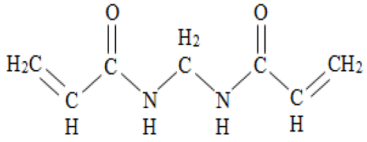
Fiziksel Durumu: Kristal Toz

Görünümü: Beyaz

Molekül Formülü: $C_6H_{11}NO$

Molekül Ağırlığı: 113.16 g/mol

N,N'-metilen bisakrilamid (BIS) **(Çapraz bağlayıcı)**



Fiziksel Durumu: Kristal Toz

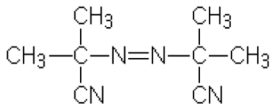
Görünümü: Beyaz

Molekül Formülü: $C_7H_{10}N_2O_2$

Molekül Ağırlığı: 154.2 g/mol

2,2- Azobisizobütilonitril (AIBN) **(Başlatıcı)**

Fiziksel Durumu: Kristal



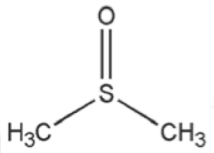
Görünümü: Beyaz

Molekül Formülü: $C_8H_{12}N_4$

Molekül Ağırlığı: 164.2 g/mol

Dimetil Sülfoksit (DMSO) **(Çözücü)**

Fiziksel Durumu: Sıvı

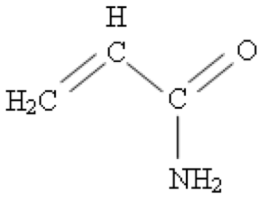


Görünümü: Renksiz

Molekül Formülü: C_2H_6OS

Molekül Ağırlığı: 78.13 g/mol

Akrilamid (AAm) **(Monomer)**



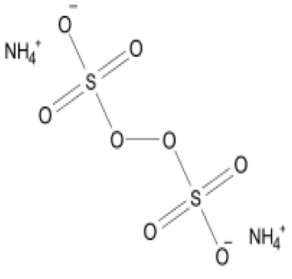
Fiziksel Durumu: Kristal Toz

Görünümü: Beyaz

Molekül Formülü: C_3H_5NO

Molekül Ağırlığı: 71.08 g/mol

Amonyum Persülfat (APS) **(Başlatıcı)**



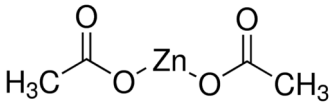
Fiziksel Durumu: Kristal Toz

Görünümü: Beyaz-Sarımsı

Molekül Formülü: $(NH_4)_2S_2O_8$

Molekül Ağırlığı: 228.2 g/mol

Çinko Asetat **(Öncü madde)**



Fiziksel Durumu: Kristal Toz

Görünümü: Beyaz Katı

Molekül Formülü: $ZnC_4H_6O_4$ (dihidrat)

Molekül Ağırlığı: 219.50 g/mol (dihidrat)

183.48 g/mol (susuz)

Potasyum Hidroksit (KOH) **(Öncü madde)**

Fiziksel Durumu: Katı

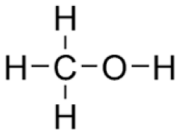
Görünümü: Beyaz

K-O-H

Molekül Formülü: KOH

Molekül Ağırlığı: 56.11 g/mol

Metanol **(Çözücü)**



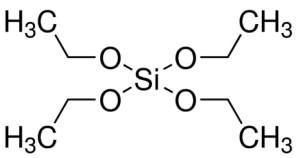
Fiziksel Durumu: Sıvı

Görünümü: Renksiz

Molekül Formülü: CH_3OH

Molekül Ağırlığı: 32.04 g/mol

Tetraetil Ortosilikat (TEOS) **(Kaplama malzemesi)**



Fiziksel Durumu: Sıvı

Görünümü: Şeffaf

Molekül Formülü: $Si(OC_2H_5)_4$

Molekül Ağırlığı: 208.33 g/mol

Poliakrilamid (PAAm) ve poli N-izopropilakrilamid (PNIPAm) jelleri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. PAAm jelleri hazırlanırken ilk olarak gerektiği kadar akrilamid monomer molekülü (AAm) ve bisakrilamid çapraz bağlayıcı molekülü (BIS) tartılmış ve bu malzemeler gerektiği kadar saf suda çözdürülmüştür. Elde edilen çözelti 20 dakika azot gazından geçirildikten sonra, amonyum per sülfat başlatıcı molekülü (APS) çözeltiye eklenmiş ve tüplerin ağızları hızlıca kapatılarak 60 ^{o}C'deki ısı banyosunda jelleşmeye bırakılmıştır. Jeller, 60 ^{o}C'deki ısı banyosunda 24 saat bekletilmiştir. PNIPAm jellerini hazırlamak için N-izopropilakrilamid monomeri (NIPA), bisakrilamid (BİS) çapraz bağlayıcı molekülü, azobisizobütilonitril (AIBN) başlatıcı molekülü ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü kullanılmıştır ve aynı sentez prosedürü uygulanmıştır.

Lineer PAAm ve PNIPAm polimer sentezi için, çapraz bağlayıcı molekülü dışındaki malzemeler kullanılmaktadır.

2.5.2 Kullanılan Yöntemler

Bu kısımda tezde kullanılan karakterizasyon yöntemleri hakkında kısa bilgi verilecektir.

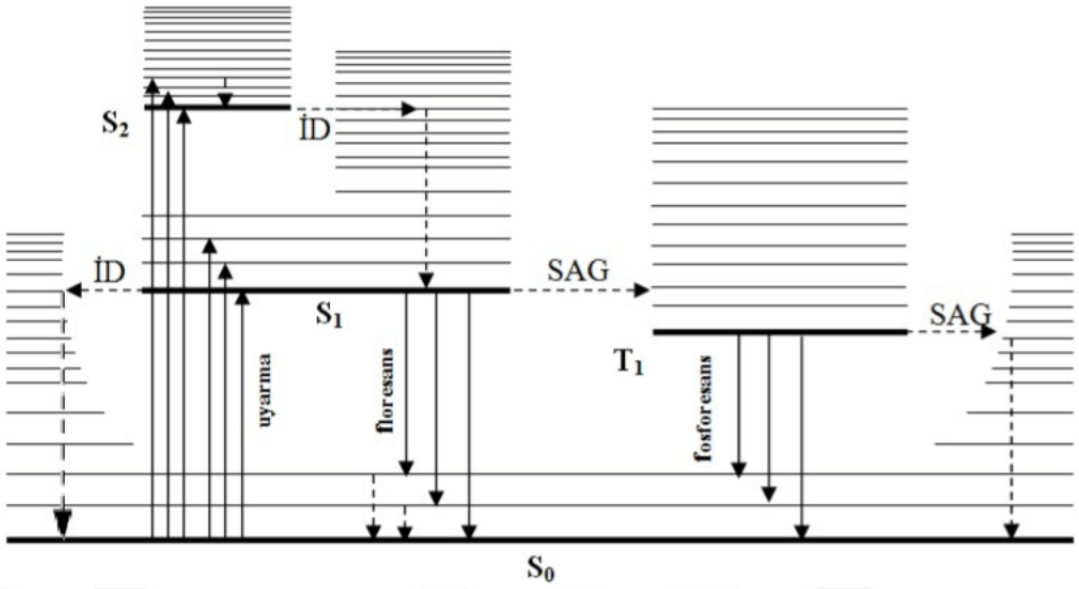
2.5.2.1 Spektroskopik karakterizasyon

ZnO nanoparçacıklarının, nanokompozit ve saf jellerin spektroskopik özelliklerin karakterizasyonu; floresans spektroskopisi (PL) ve morötesi ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır.

PL (Fotolüminesans)

Elektrona çeşitli şekillerde enerji vererek daha yüksek enerjili düzeye geçmesi sağlanabilir. Uyarılan elektron bu enerji düzeyinde fazla kalamaz ve çeşitli yollar ile enerjisini kaybederek kararlı olduğu minumum enerjili durumuna döner. Enerjinin kaybedilme durumları Şekil 2.8'de Jablonski diyagramında gösterilmektedir.

Diyagramda kalın çizgiler elektronik enerji düzeylerini, diğer çizgiler ise titreşim enerji düzeylerini göstermektedir. Sürekli çizgiler ışımalı süreksiz çizgiler ışımasız geçişlere aittir. Üzerinde açıklama olmayan geçişler enerjinin titreşim yoluyla kaybedildiğini göstermektedir.



Şekil 2.9 : Jablonski diyagramı (enerjinin olası kaybedilme durumları).

Geçişler hakkında kısa açıklamalar aşağıdaki şekildedir:

Uyarma: Taban durumunda (S_0) bulunan bir elektrona enerji vererek daha yüksek enerjili düzeylerine getirilmesine uyarma denir. Geçen süre 10^{-15} sn mertebesindedir.

İç Dönüşüm (İD) : Enerji düzeyleri arasında gerçekleşen ışımasız geçişlerdir. Bu geçişler 10^{-11}-10^{-9} sn mertebesindedir.

Sistemler Arası Geçiş (SAG) : Farklı dejenerasyon derecesine sahip ($T_i \rightarrow S_j$), aynı enerjili titreşim enerji düzeyleri arasında meydana gelen ışımasız geçişlerdir. Bu geçişlerde uyarılmış elektronun spini ters dönmektedir ve molekülün multiplisitesinde bir değişme olmaktadır. Bu geçişlerin zaman ölçeği 10^{-10}-10^{-8} sn arasındadır. Titreşim enerjileri arasındaki ışımasız geçişler, gecikmiş floresans veya fosforesans geçişleri bu geçişten sonra meydana gelmektedir.

Floresans : Dejenere olmamış (yozlaşmamış) enerji düzeyleri (singlet enerji düzeyleri) arasında meydana gelen ışımalı geçişler floresans olarak adlandırılmaktadır. Elektronun spininde bir değişiklik oluşturmazlar. Bu geçişler 10^{-10}-10^{-7} sn mertebesindedir. Floresansta genelde S_1 düzeyinden S_0 enerji düzeyine geçiş olmaktadır. Nadiren bazı moleküllerde S düzeylerinden S_0 düzeyine geçişler de gözlemlenebilmektedir.

Fosforesans : Fosforesans ise dejenere olmuş enerji düzeyleri (triplet enerji düzeyleri) arasında meydana gelen ışımalı geçişlerdir. Bu geçişler 10^{-6}-1 sn mertebesindedir [67, 134, 135].

Çalışmamızda floresans spektroskopisi ölçümleri; Varian Cary Eclipse model spektrometre kullanılarak yapılmıştır. Çözeltiler kuarz küvetler kullanılarak, jeller ise laboratuvarımızda ölçüm için uygun olarak tasarlanmış katı tutucu kullanılarak ölçümleri alınmıştır.

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi

I_o şiddetinde monokromatik (tek dalgaboylu) bir ışık demeti, kalınlığı b olan bir tüpte bulunan çözeltiden geçerken absorplandığından dolayı şiddeti azalarak I şiddetinde tüpü terkeder. Çözeltideki moleküllerin absorpladığı net ışıma Beer Lambert eşitliği ile belirlenir. Denklem 2.1'de gösterilen bu eşitlikte; tüpe giren ve tüpü terkeden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı, derişimle ile doğru orantılıdır.

$$\log\frac{I_o}{I} = A = \varepsilon bc \tag{2.1}$$

Eşitlikte I_o örnek kabına giren ışık şiddeti, I örnek kabından çıkan ışık şiddeti, A absorbans, b örnek kabının kalınlığı, c çözeltinin konsantrasyonu, ε molar absorpsiyon katsıyısıdır.

Örnek kabından geçen ışığın örnek kabına gelen ışığın şiddetine oranı ise geçirgenlik (T) olarak adlandırılır (Denklem 2.2).

$$\frac{I_o}{I} = T \tag{2.2}$$

Absorpsiyon spektrometresi maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan, ışık kaynağı, dalgaboyu seçicisi ve dedektör gibi ana bileşenlerden oluşan düzenektir. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisinde; örnek morötesi ve görünür bölgedeki ışınlar ile uyarılır ve dalga boyu değiştirilerek dalgaboyuna karşılık absorbans ya da geçirgenlik ölçümü yapılır [136].

Ultraviyole ve görünür ışınların absorpsiyon ölçümleri organik ve inorganik bileşiklerin kantitatif analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Absorpsiyon spektrumunu kullanarak nanoparçacıkların bant aralığı hesabı yapılmaktadır. Tauc'un elde ettiği denklem 2.3 kullanılarak absorpsiyon datasından yasak enerji bant aralığı hesabı yapılabilmektedir [137].

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \quad (2.3)$$

E_g yasak enerji bant aralığı, $h\nu$ fotonun enerjisi, α soğurum katsayısı ve C'de bir sabittir. İzinli direk geçişler için n değeri 0.5, yasaklı direk geçişler için 1.5, izinli indirek geçiş için 2 ve yasaklı indirek geçiş için 3'tür. İzinli geçişler için bant aralığını belirlemek için $(\alpha h\nu)^2$ ye karşılık $h\nu$ garfiği çizilir. Eğrilerin doğrusal kısmının $h\nu$ eksenini kestiği yer bant aralığı değerini vermektedir [138].

Çalışmamızda Varian Cary 100 model UV-vis spektrometresi kullanılmıştır. Nanokompozit jel örneklerinin spektrumları saf jeller referans seçilerek absorbans spektrumları alınmıştır.

2.5.2.2 Termal karakterizasyon

Nanokompozit ve saf jellerin termal özelliklerin karakterizasyonu; termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel (türevsel) termogravimetri (DTG) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

TGA

TGA tekniğinde kontrol edilebilen bir atmosferde, sıcaklığın ya da zamanın fonksiyonu olarak numunenin kütle kaybı ölçülmektedir. Örnek ısıtılırken mikroterazi ile hassas olarak ağırlığı takip edilmektedir. Verilen ısı nedeniyle malzemedeki bozunmalardan dolayı kütle kaybı gerçekleşir. Böylece malzemenin ısısal kararlılığı, bozunma sıcaklığı gibi özellikleri hakkında yorum yapılabilmektedir. Kütlenin ya da kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram eğrisi olarak adlandırılır. Kütle kayıp hızını gösteren verilere DTG eğrileri ismi verilmektedir. Birçok TGA ölçüm cihazında TG ve DTG verileri aynı anda kayıt edilmektedir [134, 136].

DSC

DSC tekniğinde ise referans maddeye göre malzemenin ısı farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilir. Ölçüm sırasında malzeme ve referans sıcaklıkları aynı olacak şekilde ısı verilir ve ısı akış farkı ölçülür. Referans ile ısı kapasitesi farkından malzemedeki faz geçişleri tespit edilebilmektedir. Bu yöntem ile polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) (camsı özelliklerini kaybedip daha yumuşak özelliklere sahip olması) ve erime sıcaklığı (T_m) belirlenebilmektedir [134].

Çalışmamızda nanokompozit ve saf jellerin termal özellikleri TA-Q600 model cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler azot gazı ortamında 10^{o}C/dk ısıtma hızıyla 30 ^{o}C -600 ^{o}C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Krozelere konulan örnekler yaklaşık 10 mg ağırlığındadır. Gaz akış hızı ise 25ml/dk olarak ayarlanmıştır.

2.5.2.3 Mekanik karakterizasyon

Basınç dayanımı testi

Basma (compression) gerilimi; malzemeyi deforme etmek için gerekli kuvvetin, malzemenin başlangıç kesit alanına oranlanması ile hesaplamaktadır (Denklem 2.4). Basma gerilimi (stress) σ ile gösterilmektedir.

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{2.4}$$

Denklem 2.5'de gösterilen deformasyon oranı (strain) (α) ise; deforme edilen malzemenin herhangi bir andaki boyunun malzemenin başlangıç boyuna oranıdır. Strain gerinim olarak adlandırılıp birimsiz bir büyüklüktür.

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{2.5}$$

Gerilim gerinim eğrisinin doğrusal kısmından elastik modülü değeri elde edilmektedir.

Saf ve kompozit jellerde Zwick-Roell model test cihazı kullanılarak tek eksenli basınç dayanımı deneyleri yapılmıştır. Ölçüm için jeller sentezden hemen sonra 7 mm kalınlığında ve 8 mm çapında disk şeklinde kesilmiştir.

2.5.2.4 Yapısal karakterizasyon

ZnO nanoparçacıklarının, nanokompozit ve saf jellerin yapısal özelliklerin karakterizasyonu; fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) ve x-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

FTIR

Elektromanyetik ışımanın kızılötesi bölgesindeki ışınların enerjisi bir çok molekülün kimyasal bağlarının titreşme, bükülme, eğilme, dönme gibi titreşim enerji

düzeylerindeki geçişler için gerekli olan enerjiyi karşılayabilmektedir. Moleküllerin titreşim frekanslarına uyan orta kızılötesi fotonların dalgasayıları 400 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasındadır. Kızılötesi bölgesinin 400 cm^{-1} ile 1300 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bölgedeki bantlar moleküle özgüdür ve bu bölgeye parmak izi bölgesi denir. IR spektrumdan elde edilen bu parmak izi benzeri bilgiler sayesinde moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlanabilmektedir. Spektrumdaki absorbsiyon piklerinin konumuna göre spesifik grupların, malzeme cinsi ve bağları tayin edilmektedir. Bant pozisyonundaki kaymalar yapısal değişiklikleri göstermektedir [139]. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler absorpsiyon spektrumunun fourier dönüşümüdür ve FTIR cihazında bulunan bilgisayarda ters fourier dönüşümü işlemi ile frekans ölçeğine dönüştürülmektedir [136].

Çalışmamızda ZnO nanoparçacıklarının, nanokompozit ve saf jellerin fonksiyonel grup analizi Perkin Elmer Spectrum One FTIR cihazı ile 650-4000 cm^{-1} aralığında yapılmıştır.

XRD

XRD yöntemi elektromanyetik ışınla etkileşim yoluyla atomlar veya moleküllerin dizilişlerini göstermektedir. Etkileşim sonunda maddenin yapısı ve ışının dalga boyu ile ilişkili girişimler gözlenir.

X ışınları, bir vakum tüpü içerisinde bir metal hedefin yüksek voltajlı elektronlar ile bombardıman edilmesi ile üretilir. Belirli dalgaboyundaki x ışınları sadece örneğin bazı özel yönlendirilmiş hallerinde kırılır. Kırınıma uğrayan x ışınları demetinin açıları, aralıkları ve şiddeti ölçülerek kristal yapısı analiz edilmektedir. Malzemede kristallik arttıkça XRD pikleri keskinleşmektedir [140].

XRD spektrumlarından denklem 2.6'da gösterilen Debye-Scherrer formülü kullanılarak kristal boyutları hesaplanabilmektedir. Eşitlikte d boyut, λ kullanılan x ışının dalga boyu, k yapı sabiti, θ bragg kırılma açısı ve β 2θ derecede yarı şiddet genişlik değeridir.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \tag{2.6}$$

Vakum altında kurutularak toz haline ZnO nanoparçacıklarının kristal yapısı incelemeleri, CuKα (1.543 A^o) tüp kullanan GBS-MMA model XRD cihazı ile 28 mA, 35 kV güç değerinde 20^o-80^o arasında gerçekleştirilmiştir.

Farklı morfolojiye sahip nanokompozit jel örnekler ise disk şeklinde kesilip katı durumda XRD ölçümü yapılmıştır. Ölçümler; CuKα (1.54 A^o) tüp kullanan Panalytical PW 3060/40 model XRD cihazı ile 55 mA, 60 kV güç değerinde 20^o-80^o arasında gerçekleştirilmiştir.

Elektron mikroskobu

Optik mikroskobun ayırıcılığı ışık dalga boyuna kırınımın etkisiyle sınırlıdır. Elektron mikroskobu ile daha fazla ayrıntılı görüntü elde edilir. Aslında benzer çalışma prensibine sahiptirler. Tek farkları ışık yerine elektron kullanılmasıdır. Görüntü numuneden geçen elektronlar ile oluşturulmaktadır [134].

SEM

Taramalı elektron mikroskobunda numune yüzeyi çok ince bir elektron demeti ile taranır. Numune elektron iletici bir film ile kaplanmıştır. Yüzey topolojisini gösteren bir tekniktir. Sadece yüzey detaylarını göstermektedir.

Sentezlenen ZnO nanoparçacıkların, nanokompozit ve saf jellerin morfolojik özellikleri SEM yardımıyla çeşitli büyütmelerde incelenmiştir. ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri Leo 440i model cihaz ile yapılmıştır. Nanokompozit ve saf jellerin için ölçüm yapılan cihaz FEI-Quanta FEG 250 modeldir ve çalışma voltajı 14 kV değerindedir. ZnO nanoparçacıkları ve nanokompozit jeller toz haline getirilip SEM ölçümleri alınmıştır. Saf jellerde ise yüzeyin daha düzgün görüntüsünü alabilmek için jelleşme gerçekleştikten hemen sonra ıslak iken dondurarak vakum altında kurutma (freze dryer) yöntemi ile örnekler ölçüme hazır hale getirilmiştir. Bu işlem Christ marka Alpha 2-4 LD plus model cihaz ile yapılmıştır. Dondurarak vakum altında kurutma işleminde, çözücü vakum ortamında bulunan maddeden süblimasyon ile buhar olarak ayrıştırılır. Bu kurutma yönteminin avantajı maddenin şeklinin bozulmadan kalmasıdır. Böylece farklı morfolojideki jellerin iç yapıları incelenmiştir.

TEM

Bu yöntemde ise çok ince olan numune, içerisinden geçirilen yüksek enerjili elektronlar tarafından taranmaktadır. Numune ile elektronların etkileşimi sonucu örneğin görüntüsü oluşturulur.

Çalışmamızda kullanılan TEM cihaz modelleri Philips EM 208 ve JEOL JEM-ARM200CFEG UHR'dir.

3. ZnO NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Bu bölümde ZnO nanoparçacıkları sol-jel yönetmi ile metanol çözeltisi içerisinde sentezlenmiş ve optik özellikleri incelenmiştir.

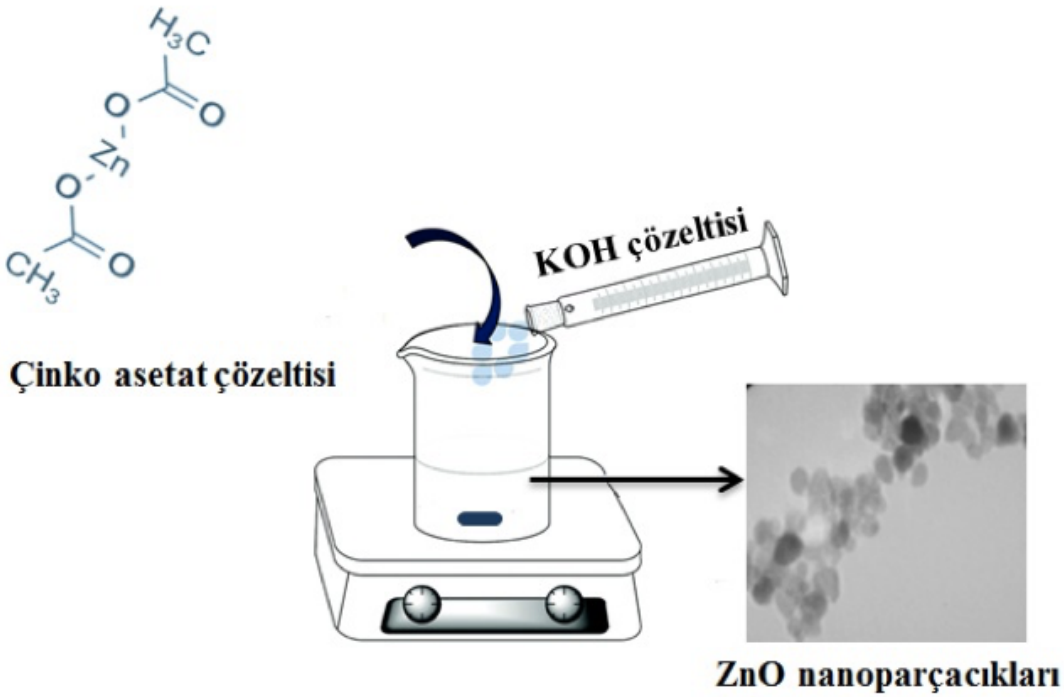
Farklı uyarma dalgaboyları için nanoparçacıkların floresans spektrumları takip edilmiştir. Böylece ZnO'ya ait emisyon piklerinin hangilerinin derin-tuzaklanmış geçişlerden hangilerinin bantlar arası geçişlerden kaynaklandığı belirlenmiştir.

Ayrıca parçacıkların kaplanmasının ve sentez sıcaklığı değişiminin boyuta ve optik özelliklere etkisi TEM, SEM, XRD analizi ve floresans, absorbans ölçümleri yapılarak incelenmiştir.

3.1 ZnO Nanoparçacıklarının Sentezi

Çalışmamızda kullandığımız ZnO nanoparçacıkları; Patra ve grubunun düşük sıcaklıklarda sentez için geliştirdikleri sol-jel yöntemi ile sentez edilmiştir [32].

0.1 M çinko asetat dihitrat ($ZnC_4H_6O_4$) ve 1 M potasyum hidroksit (KOH) ayrı ayrı metanol içerisinde manyetik karıştırıcı ile çözülmüştür. Daha sonra, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi KOH çözeltisi damla damla çinko asetat çözeltisine eklenip karıştırılmaktadır. Parçacıkların homojenize olması için bir saat karıştırılarak beklenilmektedir. Son olarak, oluşan ZnO nanoparçacıklarının kaplanması ve böylece daha kararlı halde kalması için çözelti içerisine çok az miktar tetraetil ortosilikat (TEOS) ve saf su eklenmektedir. Çözelti bir süre daha karıştırdıktan sonra reaksiyona girmemiş kimyasalları ayırabilmek için metanol ve saf su ile üçer kez santrifüj işlemi yapılmaktadır. XRD, TEM, SEM ve FTIR ölçümleri için elde edilen solüsyon vakum altında kurutularak toz haline getirilmiştir.



Şekil 3.1 : ZnO nanoparçacık sentezini gösteren şema.

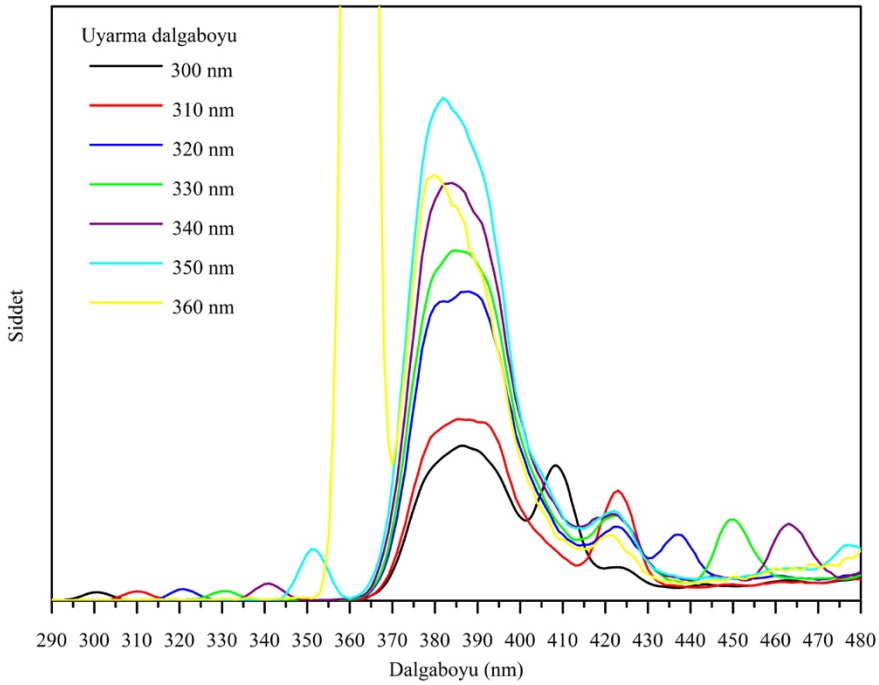
3.2 ZnO Nanoparçacıklarının Emisyonunun İncelenmesi

ZnO nanoparçacıklarının emisyon spektrumu incelendiğinde iki temel emisyonunun olduğu görülmüştür. Bunlar: maksimumu 380 nm civarında olan UV emisyon ve maksimumu 530 nm civarında yeşil emisyondur.

UV emisyon bantlar arası (band-edge) geçiş emisyonu olarak adlandırılır ve eksitonik geçişlerden kaynaklanır. Yeşil bölge emisyonu ise nanoparçacıklardaki yüzey kusurlardan kaynaklanmaktadır. Bunlar "derin tuzaklanmış yüzey durumu emisyonu" (deep trapped surface-state emission) olarak da adlandırlmaktadır.

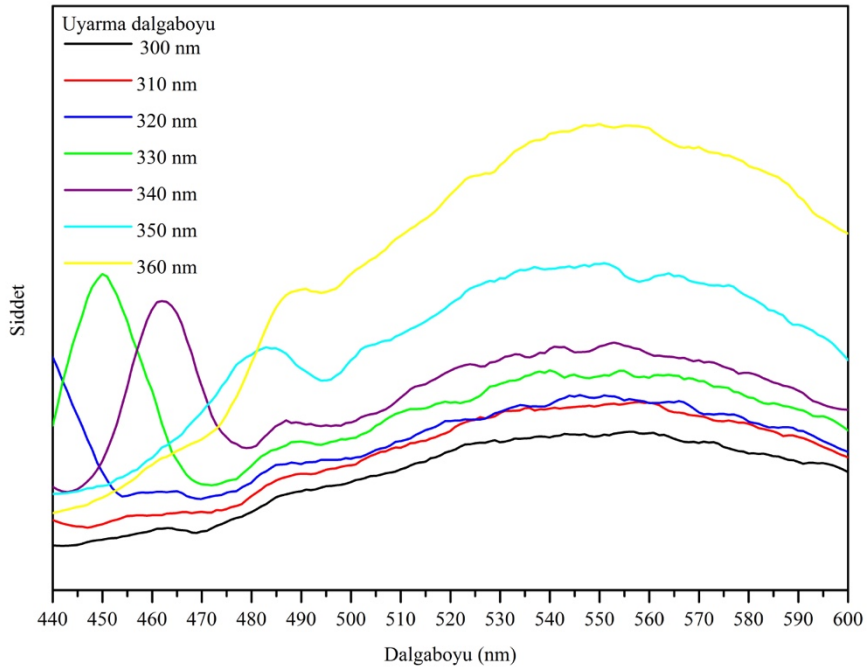
Şekil 3.2'de nanoparçacıkların bantlar arası geçiş emisyonunun uyarma dalgaboyuna göre değişimi incelenmiştir. Uyarma dalga boyu 300 ile 360 nm aralığında değiştirilmiştir.

Şekil 3.2 ayrıntılı olarak incelendiğinde bantlar arası geçiş emisyon pikinin yerinin uyarma dalgaboyu ile değişmediği görülmektedir.

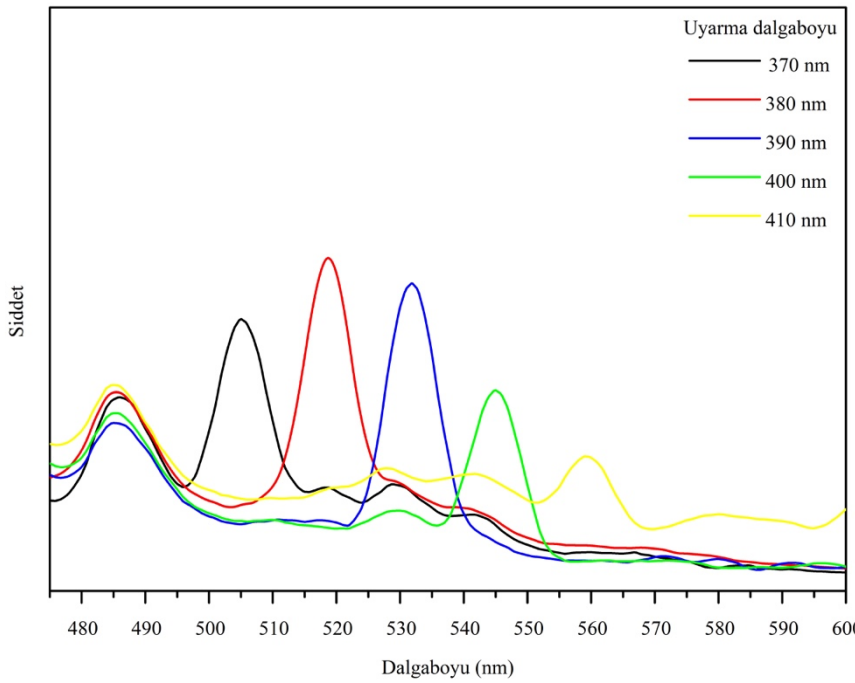


Şekil 3.2 : ZnO nanoparçacıklarının UV emisyonunun uyarma dalgaboyuna göre değişimi.

Nanoparçacıkların yüzey durumları emisyonunun uyarma dalgaboyuna göre değişimi ise Şekil 3.3 (uyarma dalga boyu 300-360 nm arası) ve Şekil 3.4'te (uyarma dalga boyu 370-410 nm arası) incelenmiştir.



Şekil 3.3 : ZnO nanoparçacıklarının yeşil bölge emisyonun uyarma dalgaboyuna (300-360 nm arası) göre değişimi.

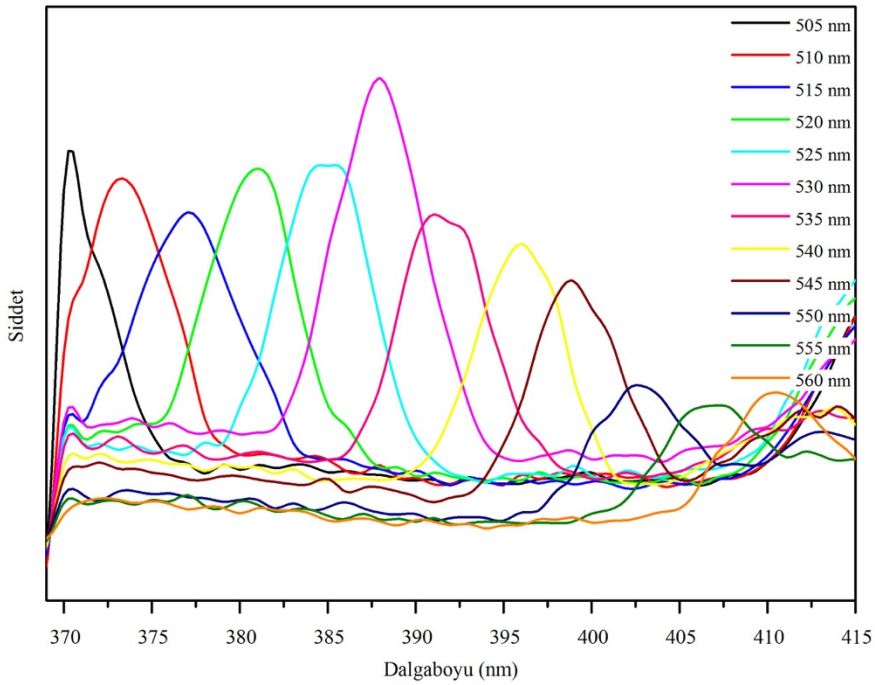


Şekil 3.4 : ZnO nanoparçacıklarının yeşil bölge emisyonun uyarma dalgaboyuna (370-410 nm arası) göre değişimi.

Spektrumları ayrıntılı incelendiğimizde, uyarma dalgaboyu aralığını 300 nm ile 360 nm aralığında değiştirdiğimizde 380 nm, 423 nm ve 550 nm merkezli emisyon piklerinde herhangi bir kayma olmamıştır. 408 nm dalgaboyu merkezli pik uyarma dalgaboyu 300 nm'den 360 nm'ye değiştiğinde 478 nm dalgaboyuna kaymıştır. 423 nm'nin yanı sıra 450 nm ve 463 nm'deki küçük pikler de uyarma dalga boyu ile değişmemiştir.

550 nm'deki pik kalıcı bir emisyon değildir. Uyarma dalgaboyu 370 nm ile 410 nm aralığında değiştirildiğinde bu emisyon 505-560 nm aralığında değişen daha dar emisyon olarak ortaya çıkmıştır.

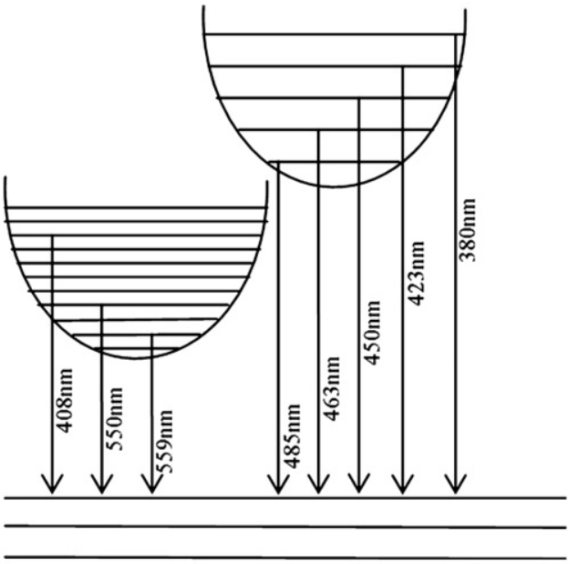
Yüzey durumlarından kaynaklanan emisyonun uyarma dalgaboyu ile değiştiği görülmektedir. 360 nm uyarma dalgaboyuna kadar uyarma enerjisi tüm yüzey durumlarını uyarabilmektedir. Uyarma dalgaboyu arttıkça enerjisi azalır ve sadece o enerji seviyesine karşılık gelen yüzey durumunu uyarır. Bu sonuçlardan ZnO nanoparçacıklarının yeşil emisyonunun; farklı yüzey durumlarından kaynaklanan emisyonların süperpozisyonu olduğu yorumu yapılabilir. Şekil 3.5 uyarma dalgaboyunun 505-560 nm aralığındaki emisyonlara göre takibini göstermektedir. Şekil örneğin 505 nm merkezli emisyon elde etmek için nanoparçacıkları hangi uyarma dalgaboyu ile uyarmamız gerektiği hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 3.5 : Uyarma dalgaboyunun 505-560 nm aralığındaki emisyonlara göre takibi.

Sonuç olarak; yukarıdaki şekillerden görüleceği gibi bantlar arası geçiş emisyon spektrumunun (eksitonik geçişler) uyarma dalga boyu değişimi ile değişmediği, derin tuzaklanmış emisyon spektrumunun (yüzey durumları) uyarma dalga boyu değişimi ile değiştiği görülmektedir.

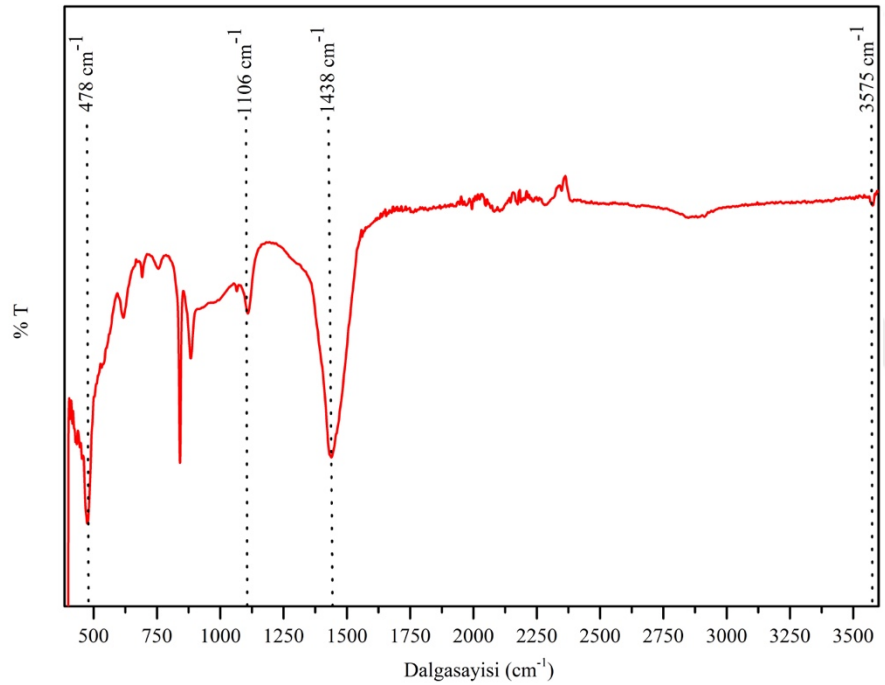
Bu bilgi doğrultusunda 380 nm, 423 nm, 450 nm, 463 nm ve 485 nm'deki pikler ZnO'in bantlar arası geçiş emisyonları, değişen 408 nm ve 560 nm'deki pikler derin tuzaklanmış emisyonlarına aittir. Bu geçişler Şekil 3.6'daki gibi bir enerji diyagramı ile özetlenebilir.



Şekil 3.6 : ZnO nanoparçacıklarının enerji diyagramı.

3.3 ZnO Nanoparçacıklarınının FTIR Spektrumu

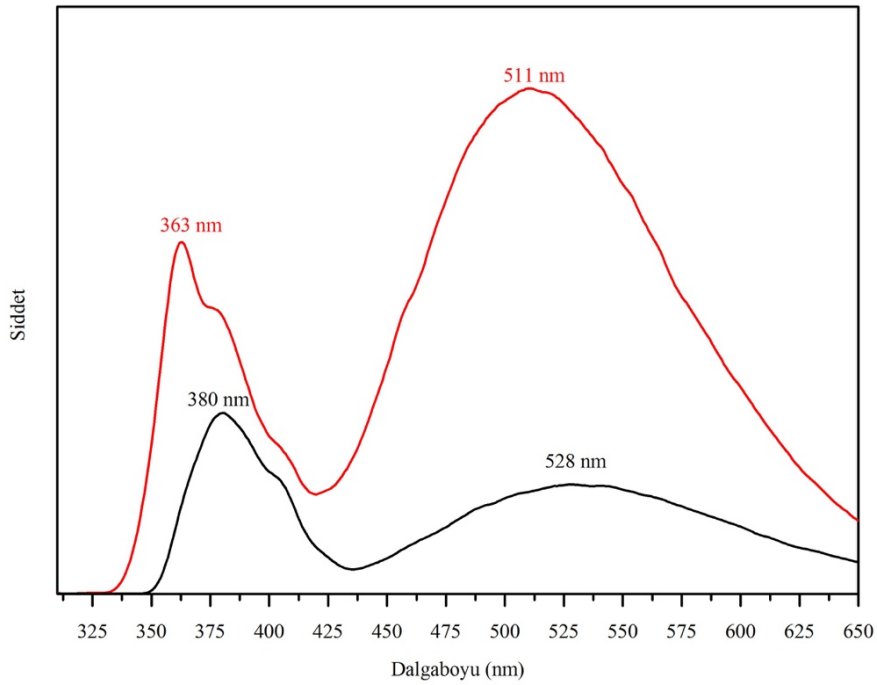
ZnO nanoparçacıklarının FTIR spektrumları incelenmiştir. Şekil 3.7'de oda sıcaklığında sentezlenmiş ve vakum altında kurutulmuş örneğin FTIR spektrumu görülmektedir. 3575 cm^{-1}, 1435 cm^{-1}, 1106 cm^{-1} ve 478 cm^{-1}'de absorbsiyon pikleri görülmüştür. 3575 cm^{-1} civarındaki bant hidroksil (OH^-) gruplarının gerilme (streching) moduna atfedilebilir. 1435 cm^{-1} civarındaki bant ise H-O-H bükme (bending) titreşim moduna aittir. 1106 cm^{-1} gözlenen pik ise hidroksil gruplarının bozunma (deformation) titreşim moduna ait olabilir. ZnO'in varlığını kanıtlayan 478 cm^{-1} bant ise Zn ve O arasındaki gerilme (streching) titreşim bandına karşılık gelmektedir [141, 142].



Şekil 3.7 : ZnO nanoparçacıklarının FTIR spektrumu.

3.4 ZnO Nanoparçacıklarında Kaplamanın Etkisinin İncelenmesi

ZnO nanoparçacıklarının TEOS ile kaplanmasının etkileri incelenmiştir. Şekil 3.8'de kaplanmış ve kaplanmamış örneğin floresans spektrumları görülmektedir. Kaplanmamış örneğin spektrumu kaplanmış örneğe göre uzun dalga boyuna doğru kaymıştır (Kaplanmamış örnek 380 nm ve 528 nm'de emisyona sahipken, kaplanmış örnek 363 nm ve 511 nm merkezli emisyona sahiptir).

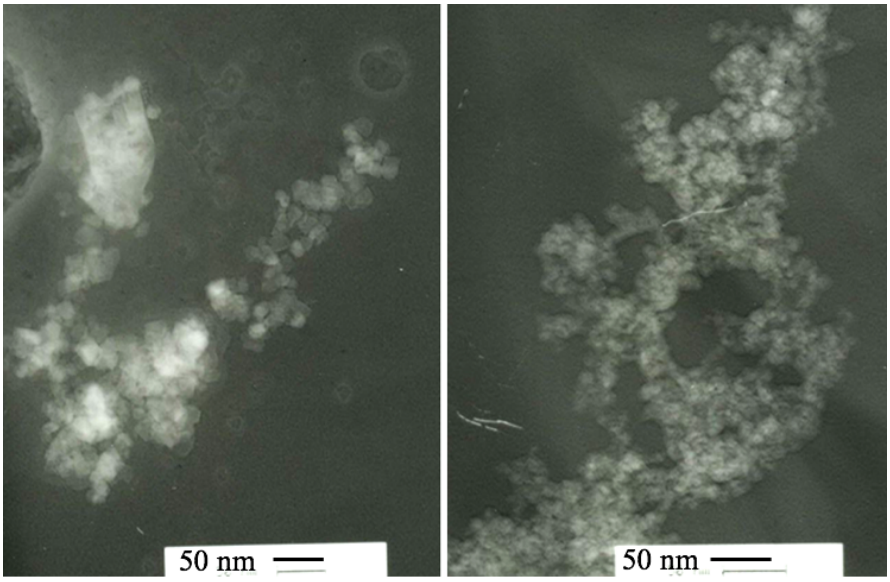


Şekil 3.8 : Kaplanmamış (siyah) ve kaplanmış (kırmızı) ZnO nanoparçacıklarının floresans spektrumu.

ZnO nanoparçacıklarının parçacık boyutu arttıkça emisyon spektrumunun uzun dalga boyuna doğru kaydığı bilinmektedir [32].

Bu gözlemlere göre; ‘‘parçacıkları kaplamak ZnO nanoparçacıklarının biraraya gelerek büyümesini engellemektedir’’ sonucu çıkartılabilir.

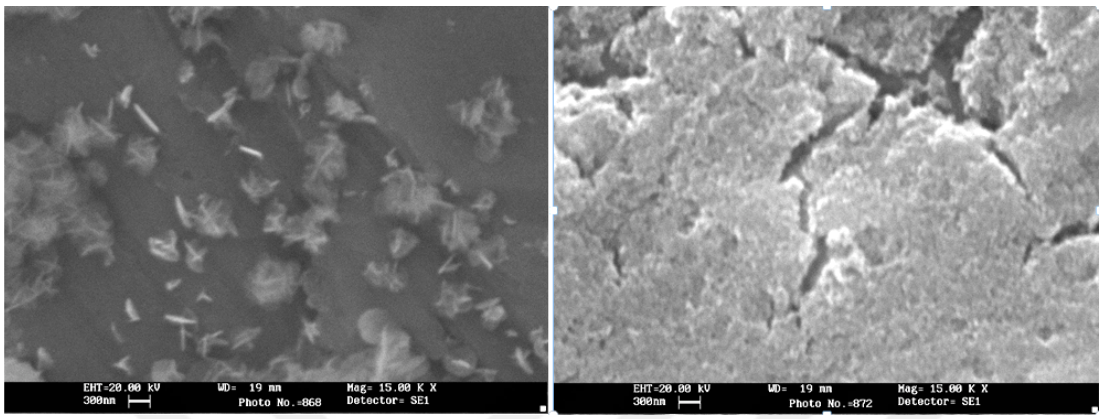
Şekil 3.9’da ise kaplanmış ve kaplanmamış ZnO nanoparçacıklarının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü görülmektedir.



Şekil 3.9 : Kaplanmamış (a) ve kaplanmış (b) ZnO nanoparçacıklarının TEM görüntüleri.

TEM görüntülerinden hesaplanan ortalama parçacık boyutu; kaplanmış örnekte 5 nm, kaplanmamış örnekte 15 nm civarında bulunmuştur.

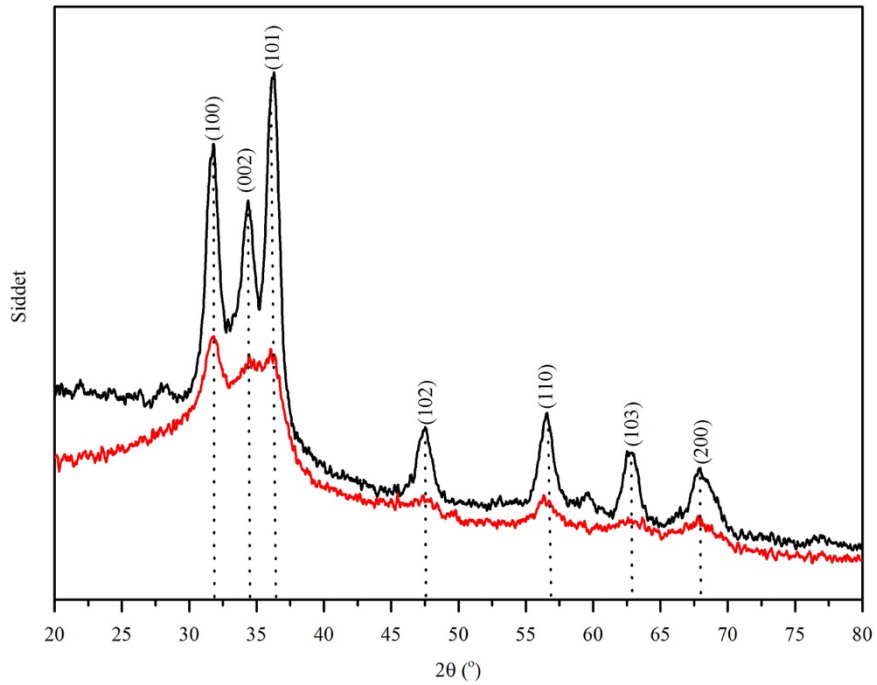
Şekil 3.10'da kaplanmış ve kaplanmamış ZnO nanoparçacıklarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü görülmektedir.



Şekil 3.10 : Kaplanmamış (a) ve kaplanmış (b) ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri.

SEM görüntülerinden kaplanmamış örneğin topaklanmış halde olduğu, kaplanmış örneğin ise daha az kümelendiği görülmektedir.

Şekil 3.11'de kaplanmış ve kaplanmamış ZnO nanoparçacıklarının X ışını kırınımı spekturumları (XRD) görülmektedir.

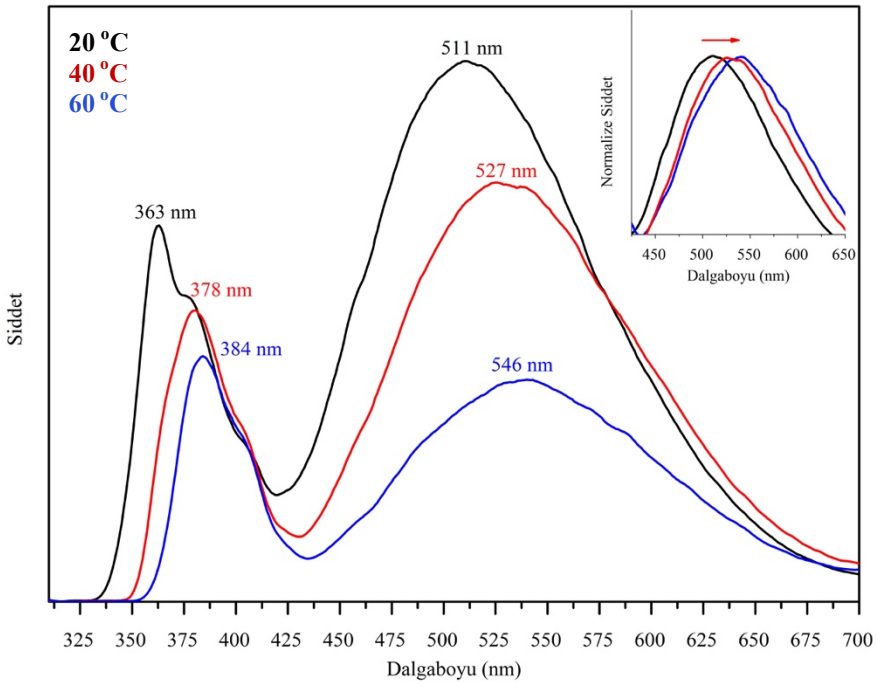


Şekil 3.11 : Kaplanmamış (siyah) ve kaplanmış (kırmızı) ZnO nanoparçacıklarının XRD spektrumları.

XRD piklerinden Debye-Scherer formülü kullanılarak hesaplanan tanecik boyutu kaplanmış örnek için 7 nm ve kaplanmamış örnek için 20 nm civarında bulunmuştur. Bu sonuçların TEM görüntülerinden hesaplanan değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir.

3.5 Sentez Sıcaklığının Nanoparçacıklar Üzerine Etkisinin İncelenmesi

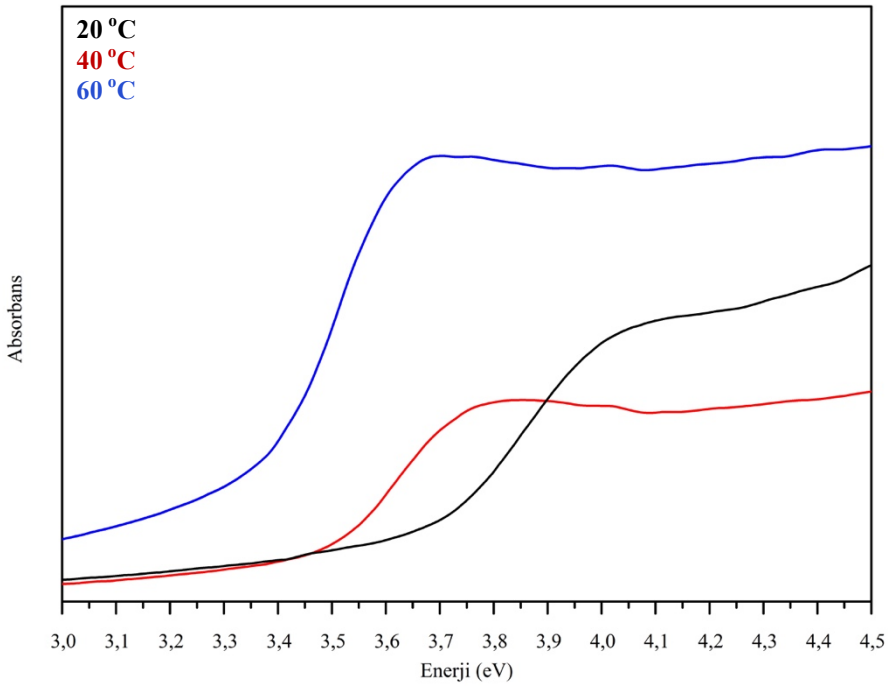
Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının floresans, absorbans spektrumları ve TEM görüntüleri incelenmiştir. Şekil 3.12'de 20 ^{o}C (siyah), 40 ^{o}C (kırmızı) ve 60 ^{o}C (mavi) sıcaklıkta sentezlenmiş ve kaplanmış ZnO nanoparçacıklarının floresans spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.12 : Farklı sıcaklıkta sentezlenmiş ZnO nanoparçacıklarının floresans spektrumları.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen sentezlerde sıcaklık arttıkça hem yüzey etkilerinden hem de eksitonik geçişlerden kaynaklanan emisyon piklerinin maksimumlarının uzun dalgaboyuna doğru kaydığı görülmüştür. I (yüzey durumu) / I (bantlar arası geçiş); emisyon şiddetleri oranının, sıcaklık azaldıkça arttığı görülmektedir. Sıcaklık azaldıkça parçacık boyutu küçülmektedir ve parçacık boyutu küçüldükçe yüzey/hacim oranı artmaktadır. Bundan dolayı yüzey durumları daha etkin hale gelmektedir.

Şekil 3.13'te 20 °C (siyah), 40 °C (kırmızı) ve 60 °C (mavi) sıcaklıkta sentezlenmiş ve kaplanmış ZnO nanoparçacıklarının absorbans spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.13 : Farklı sıcaklıkta sentezlenmiş ZnO nanoparçacıklarının absorbans spektrumları.

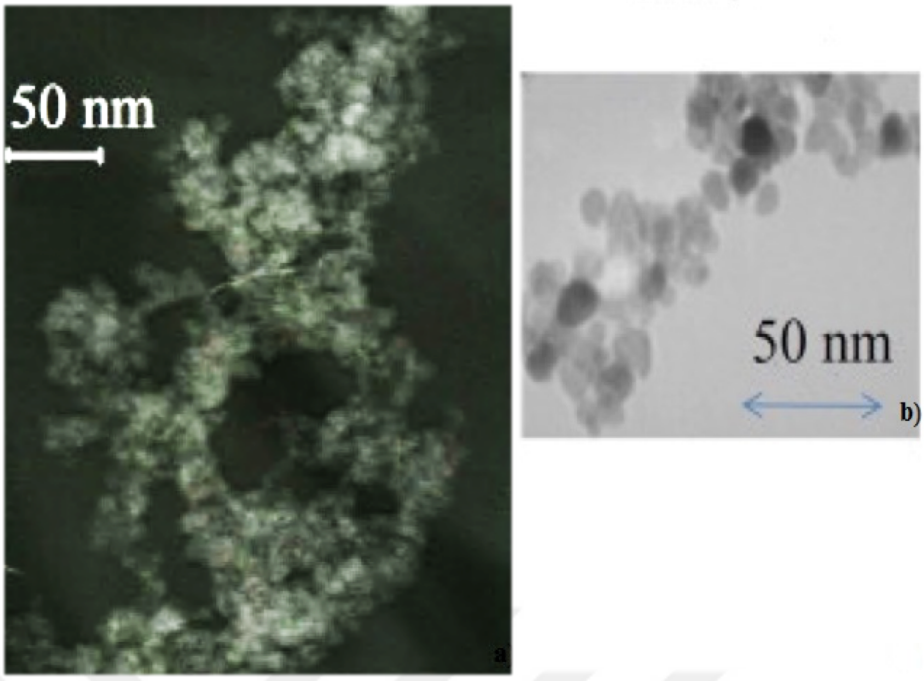
Tauc formülünden [143] bant aralıkları sırasıyla 3.63 eV, 3.42 eV, 3.3 eV civarında bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça, bant aralığı değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Denklem 3.1'de verilen ve ''etkin kütle yaklaşımı'' kullanılarak yapılan hesaplamalarda parçacık boyutları sırasıyla 4.82 nm, 7.74 nm ve 14 nm olarak bulunmuştur.

$$E_g^{*} = E_g^{bulk} + \frac{\bar{h}^2\pi^2}{2r^2}\left(\frac{1}{m_e^{*}} + \frac{1}{m_h^{*}}\right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} - \frac{0.124e^4}{\bar{h}^2(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2}\left(\frac{1}{m_e^{*}} + \frac{1}{m_h^{*}}\right)^{-1} \quad (3.1)$$

Absorbans spektrumlarından yapılan hesaplamalar ile elde edilen sonuçların floresans sonuçlarını destekleyici olduğu görülmüştür. Sıcaklık azaldıkça parçacık boyutu küçülmektedir ve bant aralığı değerleri artmaktadır.

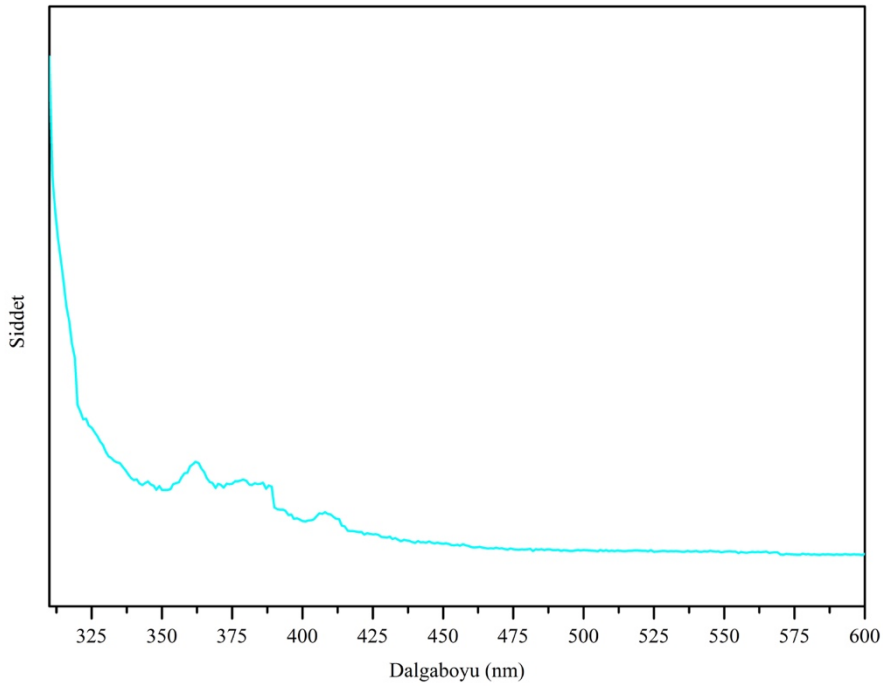
Şekil 3.14'te 20 °C ve 40 °C sıcaklıkta sentezlenmiş ve kaplanmış ZnO nanoparçacıklarının TEM görüntüleri görülmektedir. TEM görüntülerinden hesaplanan ortalama boyut; 20 °C sıcaklıkta sentezlenen örnekte 5 nm, 40 °C sıcaklıkta sentezlenen örnekte 10 nm olarak bulunmuştur. Sonuçlar absorbans eğrilerinden etkin kütle yaklaşımıyla bulunan değerler ile uyumludur.



Şekil 3.14 : 20 ^{o}C (a), 40 ^{o}C (b) sıcaklıkta sentezlenmiş ZnO nanoparçacıklarının TEM görüntüleri.

3.6 ZnO'in Su Ortamında Sentezlenmesi

ZnO sentezi aynı şekilde metanol yerine su kullanılarak yapılmıştır ve örneğin floresans spektrumu Şekil 3.15'te gösterilmektedir.



Şekil 3.15 : Suda sentezlenmiş ZnO'nun floresans spektrumu.

Floresans spektrumu incelendiğinde yüzey durumlarından kaynaklanan yeşil emisyonun olmadığı görülmektedir.

ZnO nanoparçacık sentezinde kullanılan çinko asetat ve potasyum hidroksit (KOH) suda çözünürlüğü yüksek olan malzemelerdir. Sentez suda gerçekleştirildiğinde oluşan kristal yapılar, kümeleşip daha büyük boyutlu parçacıkların elde edildiği floresans sonuçlarından anlaşılabilir. Bu durumda yüzey / hacim oranı azaldığından yüzey durumlarından gelen etkiler (derin tuzaklanmış yüzey seviyelerinden geçişler) gözlenmemektedir. Çinko oksidin floresans özelliğinde baskın rol oynayan yüzey durumlarını etkin hale getirmek için daha kontrollü bir sentez yapılması gerektiği görülmüştür. Çinko asetat ve potasyum hidroksidin metanoldeki çözünürlüğü sudan daha az olduğu için, bu çözelti içerisinde ZnO oluşumu için gerekli olan iyonlar daha kontrollü şekilde reaksiyona katılmaktadır. Bu sebeple ZnO nanoparçacıkları genelde metanol ve türevlerinde sentezlenmektedir.

4. ZnO NANOPARÇACIKLARININ LİNEER POLİMER İÇERİSİNDE SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

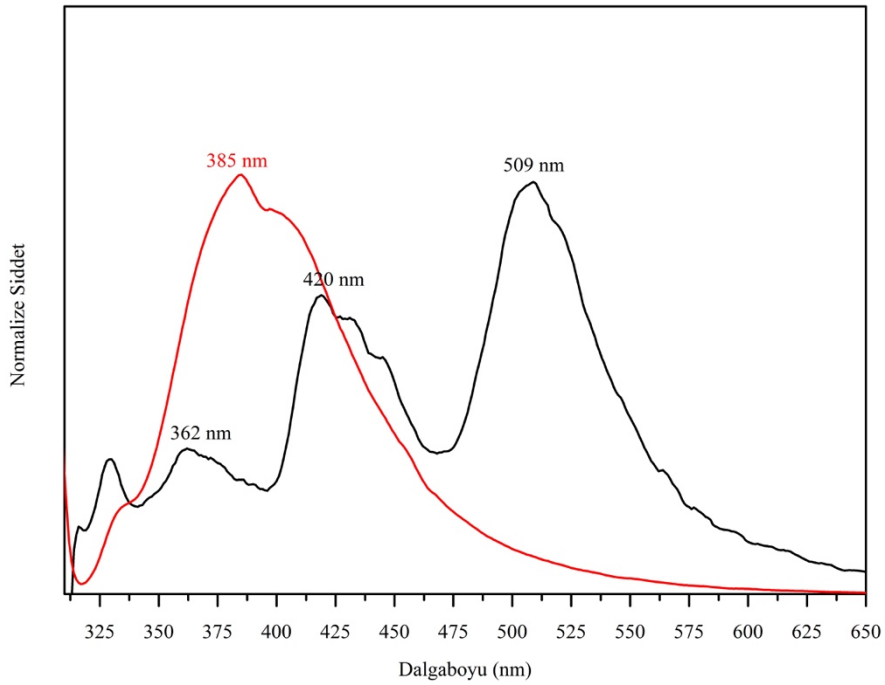
Bu bölümde jel içerisinde sentez deneylerine ön bilgi vermesi için ZnO nanoparçacıkları lineer (çapraz bağlayıcı içermeyen ağ yapısına sahip olmayan) PAAm ve PNIPAm polimerleri içerisinde sentezlenmiştir ve optik özellikleri incelenmiştir.

4.1 Lineer Akrilamid Polimerinde (PAAm) Sentez

Lineer poliakrilamid çözeltisi içerisinde ZnO oluşumu için gerekli olan çinko asetat ve KOH eklenmiş ve malzemeler hızlıca karıştırılmıştır. Bol miktarda metanol içerisine dökülmüş ve böylece oluşan ZnO nanoparçacıklarının biraraya gelmesinin engellenmesi amaçlanmıştır.

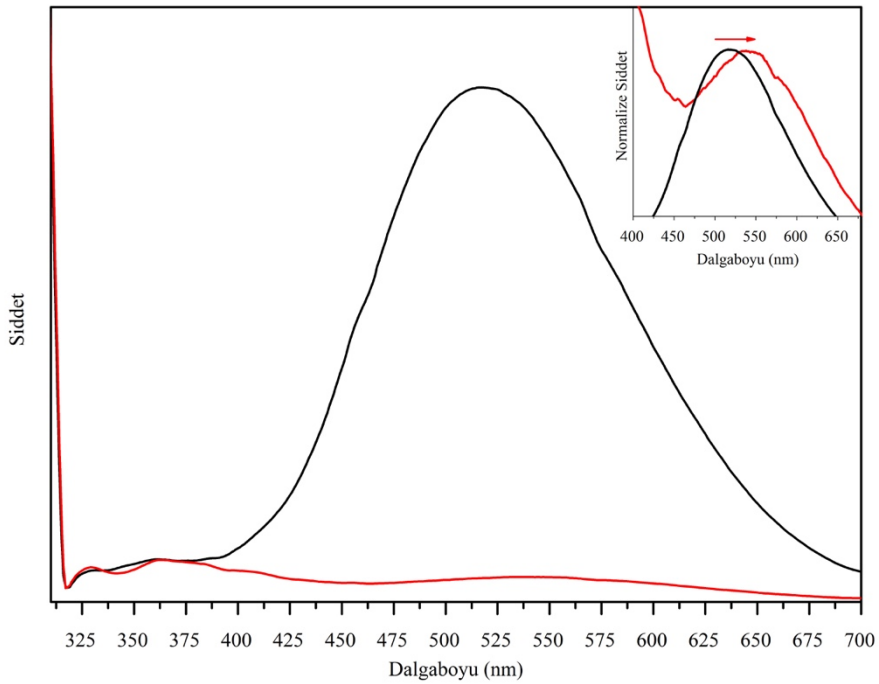
Sentez daha ayrıntılı olarak şu şekildedir;

0.1ml hacminde 0.1M lineer (BIS çapraz bağlayıcısı içermeyen) Akrilamid polimeri (PAAm) hazırlandı. İçerisine ZnO oluşumu için gerekli olan 0.033 M çinko asetat ve 0.66 M KOH eklendi. Malzemeler hızlıca karıştırıldı ve 1000 rpm hızla karıştırılan 20 ml metanol içerisine döküldü. Bol miktarda metanol (20 ml) içerisine az miktarda karışım çözeltisi (çinko asetat, KOH, poliakrilamid) (0.1 ml) eklenmesiyle oluşacak olan ZnO'ların askıda kalması ve böylece biraraya gelmesinin engellenmesi amaçlanmıştır. Oluşan bu karışımın Şekil 4.1'de görülen floresans spektrumunda ZnO nanoparçacıklarına ait pikler gözlenmiştir. Daha önceki deneylerimizden bildiğimiz üzere 362 nm ve 420 nm'deki piklerin bantlar arası (band-edge) geçişlerden, 509 nm'deki pik ise derin-tuzaklanmış (deep-trap) seviyeleri arası geçişlerinden kaynaklanmaktadır [2].



Şekil 4.1 : Metanol içerisinde saf (kırmızı) ve ZnO içeren (siyah) lineer PAAm polimerinin floresans spektrumu.

Lineer PAAm polimeri ile yapılmış olan deneylerde poliakrilamidin katkısının daha iyi görülebilmesi için AAm yerine sadece saf su ortamında ZnO sentezi yapılmıştır. Bol miktarda metanol (20 ml) içerisine az miktarda karışım çözeltisi (çinko asetat, KOH, saf su) (0.1 ml) eklenmiştir. Önceki durumdan farklı olarak AAm karışımda yeralmamaktadır. Bu karışımın floresans spektrumu Şekil 4.2'de kırmızı renk çizgi ile gösterilmiştir. Floresans spekrumunda saf suyun etkisini görebilmek için de aynı miktar çinko asetat ve KOH 20 ml metanolle direk karıştırılmıştır ve Şekil 4.2'de siyah renk çizgi ile gösterilmiştir. Deney sonucunda her iki örnekte de lineer PAAm polimerinde elde edilen ZnO'lardan daha büyük parçacıklar oluştuğu görülmüştür. Piklerin maksimumları sırasıyla 550 nm ve 521 nm de gözlemlenmiştir. Her iki örneğin floresans spektrumlarının zamanla değişimi incelenmiş ve şiddetin zamanla sönümlenmediği gözlenmiştir. (Yapılan deneylerin tamamı oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.)



Şekil 4.2 : Çinko asetat ve KOH metanol içerisinde çözünmüşken (siyah) ve çinko asetat, KOH, su metanol içerisinde çözünmüşken (kımızı) ölçülen floresans spektrumları.

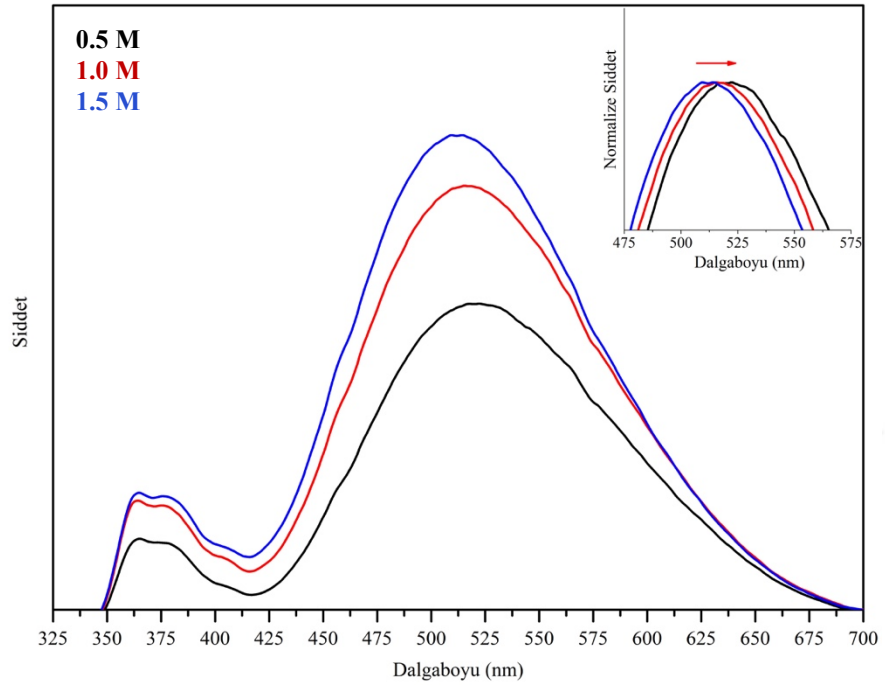
Daha önce yapılan çalışmalardan bilindiği gibi; nanoparçacıklar kaplanmadığında, çok kısa sürede floresans şiddetleri sönümlenmektedir. Parçacıklar TEOS gibi bir malzeme ile kaplanmadıklarında kararlı olmazlar ve kümeleşmeye meyilli olurlar. Biraraya gelerek daha büyük parçacıklar oluştururlar ve yüzey durumlarından kaynaklanan floresansları sönümlenir.

Lineer polimer ile ZnO sentezi deneylerinde ise parçacıklar TEOS ile kaplı olmamasına rağmen floresans şiddetinin zamanla sönümlenmediği gözlenmiştir. Bol miktarda metanol (20 ml) içerisine az miktarda karışım çözeltisi (çinko asetat, KOH, lineer PAAm çözeltisi) (0.1 ml) eklendiği için oluşan parçacıklar, polimer zincirlerinin de engelleyici etkisi sebebiyle biraraya gelememiş olabilirler. Çözelti içerisinde askıda kalmış PAAm mikroküreleri içerisinde hapsedilmiş ZnO nanoparçacıkları elde edilmiştir.

4.2 Lineer N-izopropilakrilamid Polimerinde (PNIPAm) Sentez

Farklı molaritede hazırlanan lineer (BIS çapraz bağlayıcısı içermeyen) PNIPAm çözeltisi içerisine ZnO oluşumu için gerekli olan çinko asetat ve KOH eklenmiş ve malzemeler 1 saat karıştırılmıştır. Oluşan bu karışımın floresans ölçümlerinde ZnO nanoparçacıklarına ait pikler gözlenmiştir (Şekil 4.3). Lineer polimerin molaritesi

değiştikçe floresans spektrumunda değişiklik görülmüştür. Yapılan bu çalışma jel içerisinde sentez yapılabileceği ve jelin iç morfolojisine bağlı olarak parçacıkların spektrumlarının değiştirilebileceği konusunda bize önbilgi vermiştir.



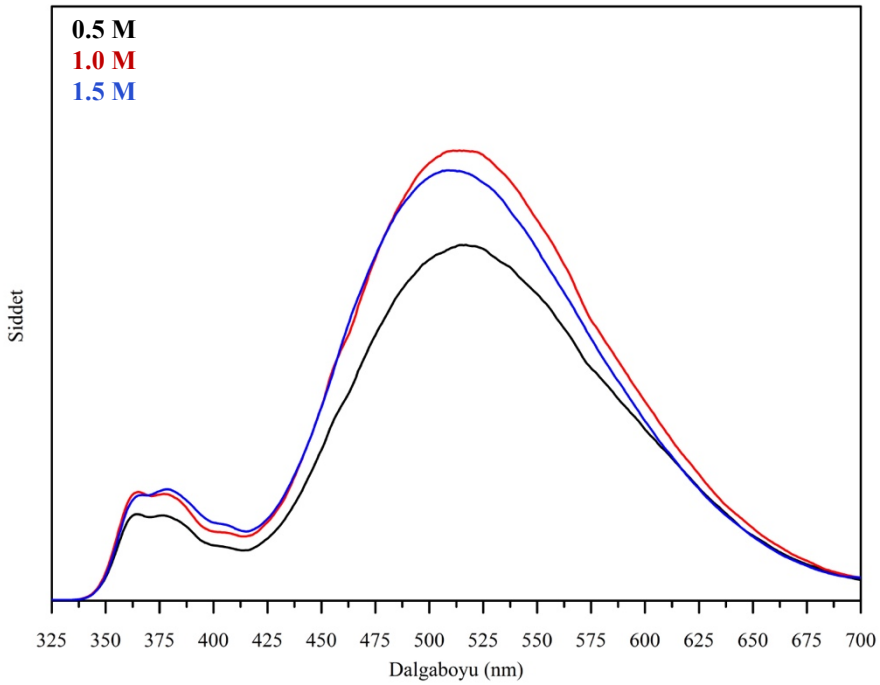
Şekil 4.3 : Farklı molaritede lineer PNIPAm çözeltisinde elde edilen ZnO'nun floresans spektrumları.

Elde edilen spektrumlardan monomer (NIPA) molaritesi arttıkça yeşil emisyon pikinin maksimumunun kısa dalga boyuna doğru kaydığı görülmektedir. 0.5 M, 1M ve 1.5 M NIPA molaritesi için yeşil emisyon pikinin maksimum dalgaboyu sırasıyla 521-517-510 nm'dir.

Örneklerin floresans spektrumları sürekli olarak takip edilmiş ve kısa zaman içerisinde floresans şiddetinin sönümlenmediği gözlenmiştir (Şekil 4.4).

Zamanla 0.5 M, 1M ve 1.5 M NIPA molaritesi için yeşil emisyon pikinin maksimum dalgaboyu sırasıyla 515-512-506 nm'ye kaydığı görülmüştür..

Lineer polimer zamanla daha viskoz olduğu için nanoparçacıkların çevre ile etkileşimi değişmiştir bu nedenle de pasivizasyon adı verilen etki nedeniyle de örneklerin floresans spektrumunda değişiklikler gözlenmiştir.



Şekil 4.4 : Farklı molaritede lineer PNIPAm çözeltisinde elde edilen ZnO'nun 15 gün sonra floresans spektrumları.

5. ZnO NANOPARÇACIKLARININ JEL İÇERİSİNDE SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu bölümde ZnO nanoparçacıkları PNIPAm ve PAAm jelleri içerisinde sentezlenmiştir. PNIPAm jelinden alınan jel dilimlerinin SEM, TEM, floresans, absorbans ve XRD spektrumları incelenmiştir. Absorbans eğrilerinden ve XRD spektrumlarından boyut hesabı yapılmıştır.

5.1 Birinci Yöntem (Örnek-1)

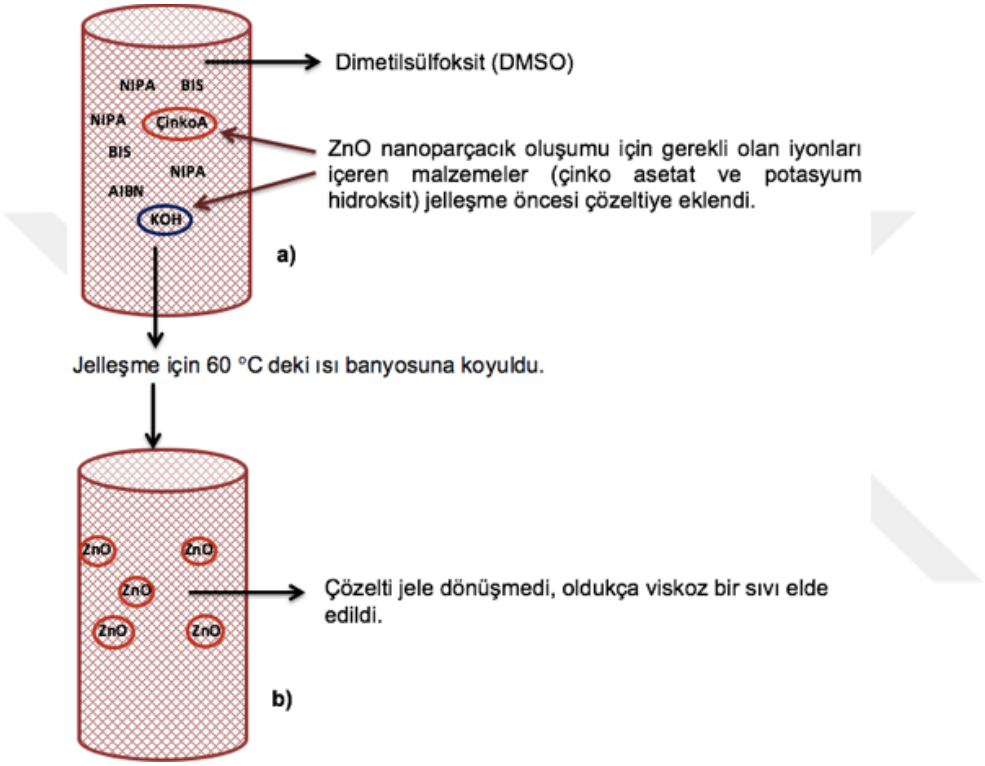
5.1.1 Sentez

Polimer jelleri serbest radikal çapraz bağlayıcı kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. N-izopropilakrilamid (NIPA) monomer, bisakrilamid (BIS) çapraz bağlayıcı molekülü, azobisizobütilonitril (AIBN) başlatıcı molekülü ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücü olarak kullanılmıştır. 3 M NIPA monomeri ve 0.045 M BIS çapraz bağlayıcı molekülü DMSO çözeltisinde çözülmüştür. Elde edilen jelleşme öncesi çözelti 20 dakika azot gazından geçirildikten sonra, AIBN başlatıcı molekülü çözeltiye eklenmiş ve tüplerin ağızları hızlıca kapatılarak 60 ^{o}C deki ısı banyosunda jelleşmeye bırakılmıştır. Jeller, 60 ^{o}C'deki ısı banyosunda 2 saat bekletilmiştir.

ZnO nanoparçacıklarını PNIPAm jeli içerisinde sentezleyebilmek için iki farklı yöntem uygulanmıştır. Birinci yöntemde elde edilen numune Örnek-1 olarak adlandırılmıştır ve aşağıdaki gibi sentezlenmiştir:

ZnO'nun polimer jeli içerisinde sentezindeki ilk denemede ZnO ve polimer jeli için gerekli tüm malzemeler sentez sırasında biraraya getirilmiştir. Yine 3 M NIPA ve 0.045 M BIS DMSO içerisinde çözülmüştür. Daha sonra 0.1 M çinko asetat çözeltisi bu çözeltiye eklenmiştir. 1 M KOH çözeltisi metanolde hazırlanmış ve jelleşme öncesi çözeltinin 20 dk azottan geçirilmesi işlemi sırasında damla damla karışıma eklenmiştir (Şekil 5.1a)). Jelleşme sürecinin başlaması için başlatıcı olarak 0.029 M AIBN parçacıkların kaplanması için de çok az miktarda TEOS eklenmiştir. Böylece

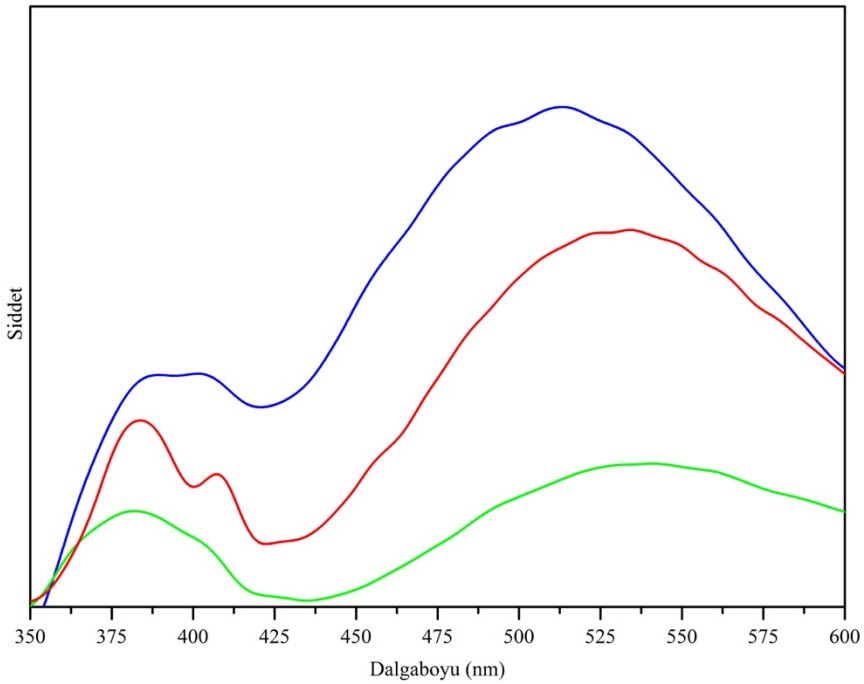
jelleşme öncesi çözelti çinko asetat, KOH, NIPA, BIS, AIBN, TEOS ve DMSO içermektedir. Çözelti 60 ^{o}C deki ısı banyosuna konulmuş ve jelleşme için 3 saat beklenmiştir. Sentez sonucunda makroskobik anlamda jel yapısı elde edilememiş, viskoz bir sıvı elde edilmiştir (Şekil 5.1b)). Potasyum hidroksit K^{+} iyonları içermesi nedeniyle jelleşme reaksiyonunun başlatıcısı olarak görev yapan AIBN'lerin polimerizasyon derecesini ve polimerleşme verimini azaltmıştır ve bunun sonucu olarak jel yapısı elde edilememiştir.



Şekil 5.1 : Birinci yöntem ile elde edilen nanoparçacıkların sentezi.

5.1.2 Floresans ölçümleri

Elde edilen viskoz sıvının (Örnek-1) 60 °C'deki ısı banyosuna konulmadan önce ve sonra alınan floresans spektrumu, tezin üçüncü bölümünde bahsedilen metanol içerisinde 60 °C de sentezlenmiş ZnO nanoparçacıklarının floresans spektrumları ile Şekil 5.2'de karşılaştırılmıştır. Metanolde sentezlenmiş ZnO nanoparçacıklarının floresans spektrumunda, ZnO'ya ait karakteristik pikler (385 nm, 408 nm ve 531 nm) gözlenmiştir. 385 nm'deki pik bantlar arası geçişlerden, 408 nm ve 531 nm nanoparçacıkların yüzey durumlarından geçişlerden kaynaklanmaktadır [63, 144–146]. Örnek-1 için jelleşme öncesi ve sonrası floresans spektrumları saf PNIPAm jelinin spektrumu çıkarılarak düzeltilmiştir.

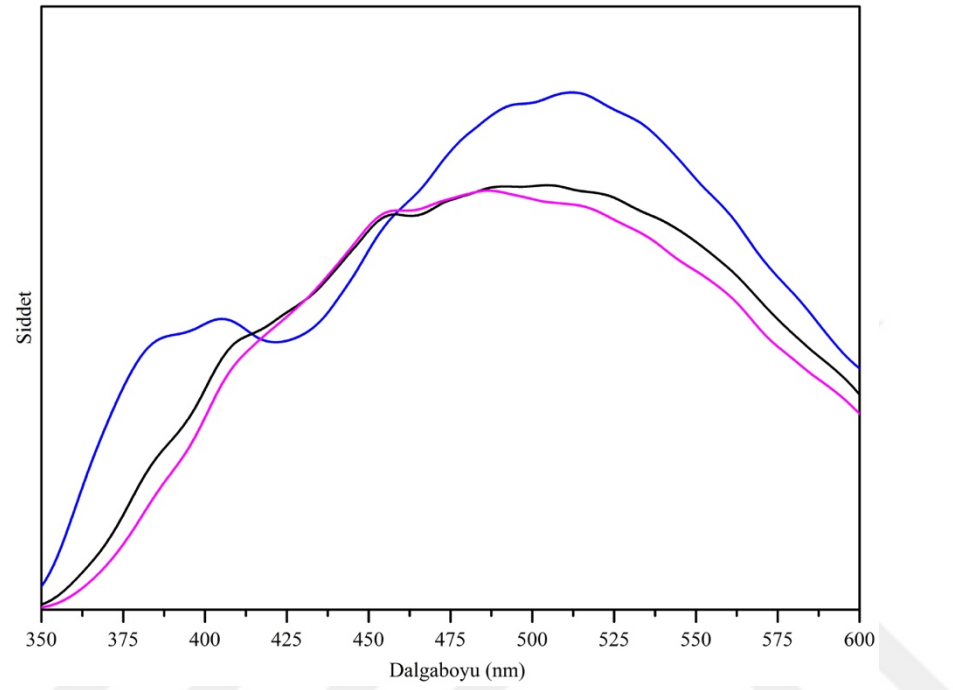


Şekil 5.2 : 60 C sıcaklıkta metanolde sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının (kırmızı), Örnek-1'in jelleşme öncesi (yeşil) ve jelleşme sonrası (mavi) floresans spektrumu karşılaştırması.

Sentez sonucunda jel yapısı elde edilememiş fakat viskoz bir sıvı elde edilmiştir. Şekil 5.2'de görüldüğü üzere Örnek-1'in emisyon pikleri metanolde sentezlenmiş ZnO nanoparçacıklarının emisyon pikleri ile, yüzey durumlarının emisyon pikinin maksimum değerinin 531 nm'den 511 nm'ye kayması haricinde benzerdir. Literatürden ve daha önceki çalışmalarımızdan [63] bilindiği üzere, nanoparçacıkların boyutu azaldıkça floresans spektrumunda düşük dalgaboyuna kayma gözlemlenmektedir. Polimer malzemenin yoğun bölgeleri nedeniyle ZnO nanoparçacıkların oluşum kinetiği yavaşlamış ve boyutta azalmaya neden olmuş olabilir. Fakat emisyondaki bu kayma boyutun azaldığı yönünde kesin bir karara varmamız için yeterli değildir. Emisyondaki kısa dalgaboyuna kayma çevresel faktörlerin değişiminden de kaynaklanıyor olabilir. Polimerden bağımsız ve polimer içerisinde elde edilen ZnO nanoparçacıkları için çevresel ortam birbirinden farklıdır. Bu sebeple, emisyon maksimumundaki bu kayma nanoparçacıkların çevre değişikliğinden de kaynaklanabilir.

Şekil 5.3'de Örnek-1'deki ZnO nanoparçacıklarının sentezden hemen sonra, 10 ay ve 14 ay sonraki floresans spektrumu görülmektedir (spektrumlar aynı ''slit'' genişliğinde alınmıştır).

Bu ölçümden çıkarılabilecek sonuçlar şunlardır: 510 nm'deki emisyon pikinin maksimumunun 490 nm'ye kaydığı, zaman geçtikçe örneğin emisyon şiddetinde azalma olduğu ve 385 nm'deki bantlar arası geçiş emisyonunun şiddetinde yüzey durumları emisyon şiddeti ile kıyaslandığında çok belirgin bir azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 5.3 : Örnek 1'in sentezden hemen sonra (mavi), 10 ay sonra (siyah) ve 14 ay sonra (pembe) floresans spektrumları.

Görünür emisyondaki kayma ZnO hapsedilmiş polimer matrisinin zamanla değişiminden kaynaklanabilir. Zaman geçtikçe polimerleşme yavaşça devam etmiş olabilir ya da kurumanın etkisiyle viskozitesi artmış olabilir böylece matris morfolojisi değişmiştir.

Matris daha viskoz olduğunda nanoparçacıkların yüzeyi ve çevresi arasındaki etkileşmeler artmıştır [147], bu da yüzey pasivizasyonun artmasına neden olmuş ve böylece nanoparçacıkların yüzey durumlarında uyarılacak mod sayısını azaltmış olabilir. Literatürden bilindiği üzere yüzey pasivizasyonu arttıkça yüzey etkilerinden kaynaklanan emisyon azalır [41, 144, 148].

Bu azalma görünür emisyonu oluşturan her bir modda çok fazla etkili değildir, sadece maksimumun 510 nm'den 490 nm'ye kaymasına neden olmuştur.

Bantlar arası geçiş emisyonunda ise azalma daha çok belirgindir. Bunun sebebi zamanla ZnO nanoparçacıklarının kümelenmesi olabilir. Parçacıklar kümelendiğinde bantlar arası geçiş azalır ve bu geçişlere ait emisyon şiddeti azalır [33].

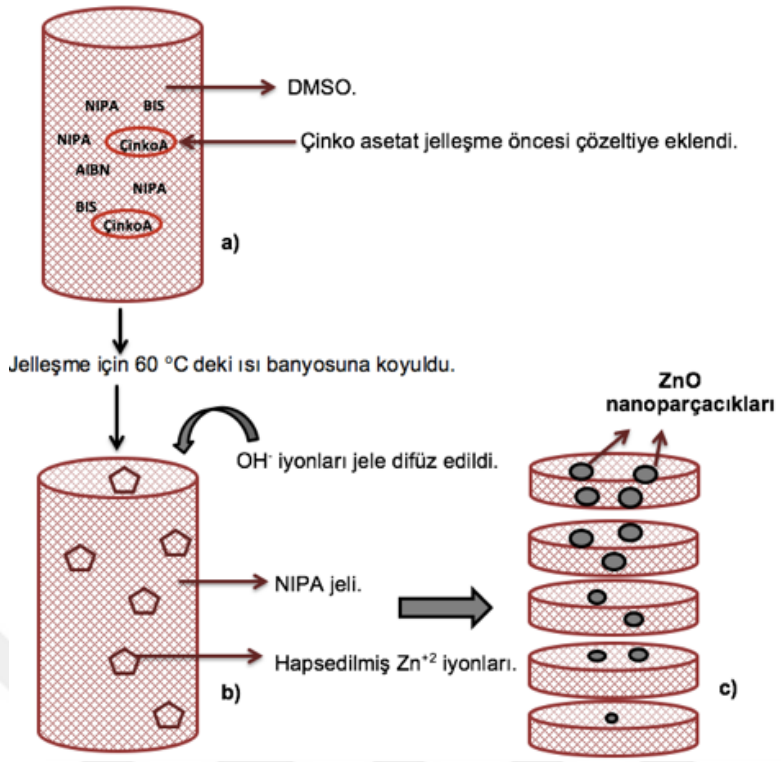
ZnO nanoparçacıkları zamanla kümelendiğinde, herbir ZnO parçacığının yüzey pasivizasyonu azalacaktır. Bunun sebebi; yoğun polimer kümeleri içerisinde hapsedilen ve çok sayıda ZnO parçacığından oluşan bu ZnO kümelerinin polimer matrisi ile etkileşmesinin engellenmesidir.

5.2 İkinci Yöntem (Örnek-2)

5.2.1 Sentez

Örnek-1' de yapılan birlikte sentez denemesinde; PNIPAm jeli oluşumu için gerekli çözelti (pre-jel çözeltisi) ile ZnO oluşumu için gerekli olan malzemeler aynı anda karıştırıldığımızda jel yapısı elde edilemediği ve solüsyon şeklinde kaldığı gözlemlenmişti. KOH'in K^+ iyonlarının varlığı başlatıcı moleküllerin aktivitesini azaltığı için jel oluşumunu engellenmişti. Bu etkiden kurtulmak için ikinci yöntemde K^+ iyonları olmadan sentez yapılmıştır. Sentez süreci KOH çözeltisi olmadan tekrar edilmiştir. (Şekil 5.4a)). Jelleşme öncesi çözelti çinko asetat, NIPA, BIS, AIBN ve DMSO içermektedir. İkinci yöntemle elde edilen numune Örnek-2 olarak adlandırılmıştır.

Örnek-1 jele dönüşmemişken örnek-2'de jelleşme gerçekleştirilmiştir. Jel yapısı elde ediltikten sonra 1 M KOH (4ml) çözeltisi ve az miktarda TEOS'un silindirik jele difüzyonu sağlanmıştır (Şekil 5.4b)). Çinko asetatın jel öncesi çözelti içerisinde çözünmesiyle Zn^{+2} şeklinde çinko iyonlarının oluşacağı beklenmektedir. Bu yolla Zn^{+2} iyonları hapsedilmiş jele OH^- iyonları difüzyonu ile jelde ZnO nanoparçacıklarının oluşumu gözlenmiştir. Jele difüz eden OH^- iyonları miktarının silindirin ekseni boyunca aşağılara gidildikçe azalması beklenmektedir. Böylelikle Zn^{+2} ve OH^- iyonları arasındaki reaksiyon etkinliği jeldeki difüzyon uzunluğu ile azalır. Difüzyon süreci tamamlandıktan sonra silindirik jel ince dilimler şeklinde kesilmiş (Şekil 5.4c)) ve her bir dilim için floresans ölçümleri yapılmıştır.



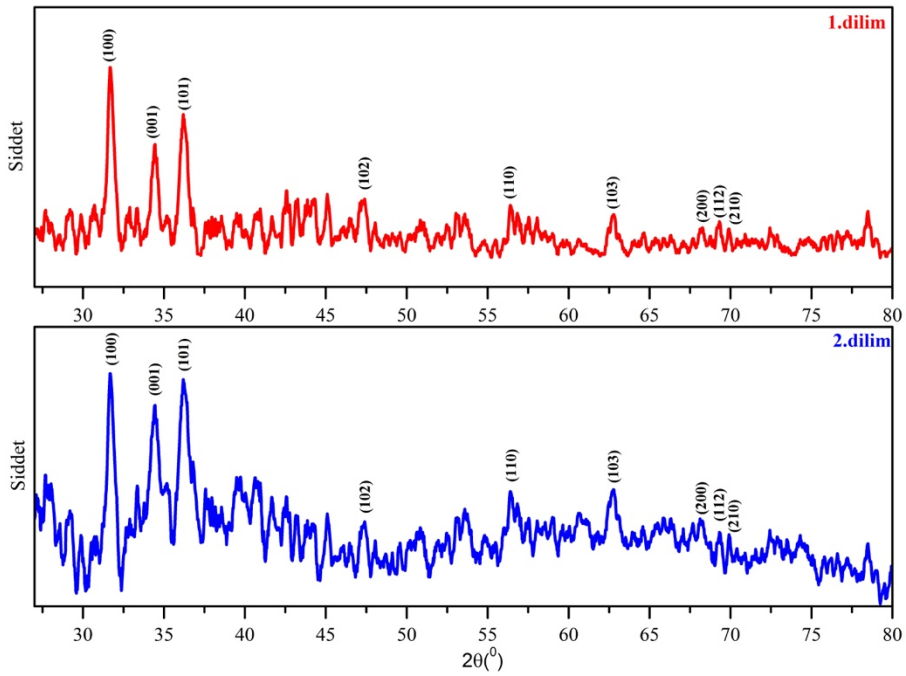
Şekil 5.4 : İkinci yöntem ile elde edilen nanoparçacıkların sentezini gösteren şema.

5.2.2 Ölçümler

Şekil 5.5'te fırında kurutulup toz haline getirilmiş Örnek-2'nin birinci ve ikinci diliminden alınan XRD spektrumu görülmektedir.

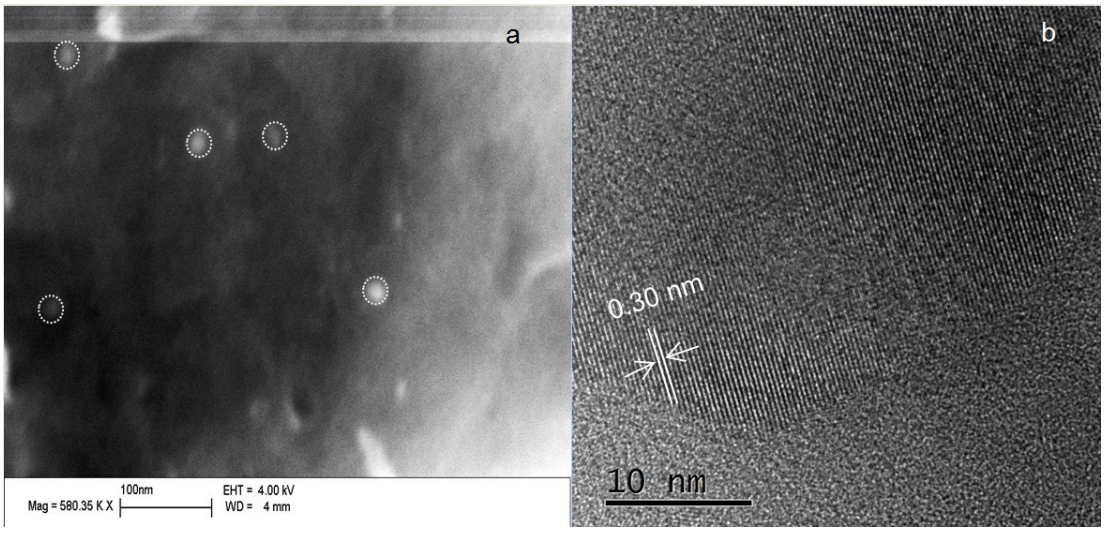
Birinci dilim jelin en üst kısmından yani doğrudan KOH çözeltisi ile temasta olan kısımdan, ikinci dilim birincinin hemen aşağısındaki kısımdan alınmıştır.

Şekilde işaretli pikler ZnO'ya aittir [149]. Bu sonuç açıkça ZnO nanoparçacıklarının PNIPAm jeli içerisinde başarı ile sentezlendiğini göstemektedir. Saf PNIPAm jeli amorf bir yapıya sahip olduğu için XRD spektrumunda düzgün kristal pikleri gözlemlenmemiştir. PNIPAm jeli içerisindeki nanoparçacıkların boyutu [100] düzleminden Debye Scherrer formülü uygulanarak hesaplanmıştır. Birinci dilim için ortalama parçacık boyutu 26 nm, ikinci dilim için parçacık boyutu 18 nm olarak hesaplanmıştır. XRD spektrumundan elde edilen bilgiler silindirin ekseni boyunca aşağılara gidildikçe nanoparçacıkların boyutunun azalacağı öngörümüzün doğru olduğunu göstermiştir. Kurutma işlemi fırında yapıldığı için sıcaklığın etkisi ile parçacık boyutunun bir miktar arttığı düşünülebilir.



Şekil 5.5 : Örnek-2'nin birinci ve ikinci diliminin XRD spektrumu.

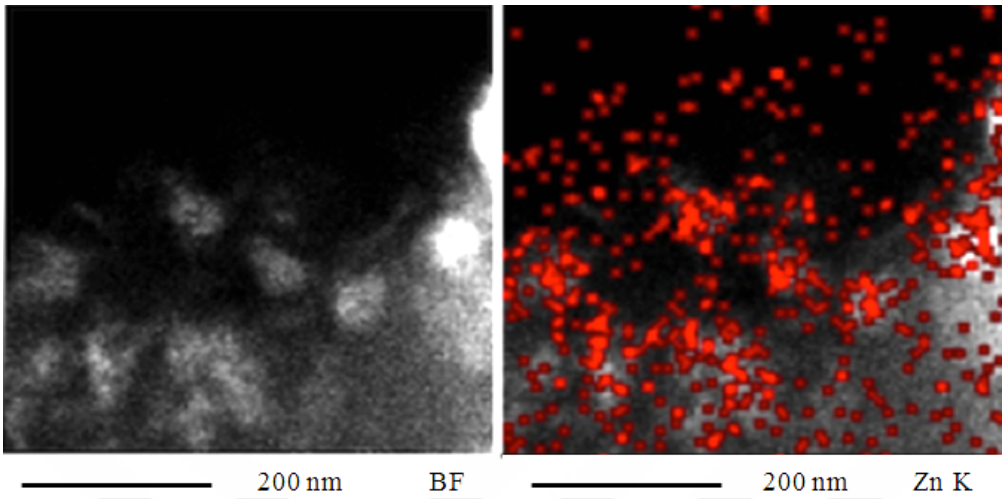
Birinci dilimin SEM ve TEM görültüsü Şekil 5.6'da verilmiştir. SEM görüntüsünde ZnO nanoparçacıkları beyaz noktalar olarak görülmektedir. Birinci dilimdeki nanoparçacıkların ortalama boyutu 23.9±1.3 nm olarak hesaplanmıştır. Ortalama boyuttaki yüzde hata 5.4 kadar küçük bir değerdir. Bu da jel içerisinde hemen hemen homojen bir boyut dağılımı elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 5.6 : Birinci dilimin a) SEM ve b) TEM görüntüsü.

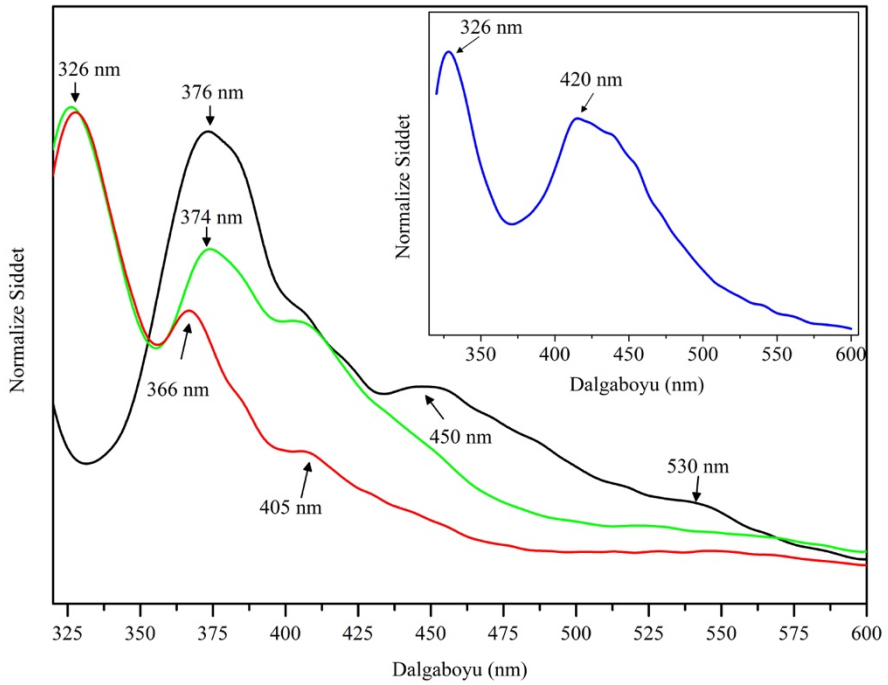
TEM görüntüsünde jelin birinci dilimindeki ZnO nanoparçacıklarının Bragg düzlemleri görülmektedir. Görüntüden iki düzlem arası mesafe 0.30 nm olarak hesaplanmıştır ki bu da ZnO'nun [100] düzlemi değerine (0.28 nm) [150] yakındır.

Birinci dilimin SEM-EDS görültüsü Şekil 5.7'de verilmiştir. Görüntüde kırmızı noktalar Zn atomlarını göstermektedir. Zn atomlarının yoğun olarak ZnO nanoparçacıklarının (beyaz kısımlar) olduğu kümelerde bulunduğu görülmüştür.



Şekil 5.7 : Birinci dilimin SEM-EDS görüntüsü.

Örnek-2'nin birinci, beşinci, yedinci diliminden ve saf PNIPAm jelinden alınan spektrumlar Şekil 5.8'de verilmiştir. Burada en alt parça olan 7. dilime hemen hemen hiç KOH çözeltisi difüz etmemiştir. Ölçüm sırasında tüm numuneler kuru durumdadır.



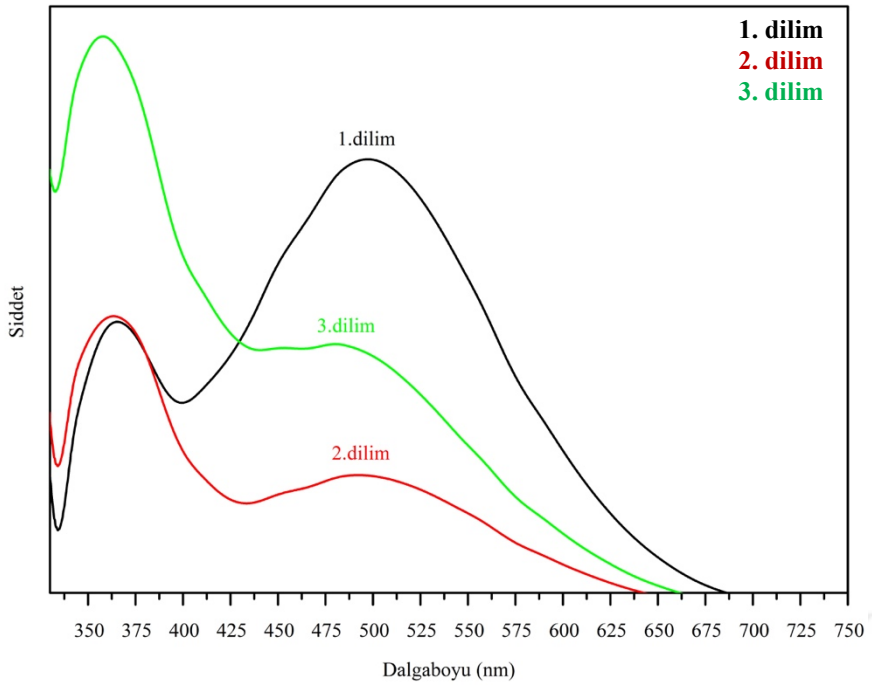
Şekil 5.8 : Örnek 2'nin birinci (siyah), beşinci (yeşil), yedinci (kırmızı) dilimlerinin ve saf PNIPAm jelinin (mavi) normalize edilmiş floresans spektrumları.

Şekilden çıkan gözlemler ve yorumlar şunlardır:

- Özellikle ilk dilimde ZnO'nun karakteristik emisyon piklerinin (380 nm, 450 nm, 405 nm ve 530 nm (küçük bir omuz olarak) görülmesi, XRD ve TEM sonuçlarını destekleyici bir şekilde ZnO varlığını göstermektedir. 380 nm ve 450 nm pikleri bantlar arası, 405 nm ve 530 nm pikleri ise yüzey durumlarındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır [63].
- Silindir ekseninin alt parçalarına gidildikçe ZnO nanoparçacıklarının emisyonu azalmakta ve saf PNIPAm jeline ait olan 326 nm'deki emisyon artmaktadır. Bu sonuç açıkça nanoparçacıkların çoğunlukla birinci dilimde sentezlendiğini, beklenildiği gibi alt dilimlere gidildikçe sentez veriminin azaldığını göstermektedir.
- Yüzey durumlarından kaynaklanan emisyonun her bir dilim için çok düşük olduğu görülmüştür. Bu durum nanoparçacıklar ile polimer matrisinin etkileşmeleri sonucu oluşan yüzey pasivizasyonu nedeniyle olabilir [34, 41].
- Bantlar arası geçiş emisyonunun üsten alt dilimlere kademeli olarak gidildikçe maksimum değerinin kısa dalgaboyuna kaydığı görülmüştür. Bu durum boyut ile emisyon dalgaboyu arasındaki ilişki ile tanımlanılabilir. Boyut küçüldükçe bantlar arası geçişten kaynaklanan emisyon maksimumu kısa dalga boylarına kaymaktadır [63, 151]. Bu ilişki sadece parçacıkların etrafındaki matris önemli bir değişiklik göstermiyor ise geçerlidir. Dilimlerdeki nanoparçacıklar için çevre hepsinde benzerdir. Bu sonuç XRD sonuçları ile de kanıtlanmaktadır. Birinci dilim için parçacık boyutu 26 nm ve ikinci dilim için ise 18 nm civarında hesaplanmıştır.

Daha sonra toz haline getirilmiş kurumuş jel dilimleri metanolde şişirilmiştir ve floresans ölçümleri alınmıştır (Şekil 5.9). Şekil 5.8'de dilimler kuru halde iken gözlenmeyen yüzey durumları emisyonu dilimler metanolde şişirildiğinde ortaya çıkmıştır. Bu emisyonun ortaya çıkmasının nedeni polimer matrisinin metanolde şişmesi ile yüzey pasivasyonunun azalmasıdır [34, 41].

Birinci, ikinci ve üçüncü dilimler için yüzey durumları emisyonu maksimum dalgaboyu sırasıyla 498 nm, 495 nm ve 474 nm'dir.



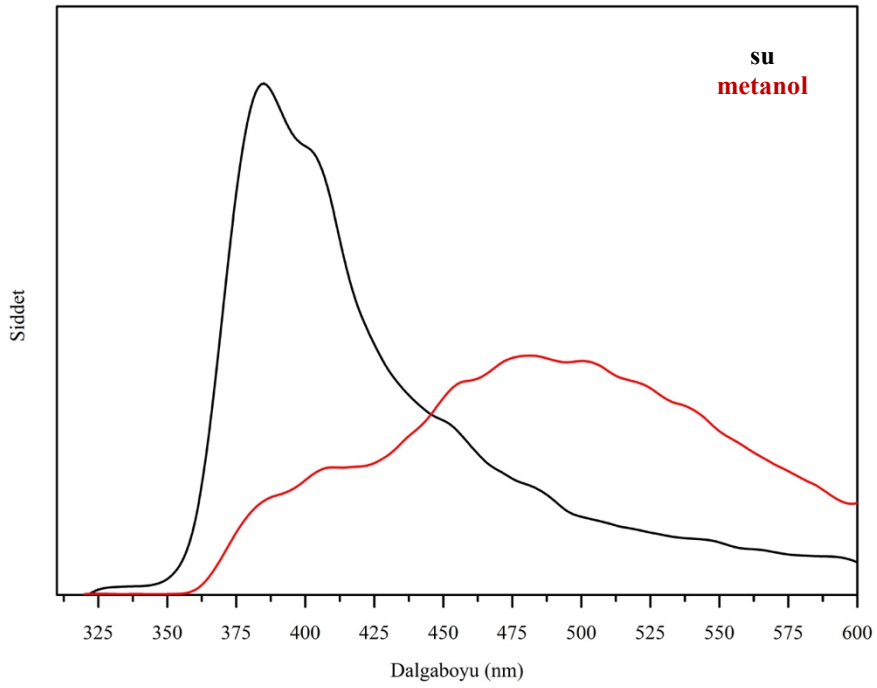
Şekil 5.9 : Örnek 2'nin farklı dilimlerinin metanolde şişmiş haldeki floresans spektrumları.

Şekilden iki önemli sonuç çıkarılabilir:

- Beklenildiği gibi yüzey durumlarından kaynaklanan emisyon piklerinde de bantlar arası geçişten kaynaklanan emisyon piklerinde olduğu gibi boyutla beraber kısa dalga boyuna kayma görülmüştür [32]. Bu ölçümde de örneklerin hepsi metanolde şişmiş halde olduğu için ortam aynı olarak düşünülüp boyut karşılaştırması yapılabilir. Bu öngörü XRD sonuçları ile de desteklenmektedir.
- Yüzey durumları emisyonunun şiddetinin bantlar arası geçiş emisyonunu şiddetine oranının, I (yüzey durumu) / I (bantlar arası geçiş) birinci dilimden üçüncü dilime doğru gidildikçe azaldığı görülmektedir. Bu durum literatür ile çelişkili gibi görülebilir çünkü bilindiği üzere nanoparçacıkların boyutu azaldıkça yüzey/hacim oranı arttığı için yüzey durumlarının emisyonu artar. Bizim örneğimizde bu durum aslında çelişkili bir durum değildir. Jeldeki boşluklar ZnO nanoparçacıklarının sentezi için ideal matris gibi davranmaktadır. Bu ideal matris nanoparçacıkların çevresini hemen hemen aynı kimyasal ve fiziksel duruma sahip olmasını sağlamakta ve oksijen moleküllerinin yapıya girmesini engellemektedir. Bu durumdan dolayı nanoparçacıklarda yüzey kusurları jelde üst kısımdan alt kısımlara gidildikçe azalır ve daha iyi kristaller elde edilir. İlk dilim direk olarak hava ile

temastadır ve yüzey durumlarının şiddeti oksijen molekülleri tuzaklaması nedeniyle daha yüksektir.

Kurutulmuş Örnek-2 metanol ve suda şişirilmiştir ve floresans spektrumları incelenmiştir. Elde edilen spektrumlar Şekil 5.10'da görülmektedir. Daha önceki spektrumlarda olduğu gibi kararteristik eksitonik emisyon pikleri her iki durumda da görülmektedir. Fakat yüzey durumlarından kaynaklanan emisyon metanolle şişirildiğinde gözlemlenirken suda şişirmede sönümlenmiştir. Metanolde yüzey pasivizasyonunun kaybolduğu görülmüştür. Su da ise yüzey durumları emisyonu tamamen sönümlenmiştir. Bunun nedeni sudaki OH^- iyonları ile nanoparçacıkların üzerindeki asetat gruplarının yerdeğiştirmesi olabilir [147, 152].



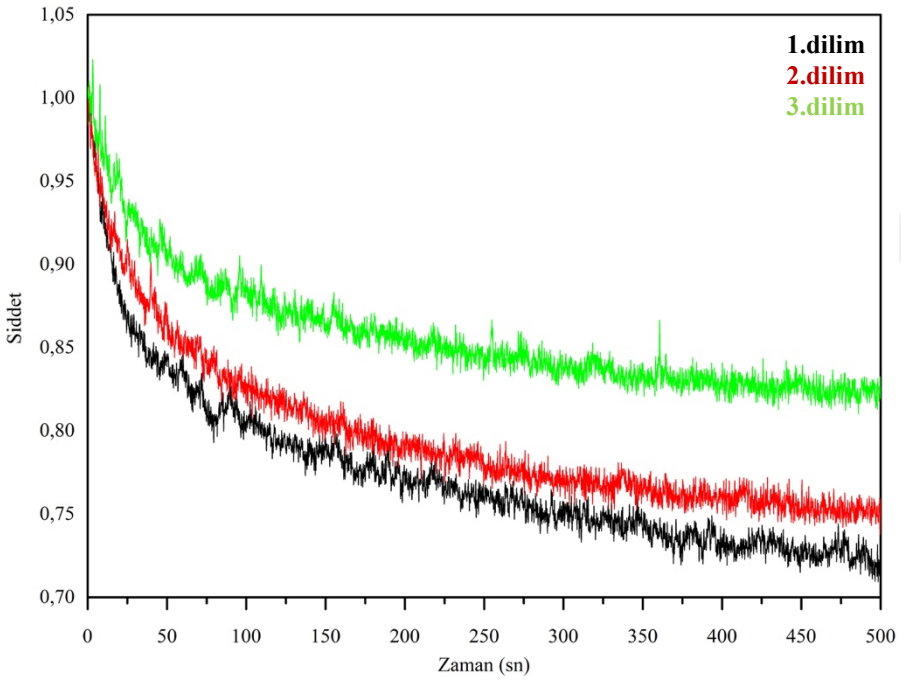
Şekil 5.10 : Örnek 2'nin suda ve metanoldeki floresans spektrumu.

Jel dilimlerindeki ZnO'nun boyut farklılığı hakkında yorum yapabilmek için bir deney daha tasarlanmıştır. Jeller iki gün boyunca metanolde bekletilmiştir, böylece jelden metanole ZnO nanoparçacıklarının sızdığı floresans sonuçlarından da görülmüştür. ZnO içeren bu sıvıların, parçacık boyutunun karşılaştırmalı olarak belirlenebilmesi için tüm sıvılar aynı şekilde karıştırılırken karıştırma işlemi durdurulmuş ve zamanla floresans piklerinin maksimumuna karşılık gelen şiddet değişimi ölçülmüştür ve Şekil 5.11'de 1.dilim (siyah), 2.dilim (kırmızı), 3.dilimden (yeşil) sızan parçacıkların zamanla emisyon şiddet değişimi gösterilmiştir.

En üstteki birinci dilimden alınan sıvının maksimum emisyon pikinin şiddetinin diğerlerine göre daha hızlı bir şekilde bir eksponansiyel azalma gösterdiği görülmüştür.

Jel dilimlerinden sızan ZnO nanoparçacıkların yüzey durumlarından kaynaklanan floresanslarının zamanla değişimlerini eksponansiyel azalma fonksiyonuna fit ederek, fonksiyonların durulma zamanları hesaplanmıştır. Sırasıyla jel dilimlerinden sızan parçacıkların eksponansiyel azalma fonksiyonlarının durulma zamanları arasında $t_1 > t_2 > t_3$, (226 > 116 > 100) ilişkisi olduğu görülmüştür.

Bu durum birinci dilimden sızan parçacıkların daha büyük olduğu için düşmenin hızlı olduğu, diğerlerinde ise parçacıklar küçük olduğu için daha yavaş düştüğü ve buna bağlı olarak emisyon şiddetlerinin daha yavaş bir değişim gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır.



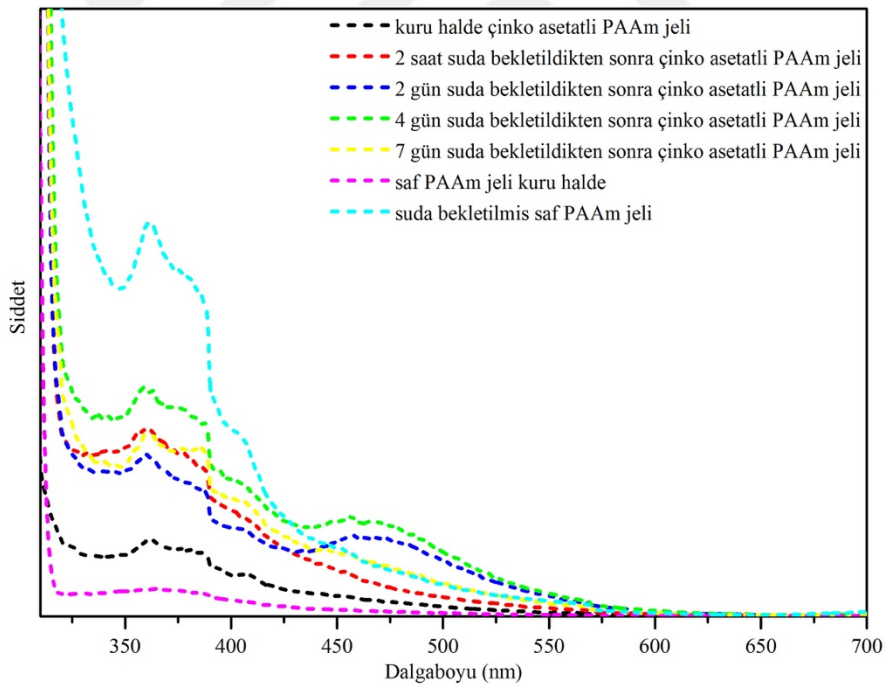
Şekil 5.11 : PNIPAm jel dilimlerinden sızan ZnO nanoparçacıkların yeşil emisyonun şiddetinin zamanla değişimi.

Sonuç olarak, bu sentez yönteminin avantajı, aynı sentezde farklı dağılımlar elde edilmesidir. Ayrıca kuru halde sadece UV, şişmiş halde ise yeşil emisyona da sahip olması farklı kullanım alanlarına göre ayarlanabilmesi açısından önemlidir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda ZnO'nun UV emisyonu kullanılırken bazı çalışmalarda ise yeşil emisyon ön plana çıkmaktadır.

5.3 Polimer jeli (PAAm) içerisinde ZnO Sentezi Deneyleri

Farklı uygulama alanı açısından jel içerisinde sentez deneyi akrilamid (AAm) monomer molekülü kullanılarak da yapılmıştır. NIPA monomerinden farklı olarak AAm monomerinin çözücüsü olarak su kullanılmaktadır. PAAm/ZnO jelleri hazırlanırken ilk olarak gerektiği kadar AAm monomer molekülü ve BIS çapraz bağlayıcı molekülü tartılmış ve bu malzemeler gerektiği kadar saf suda çözdürülmüştür. Normal sentezden farklı olarak çözeltiye çinko asetat eklenmiştir. Elde edilen çözelti 20 dakika azot gazından geçirildikten sonra, APS başlatıcı molekülü çözeltiye eklenmiş ve tüplerin ağızları hızlıca kapatılarak 60 ^{o}C'deki ısı banyosunda jelleşmeye bırakılmıştır. Jeller, 60 ^{o}C'deki ısı banyosunda bekletilmiştir. Diğer jel içerisinde sentezden farklı olarak jele KOH difüz ettirilmemiştir.

Deney sonucunda elde edilen jeli suda beklettiğimizde Şekil 5.12'de gösterilen floresans spektrumunda ZnO'ya ait yeşil emisyon pikinin zamanla ortaya çıktığı görülmüştür.

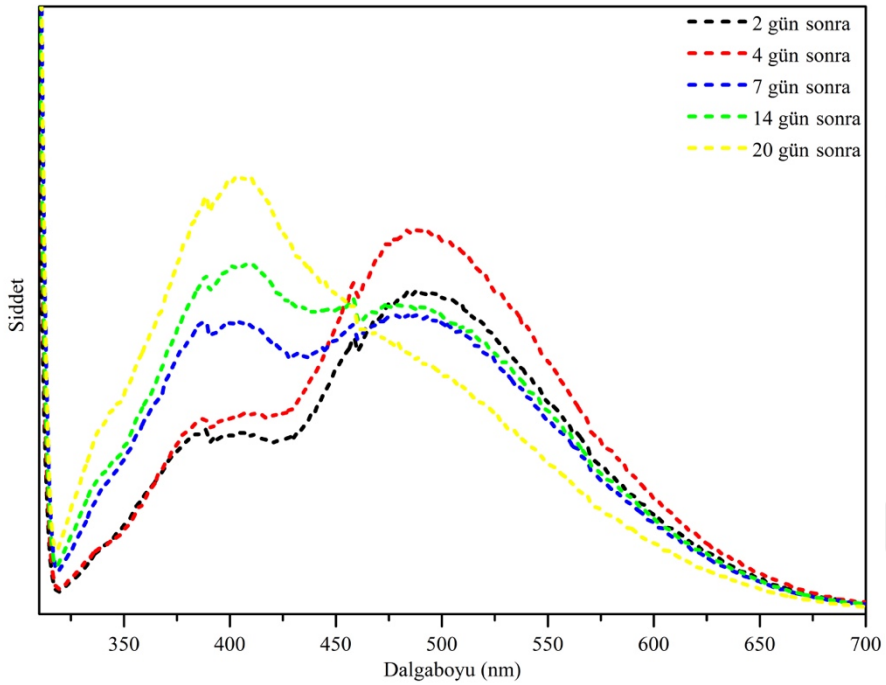


Şekil 5.12 : Kuru halde ve suda bekletilmiş saf ve çinko asetatlı PAAm jellerinin floresans spektrumları.

Daha önceki PNIPAm jeli deneylerinde de benzer durum gözlenmişti. PNIPAm jelinde kuru halde yeşil emisyon gözlenmezken metanolde şişirdiğimizde ortaya çıkmaktaydı. Jel kuru iken yüzey atomları daha sıkı bir yapı içerisinde olduğu için yüzey etkileşmeleri farklıdır, yüzey pasivizasyonu daha fazladır.

Şişmiş halde saf PNIPAm jeli ile ZnO/PNIPAm kompozit jeli floresans spektrumu arasında farklılık olduğu için PNIPAm jeli için net yorumlar yapılabilirken, şişmiş saf PAAm jeli ile çinko asetatlı PAAm jeli spektrumlarında benzerlikler sözkonusu olduğundan ZnO'nun sentez sırasında mı yoksa jel su ile şişirildiğinde sudaki OH^- iyonlarını kullanarak mı oluştuğu netleştirilememiştir.

PAAm jelinden şişirme suyuna sızan ZnO nanoparçacıklarının floresans spektrumlarının zamanla değişimi ise Şekil 5.13'te incelenmiştir.



Şekil 5.13 : Çinko asetatlı PAAm jelinin sisirme suyunun zamanla floresans değişimi.

Şisirme suyunun spektrumuna baktığımızda ilk günlerde uzun dalga boylarındaki floresans pikinin (yeşil emisyon) baskın olduğu zaman geçtikçe sönümlendiği ve kısa dalga boylarındaki floresansın (UV emisyon) baskın hale geldiği görülmüştür. İlk günler küçük kümeler dışarı çıkıyor ve alınan spektrum kümenin iç özelliğini veriyor olabilir. Yani küçük kümelerde yüzey etkisi büyüktür bu yüzden uzun dalga boyundaki floresans kısa dalga boyundakine göre daha baskındır. Zamanla jeldeki büyük kümeler dışarıya çıkmış yada sıvı içerisindeki kümeler biraraya gelmiş olabilir ve bu yüzden kısa dalga boyu emisyonu diğerine göre daha baskın olmuş olabilir.

PAAm jelinin floresans spektrumu ZnO'nun bantlar arası geçiş spektrumu (UV emisyon) ile yaklaşık aynı dalgaboyunda çakıştığı için çalışmalarımıza PAAm jeli ile devam edilmemiştir.

6. ZnO NANOPARÇACIKLARININ FARKLI MORFOLOJİYE SAHİP JELLERDE SENTEZİ VE NANOKOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu bölümde farklı morfolojideki jeller içerisinde sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının optik özelliklerinin, elde edilen nanokompozit yapıların optik, mekanik, termal özelliklerinin ve parçacık dağılımlarınının polimer morfolojisi ile nasıl değiştiğini incelenmiştir. Yapılan deneyleri şu şekilde sıralayabiliriz:

Farklı morfolojideki saf PNIPAm jellerinin iç yapısının görüntülenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümü yapılmıştır.

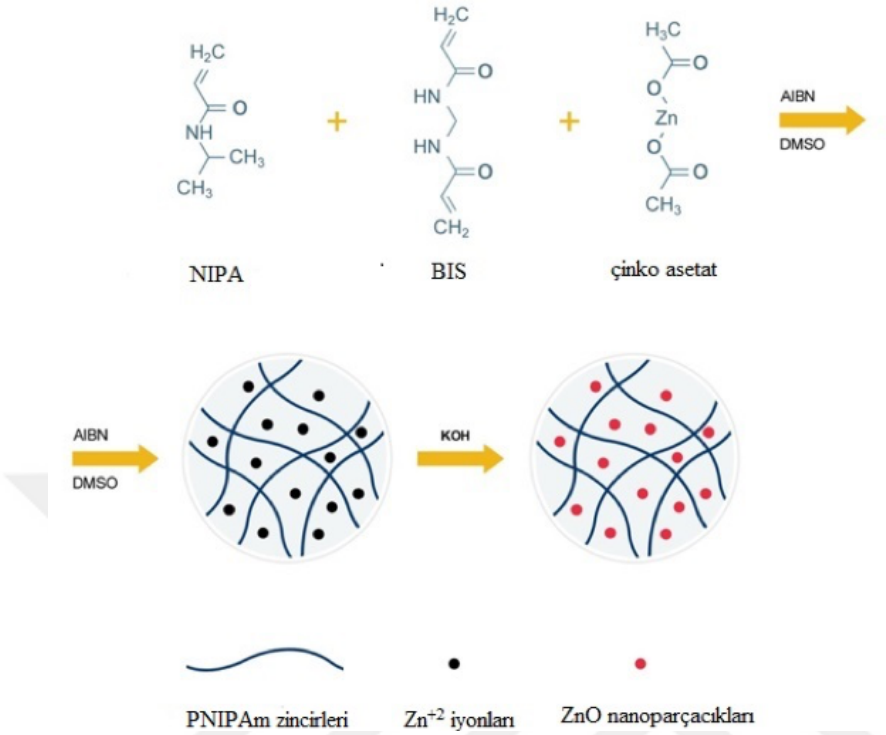
Farklı morfolojideki PNIPAm jellerinde ZnO nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Bu nanoparçacıkların floresans spektrumları, absorbans eğrileri incelenmiştir ve karşılaştırılma yapılmıştır. Ayrıca jellerde elde edilen nanoparçacıkların boyut dağılım grafikleri incelenmiştir.

Kompozit örneklerin saf örneklerle beraber FTIR spektrumları, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Böylece ZnO nanoparçacıklarının PNIPAm jelinin özelliklerine etkisini incelenmiştir.

6.1 ZnO/PNIPAm Kompozit Jellerin Hazırlanması

PNIPAm jelleri jelleşme sırasında karıştırılan çinko asetat varlığında sentezlenmiştir. Monomer molekülü olarak yine NIPA, çapraz bağlayıcı molekülü olarak BIS, çözücü olarak DMSO, başlatıcı molekülü olarak AIBN kullanılmıştır. 20 dakika azot gazından geçirildikten sonra jelleşme için 60 ^{o}C'deki ısı banyosuna koyulmuştur ve manyetik karıştırıcı ile 500 rpm ile karıştırılmıştır. Jelleşme işleminden sonra Şekil 6.1'deki gibi OH^{-} iyonlarının jele difüzyonu sağlanmıştır. Böylece OH^{-} iyonları jelin içinde hapsedilmiş Zn^{+2} iyonları ile etkileşime girmektedir ve ZnO nanoparçacıkları jelin gözeneklerinde elde edilmektedir. Ortalama gözenek boyut dağılımı çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştirilerek ayarlanmıştır. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştirilerek jel içerisindeki gözeneklerin sıkılık oranı ve boyut

dağılımı değiştirilmiş ve bu konsantrasyonların kompozit özelliklerine etkisi incelenmiştir.



Şekil 6.1 : ZnO/PNIPAm jellerinin sentezi.

Karşılaştırma yapabilmek için farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip saf PNIPAm jelleri sentezlenmiştir. Çinko asetat eklenmesi haricinde aynı prosedür uygulanmıştır.

Saf (S) ve Zn^{+2} hapsedilmiş kompozit (K) jellerin kimyasal bileşimleri ve numune adlandırması Çizelge 6.1'de gösterilmiştir.

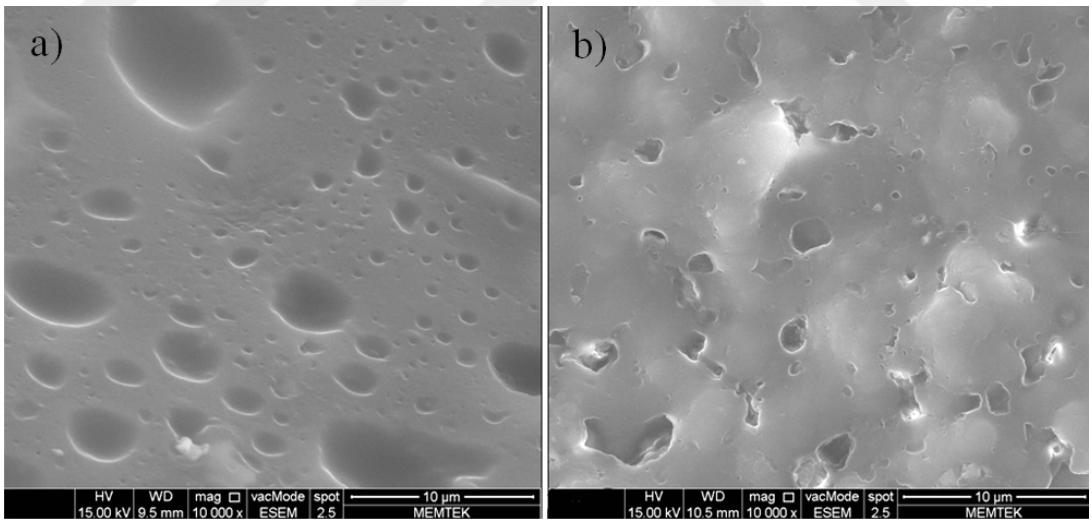
Çizelge 6.1 : Saf ve Zn^{+2} hapsedilmiş jellerin kimyasal bileşimleri.

Jel	NIPA		BIS		AIBN		Çinko Asetat	
	M	g/ml	mM	mg/ml	mM	mg/ml	M	mg/ml
S1	3	0.34	22	3.4	29	4.8	_	_
S2	3	0.34	45	6.9	29	4.8	_	_
S3	3	0.34	90	13.8	29	4.8	_	_
K1	3	0.34	23	3.4	29	4.8	0.5	0.11
K2	3	0.34	45	6.9	29	4.8	0.5	0.11
K3	3	0.34	90	13.8	29	4.8	0.5	0.11

6.2 PNIPAm Jelinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle İncelemesi

Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonu sahip saf PNIPAm (1M) jelleri sentezlenmiş ve yüzeyin daha düzgün görüntüsünü alabilmek için jelleşme gerçekleştikten hemen sonra ıslak iken (jeller kurutulmadan) dondurarak kurutma (freze dryer) yöntemi ile örnekler ölçüme hazır hale getirilmiştir. Dondurarak kurutma işleminde, çözücü vakum ortamında bulunan maddeden süblimleşme ile buhar olarak ayrıştırılır. Bu kurutma yönteminin avantajı maddenin şeklinin bozulmadan kalmasıdır.

Şekil 6.2'de saf S1 ve S3 örneklerinin SEM görüntüleri görülmektedir. Örneklerin çapraz bağlayıcı miktarına göre değişen gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonlu örnek (S3) düşük konsantrasyonlu örneğe (S1) göre daha dar bir gözenek dağılımı göstermektedir. S3 örneği için ortalama gözenek boyutu hemen hemen aynı iken, S1 örneği için gözenek boyutları oldukça farklıdır. SEM görüntülerinden çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştikçe polimer jelin iç yapısının değiştiği görülmektedir. Bu sonuç dolayısı ile polimer jelinin SEM görüntülerinde de görülen gözeneklerinde sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının yapısının da değişmesi beklenmektedir.



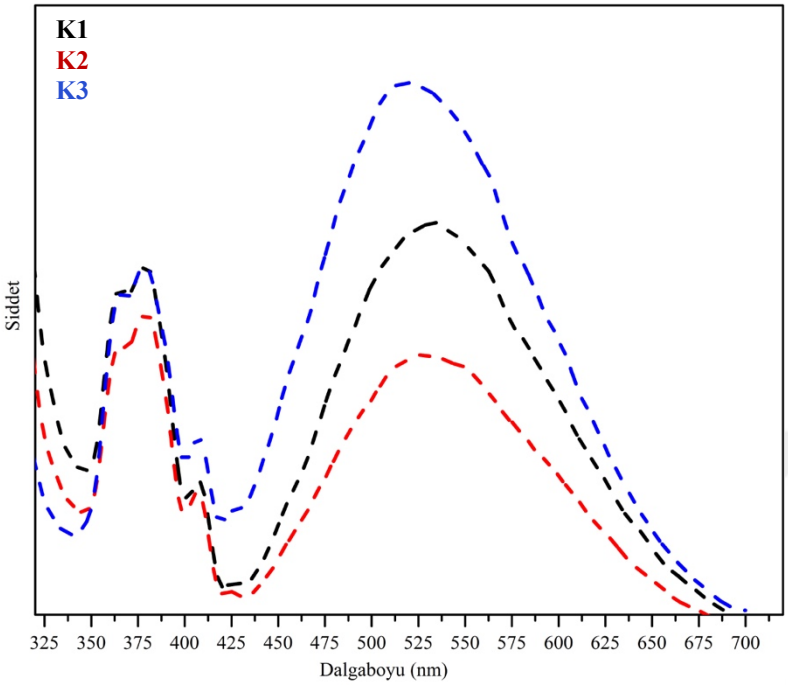
Şekil 6.2 : S1 a) ve b) S3 örneklerinin SEM görüntüleri.

6.3 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin Optik Özellikleri

6.3.1 Floresans ölçümleri

Şekil 6.3'de kompozit jel K1 (siyah), K2 (kırmızı) ve K3 (mavi) örneklerinin floresans spektrumları görülmektedir.

Spektrum incelendiğinde çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça, ZnO nanoparçacıklarının yeşil emisyonun maksimumunda 534 nm'den 519 nm'ye doğru kayma görülmektedir.

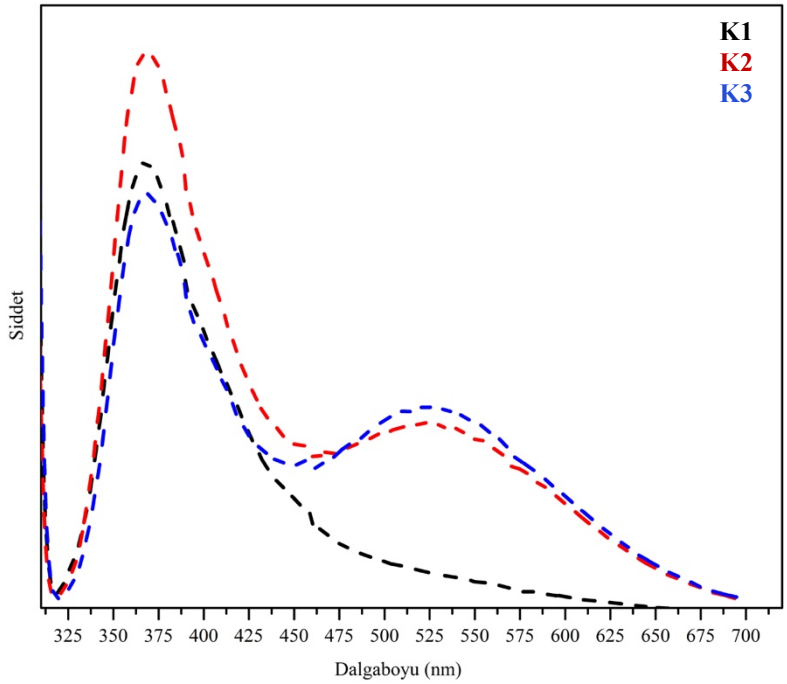


Şekil 6.3 : Kompozit örneklerin floresans spektrumları.

Bol KOH çözeltisinde uzun süre bekletilmiş jellerden, çözeltiye difüz olan ZnO nanoparçacıklarının floresans spektrumu Şekil 6.4'te görülmektedir.

K1 örneğinden difüz olan parçacıklarda sadece UV emisyon gözlemlenirken, K2 ve K3 örneklerinde hem UV emisyon hem de 520 nm civarında yeşil emisyon gözlenmiştir. Literatürden ve daha önceki çalışmalardan bilindiği üzere yeşil emisyon yüzey durumları enerji geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve parçacıkların yüzey/hacim oranı arttıkça ortaya çıkmaktadır [32, 63].

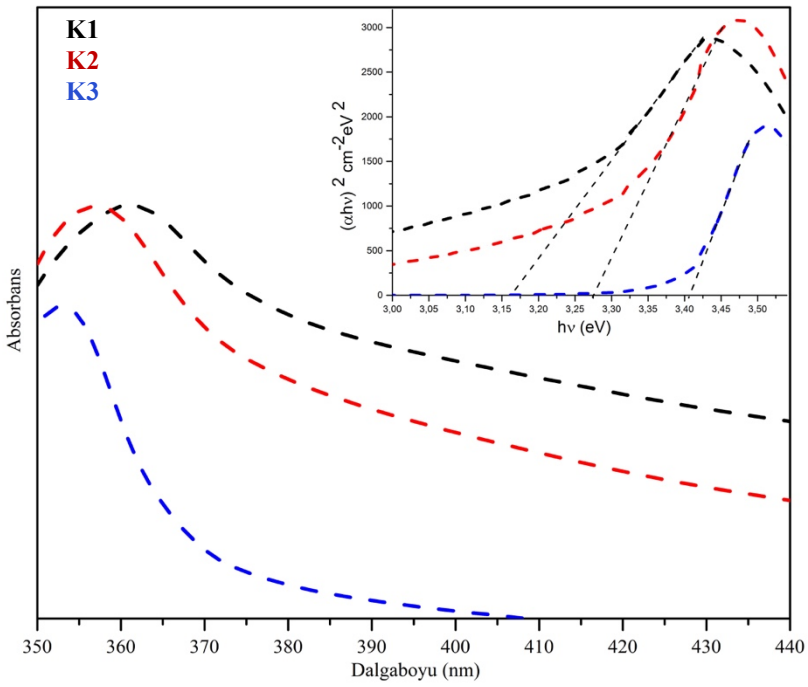
Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça jelde elde edilen nanoparçacıkların yüzey/hacim oranı artmaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda farklı morfolojiye sahip jellerde elde edilen nanoparçacıkların farklı boyuta ve optik özelliklere sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 6.4 : Kompozit jellerden çözeltiye difüzyon yoluyla ayrılmış olan ZnO nanoparçacıklarının floresans spektrumları.

6.3.2 Absorbans ölçümleri

Kompozit K1 (siyah), K2 (kırmızı) ve K3 (mavi) örneklerinin saf S1, S2 ve S3 örnekleri referans alınarak absorbans spektrumları alınmıştır ve Şekil 6.5'te görülmektedir.



Şekil 6.5 : Kompozit örneklerin absorbans spektrumları.

K1, K2 ve K3 örnekleri için, Tauc [137] formülünden hesaplanan bant aralığı enerjileri sırasıyla 3,16 eV, 3,26 eV, 3,40 eV bulunmuştur. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça bant aralığı enerjisinin arttığı görülmüştür. Etkin kütle yaklaşımı kullanılarak hesaplanan ortalama nanoparçacık çapı K1, K2 ve K3 örnekleri için sırasıyla 5.6 nm, 4.3 nm ve 3.4 nm'dir.

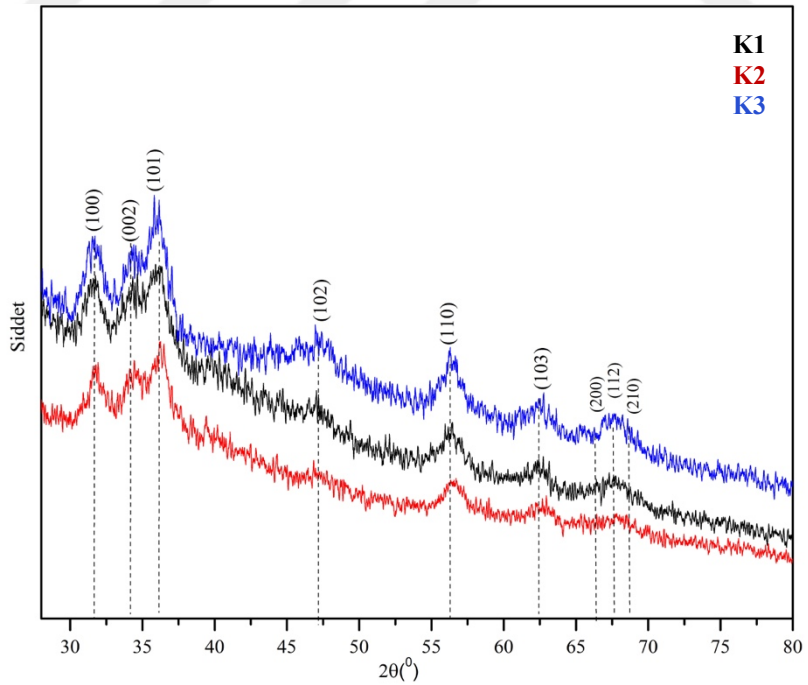
Etkin kütle yaklaşımı olarak denklem 6.1'de gösterilen

$$E_g^{*} = E_g^{bulk} + \frac{\bar{h}^2\pi^2}{2r^2}\left(\frac{1}{m_e^{*}} + \frac{1}{m_h^{*}}\right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} - \frac{0.124e^4}{\bar{h}^2(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2}\left(\frac{1}{m_e^{*}} + \frac{1}{m_h^{*}}\right)^{-1} \quad (6.1)$$

formül kullanılmıştır. Burada h planck sabiti, r parçacıkların yarıçapı, m_e^* etkin elektron kütlesi ($0.29m_e$), m_d^* etkin deşik kütlesi (1.21 m_d), ε ZnO'in bağıl dielektrik sabiti (5.7 ε_0) ve ε_0 serbest uzayın dielektrik sabitidir [153].

6.4 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin XRD Spektrumları

K1 (siyah), K2 (kırmızı) ve K3 (mavi) örneklerinin XRD spektrumları Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6 : Kompozit jellerdeki ZnO nanoparçacıklarının XRD spektrumları.

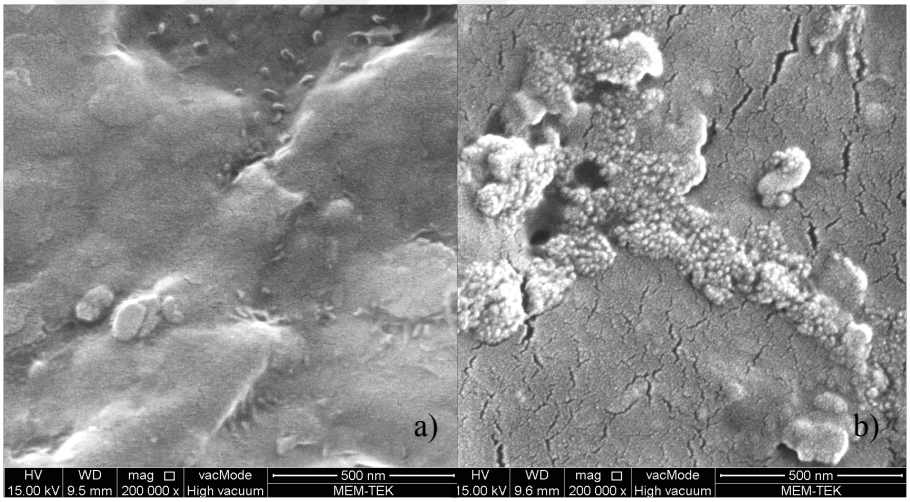
İşaretli pikler jel içerisindeki ZnO kristallerine ait XRD pikleridir [JCPDS 00-0236-1451]. Saf PNIPAm jelinin XRD spektrumunda herhangi bir kristal piki

görülmemiştir. Debye Scherrer formülünü kullanarak düzlemlerden boyut hesaplandığında K1 örneğinde ortalama boyut 6.6 nm, K2 örneğinde 5.4 nm ve K3 örneğinde ise 4.5 nm olduğu görülmektedir. Sonuçlar absorbans sonuçları ile uyumludur.

6.5 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle İncelemesi

Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip ZnO nanoparçacıklarını içeren kompozit ZnO/PNIPAm (3M) jellerinin SEM görüntüleri incelenmiştir.

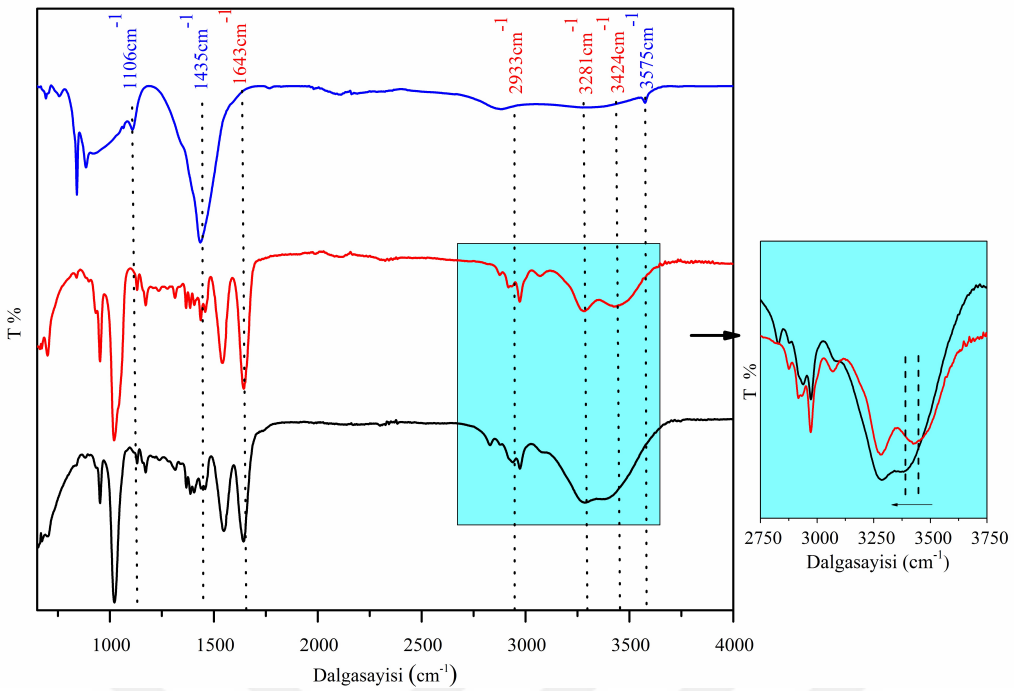
Şekil 6.7'de K1 ve K3 örneklerinin SEM görüntüleri görülmektedir. Yüksek çaprazbağlayıcı konsantrasyonuna sahip kompozit jeldeki (K3) parçacıkların daha küçük ve daha homojen bir boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. SEM görüntüleri yaklaşık olarak polimerin gözenek boyutlarına karşılık gelmektedir.



Şekil 6.7 : K1 a) ve b) K3 örneklerinin SEM görüntüleri.

6.6 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin FTIR Spektrumları

S3 ve K3 örneklerinin ve daha önceden sentezlenen ZnO nanoparçacıklarının FTIR spektrumu karşılaştırmaları Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.8 : S3 (kırmızı) ve K3 (siyah) örneklerinin ve saf ZnO nanoparçacıklarının (mavi) FTIR spektrumları.

FTIR analizleri sonucunda saf ZnO örneğinde 3575 cm^{-1}'de O-H gerilme titreşim bandı, 2882 cm^{-1}'de alken gruplarının C-H gerilme titreşim bandı, 1453 cm^{-1}'de nem emilimi nedeniyle H-OH eğilme titreşim bandı ve 1106 cm^{-1}'de OH deformasyon bandı görülmüştür [141, 142].

Saf PNIPAM jelinde (S3) 3444 cm^{-1}'de N–H titreşimi, 3282 cm^{-1}'de -C-H titreşimi, 2980 cm^{-1}'de $–CH_2$ titreşimi ve 1640 cm^{-1}'de –C=O grup titreşimi görülmektedir [52].

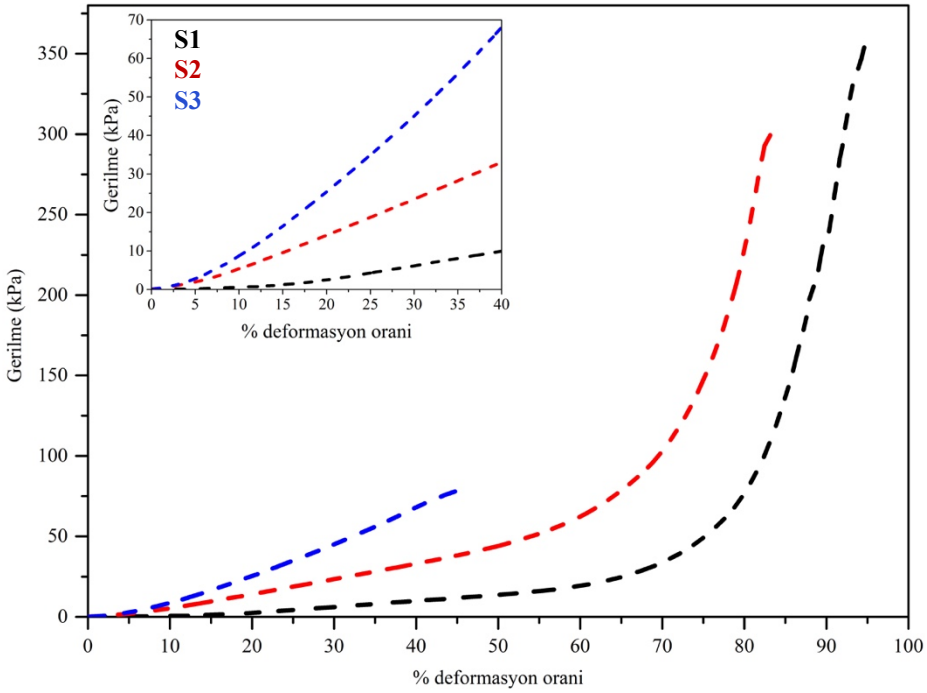
ZnO/PNIPAm kompozit jeli (K3) ile saf PNIPAM (S3) jeli ile karşılaştırıldığında 3444 cm^{-1}'deki (N-H stretching modu) pikin 3390 cm^{-1}'ye kaydığı görülmektedir. Bu düşük dalgasayısına kaymanın nedeni ZnO nanoparçacıkları ile PNIPAm polimer zincirleri arasındaki zayıf hidrojen bağı olabilir [154].

Diğer S1, S2 ve K1, K2 örneklerinin spektrumları benzer davranış göstermiştir.

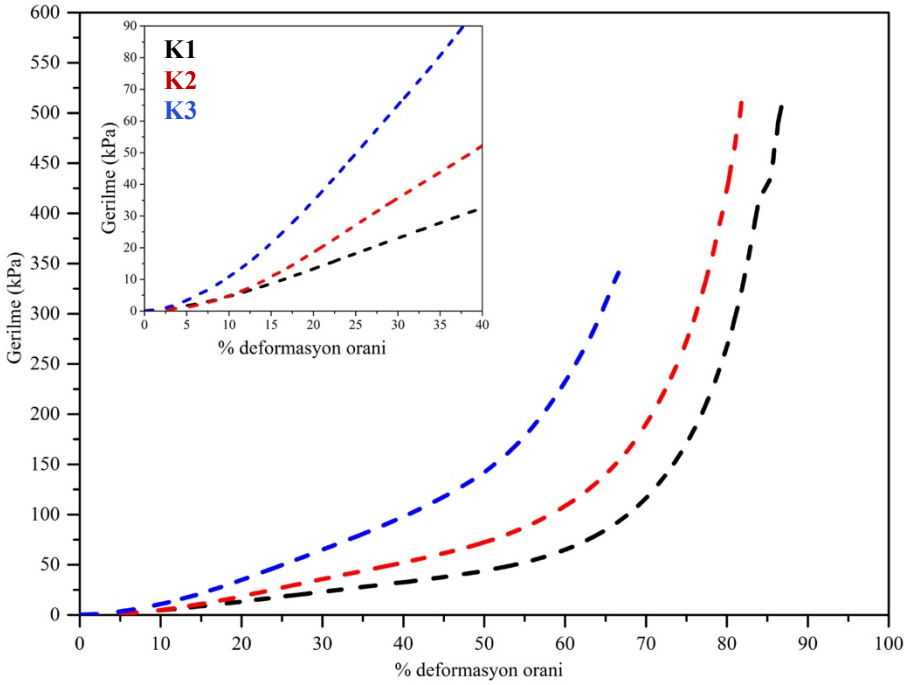
6.7 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin Mekanik özelliklerinin İncelenmesi

Saf ve kompozit jellerde Zwick-Roell model test cihazı kullanılarak tek eksenli basınç dayanımı deneyleri yapılmıştır. Ölçüm için jeller sentezden hemen sonra 7 mm kalınlığında ve 8 mm çapında disk şeklinde kesilmiştir.

S1, S2 ve S3 saf jel örneklerinin basınç dayanım grafikleri Şekil 6.9 ve K1, K2 ve K3 kompozit jel örneklerinin basınç dayanım grafikleri Şekil 6.10'da verilmiştir. Şekillerden türetilen elastik sabitler ise Çizelge 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.9 : Saf örneklerin basınç dayanım kırılma değeri grafikleri.



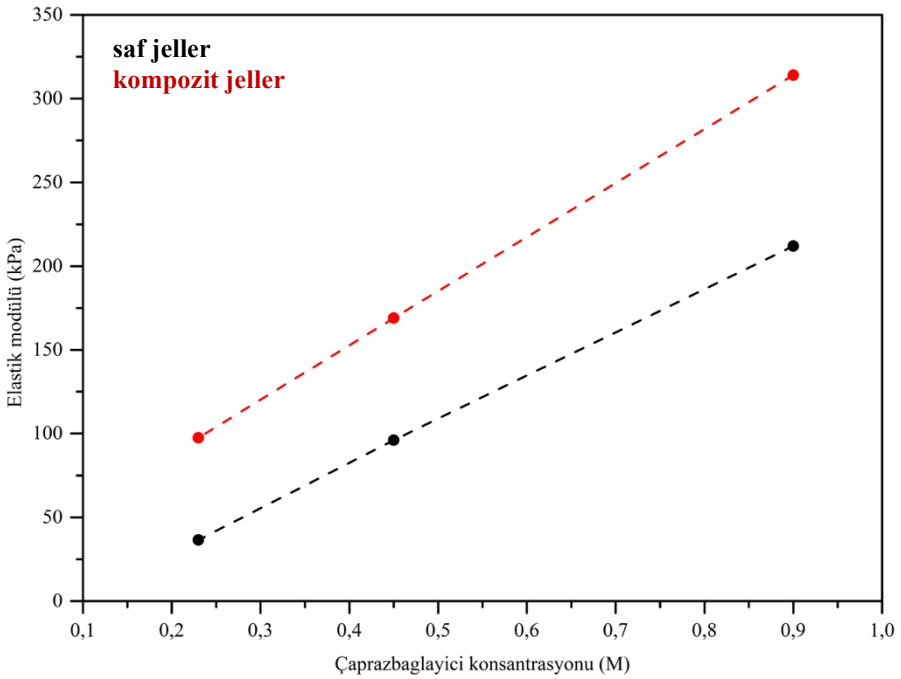
Şekil 6.10 : Kompozit örneklerin basınç dayanım kırılma değeri grafikleri.

Çizelge 6.2 : Saf ve kompozit jeller için elastik modülü, kırılma deformasyon yüzdesi (%) ve basınç dayanımı değerleri.

Jel	Elastik modülü (kPa)	Deformasyon (%)	Basınç dayanımı (kPa)
S1	36.5±0.5	95	354
S2	96±1	84	302
S3	212±3	45	78
K1	97.5±0.5	87	517
K2	169±2	82	510
K3	314±2	66	343

Çizelge 6.2'deki değerleri incelediğimizde çapraz bağlayıcı konsantrasyonu her iki örnek grubunda da basınç dayanımını önemli derecede etkilemiştir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu azaldıkça saf jellerde basınç dayanımı 78 kPa'dan 354 kPa'a, kompozit jellerde ise 343 kPa'dan 517 kPa'a artmıştır. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttığında saf ve kompozit jeller daha kırılgan olurlar ve basınç dayanımı ve kırılma deformasyon yüzdeleri azalır. Bununla birlikte saf ve kompozit jellerin basınç dayanımlarında önemli bir fark vardır. Kompozit jellerin saf örneklere göre daha yüksek basınç dayanımına sahip oldukları görülmektedir.

Grafiklerin lineer bölgelerindeki eğim değerlerinden hesaplanan elastik modülü değerleri Şekil 6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.11 : Farklı çağraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlı saf ve kompozit jellerin elastik modülü değerleri.

Sonuç olarak, kompozit jellerde hem basınç dayanımı ve hem de elastik modülü değeri artmaktadır. Düşük çağraz bağlayıcı konsantrasyonlu jellerde (S1, S2, K1, K2) kırılma deformasyon değerlerinde ciddi bir azalma olmazken, yüksek çağraz bağlayıcı konsantrasyonlu S3 jelinde %45 değerinden K3 jelinde %66 değerine artma olmuştur.

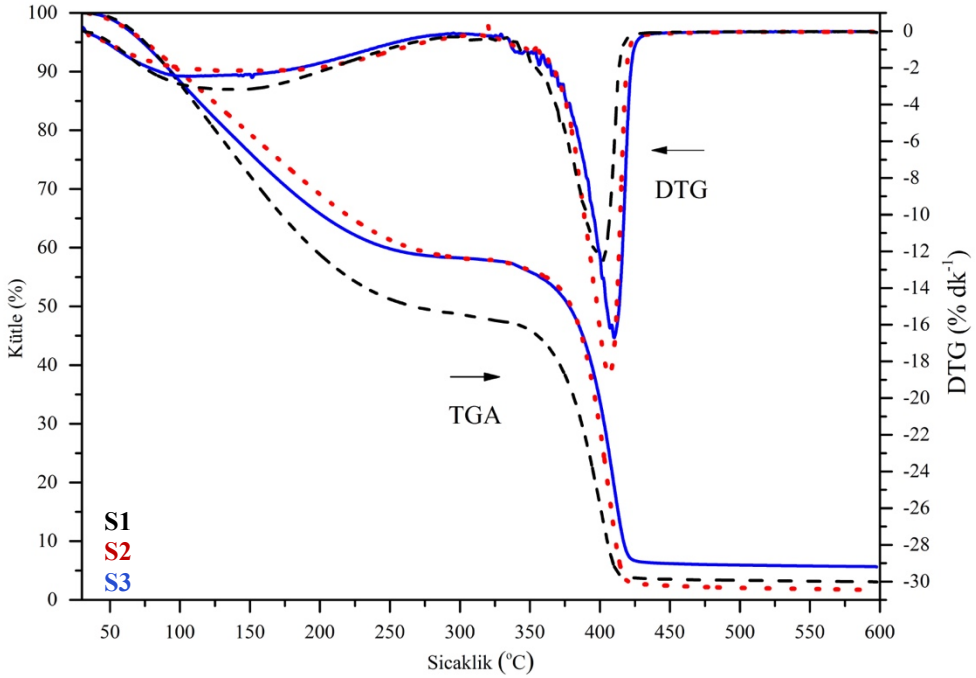
Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça her iki örnek grubunda da kırılma deformasyon değerleri azalmıştır. Saf örneklerde kompozit örneklere göre kırılma deformasyon değerlerinin daha az olduğu görülmektedir. Bu beklenmeyen davranış saf ve kompozit jellerin özellikle yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda iç yapılarındaki farklılık ile açıklanabilir. Çapraz bağlayıcı yoğunluğu arttığında saf jellerde yüksek polimer konsantrasyon içeren kümeler (blob-like) şeklinde yapılar oluşur. Önemli miktarda monomer bu kümeler için için harcanır. Bu kümelerdeki polimer ipliklerinin ortalama uzunluğu aynı yoğunluktaki kompozit jel ile kıyaslandığında daha kısadır. Kompozit jellerde monomerlerin büyük çoğunluğu açık zincirler oluşturmak üzere harcanmakta ve sıkı küme oluşumu daha az beklenmektedir. Bu jellerde çapraz bağlı noktalar arasındaki ortalama zincir uzunluğunun daha büyük olması beklenir. Ancak, bu zincir parçaları kendi içerisinde ve diğer moleküllerle dolaşık bir durumda olacaktır. Bu zincirler yaya benzetilirse yüksek çapraz bağlayıcı konsantrastonuna sahip kompozit jelleri modelleyen yaylar daha hafif (yay sabiti küçük), saf jeller ise daha ağır (yay sabiti büyük) yaylarla betimlenebilir.

ZnO nanoparçacıklarının açıkça PNIPAm jellerinin mekanik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. PNIPAm jellerinin mekanik özelliklerinin zayıf olduğu literatürden de bilinmektedir [155, 156]. Bu çalışmada da görüldüğü gibi inorganik bileşen eklenmesi PNIPAm jellerinin mekanik özelliklerini iyileştirmektedir.

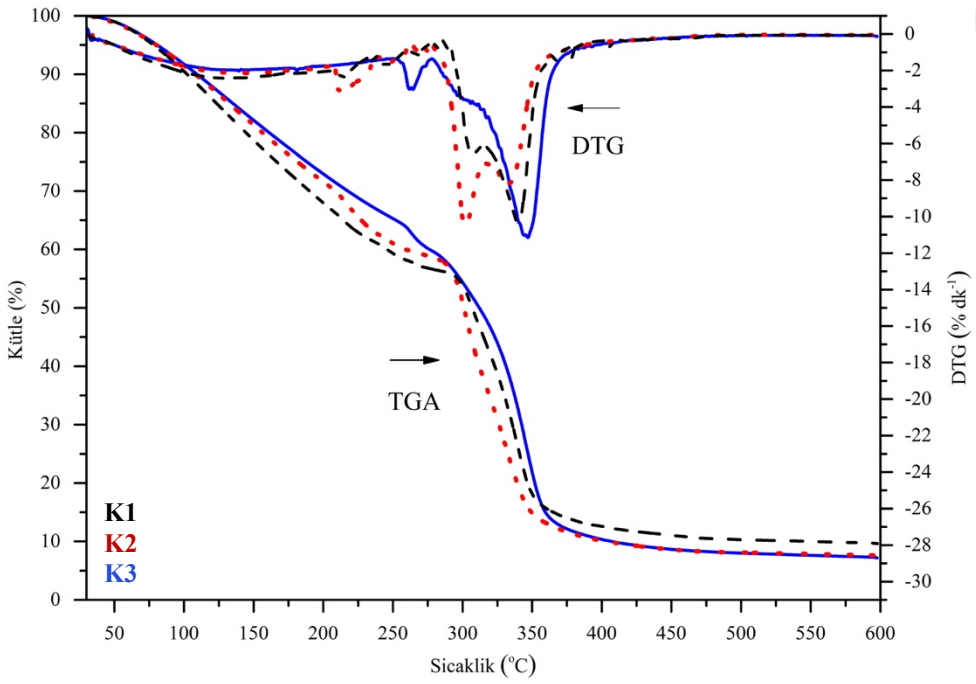
6.8 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Saf ve kompozit numunelerin ağırlık kaybı TA-Q600 model termal analiz cihazı kullanılarak azot gazı ortamında, 30 ^{o}C-600 ^{o}C sıcaklıkları aralığında, 10 ^{o}C/dk ısıtma hızında ölçülerek belirlenmiştir. Örneklerin başlangıç ağırlıkları 10 mg olarak ayarlanmıştır. % ağırlık kayıplarının sıcaklığa bağlı grafikleri çizilerek TGA eğrileri elde edilmiştir. Ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklıkları tespit edebilmek için TGA eğrisinin türev değerlerinin de eğrileri çizilmiştir. TGA ve DTG eğrileri saf ve

kompozit jeller için sırasıyla Şekil 6.12 ve 6.13'de verilmiştir ve numunelerin bozunmaya başladığı sıcaklık (T_b), maksimum bozunma sıcaklığı (T_m), 500 ^oC'deki kalan kütle miktarı (%) Çizelge 6.3'de verilmiştir.



Şekil 6.12 : Saf örneklerin TGA ve DTG eğrileri.



Şekil 6.13 : Kompozit örneklerin TGA ve DTG eğrileri.

TGA eğrilerinden kompozit örneklerin bozunmaya başlama sıcaklıklarının saf örneklere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Eğrilerden deneysel hata payı da gözönünde bulundurularak bozunmaya başlama sıcaklıkları S1, S2 ve S3 örnekleri

için sırasıyla 388 ^{o}C, 385 ^{o}C ve 375 ^{o}C, K1, K2 ve K3 örnekleri için ise sırasıyla 318 ^{o}C, 290 ^{o}C ve 300 ^{o}C civarındadır.

Saf örneklerde beklenildiği gibi, kalan kütle yüzdesi daha azdır. DTG grafiklerinden maksimum bozunma sıcaklığı hem saf hem de kompozit örneklerde çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça 7-10 ^{o}C civarında artmıştır. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça yoğun polimer bölgeleri artar, bundan dolayı ısı transferi bu zaman aralığında daha zor olur. (Ölçüm aralığı dakikada 10 ^{o}C'dir.) Burada önemli olan nokta; kompozit jellerin bozunma başlangıç ve maksimum sıcaklıklarının saf jellere göre 70-80 ^{o}C daha az olmasıdır. Bu sonuç; polimerlerde dolgu malzemesi olarak kullanılılan ZnO'nun termal özellikleri iyileştirdiği literatürdeki çalışmalardan farklıdır [56–59]. Bu çalışmalardan temel farkımız ZnO'nun dolgu malzemesi olarak dışarıdan eklenmemesi polimerin içerisinde sentezlenmesidir.

Çizelge 6.3 : Saf ve kompozit jellerin termogravametrik parametreleri.

Jel	T_b (^{o}C)	T_m (^{o}C)	500 ^{o}C'de kalan kütle (%)
S1	375	400	3.3
S2	385	406	2
S3	388	409	5.9
K1	310	339	10.3
K2	290	333	8
K3	318	346	8

Bozunma sıcaklıklarındaki ciddi azalmanın sebebi olarak aşağıdaki sebepler sunulabilir:

Saf jellerdeki yoğun küme şeklindeki yapılar daha az termal iletkenliğe sebebiyet verebilir. Bilindiği gibi monomer-monomer ve monomer-çapraz bağlayıcı reaksiyon hızları birbirinden farklıdır. Monomerlerin çapraz bağlayıcı ile reaksiyona girmeyi tercih etmeleri jeli daha heterojen yapar. Yoğun küme şeklindeki yapılar içeren jelde yerel polimer yoğunluk değişiklikleri olur [157, 158]. İyonik grupların eklenmesi (Zn^{+2} , çinko asetat gibi) mnomer-monomer ve monomer-çaprazbağlayıcı reaksiyon hızlarında değişikliğe yol açar ve çapraz bağlayıcı-monomer seçiciliği azalır. Bundan dolayı jel çinko asetat varlığında daha homojen bir yapıya sahip olur. (Saf jele göre kümeleşme benzeri yapılar daha azdır.) Saf jelde şekillenen kümeleşme benzeri yapılar düşük ısıl iletkenliğine sebebiyet verdiğinden kompozit jellere kıyasla yüksek sıcaklıklara karşı daha dayanıklıdır.

Saf ve kompozit jeller enerji dağılımı açısından birbirinden farklıdır. ZnO hapsedilmiş polimer jeli; NIPA monomerlerinden ve polimer ipliklerine hidrojen bağı ile bağlı ZnO nanoparçacıklarından oluşan kopolimer gibi, saf jel ise homopolimer gibi düşünülebilir. Bu iki farklı sistem enerji dağılımı açısından farklıdır. Verilen enerjiye göre jelin bazı durumları uyarılamayabilir ve heteropolimerler için sistem bazı dejenere durumlarda olabilir hatta donmuş durumda bile olabilir. Buna en iyi örnek kendine özgü (unique) konformasyona sahip bir proteindir. Buna karşın homopolimerlerde sistem uyarılabildiği her enerjide serbestce dalgalanan fazdadır (freely fluctuating phase). Bunun anlamı kopolimerde tüm olası faz durumlarını uyarmak için sisteme göreceli olarak daha yüksek enerji verilmelidir.

Saf ve kompozit jellerin her ikisi içinde toplam enerjinin ΔE olduğunu düşünelim. Enerji aşağıdaki şekilde paylaşılabilir:

ΔE_1 enerjisi komşu polimer molekülleri ya da polimer molekülleri ve ZnO nanoparçacıkları arasındaki fiziksel etkileşmeler için kullanılabilir. Saf jele göre kompozit jel için daha fazla enerji gerekir. Çünkü saf jeldeki monomer-monomer etkileşmelerine ilaveten kompozit jelinde ZnO nanoparçacıkları-monomer etkileşimleri vardır. Bundan dolayı ZnO varlığının bozunma sıcaklığını arttırması beklenir.

ΔE_2 enerjisi monomerler arası bağları yada varsa nanoparçacık-monomerler arasındaki bağları kırmak için kullanılabilir. Ayrıca bu durum da kompozit jeller için yüksek bozunma sıcaklıkları gerektirir.

ΔE_3 enerjisi ZnO parçacıkları gibi yerel bölgelerde toplanabilir. (ZnO'in termal iletkenliği polimerden daha yüksektir. Böylece enerjinin tamamı monomerler arasındaki bağı kırmak için kullanılamayabilir. Bu durumda kompozit jel için yüksek bozunma sıcaklığı gerektirir.

ΔE_4 enerjisi kümleşme benzeri yapılar gibi polimerin yapısındaki yoğun bölgelerdeki bağları kırmak için kullanılabilir. Bu "kabuk etkisi" (shell effect) olarak adlandırılabilir. Daha önce tartışıldığı gibi kompozit jelin saf jele göre daha homojen olması beklenir. ΔE_4 enerjisi kompozit jel için düşüktür. Bunun sonucu olarak düşük bozunma sıcaklığı gerektirir.

ΔE_5 enerjisi jeldeki polimer yoğunluk dalgalanmalarını uyarmak için kullanılabilir. Saf jelin (daha heterojen) tüm olası durumları uyarılmaz. Heterojenite bazı olası

durumları sönümlendirir [61, 159]. Bundan dolayı saf jel daha çok enerji, dolayısıyla yüksek bozunma sıcaklığı gerektirir.

ZnO nanoparçacıklarının yüzeyindeki kusurlardan dolayı oksijen oluşumu: ZnO nanoparçacıkları arttıkça yüzeyindeki kusurlardan oksijen oluşumu beklenir. Oksijen, oksijen peroksite dönüşebilir ve oksijen peroksitte monomerler arasındaki bağları kırarak bozunmayı ivmelendirir [60, 61]. Bu durum kompozit jel için daha düşük bozunma sıcaklığı gerektirir.

Tüm bu parametreler birbiri ile yarış halindedir ve sıcaklığa, polimer bileşenine ZnO konsantrasyonuna, ZnO'nun dolgu malzemesi olarak kullanılması ya da jelin içerisinde sentezlenmesine bağlı olarak bazıları diğerlerine üstün gelir. Bizim durumumuzda kompozit jellerin daha düşük sıcaklıklarda degradasyona uğraması bu şekilde açıklanabilir.

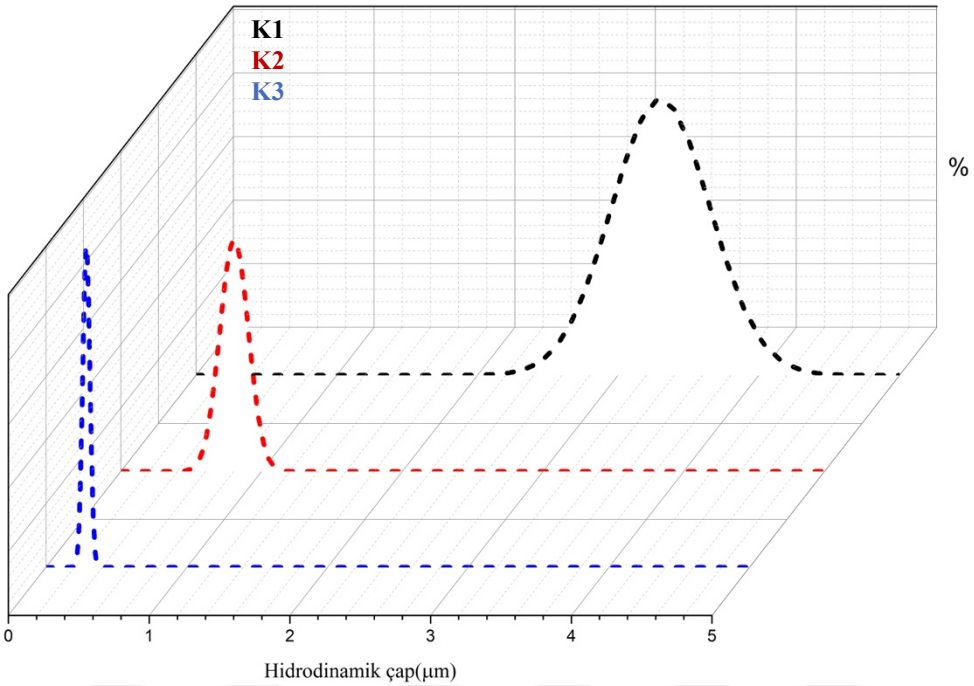
Saf ve kompozit jellerin DSC eğrileri EK A'da verilmiştir. TGA sonuçlarına benzer şekilde saf jeller daha erken bozulmaya başlamıştır.

6.9 ZnO/PNIPAM Kompozit Jellerinden Difüz Eden Parçacıkların Boyut Dağılımlarının İncelenmesi

K1, K2 ve K3 jelleri bol miktarda KOH çözeltisi içerisinde 8 saat bekletilmiş ve çözelti içerisine sızan ZnO nanoparçacıklarının boyut dağılımları Stabino Nano-Flex cihazı ile ölçülmüştür. Cihaz dinamik ışık saçılımı metodunu kullanmaktadır.

K1, K2 ve K3 örneklerinden ayrılmış ZnO nanoparçacıklarının boyut dağılımları Şekil 6.14'te verilmiştir.

Şekilde görüldüğü gibi ZnO nanoparçacıklarının boyut dağılımlarının genişliği, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça azalma eğilimindedir. Ayrıca ortalama boyut çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça azalmaktadır. Burada hesaplanan parçacıkların hidrodinamik çapıdır. Dışarıya sızan parçacıklar kararlı olmadığı için zamanla biraraya gelerek daha büyük kümeler oluşturmuştur. Elde edilen bu dağılımlar bize kantitatif olarak farklı morfolojideki jellerde farklı dağılımlar elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 6.14 : Kompozit jellerden difüz eden ZnO parçacıklarının boyut dağılım grafikleri.

7. SAF VE KOMPOZİT JELLERİN FLORESANS SPEKTROSKOPİSİ İLE AYRINTILI TAKİBİ

Bu bölümde farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip çinko asetatlı PNIPAm jellerine KOH diffüz edilerek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun parçacık oluşumuna etkisi ayrıntılı olarak, floresans özelliklerindeki değişim takip edilerek araştırılmıştır.

Ayrıca ZnO emisyonunun tamamen sentez yönteminden geldiğini ve jelin kendisinden gelen net katkıyı görebilmek için aynı deney farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip saf PNIPAm jelleri için tekrar edilmiştir. Saf PNIPAm jellerine KOH diffüz edilerek floresans özelliklerindeki değişim takip edilmiştir. Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip çinko asetatlı PNIPAm jelleri metanolde bekletildikten sonra floresans spektrumları takip edilmiştir.

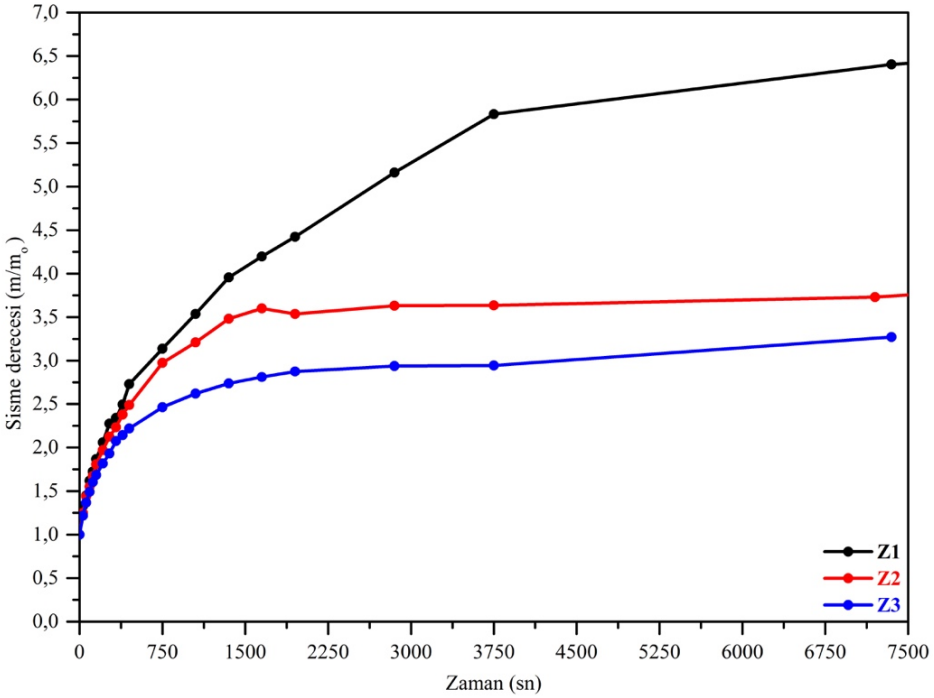
Yapılan bu ölçümler ile kompozit jellerdeki emisyona jellerin katkısı incelenmiştir.

7.1 Çinko Asetatlı PNIPAm Jelinin Metanolde Şişme Kinetiği ve Floresans Spektrumunun İncelenmesi

İlk olarak farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip çinko asetat hapsedilmiş PNIPAm jellerinin metanolde şişme kinetiği incelenmiştir.

Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip çinko asetat hapsedilmiş PNIPAm jelleri 5ml metanole konulmuştur ve zamanla kütlelerindeki değişim incelenerek şişme kinetiği elde edilmiştir.

KOH difüz edilmeyen bu çinko asetatlı jeller 0.023 M, 0.046 M ve 0.090 M çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna göre sırasıyla Z1, Z2 ve Z3 olarak adlandırılmıştır ve Şekil 7.1'de gösterilen şişme kinetiği grafiğinde Z1 siyah, Z2 kırmızı ve Z3 mavi renk çizgi ile gösterilmiştir.

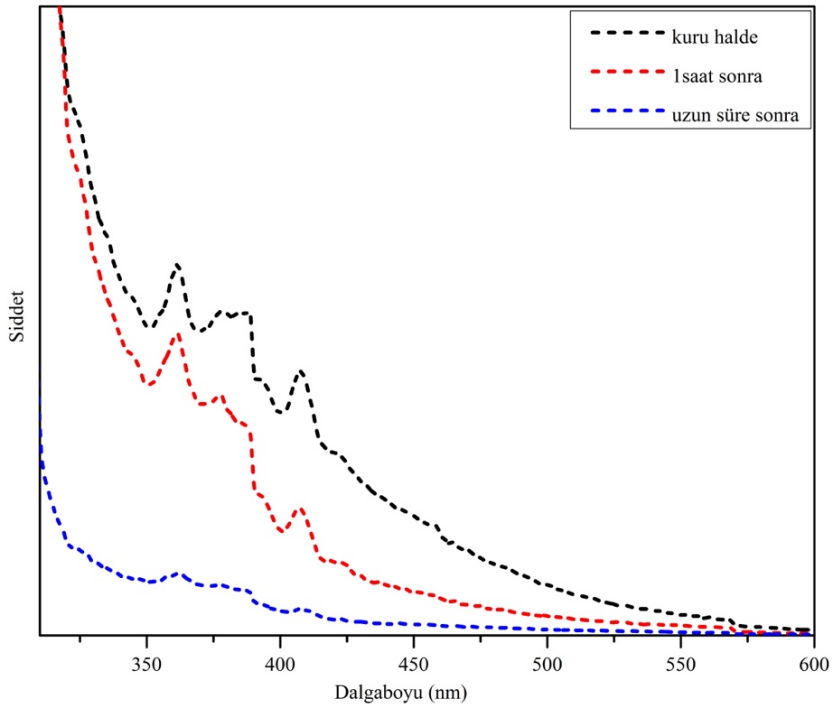


Şekil 7.1 : Çinko asetat hapsedilmiş PNIPAm jellerinin metanolde şişme kinetiği.

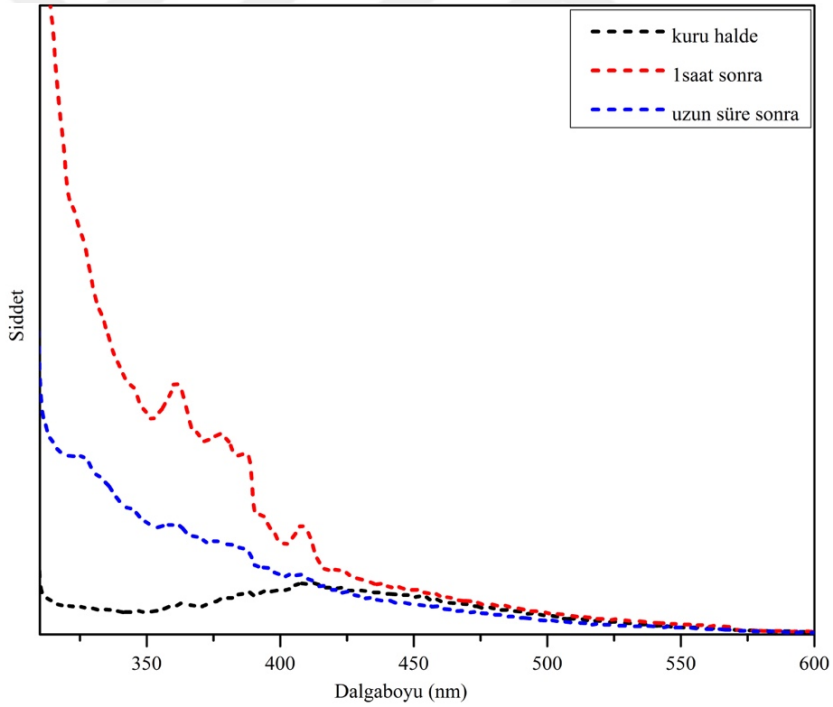
Diğer örneklere göre Z1 örneğinin daha hızlı bir şekilde daha çok şiştiği görülmüştür. Düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren jelin iç yapısındaki boşluklar daha büyüktür ve şişme kinetiğinin daha hızlı olması beklenen bir durumdur. Z1 örneği 6.67 kat şişerken, Z2 3.63 kat ve Z3 örneği 3.27 kat şişmiştir. Daha kırılgan bir yapıya sahip olan Z2 ve Z3 örneklerinden ufak parçalar koptuğu için 7500 sn sonrasında kütle tartımı yapılamamıştır.

Jellerin şişme kinetiği incelenirken jelden ve şişirme sıvısı olan metanolden saatte bir floresans spektrumu ölçümü alınmıştır. Z1, Z2 ve Z3 jellerinden zamanla alınan floresans spektrumları sırasıyla Şekil 7.2, Şekil 7.3 ve Şekil 7.4'te verilmiştir.

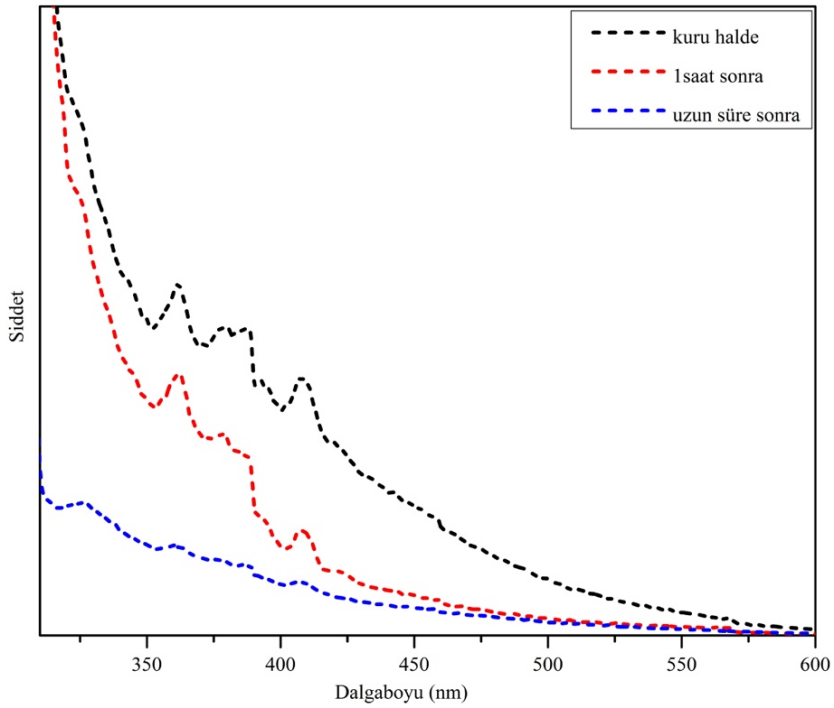
Çinko asetatlı PNIPAm jellerinin kuru halde ve metonolde bekletildikten sonra alınan floresans spektrumlarında ZnO'ya ait herhangi bir emisyona raslanmamıştır. Hatta tersi bir davranış görülmüştür. Jeller methanolde şiştikçe spektrumlarının sönümlendiği görülmüştür. Oysa KOH diffüz edilmiş çinko asetatlı PNIPAm jelleri (kompozit jeller) methanolde şiştikçe emisyonları daha belirgin hale gelmişti.



Şekil 7.2 : Z1 jelinin kuru halde ve metanoldeki floresans spektrumları.



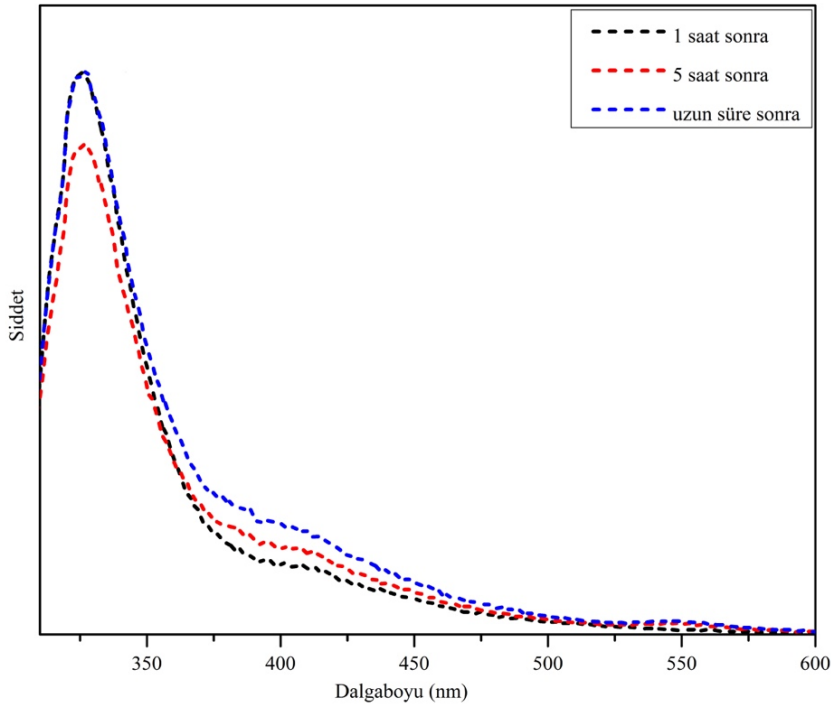
Şekil 7.3 : Z2 jelinin kuru halde ve metanoldeki floresans spektrumları.



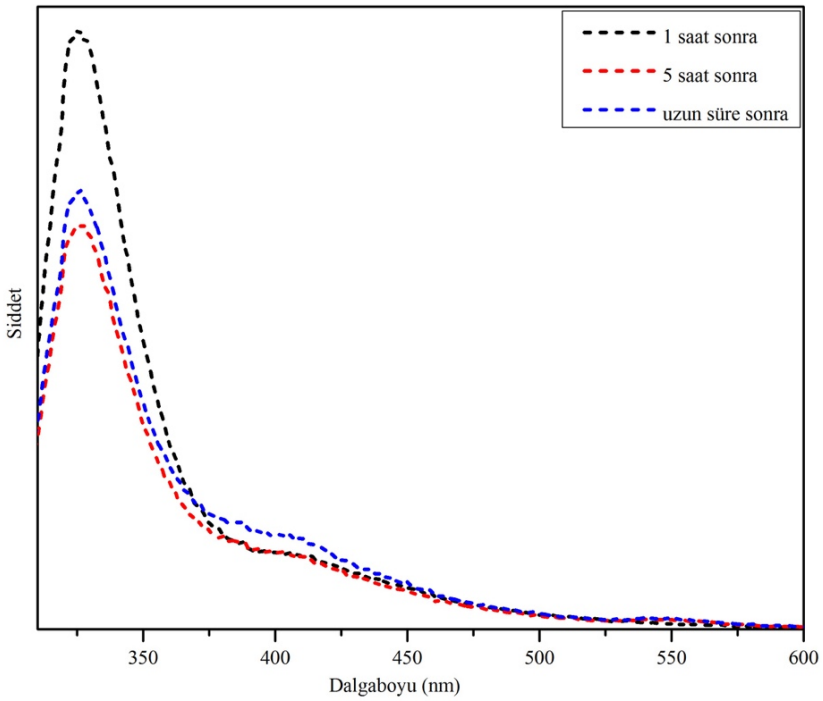
Şekil 7.4 : Z3 jelinin kuru halde ve metanoldeki floresans spektrumları.

Z1, Z2 ve Z3 jellerinin bekletildiği metanolden zamanla alınan floresans spektrumları sırasıyla Şekil 7.5, Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de verilmiştir.

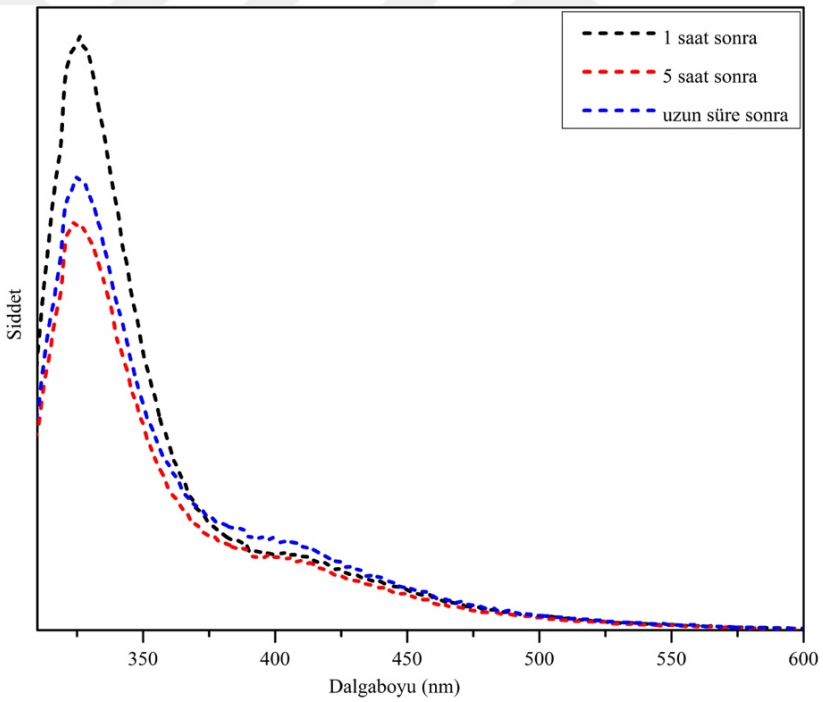
Z1, Z2 ve Z3 örneklerinin bekletildiği metanolün floresans spektrumlarında 326 nm'de saf PNIPAm jeline ait olan emisyon piki gözlenmiştir. ZnO'ya ait herhangi bir emisyona raslanmamıştır.



Şekil 7.5 : Z1 jelinin bekletildiği metanolün zamanla alınan floresans spektrumları.



Şekil 7.6 : Z2 jelinin bekletildiği metanolün zamanla alınan floresans spektrumları.

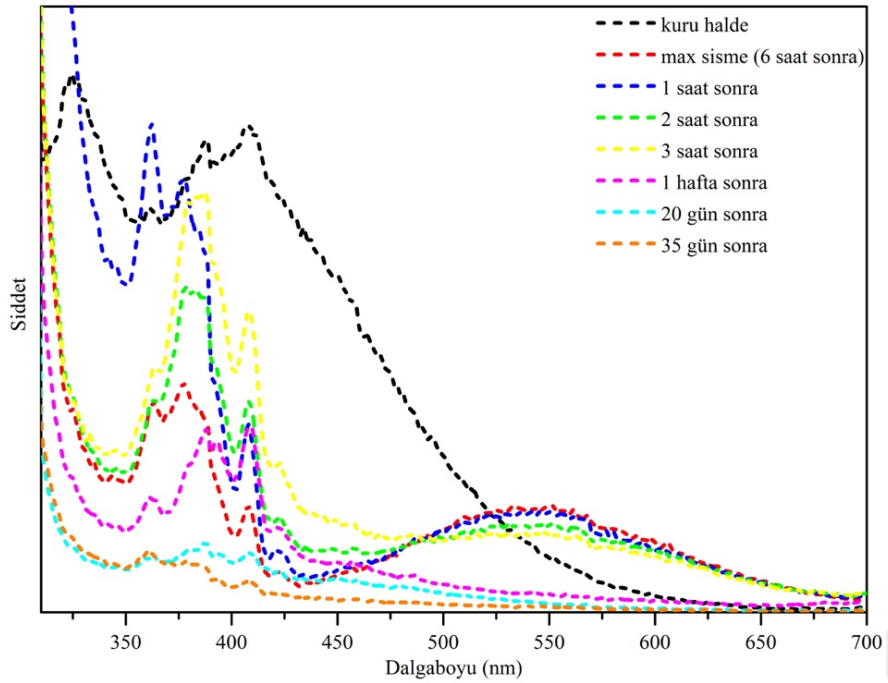


Şekil 7.7 : Z3 jelinin bekletildiği metanolün zamanla alınan floresans spektrumları.

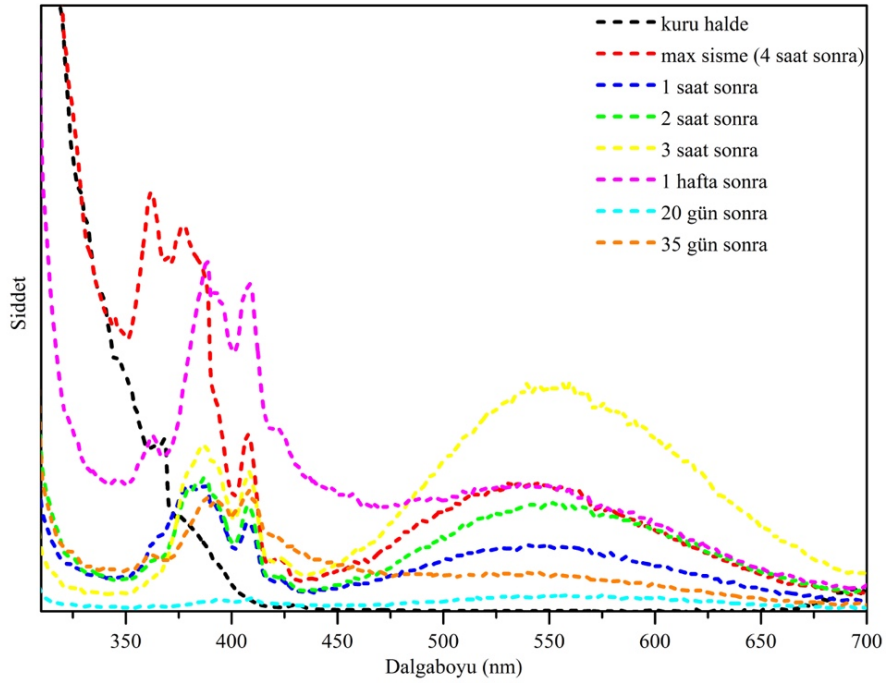
7.2 Çinko Asetatlı PNIPAm Jelinin KOH İçerisinde Floresans Spektrumunun İncelenmesi

Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren çinko asetatlı PNIPAm jellerine KOH diffüz edilerek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun parçacık oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Jeller 5ml KOH içerisinde bekletilmiştir ve maksimum şişmeye

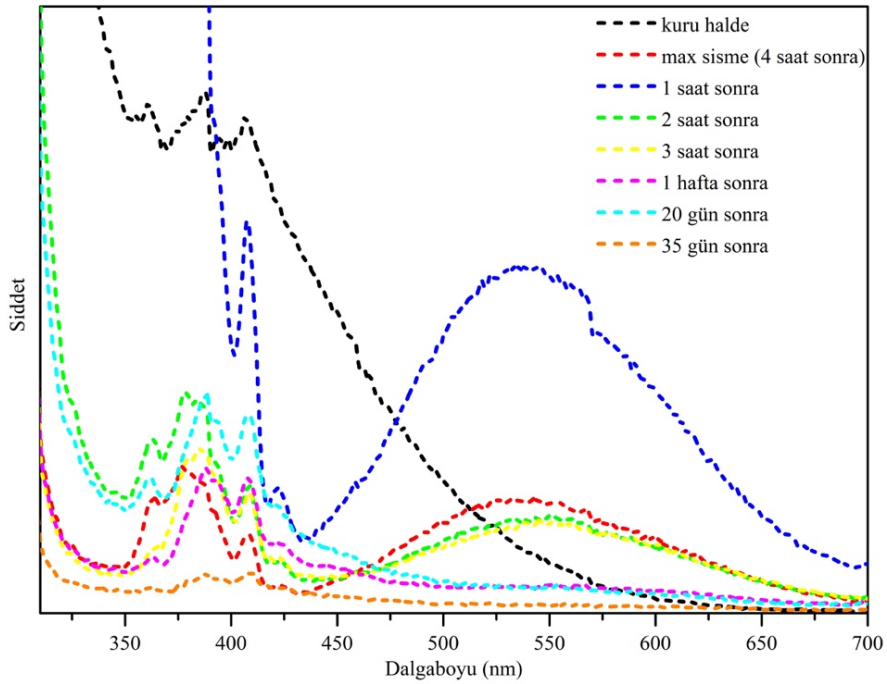
ulaştıktan sonra KOH çözeltisinden çıkarılarak kurumaya bırakılmıştır. Hem jellerden hem de şişirme sıvısı olan KOH'dan saat başı floresans spektrumları alınmıştır. Jeller 0.023 M, 0.046 M ve 0.090 M çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna göre K1, K2 ve K3 olarak adlandırılmıştır ve zamanla alınan floresans spektrumları sırasıyla Şekil 7.8, Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'da verilmiştir.



Şekil 7.8 : K1 jelinin kuru halde, bol KOH'da şişmiş halde ve tekrar kurumaya bırakıldıktan sonra zamanla alınan floresans spektrumları.



Şekil 7.9 : K2 jelinin kuru halde, bol KOH'da şişmiş halde ve tekrar kurumaya bırakıldıktan sonra zamanla alınan floresans spektrumları.



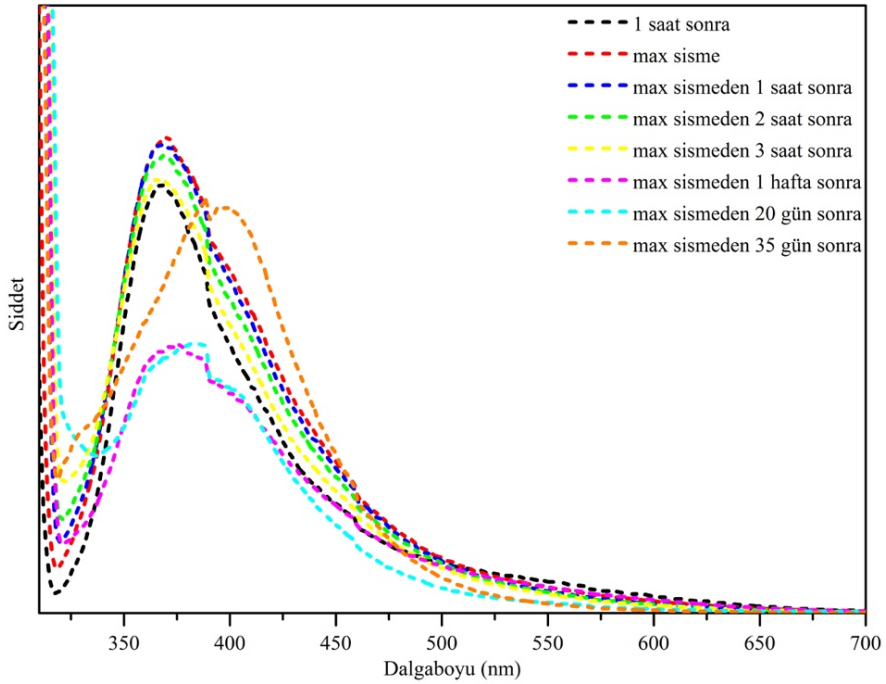
Şekil 7.10 : K3 jelinin kuru halde, bol KOH'da şişmiş halde ve tekrar kurumaya bırakıldıktan sonra zamanla alınan floresans spektrumları.

Karşılaştırma yapabilmek için farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip saf PNIPAm jelleri (S1, S2 ve S3) de KOH içerisinde bekletilmiş ve floresans spektrumları incelenmiştir (EK B). Jel örneklerin spektrumlarında kuru halde 326 nm civarında emisyon piki görülmüştür, KOH içerisinde bekletildikçe bu pik kaybolmuştur ve 362 nm civarında farklı bir emisyon piki gözlenmiştir.

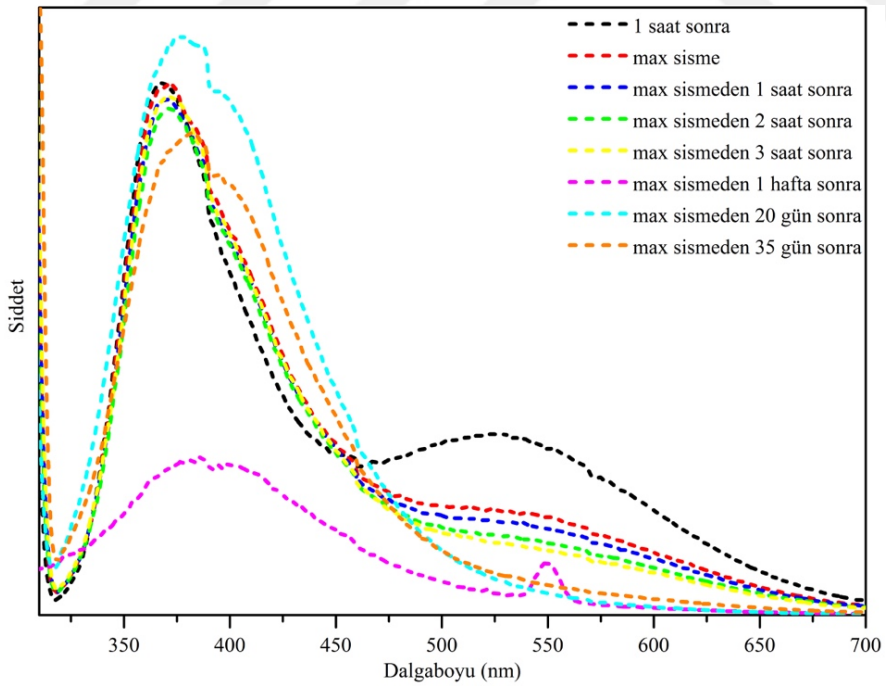
Saf PNIPAm jellerinin KOH içerisinde bekletilmesi ile yapılan deneylerden farklı olarak çinko asetatlı PNIPAm jellerinin (K1, K2 ve K3) floresans spektrumlarında ZnO'ya ait hem yeşil emisyon hem de UV emisyon gözlenmiştir. Yapılan deneyler ile emisyonların jel içerisinde elde edilen ZnO nanoparçacıklarından kaynaklandığı desteklenmiştir.

K1 örneğinde 377 nm civarında olan UV emisyon zamanla 387 nm'ye kaymış, 539 nm civarında gözlenen yeşil emisyon ise zamanla sönümlenmiştir. K2 örneğinde ise 376 nm civarında olan UV emisyon zamanla 388 nm'ye kaymış, 535 nm civarında gözlenen yeşil emisyon ise zamanla sönümlenmemiş ve 541 nm'ye kaymıştır. K3 örneğinde 377 nm civarında olan UV emisyon benzer şekilde zamanla 387 nm'ye kaymış, 532 nm civarında gözlenen yeşil emisyon ise zamanla sönümlenmiştir.

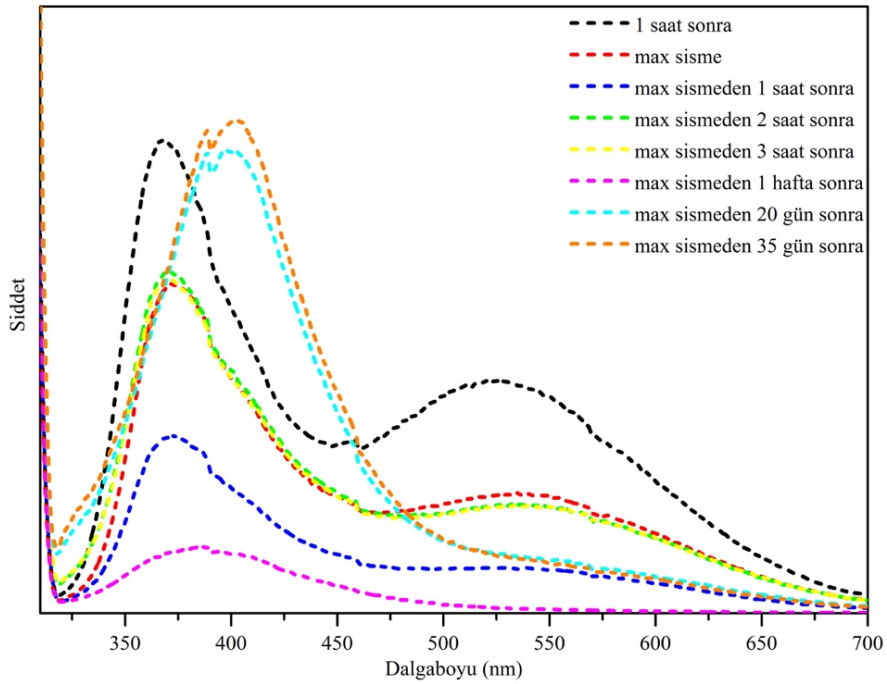
K1, K2 ve K3 jellerinin maksimum şişmeye kadar bekletildiği, daha sonra ise jellerin içerisinden çıkarıldığı KOH çözeltilerinin zamanla alınan floresans spektrumları sırasıyla Şekil 7.11, Şekil 7.12 ve Şekil 7.13'de verilmiştir.



Şekil 7.11 : K1 jelinin bekletildiği KOH'un zamanla floresans spektrumu değişimi.



Şekil 7.12 : K2 jelinin bekletildiği KOH'un zamanla floresans spektrumu değişimi.



Şekil 7.13 : K3 jelinin bekletildiği KOH'un zamanla floresans spektrumu değişimi.

Saf PNIPAm jelleri bekletilmiş KOH spektrumlarında sadece 362 nm civarında emisyon gözlemlenirken (EK B), çinko asetat hapsedilmiş PNIPAm jelleri bekletilmiş KOH spektrumlarının tümünde ZnO'ya ait UV emisyon, bazılarında ise yeşil emisyon da gözlenmiştir.

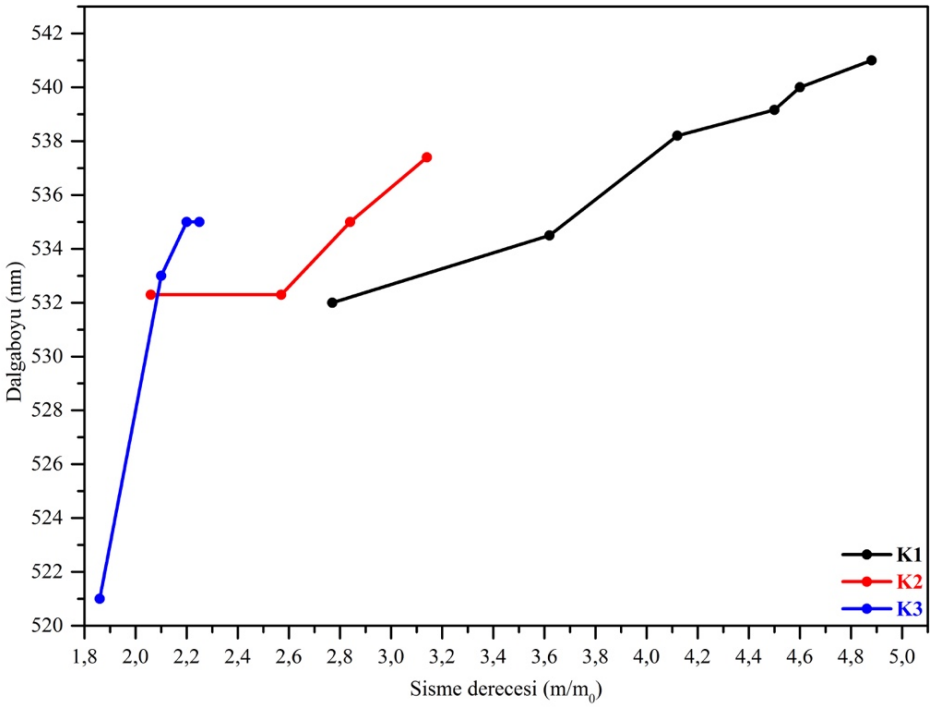
K1 örneğinde sadece UV emisyon gözlenmiştir ve zaman geçtikçe 368 nm'den 376 nm'ye kaydığı görülmüştür. K2 ve K3 örneklerinde ise benzer şekilde UV emisyonun zamanla sağa kaydığı görülmüş, farklı olarak 522 nm civarında yeşil emisyon gözlenmiştir. Yeşil emisyon yüzey durumları enerji geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve parçacıkların yüzey/hacim oranı arttıkça ortaya çıkmaktadır. Nanomalzemeler büyük yüzey/hacim oranına sahiptirler. Bu bilgiler doğrultusunda farklı morfolojiye sahip jellerde elde edilen nanoparçacıkların farklı boyuta ve optik özelliklere sahip olduğu bu deneylerde de görülmüştür.

7.2.1 Floresans Spektrumlarının Detaylı İncelenmesi

- Maksimum şişmeye giderken yeşil emisyonun maksimum dalgaboyunun takibi

Çinko asetatlı PNIPAm jellerinin KOH içerisinde maksimum şişmeye ulaşması beklenirken jellerden alınan spektrumlarda yeşil emisyonun maksimum

dalgaboyunun ve şiddetinin değişimi sırasıyla Şekil 7.14 ve Şekil 7.15'te incelenmiştir.



Şekil 7.14 : Maksimum şişmeye giderken jellerdeki yeşil emisyonun maksimum dalgaboyu değişimi.

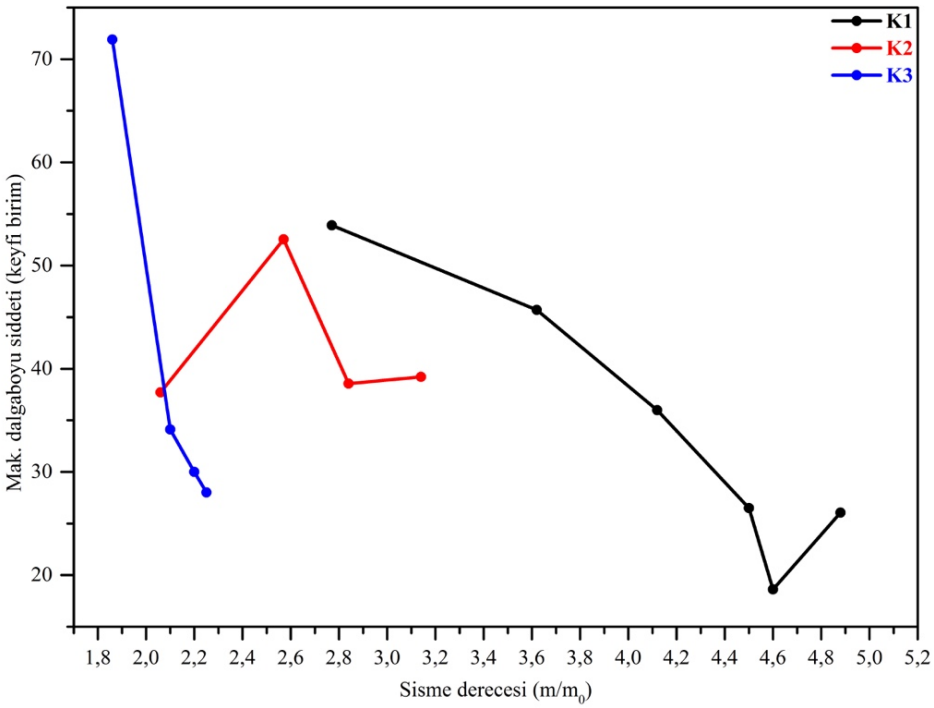
K3 örneğinde yeşil emisyonun maksimum dalgaboyu daha küçük değerlerden başladığı görülmüştür. Bu da bariz olarak daha küçük parçacıklar oluştuğunu göstermektedir.

Örneklerde zamanla yeşil emisyonun maksimumunun daha büyük dalga boylarına kaydığı görülmektedir.

Hem parçacık oluşumu hem de parçacıkların biraraya gelerek daha büyük çaplı nanoparçaçıkların oluştuğu ve bu işlemin devam ettiği anlaşılmaktadır.

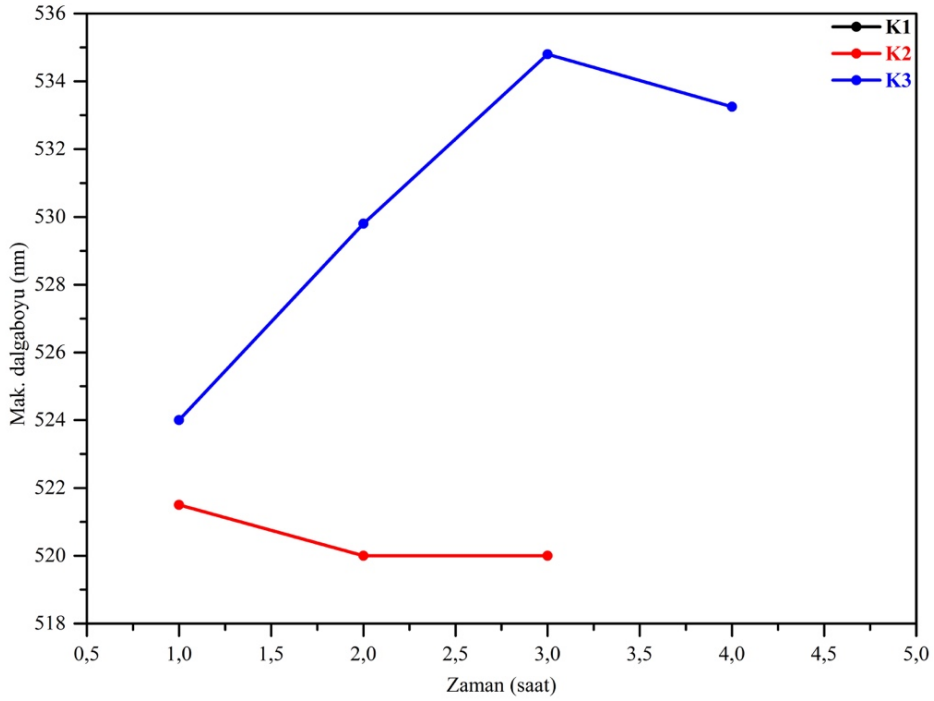
Bir başka öngörü ise parçacık oluşumu bitmiş ancak biraraya gelme kinetiği devam ediyor olabilir.

K1 ve K3 örneklerinde yeşil emisyonunun maksimumunun zamanla şiddeti azalmıştır. Zamanla parçacıklar biraraya gelip kümeleşmiş ve yüzey/hacim oranı azaldığından emisyon şiddeti azalmış olabilir.



Şekil 7.15 : Maksimum şişmeye giderken jellerdeki yeşil emisyonun maksimum dalgaboyunun şiddet değişimi.

Maksimum şişmeye ulaşırken şişirme sıvısında yeşil emisyonunun maksimum dalgaboyunun zamanla değişimi Şekil 7.16'da verilmiştir.

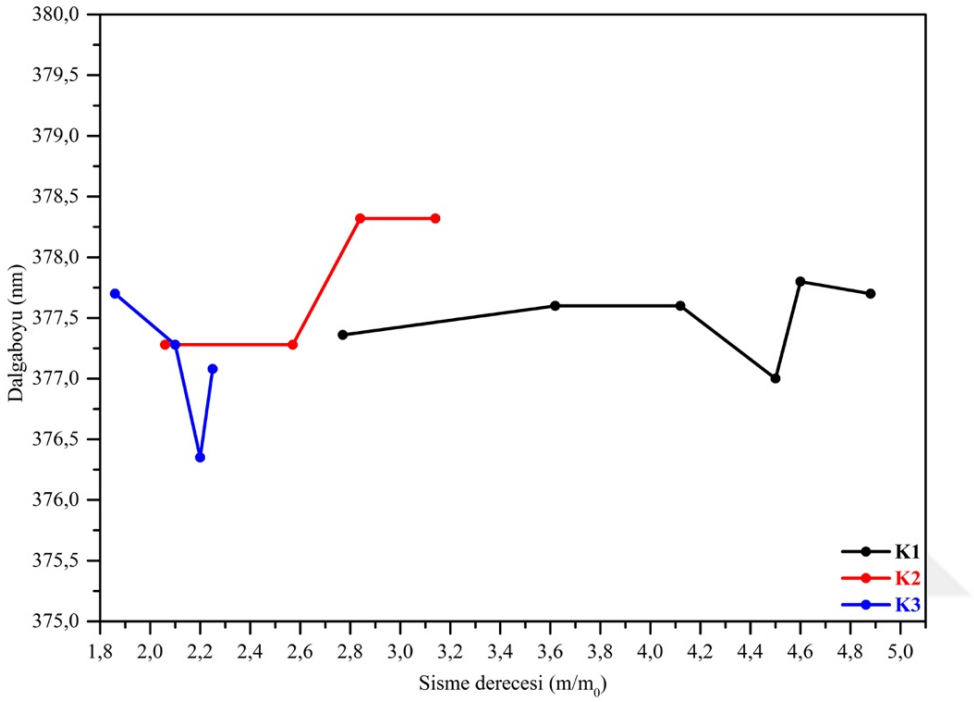


Şekil 7.16 : Maksimum şişmeye giderken şişirme sıvısının yeşil emisyonunun maksimum dalgaboyunun zamanla değişimi.

K1 örneğinde yeşil emisyon gözlenmezken, yeşil emisyonun maksimumunun zamanla değişimi en fazla K3 örneğinde olmuştur.

- Maksimum şişmeye giderken UV emisyonun maksimum dalgaboyu takibi

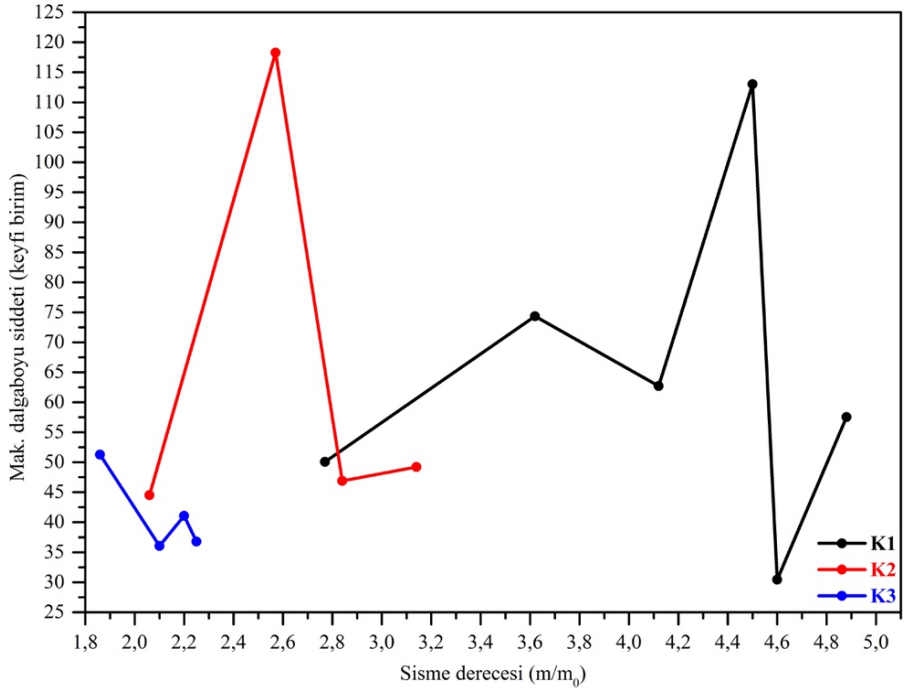
Çinko asetatlı PNIPAm jellerinin KOH içerisinde maksimum şişmeye ulaşması beklenirken jellerden alınan spektrumlarda UV emisyonun maksimum dalgaboyunun ve şiddetinin değişimi sırasıyla Şekil 7.17 ve Şekil 7.18'de incelenmiştir.



Şekil 7.17 : Maksimum şişmeye giderken jellerdeki UV emisyonun maksimumuna karşılık gelen dalgaboyunun değişimi.

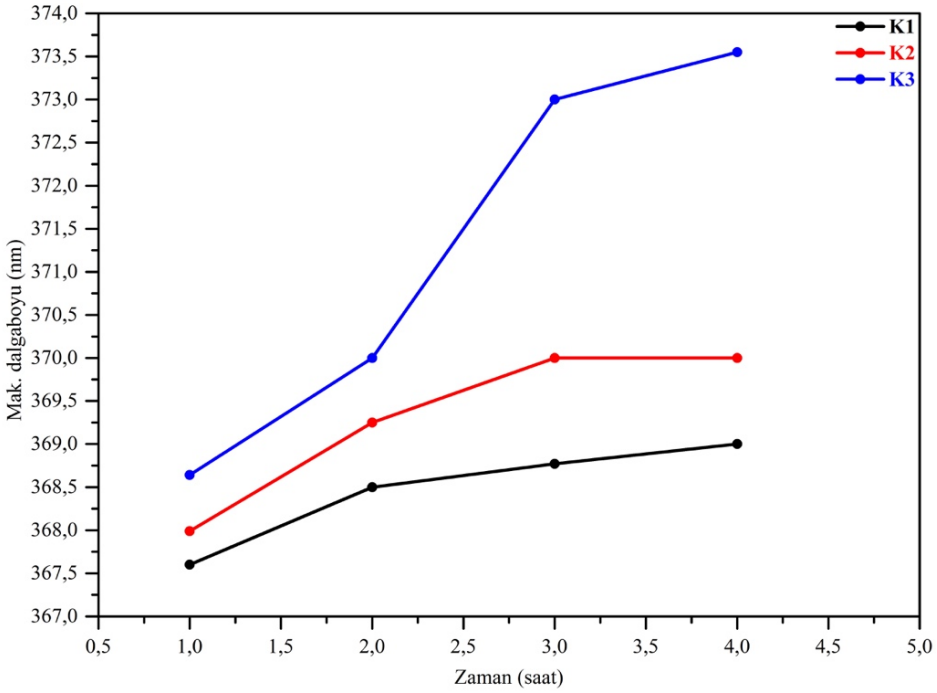
UV emisyonun maksimum dalgaboyunda şişirme süresince net bir dalgaboyu kayması yoktur. Belli bir değer etrafında salındığı görülmektedir.

UV emisyonun maksimum dalgaboyu şiddetinde ise şişirme süresince dalgalanmalar görülmüştür.



Şekil 7.18 : Maksimum şişmeye giderken jellerdeki UV emisyonun maksimum dalgaboyuna karşılık gelen şiddetin değişimi.

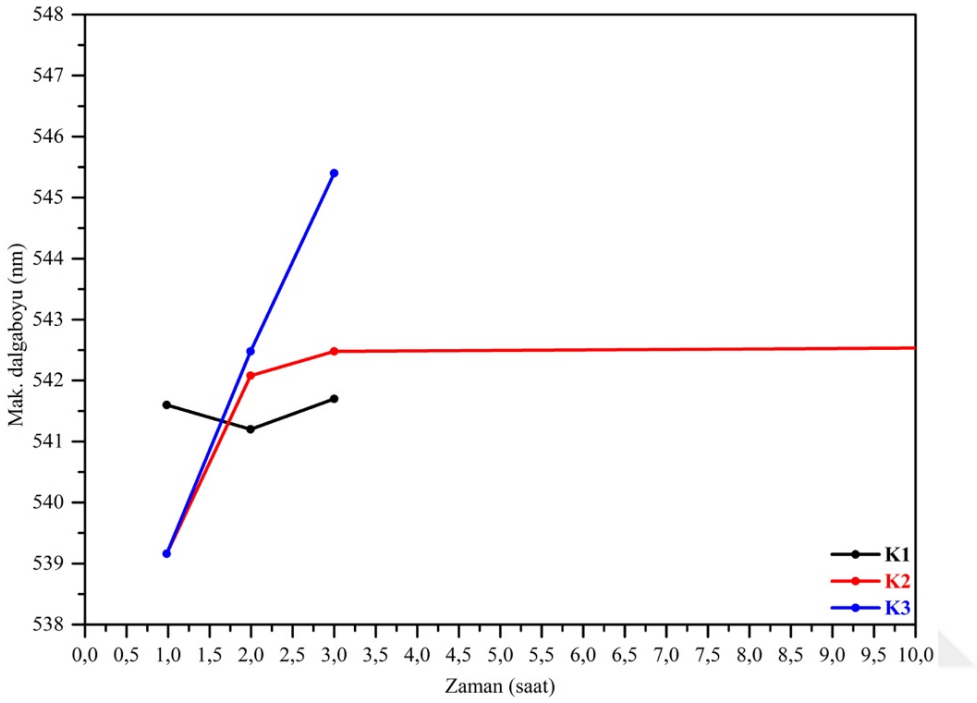
Maksimum şişmeye ulaşırken şişirme sıvısında UV emisyonunun maksimum dalgaboyunun zamanla değişimi Şekil 7.19'da verilmiştir. Tüm örneklerde UV emisyonun maksimumu zamanla sağa kaymıştır. En fazla değişim K3 örneğinde gözlenmiştir.



Şekil 7.19 : Maksimum şişmeye giderken şişirme sıvısının UV emisyonunun maksimum dalgaboyunun zamanla değişimi.

- Kurumaya bırakıldıktan sonra yeşil emisyonun maksimumuna karşılık gelen dalgaboyunun takibi

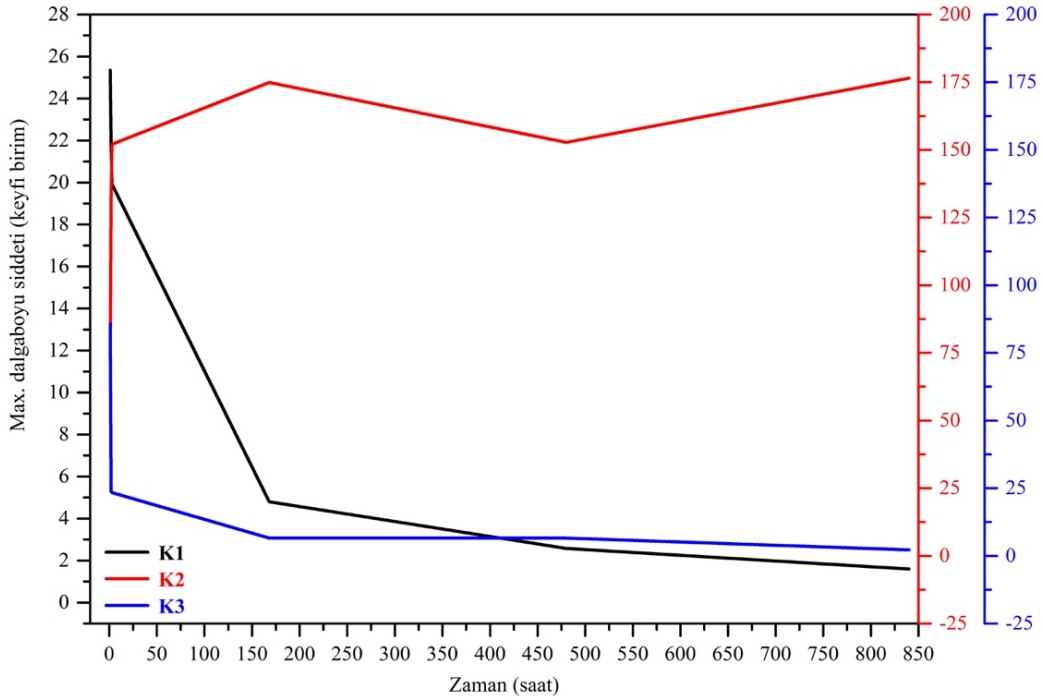
Jeller maksimum şişme derecesine geldikten sonra kurumaya bırakılmıştır ve sık sık spektrum alınmıştır. Kururken alınan spektrumlardan zamanla yeşil emisyonunun maksimum dalgaboyunun (Şekil 7.20) ve şiddetinin (Şekil 7.21) takibi yapılmıştır.



Şekil 7.20 : Kurumaya bırakıldıktan sonra jellerdeki yeşil emisyonun maksimum dalgaboyu değişimi.

K3 örneğinde değişimin en fazla K1 örneğinde ise en az olduğu görülmüştür**.** K1 örneğinde parçacık oluşum kinetiği tamamlanmış diğer örneklerde tamamlanmamış gibi gözükmektedir. Sentez sırasında parçacıklar serbest olduğundan biraraya gelme şansları var ve büyük kümeler oluşturabilirler. Kurumaya başlamadan önce diffüzyon kinetiği bitmiş olmalı, bu da K1 örneğinin ortalama boyutunun diğerlerine göre büyük olmalı öngörüsünü kanıtlar.

K1 ve K3 örneğinde yeşil spektrum bir süre sonra sönümlenmektedir. Bunun nedenleri; jeller kuruduğunda jellerin boşlukları küçülür ve parçacıklar biraraya gelip kümeleşmiş olabilirler ya da parçacıkların bulunduğu çevre değiştiği için yüzey pasivizasyonundan dolayı yeşil emisyon sönümlenmiş olabilir. Bu iki etki birbiri ile yarışmaktadır. Pasivizasyon etkisi olup olmadığını net görebilmek için kuruyan jeller methanolde şişirilip tekrar spektrumları incelenmiş ve yeşil emisyonun biraz azalan şiddetle tekrar ortaya çıktığı görülmüştür.



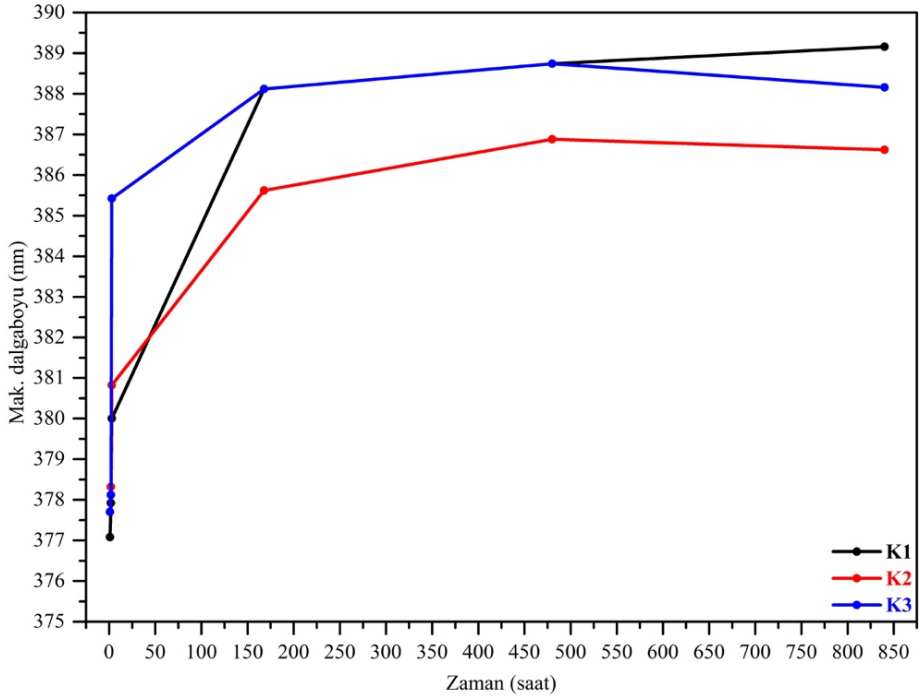
Şekil 7.21 : Kurumaya bırakıldıktan sonra jellerdeki yeşil emisyonun maksimum dalgaboyunun zamanla şiddet değişimi.

K2 örneğinin diğerlerinden farklı davranış gösterdiği görülmektedir. Bu örnekte hem oluşum hem de kümeleşme devam etmektedir. Bu jel yavaş parçacık oluşumu açısından daha uygun bir yapıya (konformasyona) sahip olabilir.

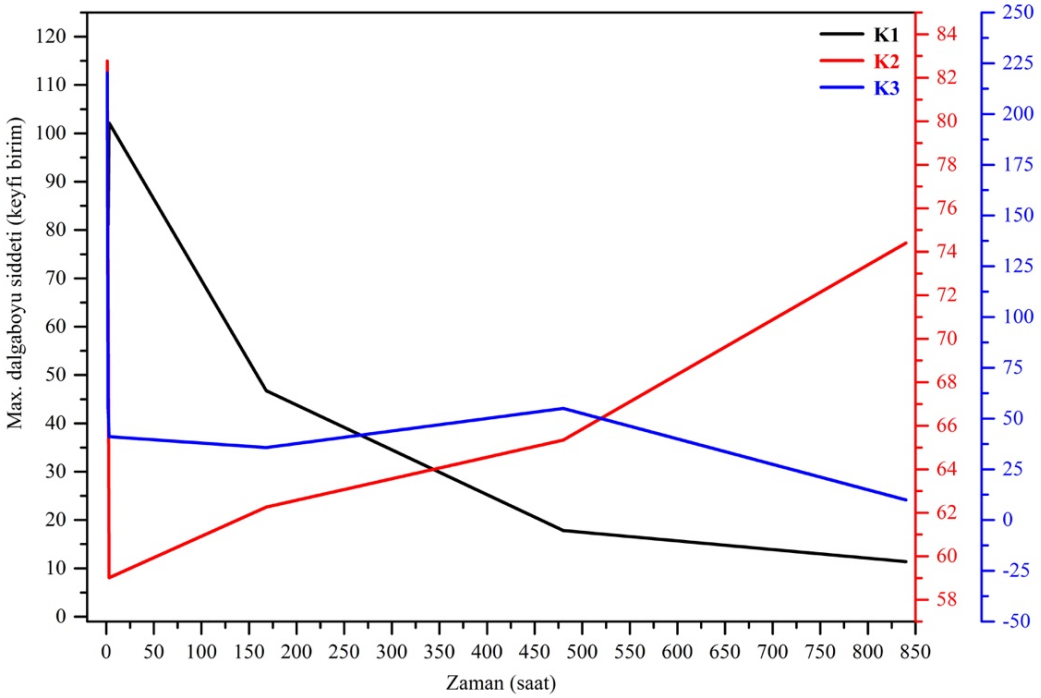
- Kurumaya bırakıldıktan sonra UV emisyonun maksimum dalgaboyunun takibi

Kururken alınan spektrumlardan zamanla UV emisyonunun maksimum dalgaboyunun ve şiddetinin takibi yapılmıştır ve sırasıyla Şekil 7.22 ve şiddetinin Şekil 7.23'te gösterilmiştir.

Jeller kurudukça UV emisyonunun maksimum dalgaboyunun tüm örneklerde uzun dalgaboyuna kaydığı görülmüştür.



Şekil 7.22 : Kurumaya bırakıldıktan sonra jellerdeki UV emisyonun maksimum dalgaboyu değişimi.



Şekil 7.23 : Kurumaya bırakıldıktan sonra jeldeki UV emisyonun maksimum dalgaboyuna karşılık gelen şiddetin zamanla değişimi.

Kompozit jellerin farklı şişme derecelerine göre floresans spektrumu takibi EK C kısmında verilmiştir.

8. SONUÇ VE YORUM

Bu tez çalışmasında, farklı içyapıya sahip polimerik jellerde elde edilen ZnO nanoparçacıklarının ve elde edilen polimer nanokompozitlerinin özellikleri incelenmiştir.

Polimerik jellerin monomer ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştirilerek, ya da polimerleşme sırasında çeşitli iyonik moleküllerle katkılandırılarak amaca uygun (homojen, heterojen, sıkı ya da geniş gözenekli) jeller elde edilebilmektedir. Tez kapsamında, bu bilgiler ile daha önce incelenen ZnO nanoparçacık çalışmalarının birleştirilmesi ve literatürde fazla değinilmemiş olan ZnO-polimer etkileşimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Nanoparçacıkların sentezi için gerekli kimyasalların, jelleşme sırasında polimerik ağ yapı içerisine yerleştirilmesi ya da jel içerisine sonradan eklenmesi ile sentezlenecek nanoparçacıkların bu kompozit malzeme içerisinde göstereceği değişimler belirlenerek nanoparçacıkların boyutlarının kontrollü olarak değiştirilebileceği düşünülmüştür. Nanoparçacıkların jel içerinde kontrollü olarak sentezlenebilmesi ve jel içindeki farklı özelliklerinden yararlanarak polimerik ağ yapısı içindeki ZnO nanoparçacıklarının sentezlenmesi ile elde edilen polimer nanokompozitlerin uygulama alanlarının genişletilmesi bu çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır.

Çalışmamızın büyük bir kısmında, insan vücut sıcaklığına yakın sıcaklıkta faz geçişi ile bilinen ve kullanılan termoduyarlı polimerik yapı olan Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAm) polimer malzeme olarak kullanılmıştır.

Literatürde ZnO/PNIPAm ile yapılan çalışmalar yakın tarihli olup sınırlı sayıdadır. Literatürdeki polimer ile yapılan çalışmalarda genelde; jelden ayrı olarak önceden sentezlenen ZnO nanoparçacıkları polimerleşme sırasında jele katılmıştır. Yapılan çalışmalardan farklı olarak bizim çalışmamızda, ZnO nanoparçacıkları polimerik jel içerisinde sentezlenmiştir. Jelin iç yapısına bağlı olarak nanoparçacıkların ortalama boyutunun ve optik özelliklerinin değiştirilebileceği gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen ZnO/PNIPAm polimer nanokompozitlerinin optik, mekanik ve termal özellikleri

ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu yöntem ile hem sentezlenen ZnO boyutu istenilen aralıkta tutulabilmekte hem de nanokompozitlere bazı yeni özellikler kazandırılabilmektedir. Bu bağlamda çalışmamız özgün ve öncü bir çalışma konumundadır. Öncelikli olarak jel içerisinde elde edilen ZnO nanoparçacıkların optik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra farklı morfolojideki ZnO/PNIPAm nanokompozit yapılarının optik, mekanik ve termal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Çalışmamızda ilk olarak polimer çalışmalarına başlamadan, ZnO nanoparçacıkları metanol çözeltisi içerisinde sentezlenmiş ve optik özellikleri incelenmiştir. ZnO'ya ait emisyon piklerinin hangilerinin derin-tuzaklanmış (yüzeylerdeki kusurlarda olan uyarılmalar) geçişlerden hangilerinin bantlar arası geçişlerden (valans ve iletkenlik bandları arasındaki geçişler) kaynaklandığı belirlenmiştir. Farklı uyarma dalgaboyları için nanoparçacıkların floresans spektrumları takip edilmiştir.

Spektrumlara ayrıntılı bir şekilde bakıldığında, uyarma dalgaboyu aralığını 300 nm ile 360 nm aralığında değiştirdiğimizde 380 nm, 423 nm ve 550 nm merkezli emisyon piklerinde herhangi bir kayma olmadığı görüldü. Bu piklerin yanı sıra 450 nm ve 463 nm'deki küçük pikler de uyarma dalga boyu ile değişmemiştir. 408 nm dalgaboyu merkezli emisyon piki uyarma dalgaboyu, 300 nm'den 360 nm'ye değiştiğinde ise 478 nm dalgaboyuna kaymıştır.

550 nm'deki pik kalıcı bir emisyon değildir (pikin maksimumu uyarma dalgaboyu ile değişmektedir). Uyarma dalgaboyu 370 nm ile 410 nm aralığında değiştirildiğinde bu emisyon 505-560 nm aralığında değişen daha dar emisyon olarak ortaya çıkmıştır. 530 nm civarındaki bu emisyonun yüzeylerdeki kusurlardan ("yüzey durumlarından") kaynaklandığı bilinmektedir. Bu emisyonun uyarma dalgaboyu ile değiştiği gözlemlendi. Elde edilen spektrumlardan ZnO nanoparçacıklarının yeşil emisyonunun; farklı yüzey durumlarından kaynaklanan emisyonların süperpozisyonu olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda bantlar arası geçişlere (valans ve iletkenlik bantları arasındaki geçişler) karşılık gelen emisyon piklerinde farklı dalga boylarında uyarıldıklarında maksimumlarında herhangi bir kayma olmamasına rağmen, derin-tuzaklanmış (yüzeylerdeki kusurlarda olan uyarılmalar) geçişlere karşılık gelen emisyon piklerinde önemli kaymalar oluştuğu gözlemlendi. Böylelikle ZnO'ya ait

emisyon piklerinden hangilerinin yüzey durumlarından hangilerinin bantlar arası geçişten kaynaklandığı belirlendi.

Bu bilgiler doğrultusunda 380 nm, 423 nm, 450 nm, 463 nm ve 485 nm'deki piklerin ZnO'in bantlar arası geçiş emisyonlarına, değişen 408 nm ve 560 nm'deki piklerin ise derin tuzaklanmış durumların emisyonlarına (yüzey durumları) ait olduğu sonucuna varılmıştır.

ZnO nanoparçacıklarının varlığını göstermek üzere FTIR spektrumu incelenmiştir. Spektrumdaki 478 cm^{-1}'deki bant Zn ve O arasındaki gerilme (streching) titreşim bandına karşılık gelmektedir. Böylece ZnO nanoparçacıklarının varlığı kanıtlanmıştır.

Ayrıca parçacıkların kaplanmasının ve sentez sıcaklığı değişiminin boyuta ve optik özelliklere etkisi TEM, SEM, XRD analizi ve floresans, absorbans ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Kaplanmamış örneğin kaplanmış örneğe göre ve sentez sıcaklığı yüksek olan örneğin sıcaklığı düşük olan örneğe göre spektrumu uzun dalga boyuna doğru kaymıştır. TEM, XRD, UV sonuçlarından da uzun dalgaboyuna kayan örneklerin boyutlarının daha büyük olduğu sonucu elde edilmiştir.

ZnO nanoparçacıkları su çözeltisi içerisinde sentezlendiğinde ve floresans spektrumu incelendiğinde yüzey durumlarından kaynaklanan yeşil emisyonun olmadığı görülmüştür. ZnO nanoparçacık sentezinde kullanılan çinko asetat ve potasyum hidroksit (KOH) suda çözünürlüğü yüksek olan malzemelerdir. Sentez suda gerçekleştirildiğinde oluşan kristal yapılar, kümeleşip daha büyük boyutlu parçacıkların elde edildiği floresans sonuçlarından anlaşılabilir. Bu durumda yüzey / hacim oranı azaldığından yüzey durumlarından gelen etkiler (derin tuzaklanmış yüzey seviyelerinden geçişler) gözlenmemektedir. Çinko oksidin floresans özelliğinde baskın rol oynayan yüzey durumlarını etkin hale getirmek için daha kontrollü bir sentez yapılması gerektiği görülmüştür. Çinko asetat ve potasyum hidroksidin metanoldeki çözünürlüğü sudan daha az olduğu için, bu çözelti içerisinde ZnO oluşumu için gerekli olan iyonlar daha kontrollü şekilde reaksiyona katılmaktadır.

Jel içerisinde sentez deneylerine ön bilgi vermesi için ZnO nanoparçacıkları lineer (çapraz bağlayıcı içermeyen ağ yapısına sahip olmayan) polimer içerisinde sentezlenmiştir ve optik özellikleri incelenmiştir.

Farklı molaritelerde hazırlanan lineer (BIS çapraz bağlayıcısı içermeyen) PNIPAm çözeltisi içerisine ZnO oluşumu için gerekli malzemeler eklenmiş ve karıştırılmıştır. Oluşan bu karışımın floresans ölçümlerinde ZnO nanoparçacıklarına ait pikler gözlenmiştir. Floresans spektrumu sürekli olarak takip edilmiş ve kısa zaman içerisinde floresans şiddetinin sönümlenmediği gözlenmiştir. Lineer polimerin molaritesi değiştikçe spektrumda değişiklik görülmüştür. Elde edilen spektrumlarda monomer (NIPA) molaritesi arttıkça yeşil emisyon pikinin maksimumunun kısa dalga boyuna doğru kaydığı görülmüştür. (NIPA molaritesi arttıkça yeşil emisyon maksimumu 521 nm'den 510 nm'ye değişmiştir.) Yapılan bu çalışma jel içerisinde sentez yapılabileceği ve jelin iç morfolojisine bağlı olarak parçacıkların boyut ve optik özelliklerinin değiştirilebileceği konusunda bize önbilgi vermiştir.

Farklı polimer malzeme kullanılarak poliakrilamid (PAAm) ile de sentez çalışması yapılmıştır. NIPA monomerinden farklı olarak AAm monomerinin çözücüsü olarak su kullanılmaktadır. Az miktarda lineer poliakrilamid çözeltisi içerisinde ZnO oluşumu için gerekli olan malzemeler eklenmiş ve hızlıca karıştırılmıştır. Bol miktarda metanol içerisine dökülmüş ve çöktürülmüştür. Böylece oluşan ZnO'ların askıda kalması ve biraraya gelmesinin engellenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen bu karışımın floresans spektrumuna bakıldığında ZnO nanoparçacıklarına ait pikler gözlenmiştir. 362 nm, 420 nm ve 509 nm'de emisyon pikleri görülmüştür. Akrilamid polimerinin katkısının daha iyi görülebilmesi için AAm çözeltisi yerine sadece saf su kullanılarak aynı şekilde sentez yapılmıştır. Deney sonucunda lineer PAAm polimerinde elde edilen ZnO'lardan daha büyük parçacıklar oluştuğu görülmüştür. Yeşil emisyonun maksimumu 550 nm'de gözlemlenmiştir. Lineer PAAm polimerinde sentezlenen örnekte ise yeşil emisyon maksimumu 509 nm'dir. Akrilamid içerisinde oluşan parçacıklar, polimer zincirlerinin de engelleyici etkisi sebebiyle biraraya gelememiştir. Çözelti içerisinde askıda kalmış PAAm mikroküreleri içerisinde hapsedilmiş ZnO nanoparçacıkları elde edilmiştir. Çalışmalarımızda ağırlıklı olarak jel yapısındaki senteze önem verdiğimiz için lineer polimer ile yapılan çalışmalara devam edilmemiştir.

Jel içerisinde sentez için yapılan ilk denemede, ZnO sentezi için gerekli kimyasallar jelleşme sırasında polimerik ağ yapı içerisine yerleştirilmiştir. Sentez sonucunda makroskobik anlamda jel yapısı elde edilememiş, viskoz bir sıvı elde edilmiştir. Potasyum hidroksit K^+ iyonları içermesi nedeniyle jelleşme reaksiyonunun başlatıcısı

olarak görev yapan AIBN'lerin polimerizasyon derecesini ve polimerleşme verimini azaltmıştır ve bunun sonucu olarak jel yapısı elde edilememiştir.

İkinci denemede ise Zn^{+2} iyonları hapsedilmiş olan jeller elde edilmiştir. Silindirik biçimdeki jel yapısına üst kısmından OH^- iyonları difüz ettirilmiştir. ZnO nanoparçacıkları silindirik PNIPAm jel matrisi içerisinde sentezlenmiş olup, silindirik jel boyunca konumun fonksiyonu olarak boyut dağılımında değişim elde edilmiştir. Silindirik jelden alınan jel dilimlerinin SEM, TEM, floresans, absorbans ve XRD spektrumları incelenmiştir. Absorbans eğrilerinden ve XRD spektrumlarından boyut hesabı yapılmıştır ve alt parçalara gidildikçe ortalama parçacık boyutunun azaldığı ve floresans ve absorbans spektrumda değişiklikler olduğu görülmüştür. Bu sentez yönteminin avantajı, aynı sentezde farklı dağılımlar elde edilmesidir.

XRD spektrumları ZnO nanoparçacıklarının PNIPAm jeli içerisinde başarı ile sentezlendiğini göstemektedir. Saf PNIPAm jeli amorf bir yapıya sahip olduğu için XRD spektrumunda herhangi bir kristal piki gözlemlenmemiştir. PNIPAm jeli içerisindeki nanoparçacıkların boyutu Debye Scherrer formülü yardımıyla; birinci dilim için 26 nm ve ikinci dilim için ise 18 nm olarak hesaplanmıştır. SEM görüntüsünden birinci dilimdeki nanoparçacıkların ortalama boyutu 23.9±1.3 nm olarak hesaplanmıştır. Ortalama boyuttaki yüzde hata 5.4 kadar küçük bir değerdir. Bu da jel içerisinde hemen hemen homojen bir boyut dağılımı elde edildiğini göstermektedir.

Dilimlerin floresans spektrumları incelendiğinde, özellikle ilk dilimde ZnO'in karakteristik emisyon piklerinin (380 nm, 450 nm, 405 nm ve 530 nm (küçük bir omuz olarak)) görülmesi, XRD ve TEM sonuçlarını destekleyici bir şekilde jel içerisinde ZnO varlığını göstermektedir. Silindir ekseninin alt parçalarına gidildikçe ZnO nanoparçacıklarının emisyonu azalmakta ve saf PNIPAm jeline ait olan 326 nm'deki emisyon artmaktadır. Bu sonuç açıkça nanoparçacıkların çoğunlukla birinci dilimde sentezlendiğini, beklenildiği gibi alt dilimlere gidildikçe sentez veriminin azaldığını göstermektedir. Bantlar arası geçiş emisyonunun üsten alt dilimlere kademeli olarak gidildikçe maksimum değerinin mavi dalgaboyuna kaydığı görülmüştür. Bu durum boyut ile emisyon dalgaboyu arasındaki ilişki ile tanımlanabilir. Boyut küçüldükçe bantlar arası geçişten kaynaklanan emisyon maksimumu kısa dalga boylarına kaymaktadır. Bu ilişki sadece parçacıkların

etrafındaki matris önemli bir değişiklik göstermiyor ise geçerlidir. Dilimlerdeki nanoparçacıklar için çevre hepsinde benzer olduğundan alt dilimlerde parçacık boyutunun azaldığı yorumu floresans spektrumlarından da çıkarılabilir.

ZnO/PNIPAm kompozit jelinde kuru halde gausyan floresans piki (yüzey durumları emisyonu) yokken metanolde şişirdiğimizde bu pik ortaya çıkmıştır. Bu emisyonun ortaya çıkmasının nedeni polimer matrisinin metanolde şişmesi ile yüzey pasivasyonunun azalmasıdır. Jel dilimleri suda şişirildiğinde ise yüzey durumları emisyonu gözlenmemiştir. Metanolde yüzey pasivizasyonunun kaybolduğu görülmüştür. Suda ise yüzey durumları emisyonu tamamen sönümlenmiştir. Bunun nedeni sudaki OH^- iyonları ile nanoparçacıkların üzerindeki asetat gruplarının yerdeğiştirmesi olabilir. Jelin şişip büzülmesi ile spektroskopik davranışlarının ayarlanabileceği görülmüştür. Bu yöntemle, ZnO'nun yüzey durumları emisyonunun tamamen sönümlendirilebilir ya da şişirme derecesi ve çözücü tipi değiştirilerek güçlendirilebilir olduğu görülmüştür. Kuru halde sadece UV, şişmiş halde ise yeşil emisyona da sahip olması farklı kullanım alanlarına göre ayarlanabilmesi açısından önemlidir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda ZnO'nun UV emisyonu kullanılırken bazı çalışmalarda ise yeşil emisyon ön plana çıkmaktadır.

Farklı uygulama alanı açısından jel içerisinde sentez deneyi akrilamid (AAm) monomer molekülü kullanılarak da yapılmıştır. Saf PAAm polimeri sentezinden farklı olarak çözeltiye çinko asetat eklenmiştir. Diğer PNIPAm jeli içerisindeki sentezden farklı olarak jele KOH çözeltisi difüz ettirilmemiştir. Deney sonucunda elde edilen jeli suda beklettiğimizde floresans spektrumunda ZnO'e ait gausyan emisyon piki ortaya çıkmıştır. Daha önceki PNIPAm jeli deneylerinde de benzer durum gözlenmişti. Şişmiş halde saf PNIPAm jeli ile ZnO/PNIPAm kompozit jeli floresans spektrumu arasında farklılık olduğu için PNIPAm jeli için net yorumlar yapılabilirken, şismiş saf PAAm jeli ile çinko asetatlı PAAm jeli spektrumlarında benzerlikler sözkonusu olduğundan ZnO'nun sentez sırasında mı yoksa jel su ile şişirildiğinde sudaki OH^- iyonlarını kullanarak mı oluştuğu netleştirilememiştir.

Jelden dışarıya şişirme suyuna sızan ZnO'ların spektrumuna baktığımızda ilk günlerde alınan sonuçlarda yeşil emisyon pikinin baskın olduğu, zaman geçtikçe ise sönümlendiği ve UV emisyonun baskın hale geldiği görülmüştür. İlk günler jelden küçük nanoparçacık kümeleri dışarı çıkıyor ve alınan spektrum kümenin iç özelliğini veriyor olabilir. Yani küçük kümelerde yüzey etkisi büyüktür bu yüzden yeşil

emisyon uv emisyona göre daha baskındır. Zamanla jeldeki büyük kümeler dışarıya çıkmış yada sıvı içerisindeki kümeler biraraya gelmiş olabildiği sonucuna varıldı.

PAAm jelinin floresans spektrumu ZnO'nun bantlar arası geçiş spektrumu ile yaklaşık aynı dalgaboyunda çakıştığı için çalışmalarımıza PAAm jeli ile devam edilmemiştir.

Çalışmaya farklı morfolojideki PNIPAm jelleri içerisinde ZnO nanoparçacıklarının sentezlenmesi ile devam edilmiştir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değiştirilerek jelin morfolojisi (iç yapıdaki gözenek yapısı) değiştirilmiştir ve ZnO nanoparçacıkları bu gözeneklerde sentezlenmiştir. Jeldeki gözenekli yapıya bağlı olarak ZnO nanoparçacıklarının boyutu değiştirilebildiği gözlenmiştir.

Farklı morfolojideki PNIPAm jellerinin iç yapısının görüntülenmesi için yapılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümünden çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça jelin gözeneklerinin daha dar ve daha homojen olduğu görülmüştür. Farklı morfolojideki bu PNIPAm jellerinde ZnO nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Bu nanoparçacıkların floresans spektrumları, XRD spektrumları, absorbans eğrileri incelenmiştir ve karşılaştırılma yapılmıştır. Jellerden dışarıya difüz eden parçacıkların floresans spektrumları incelenmiş ve düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip jelden difüz olan parçacıklarda sadece UV emisyon gözlemlenirken, yüksek çapraz bağlayıcıya sahip jelden difüz olan parçacıklarda ise hem UV emisyon hem de yeşil emisyon gözlenmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda farklı morfolojiye sahip jellerde elde edilen nanoparçacıkların farklı boyuta ve optik özelliklere sahip olduğu söylenebilir.

Kompozit örneklerin, saf örnekler referans alınarak elde edilen absorbans spektrumlarından, bant aralıkları hesaplanmıştır. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça ZnO nanoparçacıklarının bant aralığı enerjisinin arttığı görülmüştür. Etkin kütle yaklaşımı kullanılarak hesaplanan ortalama parçacık çapı, jelin çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça 5.6 nm'den 3.4 nm'ye azalmıştır.

Kompozit örneklerin saf örneklerle beraber FTIR spektrumları, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca jellerde elde edilen nanoparçacıkların boyut dağılım grafikleri incelenmiştir. ZnO nanoparçacıklarının boyut dağılımlarının genişliği, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça azalma eğilimindedir. Ayrıca ortalama çap çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça azalmaktadır. Elde edilen bu dağılımlar bize

kantitatif olarak farklı morfolojideki jellerde farklı dağılımlar elde edildiğini göstermektedir.

Saf ve kompozit örneklerin termal özellikleri incelendiğinde, TGA eğrilerinden kompozit örneklerin bozunmaya başlama sıcaklıklarının saf örneklere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Eğrilerden deneysel hata payı da gözönünde bulundurularak bozunmaya başlama sıcaklıkları S1, S2 ve S3 örnekleri için sırasıyla 388 ºC, 385 ºC ve 375 ºC, K1, K2 ve K3 örnekleri için ise sırasıyla 318 ºC, 290 ºC ve 300 ºC civarındadır.

Saf örneklerde beklenildiği gibi, kalan kütle yüzdesi daha azdır. DTG grafiklerinden maksimum bozunma sıcaklığı hem saf hem de kompozit örneklerde çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça 7-10 ºC civarında artmıştır. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça yoğun polimer bölgeleri artmakta, bundan dolayı da ısı transferi bu zaman aralığında daha zor olmaktadır. (Ölçüm aralığı dakikada 10 ºC dir.) Burada önemli olan nokta; kompozit jellerin bozunma başlangıç ve maksimum sıcaklıklarının saf jellere göre 70-80 ºC daha az olmasıdır. Bu sonuç; polimerlerde dolgu malzemesi olarak kullanılan ZnO'nun termal özellikleri iyileştirdiği literatürdeki çalışmalardan farklıdır. Bu farklılığın nedeni; ZnO'nun dolgu malzemesi olarak polimerin içerisinde sentezlenmesi yani dışarıdan eklenmemesidir.

Bozunma sıcaklıklarındaki ciddi azalmanın sebebi olarak aşağıdaki sebepler sunulabilir:

Saf jellerdeki yoğun küme şeklindeki yapılar daha az termal iletkenliğe sebebiyet verebilir. Bilindiği gibi monomer-monomer ve monomer-çapraz bağlayıcı reaksiyon hızları birbirinden farklıdır. Monomerlerin çapraz bağlayıcı ile reaksiyona girmeyi tercih etmeleri jeli daha heterojen yapar. Yoğun küme şeklindeki yapılar içeren jelde yerel polimer yoğunluk değişiklikleri olur. İyonik grupların eklenmesi (Zn^{+2} , çinko asetat gibi) mnomer-monomer ve monomer-çapraz bağlayıcı reaksiyon hızlarında değişikliğe yol açar ve çapraz bağlayıcı-monomer seçiciliği azalır. Bundan dolayı jel çinko asetat varlığında daha homojen bir yapıya sahip olur (Saf jele göre kümeleşme benzeri yapılar daha azdır). Saf jelde şekillenen kümeleşme benzeri yapılar düşük ısıl iletkenliğine sebebiyet verdiğinden kompozit jellere kıyasla yüksek sıcaklıklara karşı daha dayanıklıdır.

Saf ve kompozit jeller enerji dağılımı açısından birbirinden farklıdır. ZnO hapsedilmiş polimer jeli; NIPA monomerlerinden ve polimer ipliklerine hidrojen bağı ile bağlı ZnO nanoparçacıklarından oluşan kopolimer gibi, saf jel ise homopolimer gibi düşünülebilir. Bu iki farklı sistem enerji dağılımı açısından farklıdır. Verilen enerjiye göre jelin bazı durumları uyarılamayabilir ve heteropolimerler için sistem bazı dejenere durumlarda olabilir hatta donmuş durumda bile olabilir (protein gibi tek bir konformasyona sahip olmak gibi). Buna karşın homopolimerlerde sistem uyarılabildiği her enerjide serbestce dalgalanan (yoğunluk dalgalanması) fazdadır (freely fluctuating phase). Bunun anlamı kopolimerde tüm olası faz durumlarını uyarmak için sisteme göreceli olarak daha yüksek enerji verilmelidir.

Mekanik ölçüm değerlerini incelediğimizde çapraz bağlayıcı konsantrasyonu her iki örnek grubunda da (saf ve kompozit jel örnekleri) basınç dayanımını önemli derecede etkilemiştir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu azaldıkça saf jellerde basınç dayanımı 78 kPa'dan 354 kPa'ya, kompozit jellerde ise 343 kPa'dan 517 kPa'ya artmıştır. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttığında saf ve kompozit jeller daha kırılgan olurlar, böylece basınç dayanımı ve kırılma deformasyon yüzdeleri azalır. Bununla birlikte saf ve kompozit jellerin basınç dayanımlarında önemli bir fark vardır. Kompozit jellerin saf örneklere göre daha yüksek basınç dayanımına sahip oldukları görülmektedir. Sonuç olarak, kompozit jellerde hem basınç dayanımı ve hem de elastik modülü değeri artmaktadır. Düşük çağraz bağlayıcı konsantrasyonlu jellerde (S1, S2, K1, K2) kırılma deformasyon değerlerinde ciddi bir azalma olmazken, yüksek çağraz bağlayıcı konsantrasyonlu saf S3 jelinde %45 değerinden kompozit K3 jelinde %66 değerine artma olmuştur.

Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça her iki örnek grubunda da kırılma deformasyon değerleri azalmıştır. Saf örneklerde kompozit örneklere göre kırılma deformasyon değerlerinin daha az olduğu görülmektedir. Bu beklenmeyen davranış saf ve kompozit jellerin özellikle yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda iç yapılarındaki farklılık ile açıklanabilir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttığında saf jellerde yüksek polimer konsantrasyon içeren kümeler (blob-like) şeklinde yapılar oluşur. Önemli miktarda monomer bu kümeler için harcanır. Bu kümelerdeki polimer ipliklerinin ortalama uzunluğu aynı yoğunluktaki kompozit jel ile kıyaslandığında daha kısadır. Kompozit jellerde monomerlerin büyük çoğunluğu açık zincirler

oluşturmak üzere harcanmakta ve sıkı küme oluşumu daha az beklenmektedir. Bu jellerde çapraz bağlı noktalar arasındaki ortalama zincir uzunluğunun daha büyük olması beklenir. Ancak, bu zincir parçaları kendi içerisinde ve diğer moleküllerle dolaşık bir durumda olacaktır. Bu zincirler yaya benzetilirse yüksek çapraz bağlayıcı konsantrastonuna sahip kompozit jelleri modelleyen yaylar daha hafif (yay sabiti küçük), saf jeller ise daha ağır (yay sabiti büyük) yaylarla betimlenebilir.

ZnO nanoparçacıklarının açıkça PNIPAm jellerinin mekanik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. PNIPAm jellerinin mekanik özelliklerinin zayıf olduğu literatürden de bilinmektedir. Bu çalışmada da görüldüğü gibi inorganik bileşen eklenmesi PNIPAm jellerinin mekanik özelliklerini iyileştirmektedir.

Çalışmamızda son olarak farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren çinko asetatlı PNIPAm jellerine KOH diffüz edilerek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun parçacık oluşumuna etkisi ayrıntılı olarak, floresans özelliklerindeki değişim takip edilerek araştırılmıştır. Ayrıca ZnO emisyonunun tamamen sentez yönteminden geldiğini ve jelin kendisinden gelen net katkıyı görebilmek için aynı deney farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip saf PNIPAm jelleri için tekrar edilmiştir. Kompozitlerde görülen emisyona jelden önemli bir katkı gelmediği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] **Fox, M. (2006)**. Quantum Optics: An Introduction. *Oxford master series in atomic, optical and laser physics* (1st ed.). New York: Oxford University Press.

[2] **Wang, Y., & Herron, N.** (1991). Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties. *J. Phys. Chem*, *95*, 525–532.

[3] **Nomoto, J. I., Hirano, T., Miyata, T., & Minami, T.** (2011). Preparation of Al-doped ZnO transparent electrodes suitable for thin-film solar cell applications by various types of magnetron sputtering depositions. *Thin Solid Films*, *520*(5), 1400–1406.

[4] **Ma, A. M., Gupta, M., Chowdhury, F. R., Shen, M., Bothe, K., Shankar, K., … Barlage, D. W.** (2012). Zinc oxide thin film transistors with Schottky source barriers. *Solid-State Electronics*, *76*, 104–108.

[5] **Abbasi, M. A., Ibupoto, Z. H., Hussain, M., Nur, O., & Willander, M.** (2013). The fabrication of white light-emitting diodes using the n-ZnO/NiO/p-GaN heterojunction with enhanced luminescence. *Nanoscale Research Letters*, *8*(1), 320.

[6] **Dayan, N. J., Sainkar, S. ., Karekar, R. ., & Aiyer, R.** (1998). Formulation and characterization of ZnO:Sb thick-film gas sensors. *Thin Solid Films*, *325*(1-2), 254–258

[7] **Zhang, Q. F., Dandeneau, C. S., Zhou, X. Y., & Cao, G. Z.** (2009). ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, *21*(41), 4087–4108.

[8] **Reshchikov, M. A., Morkoç, H., Nemeth, B., Nause, J., Xie, J., Hertog, B., & Osinsky, A.** (2007). Luminescence properties of defects in ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, *401-402*, 358–361.

[9] **Wu, W., Chen, S., Hu, Y., & Zhou, S.** (2012). A fluorescent responsive hybrid nanogel for closed-loop control of glucose. *Journal of Diabetes Science and Technology*, *6*(4), 892–901.

[10] **Umar, A., & Hahn, Y. B.** (2010). Metal Oxide Nanostructures and Their Applications. *ZnO Nanostructures and Nanodevices* (2nd ed.) (Vol 5, pp. 1–36). Los Angeles, USA: American Scientific Publishers.

[11] **Zhang, P., & Liu, W.** (2010). ZnO QD@PMAA-co-PDMAEMA nonviral vector for plasmid DNA delivery and bioimaging. *Biomaterials*, *31*(11), 3087–3094.

[12] **Jones, N., Ray, B., Ranjit, K. T., & Manna, A. C.** (2008). Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiology Letters*, *279*(1), 71–76.

[13] **Tayebee, R., Javadi, F., & Argi, G.** (2013). Easy single-step preparation of ZnO nano-particles by sedimentation method and studying their catalytic performance in the synthesis of 2-aminothiophenes via Gewald reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *368-369*, 16–23.

[14] **Janotti, A., & Van de Walle, C. G.** (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, *72*(12), 126501.

[15] **Djurisić, A. B., & Leung, Y. H.** (2006). Optical properties of ZnO nanostructures. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, *2*(8-9), 944–961.

[16] **Reynolds, D., Look, D., Jogai, B., Litton, C., Cantwell, G., & Harsch, W.** (1999). Valence-band ordering in ZnO. *Physical Review B*, *60*(4), 2340–2344.

[17] **Look, D. C.** (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, *80*(1-3), 383–387.

[18] **Zhao, Q. X., Klason, P., & Willander, M.** (2007). Growth of ZnO nanostructures by vapor–liquid–solid method, *Applied Physics A, 88*(1), 27–30.

[19] **Cheng, A.-J., Tzeng, Y., Zhou, Y., Park, M., Wu, T., Shannon, C., … Lee, W.** (2008). Thermal chemical vapor deposition growth of zinc oxide nanostructures for dye-sensitized solar cell fabrication. *Applied Physics Letters*, *92*(9), 092113.

[20] **Baruah, S., & Dutta, J.** (2009). Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*, *10*(1), 013001.

[21] **Ergin, B., Ketenci, E., & Atay, F.** (2009). Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*(12), 5249–5254.

[22] **Li, J., Srinivasan, S., He, G. N., Kang, J. Y., Wu, S. T., & Ponce, F. A.** (2008). Synthesis and luminescence properties of ZnO nanostructures produced by the sol-gel method. *Journal of Crystal Growth*, *310*(3), 599–603.

[23] **Bera, D., Qian, L., Sabui, S., Santra, S., & Holloway, P. H.** (2008). Photoluminescence of ZnO quantum dots produced by a sol-gel process. *Optical Materials*, *30*(8), 1233–1239.

[24] **Van Dijken, A., Meulenkamp, E. A., Vanmaekelbergh, D., & Meijerink, A.** (2000). Luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission. *Journal of Luminescence*, *87*, 454–456.

[25] **Bera, D., Qian, L., & Holloway, P. H.** (2008). Luminescent Materials and Application. *Phosphor Quantum Dots* (1st ed.). Chichester, UK: John Wiley & Sons.

[26] **Van Dijken, A., Makkinje, J., & Meijerink, A.** (2001). The influence of particle size on the luminescence quantum efficiency of nanocrystalline {ZnO} particles. *Journal of Luminescence*, *92*(4),

323–328.

[27] **Van Dijken, A, Meulenkamp, E. A, Vanmaekelbergh, D., & Meijerink, A.** (2000). The kinetics of the radioactive amd nonradioactive processes in nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation. *The Journal of Physical Chemistry B*, *104*, 1715–1723.

[28] **Wang, Y. S., Thomas, P. J., & Brien, P. O.** (2006). Optical Properties of ZnO Nanocrystals Doped with Cd, Mg, Mn, and Fe Ions Optical Properties of ZnO Nanocrystals Doped with Cd , Mg , Mn , and Fe Ions, *110*(43), 21412–21415.

[29] **Foreman, J. V., Li, J., Peng, H., Choi, S., Everitt, H. O., & Liu, J.** (2006). Time-resolved investigation of bright visible wavelength luminescence from sulfur-doped ZnO nanowires and micropowders. *Nano Letters*, *6*(6), 1126–1130.

[30] **Shi, W. S., Agyeman, O., & Xu, C. N.** (2002). Enhancement of the light emissions from zinc oxide films by controlling the post-treatment ambient. *Journal of Applied Physics*, *91*(9), 5640–5644.

[31] **Bang, J., Yang, H., & Holloway, P. H.** (2006). Enhanced and stable green emission of ZnO nanoparticles by surface segregation of Mg. *Nanotechnology*, *17*(4), 973–978.

[32] **Patra, M. K., Manoth, M., Singh, V. K., Siddaramana Gowd, G., Choudhry, V. S., Vadera, S. R., & Kumar, N.** (2009). Synthesis of stable dispersion of ZnO quantum dots in aqueous medium showing visible emission from bluish green to yellow. *Journal of Luminescence*, *129*(3), 320–324.

[33] **Xiong, H. M.** (2010). Photoluminescent ZnO nanoparticles modified by polymers. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(21), 4251.

[34] **Panigrahi, S., Bera, A., & Basak, D.** (2011). Ordered dispersion of ZnO quantum dots in SiO2 matrix and its strong emission properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, *353*(1), 30–38.

[35] **Li, F., Bi, W., Liu, L., Li, Z., & Huang, X.** (2009). Preparation and characterization of ZnO nanospindles and ZnO@ZnS core–shell microspindles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *334*(1-3), 160–164.

[36] **Fu, Y. S., Du, X. W., Kulinich, S. A., Qiu, J. S., Qin, W. J., Li, R., … Liu, J.** (2007). Stable aqueous dispersion of ZnO quantum dots with strong blue emission via simple solution route. *Journal of the American Chemical Society*, *129*(51), 16029–16033.

[37] **Chang, C., Peng, J., Zhang, L., & Pang, D.W.** (2009). Strongly fluorescent hydrogels with quantum dots embedded in cellulose matrices. *Journal of Materials Chemistry*, *19*(41), 7771.

[38] **Zaporozhets, M. A, Rustamova, C. G., Timoshenko, N. S., Nikolaichik, V. I., Dembo, K. A, Savilov, S. V, … Gubin, S. P.** (2012). Nanoparticles in a Polymer Martix. *Journal of Physics: Conference Series*, *345*, 012023.

[39] **Agrawal, M., Gupta, S., Zafeiropoulos, N. E., Oertel, U., Häßler, R., &**

Stamm, M. (2010). Nano-level mixing of ZnO into poly(Methyl methacrylate). *Macromolecular Chemistry and Physics*, *211*(17), 1925–1932.

[40] **Bari, A. R., Shinde, M. D., Deo, V., & Patil, L. A.** (2009). Effect of solvents on the particle morphology of nanostructured ZnO. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, *47*(January), 24–27.

[41] **Feng, W., Tao, H. C., Liu, Y., & Liu, Y. C.** (2006). Structure and optical behavior of nanocomposite hybrid films of well monodispersed ZnO nanoparticles into poly (vinylpyrrolidone). *Journal of Materials Science & Technology*, *22*(2), 230–234.

[42] **Chumachenko, V., Kutsevol, N., Rawiso, M., Schmutz, M., & Blanck, C.** (2014). In situ formation of silver nanoparticles in linear and branched polyelectrolyte matrices using various reducing agents. *Nanoscale Research Letters. 1*, 1–7.

[43] **Lenggoro, I. W., Okuyama, K., & Shi, F. G.** (2002). Luminescent Polymer Electrolytes Prepared by Growing ZnO Nanoparticles in the Matrix of Polyethylene Glycol. *Journal of The Electrochemical Society*, *149*(5), H107–H112.

[44] **Rosenthal, S. J., Chang, J. C., Kovtun, O., McBride, J. R., & Tomlinson, I. D.** (2011). Biocompatible quantum dots for biological applications. *Chemistry and Biology*, *18*(1), 10–24.

[45] **Garner, B. W., Cai, T., Hu, Z., Kim, M., & Neogi, A.** (2009). Light scattering induced giant red-shift in photoluminescence from cdte quantum dots encapsulated in polyacrylamide gel nanospheres. *Applied Physics Express*, *2*(7), 6–9.

[46] **Fujishige, S., Kubota, K., & Ando, I.** (1989). Phase transition of aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N-isopropylmethacrylamide). *J. Phys. Chem.*, *93*(4), 3311–3313.

[47] **Kim, J., Nayak, S., & Lyon, L. A.** (2005). Bioresponsive hydrogel microlenses. *Journal of the American Chemical Society*, *127*(26), 9588–9592.

[48] **Ohya, S., Nakayama, Y., & Matsuda, T.** (2001). Thermoresponsive Artificial Extracellular Matrix for Tissue Engineering: Hyaluronic Acid Bioconjugated with Poly(N-isopropylacrylamide) Grafts. *Biomacromolecules*, *2*(3), 856–863.

[49] **Qiu, Y., & Park, K.** (2001). Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *53*(3), 321–39.

[50] **Schwartz, V. B., Thetiot, F., Ritz, S., Pütz, S., Choritz, L., Lappas, A., … Jonas, U.** (2012). Antibacterial surface coatings from zinc oxide nanoparticles embedded in poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel surface layers. *Advanced Functional Materials*, *22*(11), 2376–2386.

[51] **Tan, L., Liu, J., Zhou, W., Wei, J., & Peng, Z.** (2014). A novel thermal and pH responsive drug delivery system based on ZnO@PNIPAM hybrid nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, *45*, 524–529.

[52] **Yu, Z., Tang, D., Lv, H., Feng, Q., Zhang, Q., Jiang, E., & Wang, Q.** (2015).

Fabrication of thermo responsive fibrous ZnO/PNIPAM nanocomposites with switchable photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *471*, 117–123.

[53] **Diez-Pascual, A. M., Xu, C., & Luque, R.** (2014). Development and characterization of novel poly(ether ether ketone)/ZnO bionanocomposites. *Journal of Materials Chemistry B*, *2*(20), 3065. http://doi.org/10.1039/c3tb21800g

[54] **Diez-Pascual, A. M., & Diez-Vicente, A. L.** (2014). Poly(3-hydroxybutyrate)/ZnO bionanocomposites with improved mechanical, barrier and antibacterial properties. *International Journal of Molecular Sciences*, *15*(6), 10950–10973.

[55] **Feng, Y., Feng, N., Wei, Y., & Zhang, G.** (2014). An in situ gelatin-assisted hydrothermal synthesis of ZnO–reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic performance under ultraviolet and visible light. *RSC Advances*, *4*(16), 7933–7943.

[56] **Celebi, H., Bayram, G., & Dogan, A.** (2013). Effect of ZnO type and concentration on the mophology, thermal, and mechanical properties of poly(ether ester)/ZnO composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *129*(6), 3417–3424.

[57] **Sebastian, J., Thachil, E. T., Mathen, J. J., Madhavan, J., Thomas, P., Philip, J., … Joseph, G. P.** (2015). Enhancement in the Electrical and Thermal Properties of Ethylene Vinyl Acetate (EVA) Co-Polymer by Zinc Oxide Nanoparticles, *5*, 79–91.

[58] **Mostafaei, A., & Zolriasatein, A.** (2012). Progress in Natural Science : Materials International Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. *Progress in Natural Science: Materials International*, *22*(4), 273–280.

[59] **Batool, A., Kanwal, F., Imran, M., Jamil, T., & Siddiqi, S. A.** (2012). Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties. *Synthetic Metals*, *161*(23-24), 2753–2758.

[60] **Ma, X. Y., & Zhang, W. D.** (2009). Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane. *Polymer Degradation and Stability*, *94*(7), 1103–1109.

[61] **Azizi, S., Ahmad, M. B., Ibrahim, N. A., Hussein, M. Z., & Namvar, F.** (2014). Cellulose nanocrystals/ZnO as a bifunctional reinforcing nanocomposite for poly(vinyl alcohol)/chitosan blend films: Fabrication, characterization and properties. *International Journal of Molecular Sciences*, *15*(6), 11040–11053.

[62] **Celebioglu, N., Gelir, A., & Yilmaz, Y.** (2016). A new method to synthesize ZnO nanoparticles with size gradient in PNIPAM polymer matrix. *Colloid and Polymer Science*, *294*, 1045–1054.

[63] **Yavarinia, N., Alveroglu, E., Celebioglu, N., Siklar, U., & Yilmaz, Y.** (2013). Effects of temperature, stirring velocity and reactant concentration on the size and the optical properties of ZnO nanoparticles. *Journal of*

Luminescence, *135*, 170–177.

[64] **Saçak, M.** (2004). *Polimer Kimyası* (2. bs.). Ankara: Gazi Kitapevi.

[65] **Rubinstein, M., & Colby, R. H.** (2003). *Polymer Physics* (1st ed.). USA: Oxford University Press.

[66] **Baysal, B.** (1994). *Polimer Kimyası* (2. bs.). Ankara: ODTÜ Basın İşliği.

[67] **Gelir, A.** (2009). *Seçilmiş hedef moleküllere duyarlı polimerik jel sentezi ve fiziksel parametrelerin seçicilik üzerine etkisi*. (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[68] **Saçak, M.** (1998). *Polimer Kimyasına Giriş* (No: 50). Ankara: A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.

[69] **Erdoğan, S.** (2012). *İyon Katkılı Hidrojel-Metal Kontaklarda Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[70] **Flory, P. J.** (1941). Molecular size distribution in three dimensional polymers. *Journal of the American Chemical Society*, *63*(7), 3083–3100.

[71] **Stockmayer, W. H.** (1943). Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers. *Journal Of Chemical Physics*, *11*(1943), 45–55.

[72] **Brinker, C. J., & Scherer, G. W.** (1990). Sol-gel Science: *The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing* (5th ed.). Michigan, USA: Academic Press.

[73] **Bower, D. I.** (2002). *An Introduction to Polymer Physics* (1st ed.). *Cambridge,* UK: Cambridge University Press.

[74] **Anderson, J., & Chris, G. V. de W.** (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, *72*(12), 126501.

[75] **Tsukazaki, A., Ohtomo, A., Onuma, T., Ohtani, M., Makino, T., Sumiya, M., … Kawasaki, M.** (2004). Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature Materials*, *4*(1), 42–46.

[76] **Aoki, T., Hatanaka, Y., & Look, D. C.** (2000). ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. *Applied Physics Letters*, *76*(22), 3257–3258.

[77] **Sokolov, P. S., Baranov, A. N., Dobrokhotova, Z. V., & Solozhenkoa, V. L.** (2010). Synthesis and thermal stability of cubic ZnO in the salt nanocomposites. *Russian Chemical Bulletin*, *59*(2), 325–328.

[78] **Wang, Z. L., & Song, J.** (2006). Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science*, *312*(5771), 242–246.

[79] **Gao, P. X., & Wang, Z. L.** (2005). Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, *97*(4), 1–7.

[80] **Wei, A., Pan, L., & Huang, W. (2011).** Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. *176*(18), 1409–1421.

[81] **Fulati, A., Ali, S. M. U., Asif, M. H., Alvi, N. U. H., Willander, M.,**

Braannmark, C., … Danielsson, B. (2010). An intracellular glucose biosensor based on nanoflake ZnO. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *150*(2), 673–680.

[82] **Wang, H. T., Kang, B. S., Ren, F., Tien, L. C., Sadik, P. W., Norton, D. P., … Lin, J.** (2005). Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, *86*(24), 1–3.

[83] **Wang, L., Kang, Y., Liu, X., Zhang, S., Huang, W., & Wang, S.** (2012). ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *162*(1), 237–243.

[84] **Kathirvelu, S., Souza, L. D., & Dhurai, B.** (2009). UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles, *34*, 267–273.

[85] **Singh, P., & Nanda, A.** (2014). Enhanced sun protection of nano-sized metal oxide particles over conventional metal oxide particles: An in vitro comparative study. *International Journal of Cosmetic Science*, *36*(3), 273–283.

[86] **Vanheusden, K., Warren, W. L., Seager, C. H., Tallant, D. R., Voigt, J. A., & Gnade, B. E.** (1996). Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics*, *79*(10), 7983.

[87] **Lin, B., Fu, Z., & Jia, Y.** (2001). Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, *79*(7), 943–945.

[88] **Xu, P. S., Sun, Y. M., Shi, C. S., Xu, F. Q., & Pan, H. B.** (2003). The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, *199*, 286–290.

[89] **Aygün, L. E.** (2013). *ZnO Based Photo-Thin-Film Transistors with Actively Tunable Photoresponse in the Visible Spectrum*. (Yüksek lisans tezi). Bilkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[90] **Ting, S. Y., Chen, P. J., Wang, H. C., Liao, C. H., Chang, W. M., Hsieh, Y. P., & Yang, C. C.** (2012). Crystallinity improvement of ZnO thin film on different buffer layers grown by MBE. *Journal of* Nanomaterials, *2012*, 929278 1–7.

[91] **Cao, B., Cai, W., Li, Y., Sun, F., & Zhang, L.** (2005). Ultraviolet-light-emitting ZnO nanosheets prepared by a chemical bath deposition method. *Nanotechnology*, *16*, 1734–1738.

[92] **Chen, S., Liu, Y., Shao, C., Mu, R., Lu, Y., Zhang, J., … Fan, X.** (2005). Structural and optical properties of uniform ZnO nanosheets. *Advanced Materials*, *17*(5), 586–590.

[93] **Cao, B., Cai, W., & Zeng, H.** (2006). Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays. *Applied Physics Letters*, *88*(16), 1–4.

[94] **Zeng, H., Li, Z., Cai, W., & Liu, P.** (2007). Strong localization effect in temperature dependence of violet-blue emission from ZnO nanoshells. *Journal of Applied Physics*, *102*(10), 104307

[95] **Ahn, C. H., Kim, Y. Y., Kim, D. C., Mohanta, S. K., & Cho, H. K.** (2009). A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *Journal of Applied Physics*, *105*(1), 1–6.

[96] **Zhang, S. B., Wei, S.-H., & Zunger, A.** (2001). Intrinsic n -type versus p -type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Physical Review B*, *63*(7), 075205.

[97] **Wu, X. L., Siu, G. G., Fu, C. L., & Ong, H. C.** (2001). Photouminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films. *Applied Physics Letters*, *78*(16), 2285–2287.

[98] **Li, D., Leung, Y. H., Djurisic, A. B., Liu, Z. T., Xie, M. H., Shi, S. L., … Chan, W. K.** (2004). Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. *Applied Physics Letters*, *85*(9), 1601–1603.

[99] **Alvi, N. H., Ul Hasan, K., Nur, O., & Willander, M.** (2011). The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes. *Nanoscale Research Letters*, *6*(1), 130.

[100] **Lim, K., Abdul Hamid, M., Shamsudin, R., Al-Hardan, N. H., Mansor, I., & Chiu, W**. (2016). Temperature-Driven Structural and Morphological Evolution of Zinc Oxide Nano-Coalesced Microstructures and Its Defect-Related Photoluminescence Properties. *Materials*, *9*(4), 300.

[101] **Baek, S., Song, J., & Lim, S.** (2007). Improvement of the optical properties of ZnO nanorods by Fe doping. *Physica B: Condensed Matter*, *399*(2), 101–104.

[102] **Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S. K., Goda, K., & Sreekala, M. S.** (2012). *Polymer Composites* (Vol. 1). Singapore: Wiley-VCH.

[103] **Bag, D. S.** (2013). Principles of Polymers: *An Advanced Boook*. New York: Nova Science Publishers.

[104] **Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., & Jasiuk, I.** (2005). Experimental trends in polymer nanocomposites - A review. *Materials Science and Engineering A*, *393*(1-2), 1–11.

[105] **Hussain, F.** (2006). Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials*, *40*(17), 1511–1575.

[106] **Hanemann, T., & Szabo, D. V.** (2010). *Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications*. *Materials*, *3*(6), 3468–3517.

[107]**Url-1**<https://en.wikipedia.org/wiki/Nanocomposite>, erişim tarihi 10.01.2013.

[108] **Zhao, X., Zhang, Q., Chen, D., & Lu, P.** (2010). Enhanced mechanical properties of graphene-based polyvinyl alcohol composites. *Macromolecules*, *43*(5), 2357–2363.

[109] **Marconnet, A. M., Yamamoto, N., Panzer, M. A., Wardle, B. L., & Goodson, K. E.** (2011). Thermal Conduction in Aligned Carbon Nanotube-Polymer Nanocomposites with High Packing Density. *ACS Nano*, *5*(6), 4818-4825.

[110] **Jeon, B.-S., Cho, E.-J., Yang, H.-M., Suh, J.-S., Huh, Y.-M., & Kim, J.-D.** (2009). Controlled aggregates of magnetite nanoparticles for highly sensitive MR contrast agent. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *9*(12), 7118–7122.

[111] **Yang, C., Li, H., Xiong, D., & Cao, Z.** (2009). Hollow polyaniline/Fe3O4 microsphere composites: Preparation, characterization, and applications in microwave absorption. *Reactive and Functional Polymers*, *69*(2), 137–144.

[112] **Li, F., Song, J., Yang, H., Gan, S., Zhang, Q., Han, D., … Niu, L.** (2009). One-step synthesis of graphene/SnO_2 nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors. *Nanotechnology*, *20*(45), 455602.

[113] **Ballav, N., & Biswas, M.** (2003). Preparation and evaluation of a nanocomposite of polythiophene with Al_2O_3. *Polymer International*, *52*(1), 179–184.

[114] **Gu, L., & Won, K. L.** (2000). Synthesis and Characterization of Poly (vinylpyrrolidone) Modified Zinc Oxide Nanoparticles, *12*(8), 2268–2274.

[115] **Guo, L., Yang, S., Yang, C., Yu, P., Wang, J., Ge, W., & Wong, G. K. L.** (2000). Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties. *Applied Physics Letters*, *76*(20), 2901.

[116] **Chang, M., Cao, X. L., Zeng, H., & Zhang, L.** (2007). Enhancement of the ultraviolet emission of ZnO nanostructures by polyaniline modification. *Chemical Physics Letters*, *446*(4-6), 370–373.

[117] **Zhang, J., Liu, H., Wang, Z., Ming, N., Li, Z., & Biris, A. S.** (2007). Polyvinylpyrrolidone-directed crystallization of ZnO with tunable morphology and bandgap. *Advanced Functional Materials*, *17*(18), 3897–3905.

[118] **Singla, M. L., Shafeeq M, M., & Kumar, M.** (2009). Optical characterization of ZnO nanoparticles capped with various surfactants. *Journal of Luminescence*, *129*(5), 434–438.

[119] **Wei, S. F., Lian, J. S., & Jiang, Q.** (2009). Controlling growth of ZnO rods by polyvinylpyrrolidone (PVP) and their optical properties. *Applied Surface Science*, *255*(15), 6978–6984.

[120] **Xiong, H., Zhao, X., & Chen, J.** (2001). New Polymer-Inorganic Nanocomposites:PEO-ZnO and PEO-ZnO-$LiClO_4$ Films, *105*, 10169–10174.

[121] **Xiong, H. M., Wang, Z.-D., Xie, D. P., Cheng, L., & Xia, Y. Y.** (2006). Stable polymer electrolytes based on polyether-grafted ZnO nanoparticles for all-solid-state lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry*, *16*(14), 1345.

[122] **Abdullah, M., Lenggoro, I. W., Okuyama, K., & Shi, F. G.** (2003). In situ synthesis of polymer nanocomposite electrolytes emitting a high luminescence with a tunable wavelength. *Journal of Physical*

Chemistry B, *107*(9), 1957–1961.

[123] **Abdullah, M., Morimoto, T., & Okuyama, K.** (2003). Generating Blue and Red Luminescence from ZnO/Poly(ethylene glycol) Nanocomposites Prepared Using an In-Situ Method. *Advanced Functional Materials*, *13*(10), 800–804.

[124] **Sun, D. Z., & Sue, H. J.** (2009). Tunable ultraviolet emission of ZnO quantum dots in transparent poly(methyl methacrylate). *Applied Physics Letters*, *94*(25), 253106.

[125] **Wang, M., Lian, Y., & Wang, X.** (2009). PPV/PVA/ZnO nanocomposite prepared by complex precursor method and its photovoltaic application. *Current Applied Physics*, *9*(1), 189–194.

[126] **Ton-That, C., Phillips, M. R., & Nguyen, T. P.** (2008). Blue shift in the luminescence spectra of MEH-PPV films containing ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*, *128*(12), 2031–2034.

[127] **Hong, R. Y., Chen, L. L., Li, J. H., Li, H. Z., Zheng, Y., & Ding, J.** (2007). Preparation and application of polystyrene-grafted ZnO. *Polymers for Advanced Technologies*, *18*, 901–909.

[128] **Richter, T. V., Schüler, F., Thomann, R., Mülhaupt, R., & Ludwigs, S.** (2009). Nanocomposites of size-tunable ZnO-nanoparticles and amphiphilic hyperbranched polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, *30*(8), 579–583.

[129] **Peng, X., Chen, Y., Li, F., Zhou, W., & Hu, Y.** (2009). Preparation and optical properties of ZnO@PPEGMA nanoparticles. *Applied Surface Science*, *255*(16), 7158–7163.

[130] **Zhang, J. J., Gao, G., Zhang, M., Zhang, D., Wang, C. L., Zhao, D. C., & Liu, F. Q.** (2006). ZnO/PS core-shell hybrid microspheres prepared with miniemulsion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, *301*(1), 78–84.

[131] **Xiong, H. M., Xie, D. P., Guan, X.Y., Tan, Y. J., & Xia, Y.Y.** (2007). Water-stable blue-emitting ZnO@polymer core shell microspheres. *Journal of Materials Chemistry*. *17*(24), 2490–2496.

[132] **Hung, C. H., & Whang, W. T.** (2005). Effect of surface stabilization of nanoparticles on luminescent characteristics in ZnO/ poly(hydroxyethyl methacrylate) nanohybrid films. *Journal of Materials Chemistry*, *15*(2), 267.

[133] **Wacharawichanant, S., Thongyai, S., Phutthaphan, A., & Eiamsam-ang, C.** (2008). Effect of particle sizes of zinc oxide on mechanical, thermal and morphological properties of polyoxymethylene/zinc oxide nanocomposites. *Polymer Testing*, *27*(8), 971–976.

[134] **Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A.** (2013). *Enstrümantal Analiz İlkeleri* (6. bs.) (E. Kılıç ve H. Yılmaz, Çev.). Ankara: Bilim Yayıncılık.

[135] **Alveroğlu, E.** (2010). *Hafızalandırılmış polimerik jellerin spektroskopik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[136] **Yıldız, A., & Genç, Ö.** (1993). *Enstrümantal Analiz*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.

[137] **Tauc, J., & Menth, A.** (1972). States in the gap. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *8-10*, 569–585.

[138] **Mehta, S. K., Kumar, S., Chaudhary, S., & Bhasin, K. K.** (2009). Supplementary data Nucleation and growth of surfactant passivated CdS and HgS NPs : Time dependent Absorption and Luminescence profiles. *Society*, *2*(1), 145–152.

[139] **Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ile Hastalık Nedenli Oluşan Moleküler Değişimlerin Belirlenmesi.** *Retrieved March 25, 2015, from* http://www.acikders.org.tr/pluginfile.php/1108/mod_resource/content/0/konu11.pdf

[140] **Beşergil, B.** (2008). *Polimer Kimyası* (2. bs.). Ankara: Gazi Kitapevi.

[141] **Mitra, P., & Mondal, S.** (2013). Structural and Morphological Characterization of ZnO thin Films Synthesized by SILAR. *Progress in Theoretical and Applied Physics*, *1*, 17–31.

[142] **Gutul, T., Rusu, E., Condur, N., Ursaki, V., Goncearenco, E., & Vlazan, P.** (2014). Preparation of poly(N-vinylpyrrolidone)-stabilized ZnO colloid nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, *5*(1), 402–406.

[143] **Tauc, J.** (1974). *Amorphous and Liquid Semiconductors* (1st ed.). New York: Plenum Press.

[144] **Bera, A., & Basak, D.** (2009). Correlation between the microstructure and the origin of the green luminescence in ZnO: A case study on the thin films and nanowires. *Chemical Physics Letters*, *476*(4-6), 262–266.

[145] **Zhao, Q. X., Klason, P., Willander, M., Zhong, H. M., Lu, W., & Yang, J. H.** (2005). Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO. *Applied Physics Letters*, *87*(21), 1–3.

[146] **Liu, M., Kitai, A. H., & Mascher, P.** (1992). Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese. *Journal of Luminescence*, *54*(1), 35–42.

[147] **Norberg, N. S., & Gamelin, D. R.** (2005). Influence of surface modification on the luminescence of colloidal ZnO nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, *109*(44), 20810–20816.

[148] **Li, J., Hong, X., Liu, Y., Li, D., Wang, Y., Li, J., … Li, T.** (2005). Highly photoluminescent CdTe/Poly(N-isopropylacrylamide) temperature-sensitive gels. *Advanced Materials*, *17*(2), 163–166.

[149] **Yang, L., Wang, G., Tang, C., Wang, H., & Zhang, L.** (2005). Synthesis and photoluminescence of corn-like ZnO nanostructures under solvothermal-assisted heat treatment. *Chemical Physics Letters*, *409*(4-6), 337–341.

[150] **Hua, G., Zhang, Y., Ye, C., Wang, M., & Zhang, L.** (2007). Controllable growth of ZnO nanoarrays in aqueous solution and their optical

properties. *Nanotechnology*, *18*, 145605.

[151] **Chang, H. J., Lu, C. Z., Wang, Y., Kim, S. I., Kim, Y., Son, C. S., & Choi, I. H.** (2004). Optical properties of ZnO nanocrystals synthesized by using sol-gel method. *Journal of the Korean Physical Society*, *45*(4), 959–962.

[152] **Zhou, H., Alves, H., Hofmann, D. M., Meyer, B. K., Kaczmarczyk, G., Hoffmann, a., & Thomsen, C.** (2002). Effect of the (OH) surface capping on ZnO quantum dots. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, *229*(2), 825–828.

[153] **Gupta, A., Pandey, S. S., Nayak, M., Maity, A., Majumder, S. B., & Bhattacharya, S.** (2014). Hydrogen sensing based on nanoporous silica-embedded ultra dense ZnO nanobundles. *RSC Advances*, *4*(15), 7476–7482.

[154] **Goel, P., & Arora, M.** (2015). Mechanism of photoluminescence enhancement and quenching in Nd_2O_3 nanoparticles–ferroelectric liquid crystal nanocomposites. *RSC Adv.*, *5*(20), 14974–14981.

[155] **Ham, M. J., & Kim, Y. H.** (2008). Property modulation of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels by incorporation of modified silica. *Polymer Engineering and Science*, *48*(12), 2439–2445.

[156] **Mujumdar, S. K., & Siegel, R. A.** (2008). Introduction of pH-sensitivity into mechanically strong nanoclay composite hydrogels based on N-isopropylacrylamide. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, *46*(19), 6630–6640.

[157] **Alveroglu, E., & Yilmaz, Y.** (2011). Estimation of the generation and the weight fraction of dense polymer regions in heterogeneous hydrogels. *Macromolecular Chemistry and Physics*, *212*(14), 1451–1459.

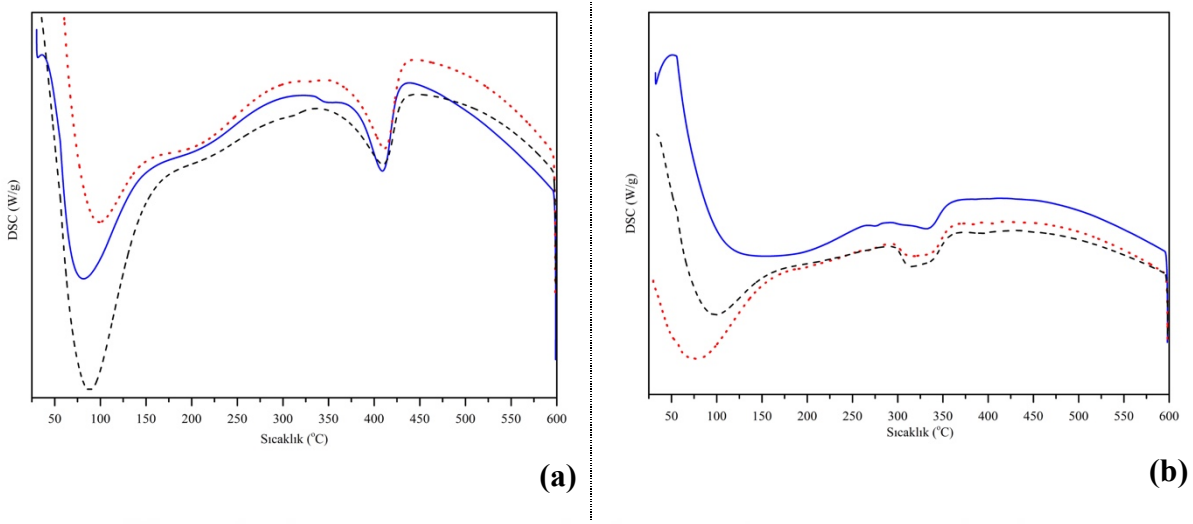
[158] **Okay, O., Yilmaz, Y., Kaya, D., Keskinel, M., & Pekcan, Ö.** (1999). Heterogeneities during the formation of poly(sodium acrylate) hydrogels. *Polymer Bulletin*, *43*(4-5), 425–431.

[159] **Ma, X. Y., & Zhang, W. D.** (2009b). Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane. *Polymer Degradation and Stability*, *94*(7), 1103–1109.

EKLER

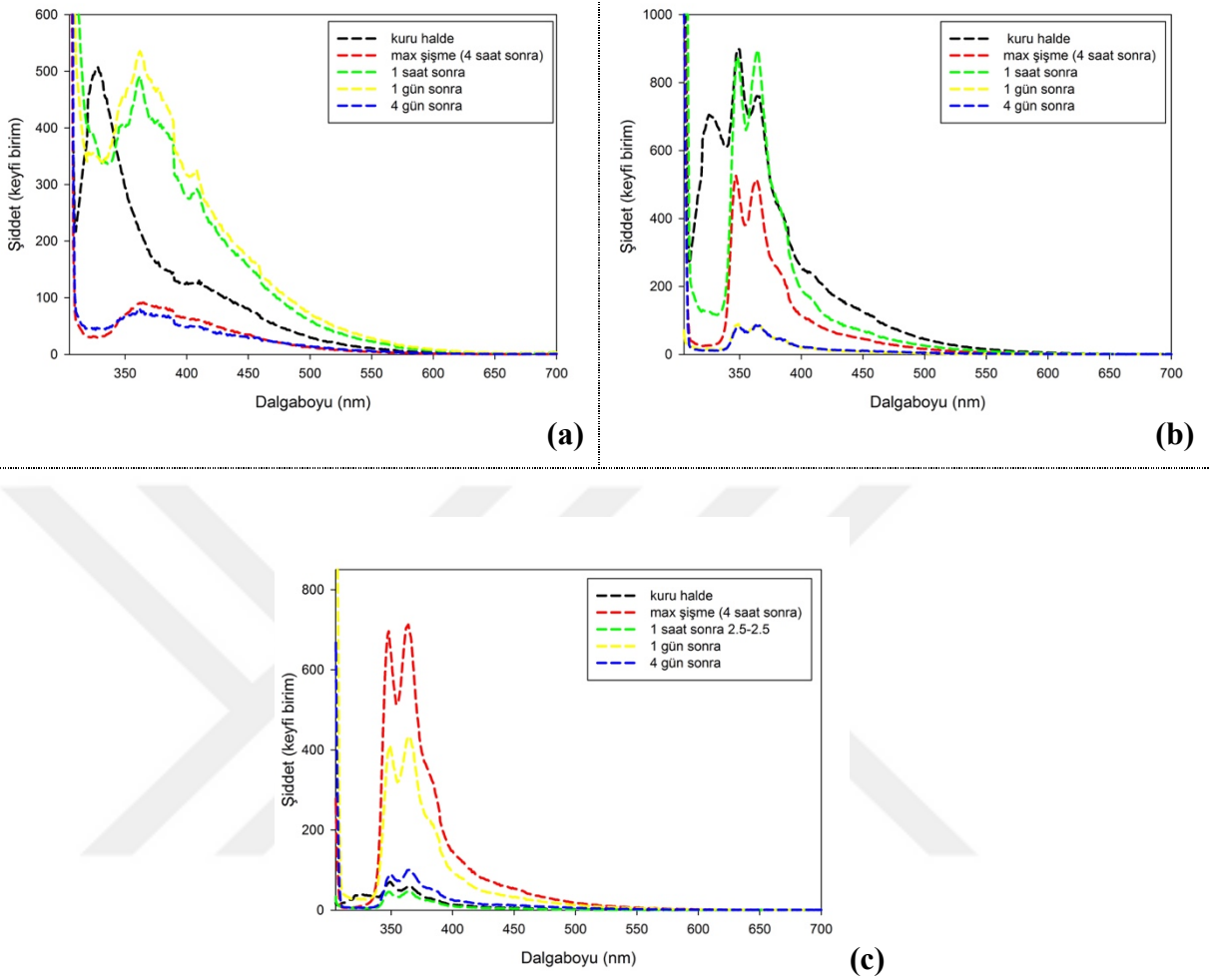
EK A: Saf ve kompozit jellerin DSC eğrileri.
EK B: Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip saf PNIPAm jellerinin KOH içerisinde bekletilmiş floresans spektrumları.
EK C: Kompozit jellerin farklı şişme derecelerine göre floresans spektrumu takibi.

EK A

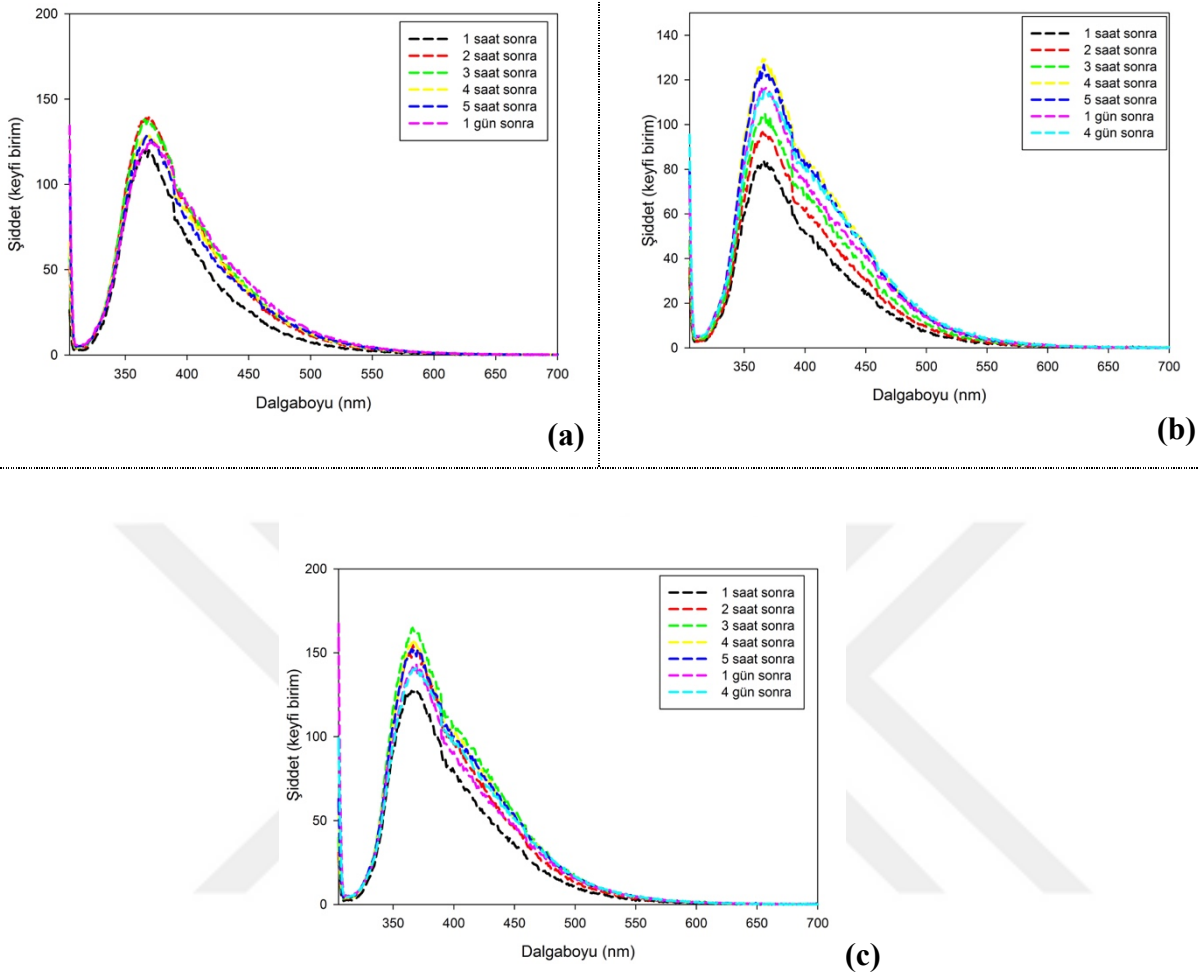


Şekil A.1 : Saf (a) ve kompozit (b) örneklerin DSC eğrileri.

EK B

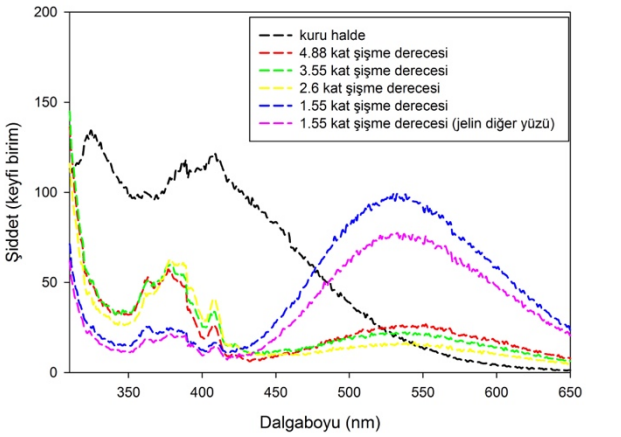


Şekil B.1 : S1 (a), S2(b), S3(c) jellerinin kuru halde, bol KOH'da şişmiş halde ve kurumaya bırakıldıktan sonra zamanla floresans spektrumu değişimi.

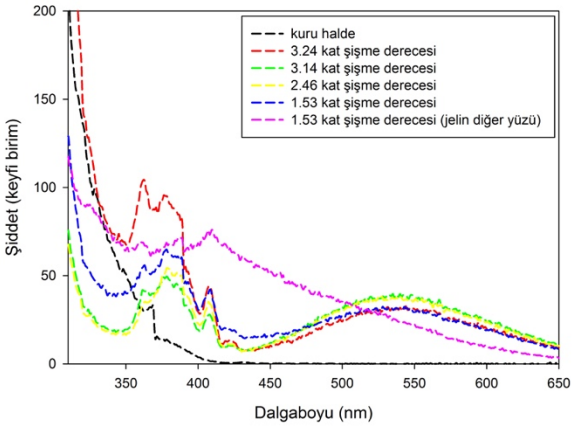


Şekil B.2 : S1(a), S2(b), S3(c) jellerinin bekletildiği KOH'un zamanla floresans spektrumu değişimi

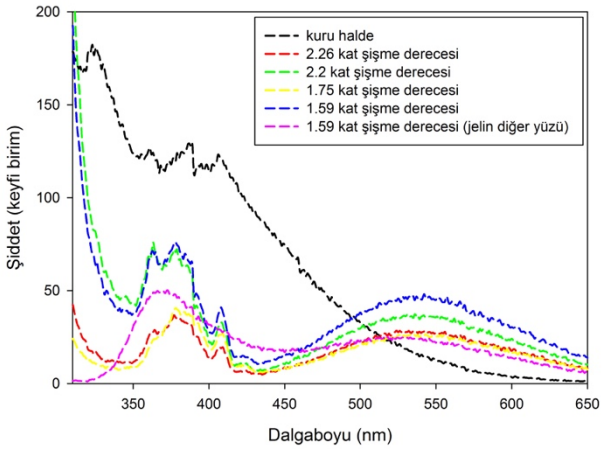
EK C



(a)

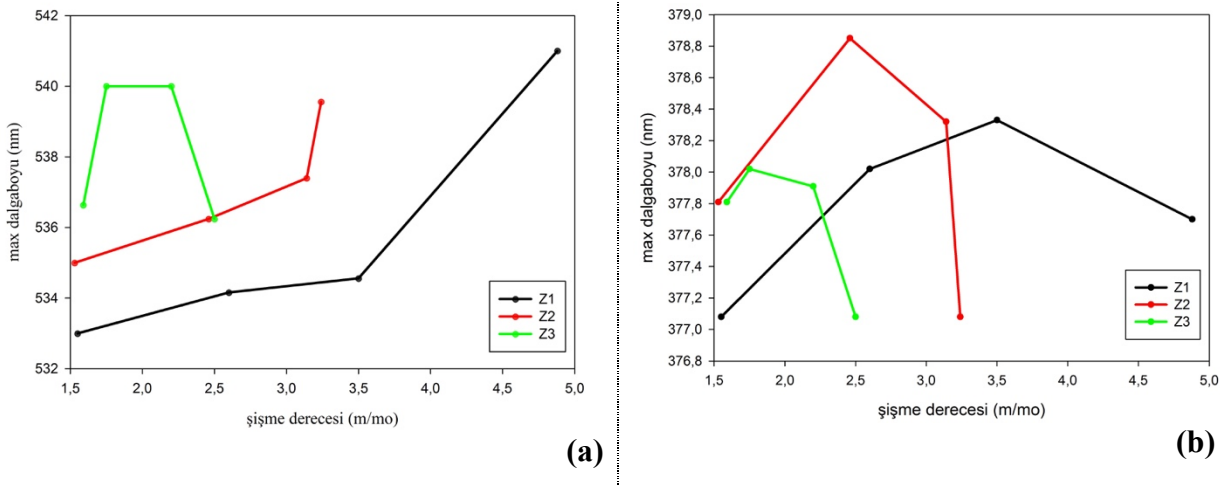


(b)



(c)

Şekil C.2 : Z1(a), Z2(b), Z3(c), jellerinin kuru halde, KOH içerisinde farklı şişme derecesine göre floresans spektrumu değişimi



Şekil C.3 : KOH içerisinde şişme derecesine göre Z1, Z2, Z3 jellerinde yeşil (a) ve UV (b) emisyonun maksimum dalgaboyu değişimi.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad **:** Nesrin ATMACA ÇELEBİOĞLU

Doğum Tarihi ve Yeri **:** 24.08.1983 Tekirdağ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2001-2006, Marmara Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Bölümü, Fizik Öğretmenliği
- **Yüksek Lisans :** 2006-2009, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Genel Fizik A.B.D.
- **Doktora** **:** 2010-2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM:

- 2010-2016 İstanbul Teknik Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi.
- 2008-2010 Namık Kemal Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi.
- 2007-2008 İstanbul Üniversitesi'nde Yardımcı Asistan.

YAYINLAR VE SUNUMLAR:

- **Celebioglu N**., Yilmaz Y., 2016. Investigation of the luminescence, the mechanical and the thermal properties of ZnO entrapped Poly (N-isopropyl acrylamide) gels, (dergide inceleme aşamasında).
- **Celebioglu N**., Gelir A., Yilmaz Y., 2016. A new method to synthesize ZnO nanoparticles with size gradient in PNIPAM polymer matrix, *Colloid and Polymer Science*, 294,1045–1054.
- Yavarinia N., Alveroglu E., **Celebioglu N**., Siklar U., Yilmaz Y., 2013. Effects of temperature, stirring velocity and reactant concentration on the size and the optical properties of ZnO nanoparticles, *Journal of Luminesence*, 135,170–177.
- **Celebioglu N**., Yilmaz Y., 2015. Investigating Optical Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized in Polymers Matrix Having Different Cross-linker Concentration, *International Journal of Arts and Sciences*, Ekim 19-22, 2015 Roma, İtalya. (Bildiri)
- **Celebioglu N**., Gelir A., Yilmaz Y., 2014. Steady State Fluorescence Measurements of ZnO Nanoparticles Synthesized in Polyacrylamide Hydrogel,

The 23rd European Workshop on Heterostructure Technology (HETECH), Ekim 12-15, 2014 Marburg, Almanya. (Bildiri)

- **Celebioglu N**., Gelir A., Yilmaz Y., 2013. Sythesis of ZnO Nanocrystal in Polymer Matrix, *Advanced Materials World Congress*, Eylül 16-19, 2013 İzmir, Türkiye. (Bildiri)
- **Atmaca N**., Karim R., Yavarinia N., Ünlü H., 2010. UV-Vis Spectra and Fluorescence Properties of CdSe Nanocrystals, *6th Nanoscience and Nanotechnology Conference (Nano TR-VI)*, Haziran 15-18, 2010 Çeşme, Türkiye. (Bildiri)
- Karim R., Turkoglu A.K., **Atmaca N**., Yavarinia N., Ünlü H., 2010. Structural and Optical Characteristics of CdSe Quantum Dots, *6th Nanoscience and Nanotechnology Conference (Nano TR-VI)*, Haziran 15-18, 2010 Çeşme, Türkiye. (Bildiri)
- Karim R., **Atmaca N**., Yavarinia N., Ünlü H., 2010. Synthesis and Characterization of CdSe Nanoparticles, *European Materials Research Society,* Haziran 7-10, 2010 Strasbourg, Fransa. (Bildiri)
- **Atmaca N**., Önem Z.Ç., Akdeniz Z., Tosi M.P., 2009. Lantanid Halid-Alkali Halid İkili Sıvı Karışımların Yapısının Teorik İncelenmesi, *Turkish Physical Society, 26th International Physical Congress,* Eylül 24-27, 2009 Bodrum, Türkiye. (Bildiri)
- **Atmaca N**., Ucar S., Armagan T., 2008. The Partical Structure Factors Of Liquid UO_2 Near The Melting Point, *Turkish Physical Society, 25th International Physical Congress,* Ağustos 25-29, 2008 Bodrum, Türkiye. (Bildiri)
- Ucar S., **Atmaca N**., Armagan T., 2007. İon- İon and Electron- İon Correlations in Liquid Germanium, *Turkish Physical Society, 24th International Physical Congress,* Ağustos 28-31, 2007 Malatya, Türkiye. (Bildiri)