



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLÜORESANS NANOKRSİTAL YAPILARIN SENTEZİ, KRİSTAL YAPILARININ İNCELENMESİ VE POLİMER HİBRİD IŞIK VEREN DİYODLARDA UYGULAMALARI

Serhad TİLKİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Serhad TİLKİ

02.07.12

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FLÜORESANS NANOKRSİTAL YAPILARIN SENTEZİ, KRİSTAL YAPILARININ İNCELENMESİ VE POLİMER HİBRİD IŞIK VEREN DİYODLARDA UYGULAMALARI

Serhad TİLKİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Mahmut KUŞ

2012, 73 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Prof.Dr. Erol PEHLİVAN
Doç.Dr. Mahmut KUŞ

Bu tez çalışmasında kuantum nanokristaller olarak bilinen ve birçok alanda uygulama imkânı bulunan CdSe tabanlı nanokristal yapıların alaşım formlarının kolloidal sentezi ve polimer-hibrit ışık yayan diyot uygulamaları incelenmiştir. Alaşım CdSeS Nanokristal yapılar düşük sıcaklıklarda çift faz metoduyla toluen-su arayüzeyinde kontrollü olarak sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen nanokirstaller hibrit led uygulamalarında kullanılmıştır. Kullanılan nanokristaller Hibrit LED sistemlerinde elektrolüminesans veriminde ciddi bir artışa neden olmuşlardır. Bu çalışmalar sonunda çekirdek kabuk yapıların birkaç basamakta sentezi yerine daha yüksek flüoresans özellik gösteren alaşımların tek basamakta sentezi ve bunların hibrit elektronik devrelerde verim arttırmaya yönelik kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: CdSe, CdSeS, Hibrit LED, Nanokristaller

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF FLUORESCENT NANOCRYSTAL STRUCTURES AND THEIR APPLICATION IN POLYMER HYBRİD LIGHT EMITTING DIODES

Serhad TİLKİ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Assoc.Prof.Dr. Mahmut KUŞ

2012, 73 Pages

Jury
Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Prof.Dr. Erol PEHLİVAN
Assoc. Prof.Dr. Mahmut KUŞ

In this thesis, we report synthesis and polymer hybrid LED application of CdSe based alloyed nanocrystals which are known as quantum dots. Alloyed CdSeS Nanocrystals were synthesized based on two-phase method in toluene-water interface. Then, the obtained nanocrystals were used in polymer hybrid LED applications. Hybrid LEDs showed significant improvement in electroluminescence. As a result, it can be proposed that the synthesis of alloyed nanocrystls at one step is a useful tool instead of synthesis of core-shell structure by multi-steps and their applicability to improve the performance of LEDs.

Keywords: CdSe, CdSeS, Hybrid LED, Nanocrystals

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca hiçbir zaman eksikliğini hissetmediğim, bilgi birikimini ve hayat tecrübesini hiçbir zaman benden esirgemeyen, maddi ve manevi konularda bana her türlü desteği sağlayan hayatımda tanıdığım orijinal insanların başında gelen Doç. Dr. Mahmut KUŞ' a en içten duygularımla teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarımda yardımlarını benden eksik etmeyen arkadaşlarım Uzman. Faruk ÖZEL'e, Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ'ye, Arş. Grv. Süheyla KOCAMAN'a, Nurhan Mehmet VARAL'a, Eren YILDIRIM'a, Arş. Grv. Canan BAŞLAK' a teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarımda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman benim yanımda olan canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Serhad TİLKİ
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI **1**

1.1. Kuantum Nanokristaller 2
1.1.1. Kuantum nanokristallerin genel özellikleri 2
1.1.2. Kuantum nanokristallerin flüoresans özellikleri 6
1.1.3. Kuantum nanokristallerin sentez yöntemleri 7
1.1.4. Nanoparçacık yüzeylerinin işlevsel hale getirilmesi 14
1.1.5. Kuantum nanokristallerin uygulama alanları 17

2. MATERYAL VE YÖNTEM **28**

2.1. Kimyasallar 28
2.2. Araçlar 28
2.3. Nano Kristal Sentezi 29
2.3.1. Kadmiyum miristat sentezi 29
2.3.2. NaHSe sentezi 29
2.3.3. CdS nanokirstal sentezi 30
2.3.4. CdSe nanokristal sentezi 30
2.3.5. CdSe/CdS (Çekirdek/Kabuk) nanokristallerinin sentezi 31
2.3.6. CdSeS (Alaşım) nanokristallerinin sentezi 33
2.4. Led'lerin Hazırlanması 34
2.4.1. ITO kaplı camların hazırlanması 34
2.4.2. Film kaplanması 34
2.4.3. Led hazırlama işlemi 34
2.5. Analiz Yöntemleri 36
2.5.1. UV Vis optik absorpsiyon tekniği 37
2.5.2. Flüoresans tekniği 37
2.5.3. Parçacık boyutu analizörü 37
2.5.4. X ışınları saçılması (XRD) 37
2.5.5. Yüksek çözünürlüklü geçirgen elektron mikroskobu HRTEM tekniği 38
2.5.6. Akım voltaj (I-V) ölçümleri 38
2.5.7. Elektrolümünesans ölçümleri 38
2.5.8. Renk koordinatlarının belirlenmesi 38
2.5.9. Işınım şiddeti ve aygıt performansının belirlenmesi 38

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **39**

3.1. Nanokristallerin karakterizasyonu 39

3.1.1. Optik özellikler 39
3.1.2. Yapısal özellikler 44
3.2. Hibrit Ledlerin Karakterizasyonu 49

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 52

KAYNAKLAR 54

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

^{o}C	:	Sıcaklık ölçüsü birimi
Cd	:	Kadmiyum elementinin simgesi
CdS	:	Kadmiyum Sülfür bileşiğinin simgesi
CdSe	:	Kadmiyum Selenür bileşiğinin simgesi
CdSeS	:	Kadmiyum Selenür Sülfür bileşiğinin simgesi
CdTe	:	Kadmiyuum Tellür bileşiğinin simgesi
Cd/m^2	:	Işıma şiddeti birimi
G	:	Ağırlık ölçüsü birimi
GaAs	:	Galyum Arsenik bileşiğinin simgesi
InP	:	İndiyum Fosfit bileşiğinin simgesi
K	:	Potasyum elementinin simgesi
Mn	:	Mangan elementinin simgesi
Nm	:	uzunluk ölçüsü birimi
$NaBH_4$	:	Sodyum Bor Hidrür bileşiğinin simgesi
NaHSe	:	Sodyum Hidrojen Selenür bileşiğinin simgesi
S	:	Kükürt Elementinin simgesi
Se	:	Selenyum elementinin simgesi
SiGe	:	Silisyum Germanyum bileşiğinin simgesi
ZnS	:	Çinko Sülfür bileşiğinin simgesi
ZnSe	:	Çinko Selenür bileşiğinin simgesi
(-COOH)	:	Karboksil kökü
(-NH2)	:	Amin kökü
(-SH)	:	Merkapto kökü

Kısaltmalar

CB	:	Conduction band- iletkenlik bandı
HDA	:	Hekzadesilamin
HOMO	:	Highest occupied molecular orbital- En yüksek ortaklanmış molekül orbitali
LED	:	Light emitting diode-Işık yayan diyot
LUMO	:	Lowest unoccupied molecular orbital- En düşük ortaklanmamış molekül orbitali
MEH-PPV	:	Poli[2-metoksi-5-(2-etil-heksiloksi)]-1,4-fenilen-vinilen
OLED	:	organic light emitting diode-Organik temelli ışık yayan diyot
PPV	:	Polifenilen-vinilen
P-TPD	:	Poli-trifenildiamin
PVK	:	Polivinilkarbazol
VB	:	Valance band-Değerlik bandı

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Nanokristaller veya kuantum noktacıkları (quantum dot), adını ilk kez şu anda Yale Üniversitesinde uygulamalı fizik profesörü olan Mark REED (1988)'den almış olmakla beraber, ilk kez Bell Labaratuvarında çalışırken Louis E.Brus (1973) tarafından keşfedilmişlerdir. Kuantum nanoparçacıkları (KN) yarı iletkenler olarak bilinen malzeme sınıfının çok özel ve de benzersiz bir alt sınıfını oluştururlar. Boyutlarının atomik düzeyde olması nedeniyle (2 ile 10 nanometre ya da 10 ile 50 atom çapından) bilime ve teknolojiye daha önce hiç görülmemiş özellikler sunar. Bu atomik yapıları nedeniyle bilinen klasik yığın haldeki yarı iletkenler ve klasik atom veya moleküller arasında bir yerde bulunurlar. Yarı iletken nanoparçacıkların sahip oldukları yüksek absorpsiyon katsayılarının yanı sıra boyutlarının ayarlanabilirliği, kullanım alanlarının artmasını sağlamıştır (Carver 2006).

Yarı iletken nanoparçacıklar, farklı parçacık büyüklüklerine bağlı olarak gösterdikleri farklı optik ve enerjitik özelliklerden dolayı biyoteknoloji, nanometre skalasındaki elektronikler, lazer sistemleri, optik devreler ve işaretleme gibi çok geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Yarı iletkenleri bu kadar ilgi çekici kılan ve de vazgeçilmez yapan özelliklerin başında gelen üretim sonrasında bazı dış uyarılarla (voltaj ve ısı farkı, foton bombardımanı vs.) kullanım esnasında değiştirilebilir elektriksel iletkenlikleri gelmektedir. Bu özellikleri ile yarı iletkenlerin sıkça kullanıldığı görüntüleme endüstrisinde kullanılan ışık yayan diyotlarda (LED) kuantum nanokristallerin kullanılabilirliğini gündeme getirmiştir. KN'lerin flüoresans ışınımları geniş bir dalga boyu aralığında ayarlanabildiğinden LED teknolojisinde kullanımını arttırmıştır (quantum dot corp., 2003).

Güneşten gelen ışınların dalga boylarına uyum sağlayacak şekilde enerji bant aralığına sahip olan KN'lerin Güneş Pili çalışmalarında kullanılması ile çalışmalara yeni bir boyut kazandırıp bilim adamlarını bu konu üzerindeki çalışmalarını artırmıştır. Konjuge edilmiş polimerlerin film formundaki özellikleri ile inorganik yarı iletkenlerin özelliklerini kombine etmesi sayesinde ise organik ve inorganik materyalleri içeren hibrit güneş pillerindeki uygulamalar için çok önemli bir materyal haline gelmiştir.

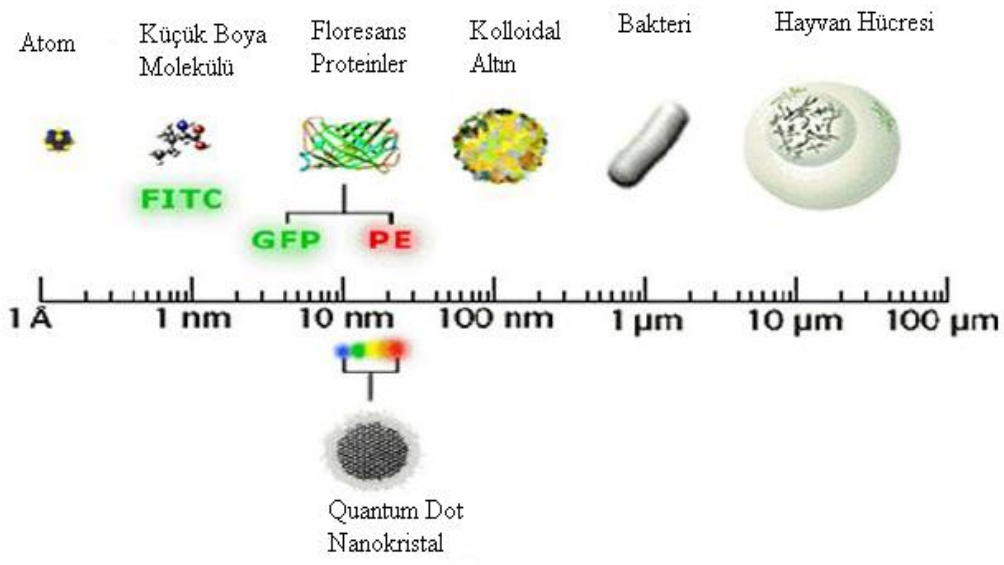
Kuantum nanokristallerin biyoteknolojik uygulamalarda kullanılması ise nanoteknolojideki hızlı gelişmelere paralel olarak ilerlemiştir. Kuantum nanokristallerin ve yarı iletken nanokristallerin tıp ve biyoloji alanında kullanılmasıyla biyogörüntüleme, hastalıkların teşhis ve takibinde önemli bir adım atılmıştır. Yakın

gelecekte kuantum nanokristallerin daha geniş uygulama alanlarında yaygınlaşacağı düşünülmektedir (Carver 2006).

1.1. Kuantum Nanokristaller

1.1.1. Kuantum nanokristallerin genel özellikleri

Kristal çapları 1-10 nm arasında olan ve optik özellikleri kristal çapına bağlı olarak değişen parçacıklar, kuantum noktacık (Quantum Dot) olarak adlandırılırlar. Boyutları yaklaşık bir proteininki kadardır (Quantum dot corp., 2003).



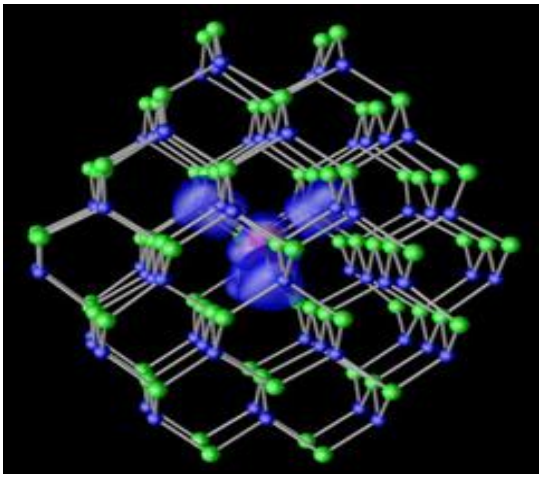
Şekil 1.1. Boyut skalasında kuantum nanokristallerin yerinin gösterimi(Quantum dot corp.2003)

Bant aralığı, kuantum nanoparçacıkların hangi frekansta cevap vereceğini belirler. Kuantum nanoparçacıklar morötesi ışınlarla aydınlatıldığında, boyutlarına bağlı olarak farklı renklerde ışıma yaparlar. Bu maddelerin optik özellikleri kristal büyüklüğüne bağlı olarak değişim gösterir. Örneğin 2,4 nanometre çapındaki KN kırmızı renkte ışıma yaparken, 0,9 nm çapındaki KN mavi renkte ışıma yapar.

Kadmiyum Selenür (CdSe)'ün görünüşü yeşilimsi kahverengi ya da koyu kırmızı katı toz şeklindedir (anonim http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_selenide).

CdSe suda çözünmez ve diğer özellikleri şunlardır;

- Molekül Ağırlığı: 191.37 g/mol
- Yoğunluğu : 5.816 g/cm^3
- Erime Noktası : 1268 ^{o}C (1541 K)



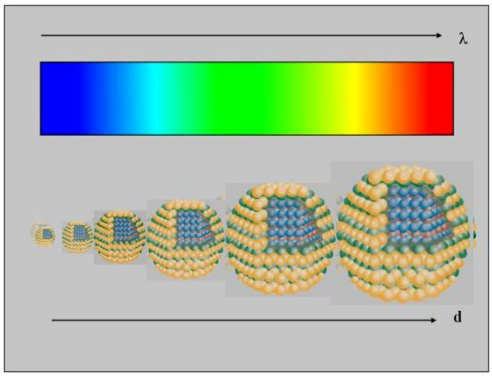
Şekil 1.2. Mangan'ın bir atomu ile CdSe'in 1.7 nm çaplı nanokristalinin görüntüsü (Yeşil:Cd, Mavi: Se)(Quantum dot corp.2003)

Kadmiyum (Cd) iletken ve metal olmasına karşın Selenyum (Se) yalıtkan ve metalik değildir fakat CdSe yarı iletken özellik gösterir.

Yarı iletken malzemelerin ışık veya ısı ile uyarılması sonucu iletken hale geldikleri bilinmektedir.



Şekil 1.3. Çeşitli boyutlardaki kadmiyumselenür (CdSe) kuantum nanokristalleri (Xing ve ark., 2007)



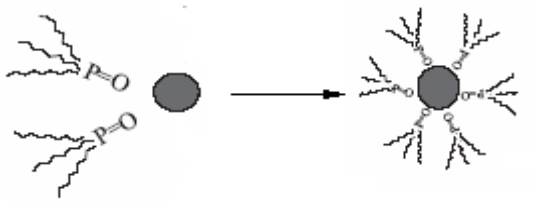
Şekil 1.4. CdSe nanokristal boyutunun büyümesiyle flüoresans ışınımının kırmızı bölgeye kayması (anonim www.concepts.aero 2005)

CdSe nanokristalleri büyüdükçe flüoresans ışınımı kırmızı bölgeye kaymaktadır. Bu kayma değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan ve bant boşluğu olarak adlandırılan aralığın daralması nedeni ile olmaktadır. Bu daralmanın nedeni parçacığın büyümesi ile daha fazla enerji bandının iç içe girmesidir. Ancak bu daralma belli bir parçacık büyüklüğüne kadar devam eder ve sonrasında parçacık büyüklüğüne bağlı olarak değişmez. Bu noktadan sonra enerji bantları artık tamamen iç içe girdiğinden bu noktadan sonra optik özellikte bir değişme olmaz. Bu olaya Kuantum Sınırlaması denir (Quantum dot corp.2003).

Öte yandan bu tip parçacıkların yüzeyi çevresel etkiler nedeni ile kolaylıkla bozulabildiğinden dış yüzeyleri korumaya alınır. Bu iki şekilde yapılabilir. Bunlardan birincisinde parçacık yüzeyi bir yüzey aktif malzeme ile kaplanır. Bu yüzey aktif

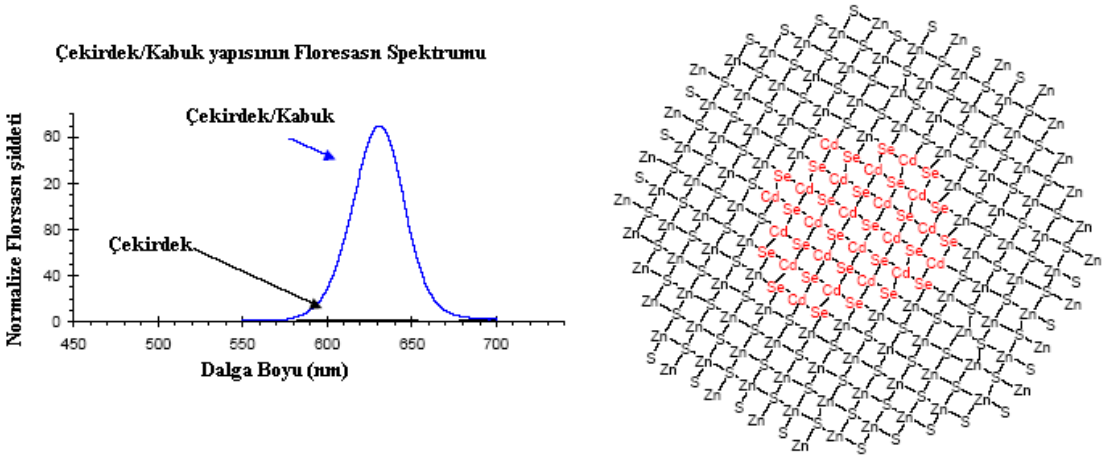
malzemeler kristal yüzeyini dış etkenlere karşı koruduğu gibi doğal yapılarına göre parçacıkların su veya organik solventlerde çözünmesini de sağlar.

Şekilde bir nanoparçacığın yüzeyinin, yüzey aktif madde olan trioktilfosfinoksit (TOPO) ile kaplanması şematik olarak görülmektedir (Quantum dot corp. 2003).



Şekil 1.5. Bir nanokristalin yüzeyinin TOPO ile kaplanması (Quantum dot corp. 2003)

Nanoparçacık yüzeylerinin korunmaya alınmasında ikinci yol ise çekirdek/kabuk yapısının oluşturulmasıdır. Burada optik özellikler çekirdekte bulunan kristalinkinden kaynaklanmakta kabuk kısmındaki kristal ise hem çekirdeğin yüzeyindeki atom boşluklarını doldurarak optik özellikleri geliştirmekte hem de koruyucu görev yapmaktadır.



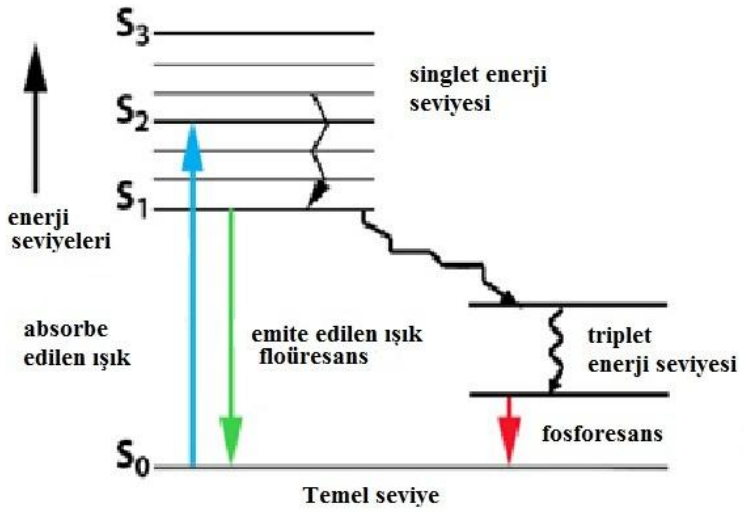
Şekil 1.6. CdSe/ZnS yapısına ait kristal şekli ve bunların flüoresans spektrumları (Quantum dot corp.2003)

CdSe nanoparçacıklarının yüzeyi Çinko Sülfür (ZnS) ile kaplandıktan sonra flüoresans ışınım şiddeti artmıştır. Yukarıda anlatılan iki ayrı koruma yöntemi günümüzde birleştirilerek çekirdek-kabuk-yüzey aktif madde şeklinde uygulanmaktadır. Böylece daha dayanıklı nanokristaller elde edilebilmekte bunun yanında yüzeylere istenilen işlevsel gruplar takılabilmektedir (Quantum dot corp.2003)

1.1.2. Kuantum nanokristallerin flüoresans özellikleri

Kuantum nanokristaller sahip oldukları flüoresans özellikler sayesinde birçok alandaki uygulamalarda kullanılırlar. Bu kısımda flüoresans olayını açıklamak gerekirse;

Bir ışığın absorpsiyonu sonucu bir elektron, temel halden uyarılmış hal seviyelerinden birine çıkar ve bir süre burada kaldıktan sonra bir iç dönüşümle uyarılmış hal seviyelerinin en alt tabakasına iner. Buradan temel enerji düzeyine dönerken ışıma yaparak dönmesi olayına **flüoresans** denir. Öte yandan ise ışınımsız bir dönüşümle ısı yayarak geri döner. Şekil 1.10 da absorpsiyon ve flüoresans olayları gösterilmiştir.

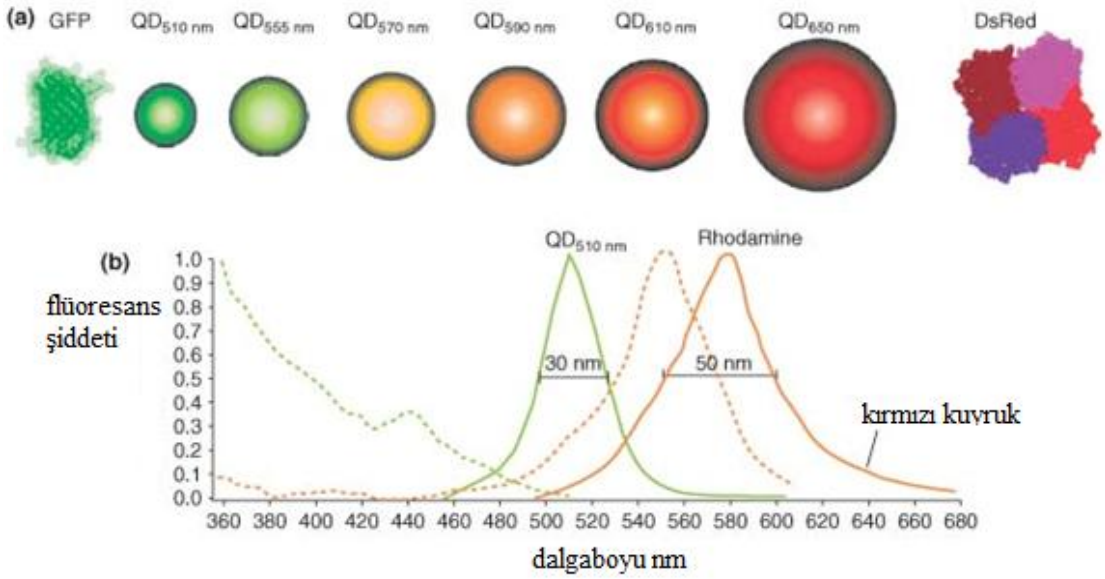


Şekil 1.7. Absorpsiyon ve flüoresansın şematik gösterimi (anonim university of Victoria 2005)

Absorplanan her foton temel hale ışın olarak dönmeyebilir. Bunun ölçüsü kuantum verimi ile ifade edilir. Eğer her absorplanan foton ışınım olarak veriliyorsa kuantum verimi %100 yani 1dir. Söz konusu kuantum verimi kuantum nanokristallerde çok yüksektir ve bu da onlara çok büyük avantaj sağlar.

Bir organik boyar madde olan rhodamine ile bir kuantum nanoparçacığın flüoresans spektrumları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda kuantum nanoparçacığın yarı dalga genişliğinin çok daha dar ve keskin bir pik verdiği görülmektedir. Bu dar ve keskin pikler sayesinde yapılan farklı dalga boylarındaki ışımalar farklı renklerde net bir şekilde görülmektedir. Rhodamine de ise flüoresans

pikleri geniş bir alana yayıldığından farklı dalga boylarındaki ışımalar aynı renkmiş gibi görülür. Yani kuantum nanokristallerde her dalga boyuna ayrı bir renk geldiği söylenebilirken aynı spektrum hassasiyeti boyar maddede gözlenmemektedir.



Şekil 1.8. a)Bir kuantum nanoparçacığın Kristal çapının proteinlerle kıyaslanması b) flüoresansının rhodamine ile kıyaslanması (santra ve malhotra. 2011)

1.1.3. Kuantum nanokristallerin sentez yöntemleri

Anorganik kristal malzemeler genel olarak yalıtkanlar, iletkenler ve yarı iletkenler olmak üzere üç ayrı sınıfta incelenmektedir. İletken sınıfına giren kristal malzemelerin iletkenlik bandında elektronlar bulunmasına karşın, yarı iletken sınıfına giren malzemelerde elektronlar değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında bulunurlar. Yalıtkanlarda ise elektronlar değerlik bandının olduğu bölgede yer almaktadırlar. Bu tanımlamaları değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan ve bant boşluğu olarak adlandırılan bir terim ile açıklamak gerekirse; İletkenlerde bant boşluğu yaklaşık 0.1 eV civarında iken, yarı iletkenlerde 0.5-3.5 eV ve yalıtkanlarda 4 eV'dan daha büyük değerlerdedir.

Yarı iletken malzemelerin ışık veya ısı ile uyarılması sonucu iletken hale geldikleri bilinmektedir. Yarı iletken anorganik kristallerde parçacık büyüklüğü 10 nm

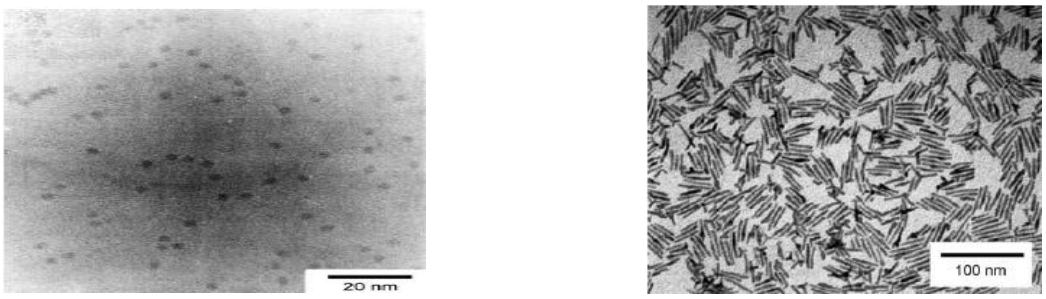
ye kadar olan malzemeler kuantum nanoparçacıklar (quantum dots) olarak bilinirler. Özellikle II-VI grubu yarıiletkenler, parçacık boyutuna bağlı olarak çok farklı optik ve enerjitik özellikler gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı nanoteknoloji alanında kuantum bilgisayarlar (Kumar ve ark. 2006; Heiss ve ark. 2004; Loss ve ark.1998), ışık veren diyotlar (Dabbousi ve ark. 1995; Tessler ve ark. 2002), güneş pilleri (Kumar ve ark. 2004; Huynh ve ark. 2002), lazer sistemleri (Sunder ve ark. 2004; Chan ve ark. 2005) ve biyotıp (Kim ve ark. 2004; Gao ve ark. 2004) gibi uygulama alanlarında, yeni nano boyutta optik ve elektronik devrelerde kullanımları hızla artmaktadır. Bu tip nano parçacıkların kullanılacağı yere göre parçacık şekli değişmektedir. Örneğin hetero eklemli güneş pillerinde çubuksu yapıdaki nanoparçacıkların küresel yapıdakilere oranla daha iyi sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır (Huynh ve ark. 2002). Öte yandan ışık veren organik inorganik hibrit diyodlar ve biyotıp gibi uygulama alanlarında daha çok küresel yapıdaki nanoparçacıklar tercih edilmektedir (Hinds ve ark. 2006; Mamedova ve ark. 2001).

Uygulama alanları da göz önüne alındığında nanoparcaçıkların sentezi sırasında şekil ve büyüklük kontrolü büyük önem kazanmaktadır. Genel olarak bakıldığında sentez yöntemleri iki kısımda incelenebilir. Birincisi, 1 ile 10 nm büyüklüğündeki parçacıkların bir yarıiletken yüzeyinden elektrokimyasal veya litografik yöntemlerle elde edilmesidir. Bu yöntem, çok özel sistemler gerektirdiğinden dolayı maliyeti çok yüksektir. Özel laboratuar altyapısı gerektirmektedir. Öte yandan ikinci sentez yöntemi ise, iyonik bir başlatıcı ile nanoparçacıkların bir çözelti içerisinde kolloidal oluşumunu sağlamak ve büyümesini kontrol etmek esasına dayanır. Teknik olarak birinci yönteme oranla çok daha düşük maliyetlidir. Çok özel sistemler gerektirmez. Dolayısıyla nanoparçacık sentezinde çalışmalar bu yönde yoğunlaşmış ve birçok sentetik yöntem literatüre kazandırılmıştır. İyonik başlatıcıları kapsayan sentetik yöntemlere dair bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.1.3.1. Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile sentez

Bu sentez yönteminde TOPO yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır. Alivizatos ve ark. (2000)'larının Murray (1993)'ın önerdiği metoda küçük değişiklikler yaparak ve iki çeşit yüzey aktif maddenin (TOPO ve fosfonik asit) karışımını kullanarak yüksek kalitede CdSe nanoparçacıklarını sentezlemişlerdir. Alivizatos ve ark. (2000)'larının yaptığı küçük değişiklik ile küresel CdSe nanoparçacıkları çubuk

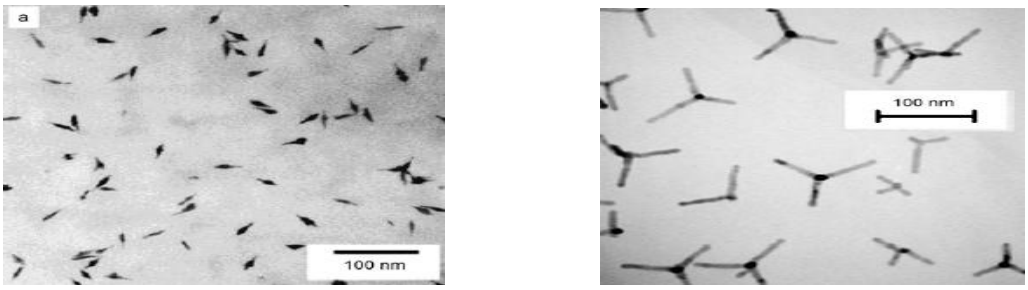
şeklinde nanoparçacıklar olarak elde edilmiştir. Şekil 1.9'da her iki grubun da sentezlediği CdSe nanoparçacıkların TEM (geçirgen elektron mikroskopu) fotoğrafları verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 1.9. a: Murray ve ark. (1993) tarafından sentezlenen CdSe küresel parçacıkları, b: Alivizatos ve ark. (2000) tarafından sentezlenen çubuk şeklindeki nanoparçacıkların TEM görüntüleri

Alivizatos ve ark. (2000) tarafından diğer kimyasallara ek olarak ortama sadece fosfonik asit ilave edilmesi ile çubuksu yapıların oluşumu göz önüne alındığında, parçacık şekli kontrolünün ne kadar hassas olduğu anlaşılabilmektedir. Alivizatos ve ark. (2000, 2003), Peng ve ark. (2001, 2003) devam eden çalışmalarında parçacık şeklini kontrol etmede birçok yöntem geliştirmeleri sayesinde damlacık, sivri çubuklar ve palmiye ağacı şeklinde birçok nanoparçacık sentezlemeyi başarmışlardır. Şekil 1.10 da bazı CdSe kristallerinin şekli ve büyüklüğünü gösterir TEM görüntüleri verilmiştir.

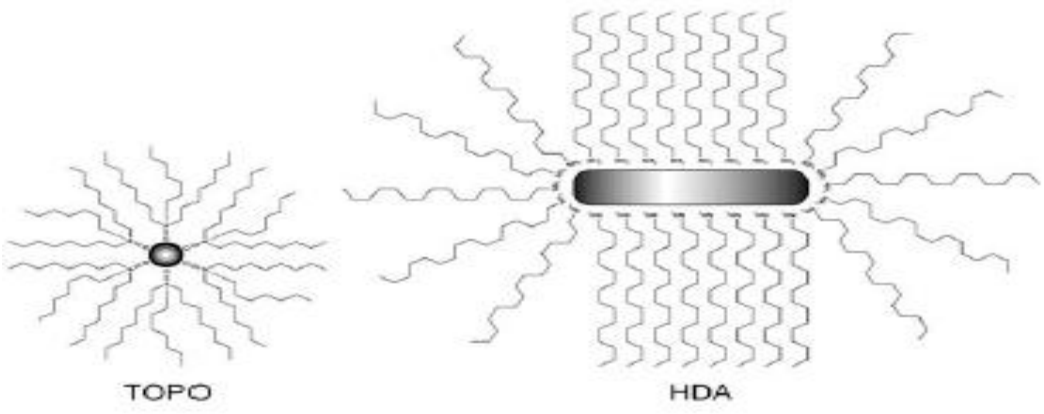


(a) (b)

Şekil 1.10. a) Alivizatos (2000) ve b) peng (2003) tarafından sentezlenen bazı CdSe kristallerinin TEM görüntüleri

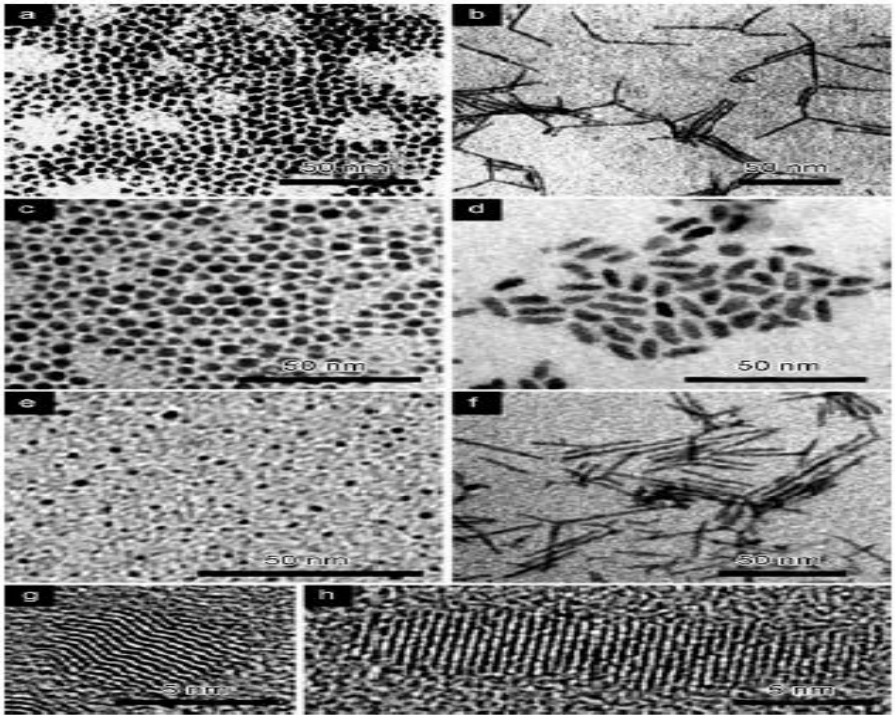
Cozolli ve ark. (2005) ise tek tip yüzey aktif madde kullanarak da parçacığın şeklini kontrol edebileceklerini göstermişlerdir.

Bu yöntemde yüzey aktif madde türü olarak aminli bileşikler kullanmışlardır. Ancak parçacığın şeklini kontrol etmede yüzey aktif maddenin etkisi tam olarak açıklanamamıştır. Öte yandan Nann ve ark. (2003; 2005; 2006) da Kadmiyum Tellür (CdTe) ve CdSe nanoparçacıklarını TOPO ve HDA (hekzadesilamin) ile tek tip yüzey aktif madde kullanarak küresel olmayan şekillerde sentezlemeyi başarmışlardır. Yukarıda verilen örneklerden görülebileceği gibi yüzey aktif maddenin yapısı parçacık şeklini kontrol etmede çok önemli rol oynamaktadır. Şekil 1.11' de yüzey aktif maddenin yapısının, nanoparçacığın şekli üzerindeki olası etkisi verilmiştir.



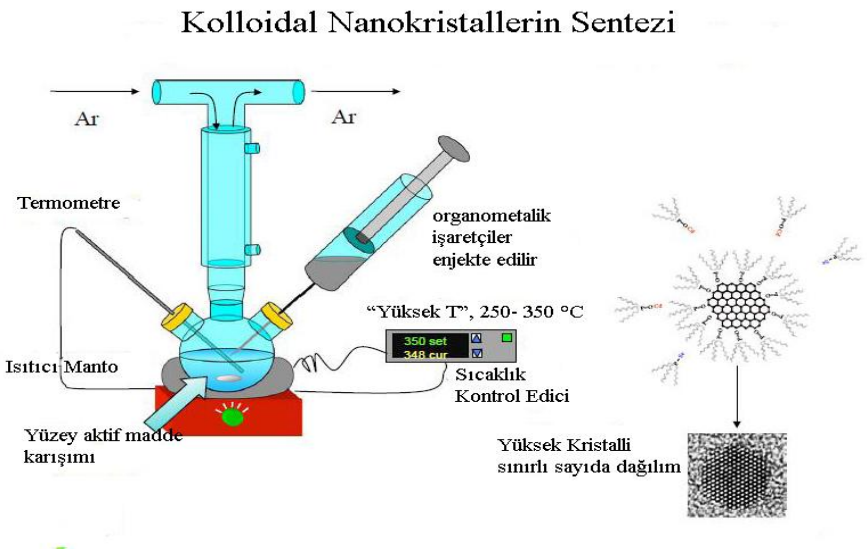
Şekil 1.11. Yüzey aktif maddeye bağlı olarak nanoparçacığın şekil değişimi (Nann ve ark. 2005)

Farklı yüzey aktif maddeler olan TOPO ve HDA' nın doğal yapısının oluşturduğu şablon parçacığın şeklini de etkilemektedir. HDA moleküllerinde sterik engelin TOPO ya göre daha az olması, HDA moleküllerinin daha sıkı bir şekilde nanoparçacık yüzeyine tutunmasını sağlar. Böylelikle ilk oluşum sırasında parçacık büyüklüğü TOPO ile oluşan parçacığa oranla daha fazladır. Çıkış maddesinin konsantrasyonuna bağlı çalışmalarında parçacığın büyümesi ve şeklinin kontrolü açıcından önemi araştırılmıştır. Reaksiyon ortamına başlangıç maddelerinin injeksiyon hızı kalkojenidler kullanılarak çalışılmıştır (Cozolli ve ark. 2005; Shieh ve ark. 2005; Nair ve ark. 2004). Yüksek injeksiyon hızlarında Çinko Selenür (ZnSe) ve CdSe kristallerinin küresel olarak büyüdüğü, injeksiyon hızının çok düşük hızlarda olduğu durumlarda ise büyümenin çubuk şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Aşağıdaki şekilde değişik injeksiyon hızlarına bağlı parçacık oluşumlarına dair TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1.12. Kalkojenitin değişik injeksiyon hızına bağlı parçacık büyüklüğü ve şekline dair TEM sonuçları (Shieh ve ark. 2005)

Bilindiği gibi kristal yapılar oluşurken ortamda daha önceden oluşmuş bir kristal var ise bunun yüzeyinde büyümeye eğilimi vardır. Bu yaklaşımdan yola çıkarak injeksiyon hızının parçacık oluşumundaki etkisinin tamamen ortam konsantrasyonuna bağlı olacağı rahatlıkla anlaşılabilir. İlk nanoparçacıkların oluşumu sırasında konsantrasyonun yüksek olması durumunda bir anda çok küçük nanoküreciklerin oluşması ve büyümenin kürecik yüzeylerinde devam etmesi nedeniyle yüksek injeksiyon hızı küresel yapının oluşumuna neden olur. Düşük konsantrasyonlarda da durum farklı değildir. Ortamda oluşmuş çok az kristal yapının olması çubuksu şekilde büyümeyi tetikleyecektir.



Şekil1.13. Kolloidal nanokristallerin sentezi

1.1.3.2. Misel metodu ile nanoparçacık sentezi

Nanoparçacık sentez yöntemleri arasında önemli yer tutan yöntemlerden biridir (Quinlan ve ark. 2000). Misel yönteminin avantajı, kristal yüzeyinin ikincil bir reaksiyon ile miseller oluşturularak yüzeyin pasifleştirilmesi bunun sonucunda da büyümenin şeklinin ve hızının kontrol edilmesidir (Pileni ve ark. 1993; Pinna ve ark. 2001). Simmons ve ark. (2002) iki çeşit yüzey aktif madde karışımı kullanarak büyümenin yönünü kontrol edebilmişlerdir. Kullandıkları yüzey aktif maddeler anyonik bir tür olan bis(2-etil hegzil) sülfosüksinat (AOT) ve zwitter iyon türünde lesitin'dir. Karışım halindeki yüzey aktif maddelerden AOT'nin sivri uçlara yönelme eğiliminde olduğu böylelikle küresel yapıdan çok çubuksu yapının oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Ancak bu yöntemin en büyük olumsuzluğu elde edilen nanoparçacıkların kristal yapılarında bozuklukların fazlaca görülmesi ve flüoresans verimlerinin düşük olmasıdır.

1.1.3.3 Solvatermal metot ile sentez

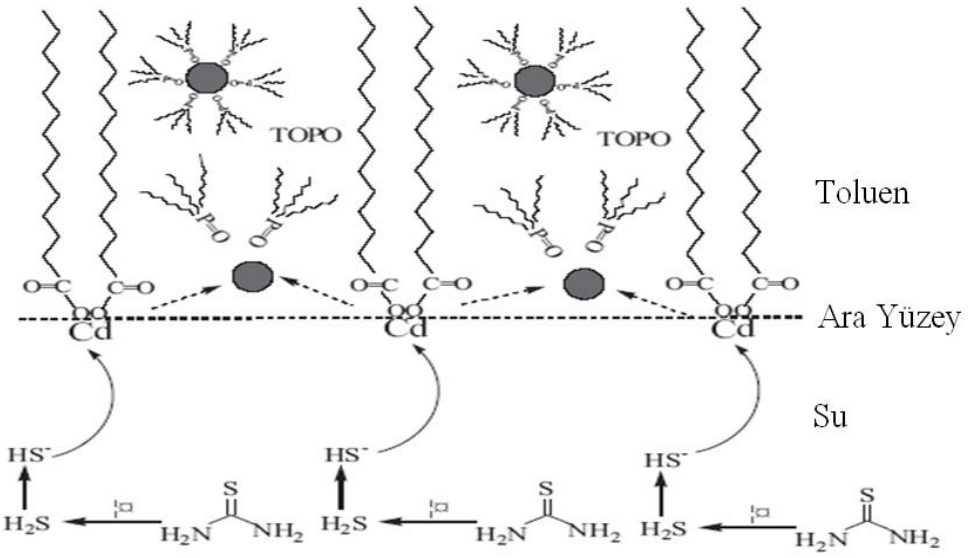
Bu metot, yüksek basınç altında ve kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklık uygulanan bir çözücü içinde nanoparçacıkların eldesine dayanır. Yüksek basınç normal ortamda çözücü içinde tam çözünemeyen katı çıkış maddelerinin çözünmesini ve reaksiyona girmesini hızlandırır. Parçacık büyüklüğü, kullanılan çıkış maddelerinin çözücü ile oranının değiştirilmesi ile kontrol edilebilir. Bu metodun kullanılması ile

birçok değişik morfolojiye sahip nanoparçacıklar sentezlenmiştir (Li ve ark. 1999; Tang ve ark., 2003). Bu metodun en büyük avantajı yüksek basınç ve sıcaklıkta çözünürlüğü sağlayabilmesidir. Ancak bu sentezler otoklavlar içinde yapıldığından aynı reaksiyon ortamı için sistematik çalışma yapılamamaktadır.

1.1.3.4. İki fazlı reaksiyon ortamında sentez

Bu reaksiyonlar birbiri ile karışmayan iki sıvı yüzeyi arasında nanoparçacık oluşumu temeline dayanmaktadır. Fazın biri genelde su diğeri ise toluen, hegzan vb. yağ çözücülerdir. Reaktiflerden bir tanesi suda diğeri organik fazda çözülerek sıcaklığa bağlı olarak parçacık büyümesi ara faz yüzeyinde gerçekleşmektedir. Su fazından ara yüzeye gelen çıkış maddesi ara yüzeyde organik fazdaki reaktif ile parçacığı oluşturmakta ve yüzey aktif maddenin etkisi ile organik faza geçmektedir. Wang ve ark. (2005) önerdiği ve sonrasında birçok araştırmacının da geliştirdiği bu metotta kükürt (S), selenyum (Se), telleryum (Te) gibi anyonik türler su fazında, metal atomları ise önceden organik yüzey aktif bir madde ile çözünebilir hale getirildiğinden organik fazda yer alır (Qiang ve ark. 2005; Pan ve ark. 2005). Bu teknik, düşük sıcaklıkta uygulanabildiği gibi otoklav içinde de rahatlıkla uygulanabildiğinden ve yüksek kalitede nanokristal oluşumu sağladığından diğer tekniklere oranla çok daha yaygındır ve tercih edilir.

Yukarıda anlatılanlar dışında bazı sentetik metotlar da olmasına karşın maliyetleri yüksek olduğundan pek tercih edilmez.

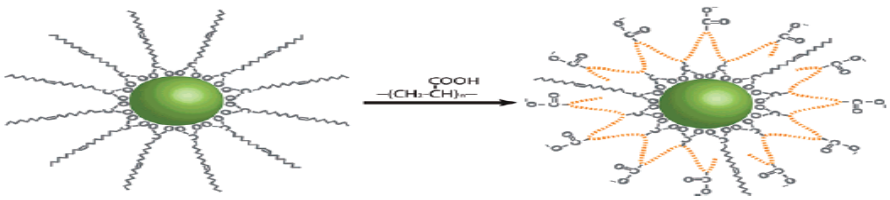


Şekil 1.14. Toluen-Su Ara yüzeyinde CdS Nanokristallerinin Oluşma Mekanizması (Pan ve ark 2005)

1.1.4. Nanoparçacık yüzeylerinin işlevsel hale getirilmesi

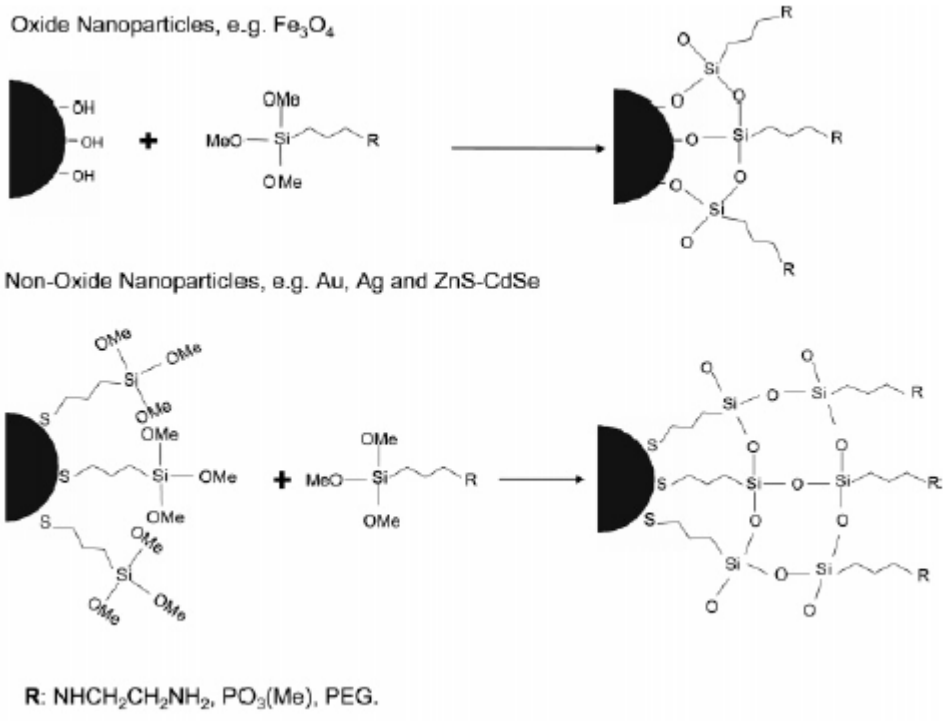
Nanoparçacıkların sentezlenmesi önemli olduğu kadar yüzeylerinin işlevsel hale getirilebilmesi de oldukça önemlidir. Çünkü nanoparçacıklar kullanım alanlarına göre belli maddeler ile etkileşime girebilmeli bu nedenle yüzeyleri işlevsel gruplar içermelidir. Örneğin yüzeyi oleik asit ile kaplanmış bir nanoparçacık bu hali ile polar yüzeylere yapışamayacağından hibrit güneş pilleri ışık veren diyotlar gibi film katmanları içeren uygulamalarda kullanılamaz. Dolayısıyla bunların yüzeyi etkileşmesi istenilen malzemelere göre uygun ligandlar ile ya değiştirilmeli ya da belli reaksiyonlar ile yüzey aktif maddeler üzerine belli gruplar takılabilmelidir. Bazı uygulamalarda nanoparçacık elde edilmesi sırasında yüzey aktif malzeme olarak fonksiyonel gruplar içeren maddeler kullanılmakta ancak bu sentezlerde nanoparçacık yüzeylerinde bozukluklar oluşmaktadır. Bunun yanında parçacık büyüklüğünün kontrolü de zorlaşmaktadır. Aşağıda ligand değişimi veya yüzeyi direkt sentez sırasında işlevsel hale getirilmiş nanoparçacıkların sentezine dair literatür özeti verilmiştir.

Guldi ve ark. (2007) 2-(dimetilamino) etantiol ve L sistein karışımını yüzey aktif madde olarak kullanarak suda çözünebilen CdTe nanokristalleri sentezlemişlerdir. Burada yüzey aktif maddelerin uç kısımlarının amino ve karboksilik asit grubu şeklinde kalarak polar yüzeylere kolaylıkla tutunması amaçlanmıştır. Bu şekilde güneş pili ve ışık veren diyot uygulamalarında rahatlıkla kullanılabileceği düşünülmüştür. Aynı çalışmada yüzey aktif maddelerin karışım halinde kullanılması ile nanoparçacık şeklinin de kontrol edilebileceği gösterilmiştir. Bu yöntemle elde edilen çubuksu yapıların yüksek flüoresans verimine dikkat çekilmiştir. Yin ve ark. (2007) oleik asit kaplı nanoparçacıkların yüzeyini poliakrilik asit türevleri ile değiştirerek suda çözünebilir hale getirmişlerdir. Ligand değişimi ile nanoparçacıkların optik özelliklerinde iyileşme olduğu rapor edilmiştir. Aşağıda Yin ve ark. (2007) önerdiği ligand değişimi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.15.Yüzeyi oleik asit kaplı nanoparçacıkların poliakrilik asit ile yer değişimini gösteren şema (Yin ve ark. 2007)

Chang ve ark. (2007) tiyol içeren yüzey aktif malzemeleri kullanarak ZnSe ve ZnS nanoparçacıkları sentezlemişlerdir. Bu çalışmada nanoparçacıkların yüzeylerinde bozukluklar olduğu ve geniş bir flüoresans bandına neden olduğu açıklanmış yüzey bozukluklarının giderilmesi için nanoparçacıkların bir süre ultraviole (UV) ışınımlarına maruz bırakılması önerilmiştir. UV ışınımlarının bir kısım yüzey bozukluklarını giderdiği belirtilmiştir. Isikawa ve ark. (2007) da tiyolglikolik asit yüzey aktif maddesini kullanarak CdTe nanoparçacıkları sentezlemişler ve optik özelliklerinin sulu ortamda çözünmüş türler tarafından etkilendiğini belirtmişlerdir. Ying ve ark. (2007) ise daha değişik bir yaklaşım göstererek nanoparçacık yüzeyini silanla kaplamışlardır. Yüzeyi silanla kaplandıktan sonra silanın serbest uçlarındaki OH^- gruplarının istenilen işlevsel gruplarla yer değiştirilerek amaca uygun nanoparçacık elde edilebileceği belirtilmiştir. Şekil 1.16' da yüzeyin silan ile kaplanması şematik olarak verilmiştir.

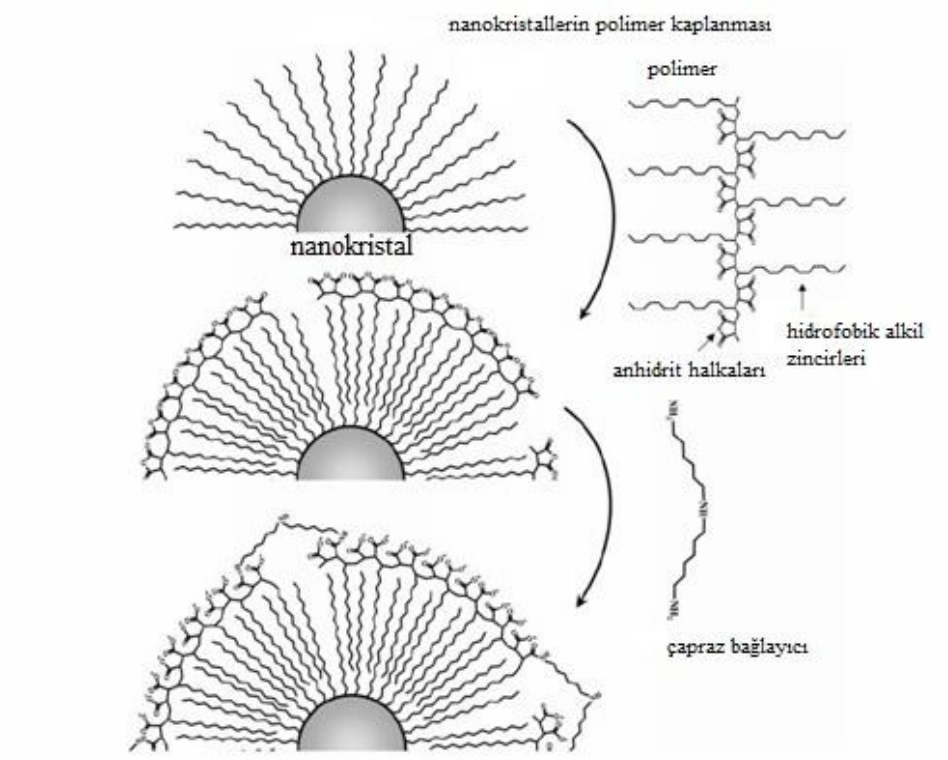


Şekil 1.16. Nanoparçacık yüzeyinin silan ile kaplanması (ying ve ark. 2007)

Baba ve ark. (2006) ise yüzeyi fonksiyonel hale getirmek için kullanılan yüzey aktif maddelerin doğal yapılarının optik özellikler üzerinde belirgin etkisi olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışmada merkaptosuksinik asit kullanıldığında %50 düzeylerinde olan flüoresans veriminin DL sistein kullanılması ile 0 değerine düştüğünü göstermişlerdir. Burada kullanılan fonksiyonel grubun doğal yapısı yüzeyde

bozuklukların oluşumunu katalizlemektedir. Öte yandan Parak ve ark. (2004) çok daha ilginç bir şekilde yüzeyi işlevsel hale getirdikleri görülmüştür.

Bu çalışmada hidrofobik yüzey aktif maddeye sahip bir nanoparçacığın yüzeyi ligand değiştirmeden korumaya alınmış ve işlevsel hale getirilmiştir. Düşük molekül ağırlıklı polimaleik anhidrit türevi ile muamele edilen nanoparçacıgın yüzeyi bir çapraz bağlayıcı ile imidleşme reaksiyonuna maruz bırakılarak bir kısım anhidrit bağları imide dönüştürülmüş ve polimaleik anhindiridin yüzeyden ayrılması engellenmiştir. Reaksiyona girmemiş anhidrit bağları ise kolaylıkla hidrolize ugratılıp istenen işlevsel gruplar takılabilir hale getirilmiştir. Şekil 1.17 bunu mekanistik olarak açıklamaktadır.



Şekil 1.17. Hidrofobik bir nanokristalin yüzeyinin polimaleik anhdirit türevi ile korumaya alınması (Parak ve ark. 2004)

Tamamen korumaya alınan nanoparçacık artık istenildiği gibi fonksiyonel hale getirilebilmektedir. Parçacığın yüzeyine herhangi bir dış etkenin zarar vermesi söz konusu değildir.

1.1.5. Kuantum nanokristallerin uygulama alanları

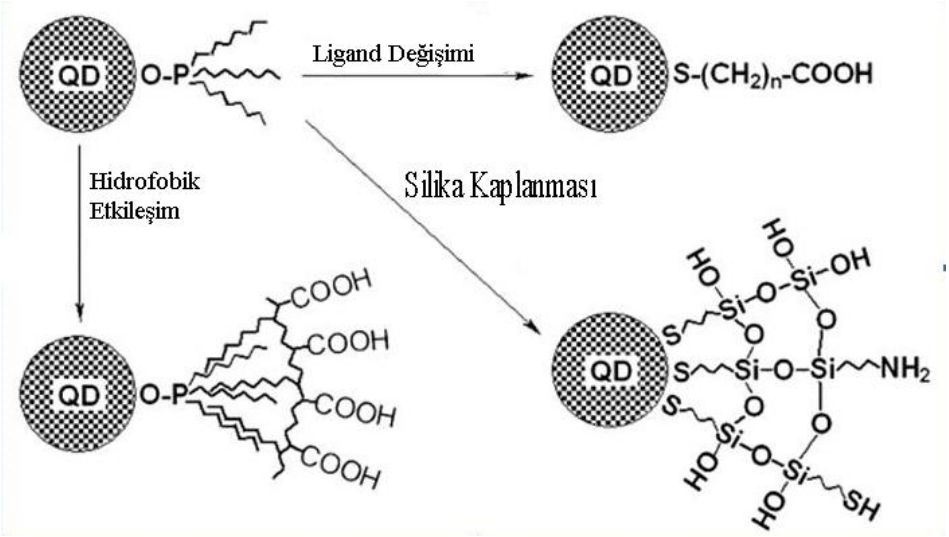
Kuantum nanokristaller önceki bölümlerde bahsedilen ilgi çekici birçok özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Bunların başında biyoteknoloji olmak üzere elektronik devre uygulamaları gibi çok geniş bir kullanım alanına sahip olan bu nano parçacıkların kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir.

1.1.5.1. Biyoteknolojik uygulamalar

Nanobilimdeki hızlı gelişmeler bilim adamlarına iyi bir şekilde kontrol edilebilen ve benzersiz optik özelliklere sahip nano materyaller geliştirmelerine imkân sağlamıştır. Son zamanlarda biyologlar nanomateryalleri hastalıkların teşhisi, gen tedavisi gibi farklı uygulamalarda kullanmaya başlamışlardır. Yarı iletken kuantum nanoparçacıklar veya metal nanokristallerin biyomateryallere katılması biyoloji ve tıp alanındaki biyo fotoniklerin ve biyo görüntülemenin önemini artırmıştır (Wang, ve ark., 2004). Kuantum nano parçacıklar özellikle biyo görüntülemede mükemmel optik özelliklerinden dolayı işaretleyici olarak kullanılırlar. Yapılan çalışmalar da bu yönde olup amaç, suda çözünebilen kuantum nanoparçacıklar sentezlemek ve benzersiz optik özelliklere sahip kuantum nanoparçacıkları hücreler için biyo görüntüleme uygulamalarında kullanmaktadır (Sharma, ve ark., 2006).

Alivasatos ve ark. (1998) kuantum nanoparçacıkların biyolojik uygulamalarda (Örneğin bioetiketleme vb.) kullanılabileceğini göstermiştir. Fakat biyolojik uygulamalarda kullanılabilmeleri için kuantum nanoparçacıkların suda çözünebilir olmaları gerekmektedir.

Kuantum nanoparçacıkları suda çözünebilir hale getirmek için birçok metot vardır. Bunlardan en çok kullanılan metot ligand değişimi metodudur. Temel olarak asıl amaç yüksek kuantum verimli yağda çözünebilen kuantum nanoparçacıklar sentezlemek ve bunların yüzey aktif maddelerini suda çözünebilen kuantum nanoparçacıkların yüzey aktif maddeleriyle yer değiştirmektir.

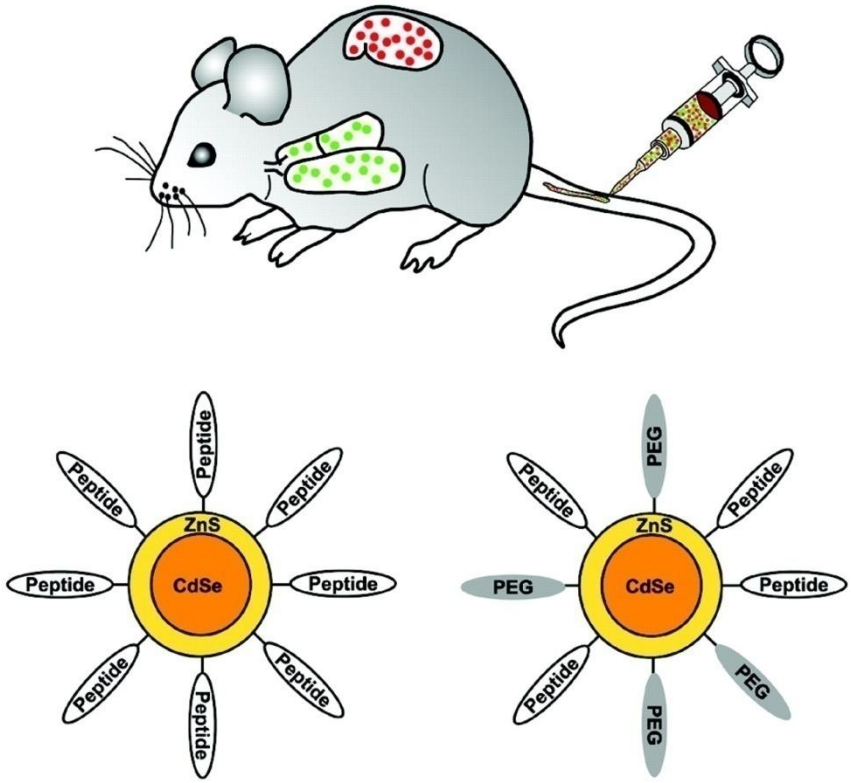


Şekil 1.18. Ligand değişimi metodu

Bütün kuantum nanoparçacıkların yüzey kimyası, amin ($–NH_2$), karboksil (–COOH) ya da merkapto (–SH) gibi reaktif grupların biyomoleküllere bağlanmasını sağlayacak şekilde dizayn edilmişlerdir. Sonuçta kuantum nanoparçacıklar kovalent bağ, şelatlaşma ya da elektrostatik etkileşmeyle protein A veya protein G gibi bağlayıcılara bağlanır.

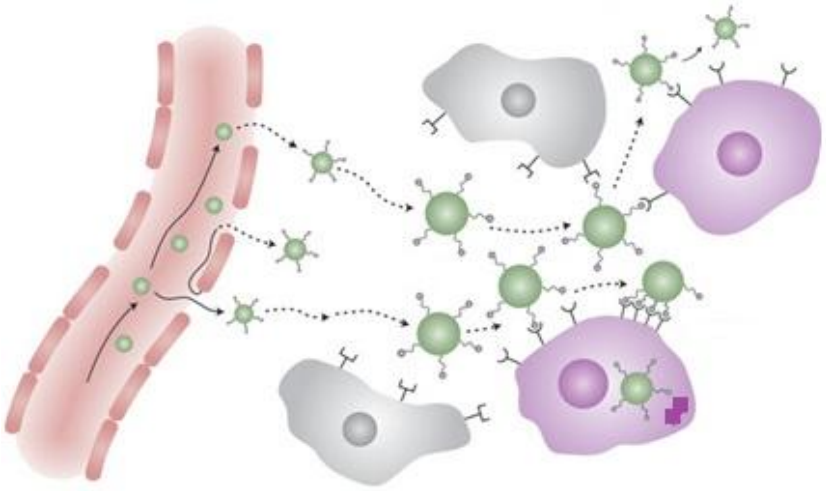
Fakat bu yüzey modifikasyonu kristal yapıda bazı eksikliklere neden olur. Bunların en önemlisi ligand değişiminden sonra kuantum veriminin düşmesidir. Sulu ortamdaki kuantum nanoparçacıkların yüksek kuantum verimini korumak için bazı çalışmalar yapılmıştır. Bunlara örnek olarak dış organik kaplama tabakasında misel oluşturma, SiO_2 kullanılarak inorganik kaplama ve polimer kaplama verilebilir. Yalnız bu metotlar kuantum nanoparçacıkların çaplarını artırarak kuantum nanoparçacıkların flüoresans boyalara karşı avantajlarını kaybetmelerine neden olur. Bu olumsuz etkiyi kaldırmak için ligand değişiminde tiol grupları içeren uzun zincirli alkil gruplarıyla çalışmıştır. Çalışmalar sonucu kuantum nanoparçacıkların alkil zinciri tarafından iyi bir şekilde sarıldığı, yüksek kuantum veriminin sağlandığı ve eksikliklerinde oldukça düşük miktarlarda olduğu görülmüştür (Pinaud ve ark., 2004).

Suda çözünebilir hale getirilen kuantum nano parçacıkların hücre zarından geçebilecek uygun ligandlar bağlanır ve bu sayede hücre duvarından etkileşip girmesi sağlanmış olur. İçeri girdikten sonra ise ligandlar ayrılır ve kuantum nanokristal işaretlenecek bölgeye gidip bağlanır. Bu olay canlı hücre görüntüleme çalışmalarına büyük kolaylık sağlar (Sanchez, 2006).



Şekil 1.19. Kuantum nanokristallerin etiketlemede kullanılması(Sanchez, 2006)

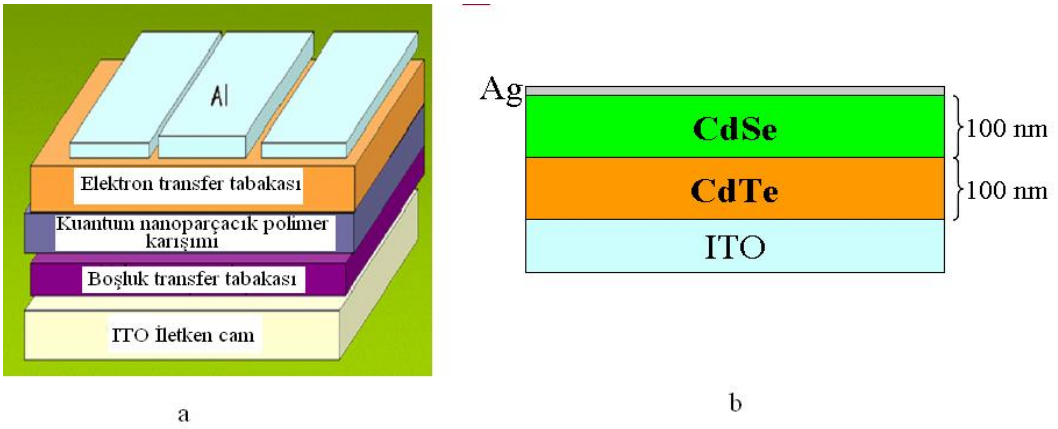
Bir diğer biyoteknolojik uygulama alanı hastalıkların teşhis ve tedavisi alanıdır. Bu uygulamada, tedavi edilmesi planlanan doku veya organele uygun proteinler bağlanan kuantum nanoparçacıklar vücut içerisinde hedeflenen yere ilerleyerek hastalıklı bölgeye bağlanır daha sonra uygun bir şekilde (dış bir uyarı vb) hastalıklı bölgeyi tedavide kullanılırlar (Darrell, 2011).



Şekil 1.20. Kuantum nanokristallerin ilaç dağıtım sisteminde kullanılması(Darrell, 2011)

1.1.5.2. Güneş pilleri

Güneş pilli teknolojisinde tamamen organik, tamamen inorganik ya da hibrit sistemlerde nanoparçacıklar kullanılmaktadır. Kuantum nanoparçacıklarının güneş pili teknolojisinde verimliliği arttırdığı kanıtlanmıştır. Daha öncede bahsedildiği gibi optik özellikleri ayarlanabilir olan bu parçacıklar, gerek güneş ışığının daha fazla absorlanması gerekse oluşturdukları enerji merdivenleri ile pil içerisinde elektron akışını kolaylaştırmakta böylece daha verimli güneş pilleri elde edilebilmektedir. LED teknolojisinde olduğu gibi güneş pillerinde nanoparçacık yüzeyindeki fonksiyonel gruplar verimliliği etkileyici faktörlerden biri olarak önümüze çıkmaktadır. Şekil 1.21. de kuantum nanoparçacıkların kullanıldığı hibrit ve tamamen inorganik bir güneş pili şemaları verilmiştir (Güneş, 2006).



Şekil 1.21. Nanoparçacıkların kullanıldığı a) Hibrit güneş pili b) tamamen inorganik güneş pili(Güneş, 2006)

1.1.5.3. LED'ler

LED ("**L**ight **E**mitting **D**iode", Işık yayan diyot), yarı iletken diyot temelli, ışık yayan bir elektronik devre elemanıdır. 1920'lerde ilk defa Rusya'da icat edilmiş olup 1962 yılında Amerika'da pratik olarak uygulanabilen elektronik bileşen haline getirilmiştir. Radyo alıcılarında kullanılan diyotlardan akım geçtiğinde, diyotların ışık yaydığını fark edilmesiyle bulunmuştur.

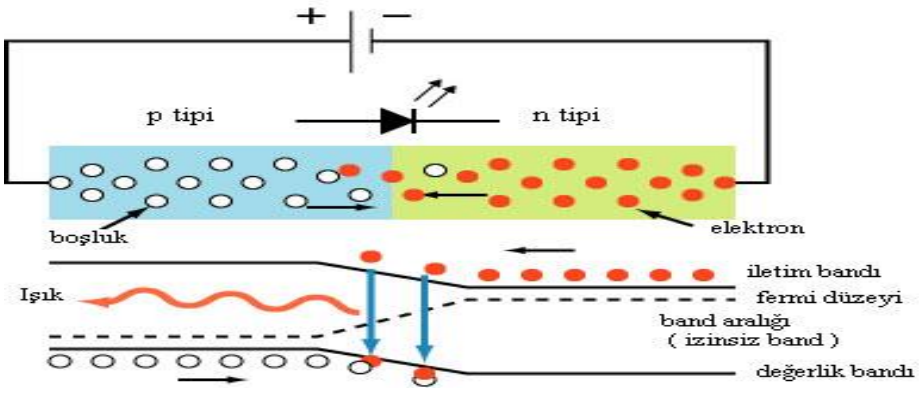
Günümüzde, LED olarak adlandırılan katı hal aydınlatma teknolojisinin günlük hayatımızdaki yeri giderek artmaktadır. LED'lerin hali hazırda var olan ampulsüz trafik ışıkları, kamera, mikroskop ışık kaynakları gibi kullanım alanlarının zaman içerisinde genişlemesi öngörülmektedir. Yakın zamanda LED'lerin evlerimizdeki ampuller ve floresan lambalarının yerine geçecekleri ve otomobillerin tüm dış aydınlatma işlemlerini gerçekleştirecekleri beklenmektedir. LED'lere artan ilginin temel nedeni, bu teknoloji ile üretilen ışık kaynaklarının uzun süre dayanıklılığını koruması ve elektrik enerjisi tüketiminin düşük olmasıdır. Bir LED'i günde 12 saatten 23 yıl süreyle kullanabilmesi mümkündür.

LED'lerin elektrik enerjisi tüketiminde sağladıkları tasarrufsa çok daha etkileyicidir. Bir binanın stratejik noktalarına LED'ler konularak aydınlatma yapıldığı zaman, günümüzde kullanılan sistemlere göre %90'lık bir elektrik tüketimi tasarrufu sağlanabilmektedir. Bu bahsedilen nedenlerden dolayı, katı hal aydınlatma sistemleri bilimsel ve ticari açıdan büyük bir ilgi uyandırmış durumdadır. Ancak, üretilen ışık kalitesinin yüksek olması ve ayarlanabilmesi, günlük hayat uygulamaları açısından çok önemlidir.



Şekil 1.22. Işık yayan diyot (LED) yapısı (anonim www.ışıkyayandiyot.com)

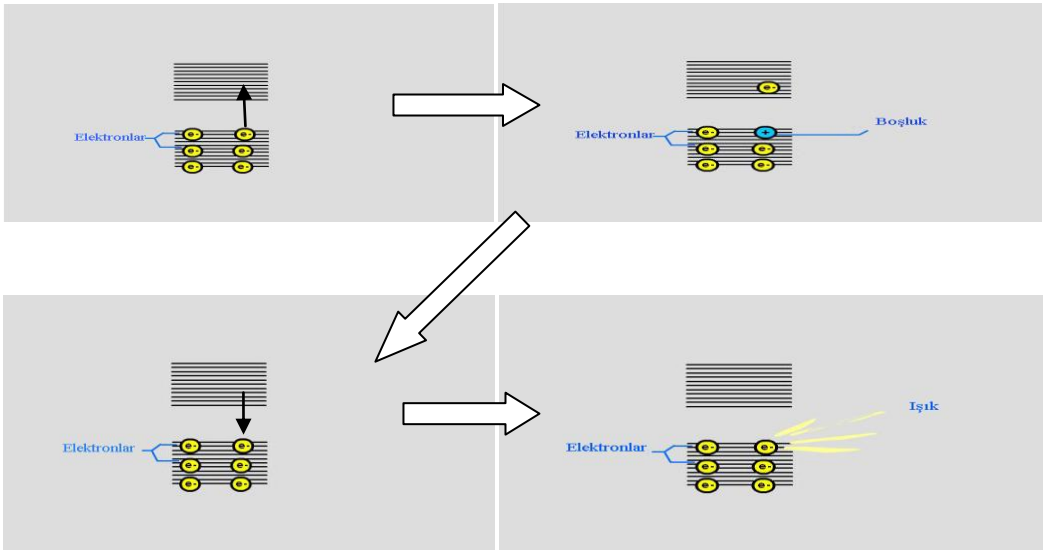
LED'lerin çalışma mekanizması, en genel aydınlatma sistemlerindeki gibi temel olarak elektrik enerjisinin optik enerjiye çevrilmesi prensibine dayanır. Diyotun içerisinde farklı enerji seviyelerindeki elektron ve deşiklerin (elektronunu yitirmiş olduğu için + yük kazanan bölge) birleşerek ışıma yapması ile elektriksel enerji optik enerjiye dönüşür. Bu ışıma, materyalin enerji seviyelerinin farkına karşılık gelecek fotonlardan oluşur. Dolayısıyla ışıma enerjisi, ışımayı gerçekleştiren yarı iletken kristal malzemeye göre belli bir dalga boyunda ortaya çıkar. Eğer bu enerji farkı görünür bölgeye karşılık geliyorsa, gözümüzün algılayacağı bir renkte ışıma oluşur. Belli malzemeler ayrıca ışıkla uyarılarak da ışıma yapabilir. Bu tarz ışıma, fotoışıma olarak adlandırılır. Bu şekilde ışıma elde etmek için flüoresan materyalin ayrık enerji seviyelerinden daha yüksek enerjili bir fotonla uyarılması gerekir. Böylece bu maddenin ayrık enerjilerinin farkı kadar enerjiye sahip fotonlarla ışıma yapması sağlanır.



Şekil 1.23. LED'in çalışma mekanizması

LED'lerde elektronların yer değiştirmesi sonucu ışık oluşumu şu şekilde açıklanabilir: Katot elektrottan elektron transfer malzemesinin en düşük eşlenmemiş molekül orbitali (LUMO) enerji düzeyine verilen elektron buradan ışık veren tabakanın LUMO'suna geçmektedir. Aynı anda anot tarafında ise bu işlemin ters sayılabilecek bir işlem gerçekleşmektedir. Anot elektrot boşluk transfer malzemesinin en yüksek eşlenmiş molekül orbitali (HOMO)'nden, boşluk transfer malzemesi de ışık veren tabakanın HOMO'sundan bir boşluk çekerek sonuçta elektriksel olarak uyarılmış halde bir ışık veren tabaka oluşturmaktadır. Bu uyarılmış haldeki elektron LUMO enerji düzeyinden HOMO'ya ışık vererek inmekte böylece elektrolüminesans adı verilen olay gerçekleşmektedir.

LUMO ve HOMO kısaltmaları organik malzemeler için iletkenlik bandı (CB) ve değerlik bandı (VB) yerine kullanılan terimlerdir.



Şekil 1.24. Elektrolüminesans olayı

Yapısal olarak ışık yayan diyotlar: Tamamen organik (OLED), tamamen inorganik (LED) ve organik-inorganik Hibrit LED olmak üzere 3 ana başlıkta incelenebilir.

Organik LED'ler

İlk olarak 1977'de Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa nın poliasetilenin iletkenliğini keşfetmesiyle organik malzemelerin elektronik sanayinde kullanımına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Alan J. Heeger ve ark. (1977) bu buluşu 2000 yılında kendilerine Nobel Kimya Ödülünü getirmiştir. İlk organik tabanlı LED Roger Partridge (1983) tarafından bilim dünyasına sunulmuştur. Tang ve VanSlyke (1987)'nin KODAK firması ile ortak çalışmaları sonucu ilk çift tabakalı organik LED üretimi yapılmaya başlamıştır. Burrougs ve ark. (1990) yeşil renk veren organik polimer malzeme ile elde ettikleri Polimer LED'ler (PLED) bilim dünyasına sunulmuştur. Bu aşamadan sonra elektronik devlerinin yoğun ilgisi ile günümüzde bazı uygulamalarını da görmek mümkün hale gelmiştir. Şekil 1.30 da SONY firması tarafından üretilen bir OLED ekran görünmektedir.



Şekil 1.25. Organik temelli LED (anonim Sony corp.)

OLED sistemlerinde kullanılan materyalin flüoresans özelliklerine bağlı olarak değişik renkte ışık veren LED'ler üretilebilmekle beraber beyaz ışığa yönelik organik materyaller veya LED tasarımları da literatüre sunulmuştur. Zhao ve ark. (2008) çinkonun bis(2-bifenil-4'-il-8-kinolinat) kompleksi kullanarak yaptıkları OLED'den beyaz ışık elde etmişler 6 V çalışma voltajı ve 130 cd/m2 parlaklık rapor etmişlerdir . Lee ve ark.(2008) ise 100 cd/m2 lik bir beyaz ışık parlaklığına ulaştıkları OLED yapısı rapor etmişlerdir. Kim ve ark. (2005) ise uyguladıkları sistem ile 5.7 V'da 480 cd/m^2 13 V'da ise 15400 cd/m^2 değerleri rapor etmişlerdir. Polistiren üzerine yapılan OLED uygulamasında ise 10 V'da 1300 cd/m^2'lik bir parlaklık rapor edilmiştir(Sun ve ark. 2006). Beyaz ışık kaynağı olan OLED yapılarında son zamanlarda fosforesant ve flüoresant katkılayıcıların kullanımı ile verimin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak bu

yapılar çok tabakalı ve karmaşık sistemler olup, bu tip sistemlerde enerji düzeylerinin uyumluluğu tek veya daha az katmanlı OLED'lere oranla çok daha zordur (Krummacher ve ark. 2006; Gemmern ve ark. 2006; Pardo ve ark. 2000) . Çünkü bu sistemlerde ışık veren tabakaya bir başka malzemenin doplanması ile yeni elektriksel özellikler ortaya çıkmaktadır.

OLED sistemlerinin avantajlarına bakıldığında, ucuzluğu, esnekliği, istenilen yüzeye kolay işlenebilirliği, çok geniş renklerle malzeme sağlanabilmesi, özellikle görüntüleme teknolojisinde yayılan ışığın açısal olarak değişmemesi gibi üstünlükleri vardır. Öte yandan OLED sistemleri ile igili en büyük sorun çözümlenmeyi bekleyen kararlılık sorunudur. OLED'lerde kullanılan materyallerin yeterince kararlı olmaması sistemlerin ömrünü kısaltmakta ve uygulamada zorluklara neden olmaktadır. Ayrıca ışınım şiddetinin arttırılması gerekliliği de OLED sistemleri açısından bir dezavantajdır.

İnorganik LED'ler

Rus bilim adamı Oleg V. Losev tarafından 1020'lerde silikon karbid tabanlı ilk LED i keşfetmiş ancak uzun yıllar pratikte uygulamalarına rastlanmamıştır (Zheludev 2007; anonim Margolin). Ancak ilk yüksek parlaklıktaki LED Nakamura tarafından İndiyum galyum nitrit/ galyum nitrit (InGaN/GaN) yapısında üretilerek bilim dünyasına sunulmuştur. Nakamura(2006)'nın YAG ($Y_3Al_5O_{12}$:Ce) ve fosfor içerikli LED'den beyaz ışık elde etmesi kendisine Milenyum teknoloji ödülünü getirmiştir. Bu tip sistemlerde fosfor, LED içerisindeki maddenin verdiği UV veya mavi ışınımın spektrumunu genişleterek beyaz ışık vermesine neden olmaktadır. 3 ana rengi veren maddelerin kullanıldığı LED'lerde de beyaz ışık elde edilmiştir (anonim 2008). Öte yandan ZnSe destek üzerine gene ZnSe'in epitaksi temelli büyütülmesi ile elde edilen LED'den de beyaz ışık alınmıştır (gao ve ark 1998). Ülkemiz bilim adamlarından Nizamoğlu ve ark.(2007) tarafından yapılan bir çalışmada CdSe/ZnS çekirdek kabuk yapısı InGaN/GaN tabanlı LED'lerde kullanılmış ve beyaz ışık elde edilmiştir.

İnorganik LED sistemlerinin avantajları, ışınım şiddetinin yüksekliği, tepki zamanının kısalığı, çok dar spektrum aralığında ışık verebilen sistemleri içermesi ve uzun ömürleri şeklinde sıralanabilir. Öte yandan dezavantajlarına bakıldığında, yüksek maliyetleri, çevresel şartlara duyarlılığı (örneğin sıcaklık), UV ışık yaymaları nedeni ile güvenlik gibi bazı sorunları göze çarpmaktadır.

Hibrit LED'ler

Yukarıda kısaca bilgi verilen OLED ve inorganik LED'lerin dezavantajlarını gidermek için araştırmacılar organik malzemeler yanında quantum dot (inorganik nanoparçacık) içeren hibrit LED sistemleri üzerinde çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. İnorganik nanoparçacıklar kendi başlarına ışık veren katman olarak kullanıldığı gibi, organik ışık veren bir malzeme içine az miktarda yerleştirilerek çok ciddi verim artışı sağlamışlardır (Zhu, 2008). Yang ve ark.(2003) elektrolüminesasnsı çok düşük polivinil karbazol (PVK) ve Mangan (Mn) doplanmış Kadmiyum sülfür (CdS) kullanarak yaptıkları hibrit LED'den CdS ye ait sarı ışık elde etmişler, polivinilen fenilen (PPV) ile yaptıklarından ise PPV ye ait yeşil rengi gözlemlemişlerdir. Burada enerji düzeylerinin uygun olması gerekliliği vurgulanmıştır. Tan ve ark.(2007) ise mavi ışık veren CdSe'yi politrifenildiamin (poli-TPD) ile birlikte kullanarak mavi ışık veren diyot yapmışlar ve sistemin ışınım şiddetinde ciddi artış gözlemlemişlerdir. Park ve ark.(2007)' nın yaptığı çalışmada ise Yang ve ark. (2003) farklı olarak Poli[2-metoksi-5-(2-etil-heksiloksi)-1,4-fenilen-vinilen (MEH-PPV) polimerine CdSe nanoparçacıklarından çok az ilave ederek ışınım şiddetinde artış elde etmişlerdir. Bunun yanında çekirdek kabuk yapısı olarak bilinen CdSe/ZnS, CdSe/CdS gibi nanoparçacıklarda benzer sistemlerde kullanılmışlardır (Gao ve ark 1998; Zhao ve ark 2006). Alaşım şeklindeki CdSeS nanoparçacıkları Jang ve ark. (2003) tarafından sentezlenmiş ve flüoresans özellikli alüminyum kinolin (Alq3) ihtiva eden hibrid LED lerde ışınım şiddetini arttırdığı gösterilmiştir. Ardından Bing-Chan ve ark. CdSeS alaşım nanoparçacıkları sentezleyerek flüoresans özellikleri üzerine çalışmalar yapmıştır. Moazzam Ali ve ark. (2007) Se:S oranına bağlı olarak değişik renklerde CdSeS alaşımları sentezlemiş ve mavi yeşil kırmızı renklerin karışımından gelen flüoresansın beyaz ışık verdiğini belirtmişlerdir . Aynı yıl Najeh ve ark.(2007) kullanılan çözücüye bağlı olarak CdSeS'nin optik özelliklerindeki değişimleri rapor etmişlerdir. Feng ve ark. (2008) yaptıkları araştırmada CdSeS alaşımını ZnS kabuk ile kaplamışlar ve fotofiziksel özelliklerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmaların tarihlerine dikkat edilirse son bir kac yılda yoğunlaştığı görülür. Yapılan araştırmalarda dikkat çeken CdSeS alaşım türü nanoparçacık sentezlerinin 300 °C gibi çok yüksek sıcaklıkta yapılmasıdır.

Öte yandan Cd temelli nanoparçacıklardan beyaz ışık elde etmek için gerek tek başına, gerekse hibrit LED sistemleri üzerine yapılan çalışmalarda son dönemlerde ciddi

artış göstermiştir. Cheng-Hisuan ve ark.(2007) polifluoren ve CdSe/ZnS hibirt sistemini kullanarak beyaz ışık spektrumu elde etmeye çalışmıştır. Tan ve ark.(2008) ise CdSe/ZnS çekirdek kabuk yapısındaki nanoparçacıkları, poli(N,N'-bis (4-butilfenil)-N,N'-bis(fenil)benzidin) (poly-TPD) ile hibrit LED sistemine uygulayarak beyaz ışık spektrumunu yakalamaya çalışmış 9.4 V çalışma voltajı ve 2600 cd/m^2 ışınım şiddeti rapor etmiştir. Anikeeava ve ark.(2007) ise kırmızı, yeşil ve mavi renk veren CdSe nanoparçacıklarını TPD ile birlikte kullanarak, Tang ve ark.(2007) da CdSe nanoparçacıklarını hibrit sistemlerde değişik tasarımlarla kullanarak beyaz ışık spektrumunu yakalamaya çalışmıştır . Tek başına beyaz ışık veren nanoparpaçık sentezi ile ilgili olarak Nag ve ark.(2007) CdS nanoparçacıklarına Mn gibi bir geçiş metalini doplamayı denemişlerdir. Bu şekilde beyaz ışık sayılabilecek bir flüoresans elde edilmiş ancak Hibrit LED uygulamasına dair veri vermemiştir. Beyaz ışık veren LED'ler le ilgili çalışmalarda sadece kuantum nanoparçacıklarının kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur.

Hibrit LED istemlerinin OLED ve inorganik LED sistemleri ile genel bir karşılaştırması yapıldığında, inorganik tabanlı LED ler deki maliyeti kayda değer bir şekilde düşürmesi, organik tabanlı LED lerdeki ışınım şiddeti ve dayanım konusunda umut verici gelişimler sağlaması nedeni ile üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan konu haline gelmiştir. Bu nedenle hibrit sistemlerle geliştirilecek beyaz ışık veren LED lerin yanında ana renkleri veren LED ler de çok büyük önem taşımaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

Nano kirstal sentezi için ve hibrit led uygulamalarında kullanılan; kadmiyum oksit, klorobenzen, toluen, Merck(Almanya), toz selenyum(100 mesh %99.5), sodyum borhidrit($NaBH_4$), oleik asit(%90), tiyoüre (>%99) ve Poliflouren(PFO) Sigma-Aldirch (Almanya), Polietilendoksitiyofen:polistrensülfonat (PEDOT:PSS)(clevios PVP AI4083) H.C.STARK, miristik asit acros organics (Belçika), indiyum kalay oksit (ITO)kaplı cam yüzeyler KINTEC Co. firmalarından temin edilmiştir.

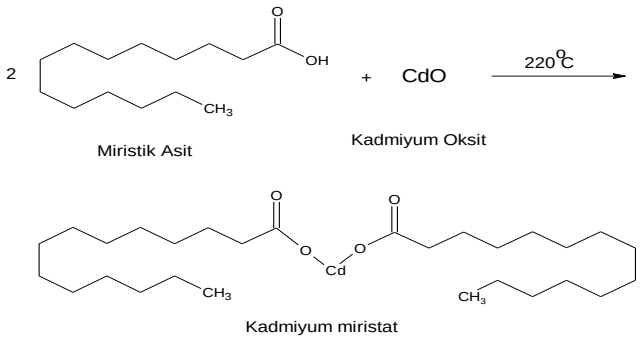
2.2. Araçlar

Elde edilen nanokrsitallerin yapı aydınlatmasında Bruker New Advance D8 ve Rigaku marka X ışınları difraktometresi-Küçük Açı X ışınları Saçılması (XRD-SAXS), Jeol Marka Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), ZEISS EVO marka Taramalı Elektron Mikroskobu, Enerji Dağılımlı X ışınları analizi (SEM-EDX) teknikleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar CH 660 B model potansisyostat ile, optik absorpsiyon ve fluoresans çalışmaları ise Perkin Elmer marka UV-Görünür bölge ve flüoresans spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Hibrit LED'lerin üretimi aşamasında ITO yüzeylerin aktifleştirilmesi için Jelight marka 42-220 model UVO temizleyici, çözelti filmlerinin kaplanması için Laurell marka WS-400BZ-GNPP/LITE model döngüsel kaplama cihazı kullanılmıştır. Hibrit LED çalışmaları azot atmosferinde, su ve oksijenin 0,1 ppm in altında olduğu MBRAUN marka eldivenli kutu (Glove Box) sistemi içinde gerçekleştirilmiştir. Sisteme Leybold marka ısıl metal buharlaştırma sistemi ve döngüsel kaplama sistemi entegredir. Öte yandan havaya hassas olmayan malzemelerin kullanılması durumunda da Nanovak marka metal buharlaştırma sistemide kullanılmıştır. Elektroluminesans, renk ve elektriksel ölçümlerde ise Avantes marka spektrometre ile Keithley marka akımölçer kullanılmıştır.

2.3. Nano Kristal Sentezi

2.3.1. Kadmiyum miristat sentezi

Kadmiyum kaynağı olarak kadmiyum miristat kullanılmıştır. Kadmiyum miristat sentezi şu şekildedir: 1 eşdeğer mol Kadmiyum oksit 2 eşdeğer mol miristik asit ile bir balon içerisinde 220^{o}C'ye ısıtılması ile kadmiyum oksitin tamamen kadmiyum miristata dönüşmesi sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen katı ürün kadmiyum miristat olup herhangi bir saflaştırma işlemine gereksinim duyulmaksızın direk sentezlerde kullanılır. Oleik asit yüzey aktif maddesi ile yapılacak sentezlerde kullanılacak Kadmiyum mirirstatın sentezinde kadmiyum oksidin tamamen reaksiyona girmesi için miristik asitin fazlası alınabilir. Yapısal olarak miristik asit ve oleik asit birbirine benzer özellik gösterdiğinden bir miktar miristik asitin fazlasının ortama karışması nanoparçacıkların şeklini etkilemez. Ancak doğal yapısı miristik asitten farklı TOPO, trioktilfosfin (TOP) vb. gibi yüzey aktif maddelerin kullanılacağı sentezlerde miristik asit ve kadmiyum oksid miktarı prosedürde belirtilen oranlarda alınmalı ve sentez sonrası hegzan veya toluen ile çözülerek fazla kadmiyum oksitlerden temzilenmelidir.



Şekil 2.1. Kadmiyum miristat sentezi

2.3.2. NaHSe sentezi

Selenyum kaynağı olarak NaHSe kullanılmıştır.NaHSe sentezi ise şu şekildedir: 10 mg toz selenyum ve 12 mg Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) Azot gazıyla (N_2) doyurulmuş deney tüpüne hassas bir şekilde konur. Daha sonra üzerine yine Azot gazıyla (N_2) doyurulmuş 1ml saf su eklenir. Gaz çıkışı tamamlanıncaya kadar reaksiyon devam eder.

Gaz çıkışı tamamlandığında elde edilen şefaf çözelti selenyum kaynağı olarak kullanılan sodyum hidrojen selenür (NaHSe) dür.

$$4NaBH_4(aq) + 2Se(s) \rightarrow 2NaHSe(aq) + Na_2B_4O_7(s) + 14H_2(g)$$

Şekil 2.2. NaHSe sentezi

2.3.3. CdS nanokirstal sentezi

CdS nanokristal sentezi, çift faz yöntemiyle gerçekleştirlmiştir. Bu yöntem hem yüksek sıcaklık ve yüksek basınç şartlarında hem de düşük sıcaklık ve atmosferik basınç şartları altında gerçekleşetirilir. CdS sentezi diğer nanokristal sentezlerine benzer şekilde sentezlenir. Diğer sentezlerden farkı reaksiyon ortamında Se kaynağının bulunmamasıdır.

Diğer sentezlerde de bahsedileceği gibi öncelikle 0.4 g kadmiyum miristat ve yüzey aktif madde olarak kullanılacak olan 2 g oleik asit, 80°C de 80 ml toluende çözülür ve diğer adım için bir kenarda tutulur.

Diğer yanda ise 80ml saf su azot altında 100°C ye kadar ısıtılır ve buarada reaksiyon ortamına sülfür kaynağı olarak 60 mg tiyoüre eklenir. Azota doyurulduktan ve sıcaklık 100 °C de sabitlendikten sonra toluen fazındaki çözelti su fazına karıştırıcı eşliğinde eklenir. Yarım saat içerisinde arayüzeyde CdS nanokristalleri oluşumu başlamaktadır.

2.3.4. CdSe nanokristal sentezi

CdSe nanokristalleri çift faz metodu ile sentezlenir. Öncelikle kadmiyum kaynağı olarak kullanılacak olan 0.4 g kadmiyum miristat ve yüzey aktif madde olarak kullanılacak olan 2 g oleik asit, TOPO, piridin veya tiyofen 80°C de 80 ml toluende çözülür ve diğer adım için bir kenarda tutulur.

Diğer yanda ise 80ml saf su azot altında 100°C ye kadar ısıtıldı ve daha önceden elde edilen NaHSe'nin 1ml si (3mg) reaksiyon balonuna enjekte edilir. Azota doyurulduktan ve sıcaklık 100 °C de sabitlendikten sonra toluen fazındaki çözelti su fazına karıştırıcı eşliğinde eklenir. Yarım saat içerisinde arayüzeyde CdSe kuantum nanokristalleri oluşmaya başlar.

Optik özellikleri incelenmek üzere farklı zamanlarda çözeltiden alınan numuneler uv-vis kullanılarak analiz edilir.

Analiz sonuçlarına göre istenen boyuta ulaşıldığı düşünüldüğü zaman sıcaklık kapatılıp reaksiyon durdurulur. Daha sonra ana reaksiyon balonundaki çift fazlı karışım ayırma hunisinde ayrılır ve oluşan nanokristalleri içeren organik faz üzerine eklenen etanolle çöktürülür. Daha sonra santrifüjlenip çökelti aseton ile yıkanıp kurumaya bırakılır.

2.3.5. CdSe/CdS (Çekirdek/Kabuk) nanokristallerinin sentezi

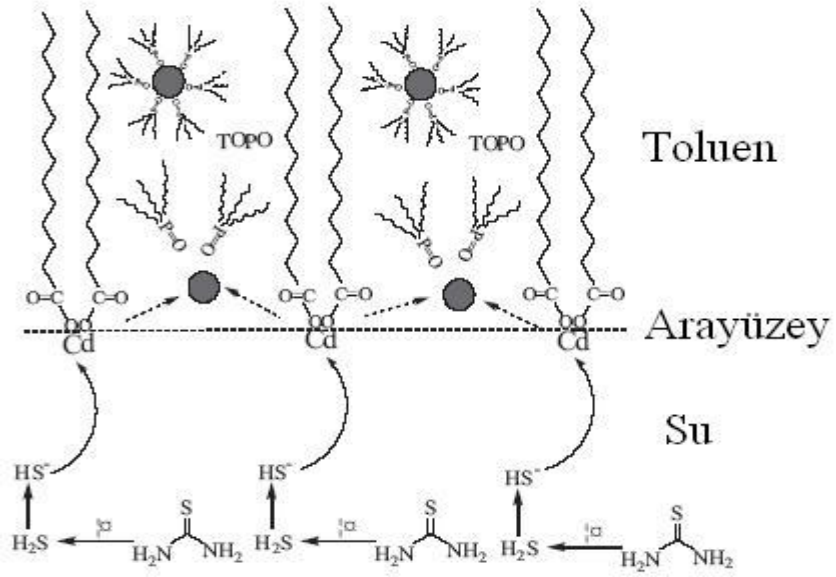
Çekirdek/Kabuk yapılarında genellikle bir reaksiyon kabında önce çekirdek (örneğin CdSe) oluşumu sağlanıp, ardından bu madde ortamdan alınıp yüzeyinde kabuk oluşturmak üzere yeni bir reaksiyon ortamına katılır. Bu çalışmada ise farklı bir yöntemle bir reaksiyon kabı içerisinde çekirdek/kabuk yapısının tek seferde sentezlenmesi ve kontrol edilmesi sağlanır. Bunun için gene CdS sentezlerinde bahsedilen iki fazlı reaksiyonlarda, önce su fazında tam çözünememiş kadmyum miristat partikülleri yüzeyinde CdSe çekirdeklerinin oluşturulması, ardından gene aynı ortama ilave edilecek kükürt kaynağı ile kabuki yapısının oluşturulması sağlanır. Seçilen selenium ve kükürt kaynaklarınında seçimine dikkat edilir. Şöyle ki; Selenyum kaynağı olarak NaHSe gibi suda çözünebilen ve çok hızlı reaksiyona giren bir çıkış kaynağı, kükürt kaynağı olarak ise tiyo üre gibi kükürtü, hidroliz yolu ile yavaş ve kontrollü bırakan bir çıkış maddesi kaynağı tercih edilir. Bu şekilde oluşturulacak reaksiyon ortamında öncelikle selenium hızlı bir şekilde çekirdekleri oluşturacak (CdSe) ardından ortama kontrollü olarak salınan kükürt kabuk yapısını (CdS) oluşturur. Selenyum ve kükürt kaynaklarının reaksiyona girebilme hızları sayesinde sadece tek büyüklükte bir parçacık değil, zaman ve konsantrasyona bağlı olarak ara yüzeyde parçacığın çok çok yavaş ve kontrollü büyümesi sağlanır. Uygulanan sentez yöntemi aşağıda verilmektedir.

Kadmiyum miristat parçacıkları yüzeyinde kristal oluşumunu başlatıp sonrasında ara yüzeyde büyüme sağlanması yaklaşımı sergilenir. Reaksiyonda Se kaynağı olarak kullanılan NaHSe çok aktif ve hızlı reaksiyona girer. Ortama ilavesi ile birlikte kadmiyum miristat partikülleri yüzeyinde hemen CdSe çekirdekleri oluşur. Ardından ilave edilen kükürt kaynağı tiyoüre kontrollü bir şekilde (hidroliz yolu ile) ortama kükürt sağlayacağından oluşan CdSe çekirdeklerinin yüzeyinde CdS kabuk kısmı elde edilir. Burada özetle reaktivite hızlarına bağımlı olarak reaksiyonların süreceği düşünülmüştür.

Oluşan çekirdek/kabuk yapıları toluen fazının ilavesi ile toluen içinde bulunan yüzey aktif madde yardımı ile arayüzeyden alınarak organik faza geçmesi sağlanır. Bu geçiş sırasında ara yüzeyde de büyüme devam eder. Kadmiyum miristatın reaksiyona girmiş kısımlarının partiküllerin yüzeyinden ayrılması ile geriye kalan kadmiyum miristat hızla selenyum ile reaksiyona girerek aynı sistem üzerinden çekirdek kabuk yapısının oluşumu devam eder.

Kadmiyum kaynağı olarak kullanılan kadmiyum miristattan 0,4 gr alınarak 80 ml toluende çözülür. Aynı balona 2g oleik asit eklenerek çözünene kadar karıştırıcılı ısıtıcı da karıştırılır. Diğer yandan içerisinde 80ml saf su bulunan çift boyunlu deney balonu yağ banyosuna konarak sıcaklığı 100 ˚C ye ayarlanır. S kayanağı olarak 60 mg tiyoüre çözünebilecek kadar saf suda çözülerek reaksiyon şartları oluşana kadar bekletilir. Se kaynağı olarak üstte de bahsedildiği gibi NaHSe kullanılır. Yağ banyosundaki saf suyun sıcaklığı 100 ˚C ye gelince S ve Se eklenir ve reaksiyon başlatılır.

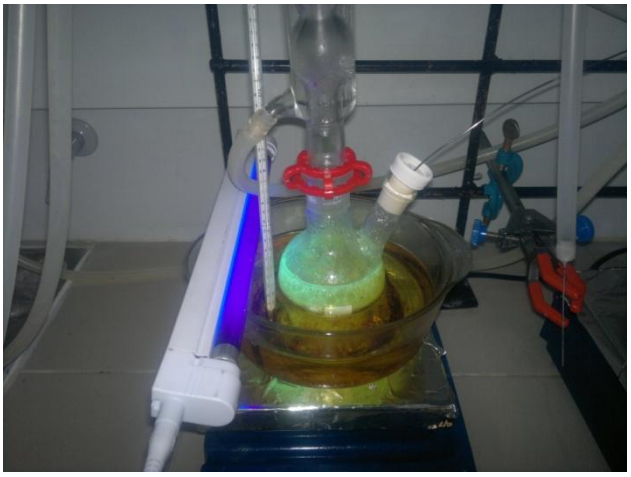
İstenilen nanokristal boyutu elde edilinceye kadar reaksiyona devam edilir. Kontrol amaçlı belirli aralıklarla numune alınarak kristalin büyümesi UV görünür bölge aborpsiyonu veya flüoresans emisyonu ölçülerek takip edilir. Amaçlanan rengi elde edebileceğimiz kristal boyutuna gelince reaksiyon sonlandırılır. Şekil 2.3' de çift faz reaksiyonu şematik olarak görülmektedir.



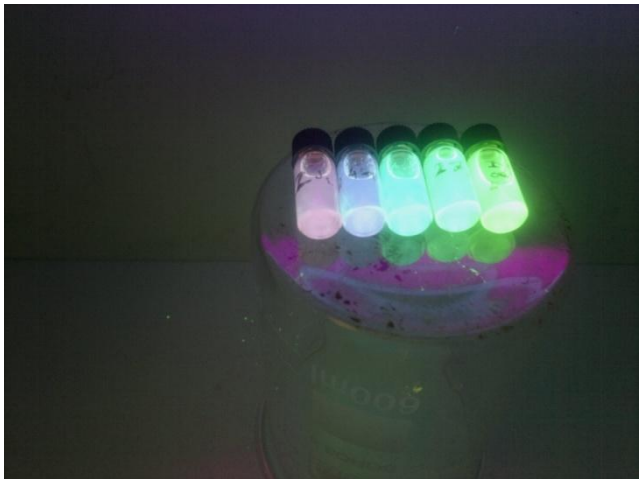
Şekil 2.3. Çift faz metodunda arayüzeyde kristal oluşumu (Pan ve ark., 2005)

2.3.6. CdSeS (Alaşım) nanokristallerinin sentezi

CdSe (çekirdek) sentezindeki gibi benzer işlemler uygulanarak alaşım sentezlenir. Organik fazda kadmiyum kaynağı olarak CdMA ve istenen yüzey aktif maddeleri kullanılarak ayrı bir yerde 80°C ye gelmesi beklenir. Su fazında ise önceden hazırlanan ve Se kaynağı olarak kullanılacak olan NaHSe'nin 1ml'si ve S kaynağı olarak kullanılacak 2-3 ml suda çözülmüş olan 60 mg tiyoüre sıcaklık 100 °C de sabitlenince ardı ardına hızlı bir şekilde eklenir ve sonra iyice karıştıktan sonra organik faz eklenir ve reaksiyon başlatılır. Reaksiyon benzer şekilde ilerletilir. Elde edilen alaşım benzer işlemlerden geçirilir.



Şekil 2.4. Reaksiyon düzeneği



Şekil 2.5. Farklı reaksiyon sürelerine bağlı olarak elde edilen CdSeS alaşım nanokristaller

2.4. Led'lerin Hazırlanması

2.4.1. ITO kaplı camların hazırlanması

Led hazırlama işleminin ilk aşaması olarak ITO (indium tin oxide, indiyum kalay oksit) kaplı camlar 1.5 x 1.5 cm ölçütlerinde kesilir. ITO kaplı yüzeyin 3 mm arasındaki bir bölümü asit ile ITO dan temizlenir. Bu işlem etching olarak bilinir ve derişik hidroklorik asit ve nitrik asit karışımı kullanılır. Karışım oranı 9:1'dir.

Belirlenen kısımları asit ile ITO'dan temizlenen camlar yüzeyleri herhangi bir yere temas etmeyecek şekilde bir aparata dik oturtularak, ultrasonik banyo içinde sırasıyla aseton, etanol, isopropil alkol ve saf su ile 20'şer dakika yıkanır. ITO kaplı yüzeyler azot püskürtülerek kurutulur ve tozlardan temizlenir. Son olarak çözelti filmleri kaplanmadan önce uv-ozon işlemi uygulanılarak yüzeyin hidrofilikliği arttırılır.

2.4.2. Film kaplanması

Hazırlanacak Hibrid LED'ler değişik katmanlar içerdiğinden bazı katmanlar döngüsel (spin) kaplama bazıları ise vakum buharlaştırma gerektirmektedir. PEDOT:PSS katmanı döngüsel kaplama ile hazırlanırken organik çözücülerde çözünen diğer malzemeler bu katman üzerine rahatlıkla döngüsel kaplama ile kaplanabilmektedir. Ancak kaplanan bir tabakanın üzeri gene aynı sınıf çözücüde çözünen bir diğer materyal ile kaplanamayacağından bu aşamada vakum buharlaştırma sistemi tercih edilmiştir.

2.4.3. Led hazırlama işlemi

Örnek olarak polifloren (PFO) ve %5 oranında CdSeS (QD) alaşımı içeren Hibrit LED sisteminin hazırlanışı verilmiştir.

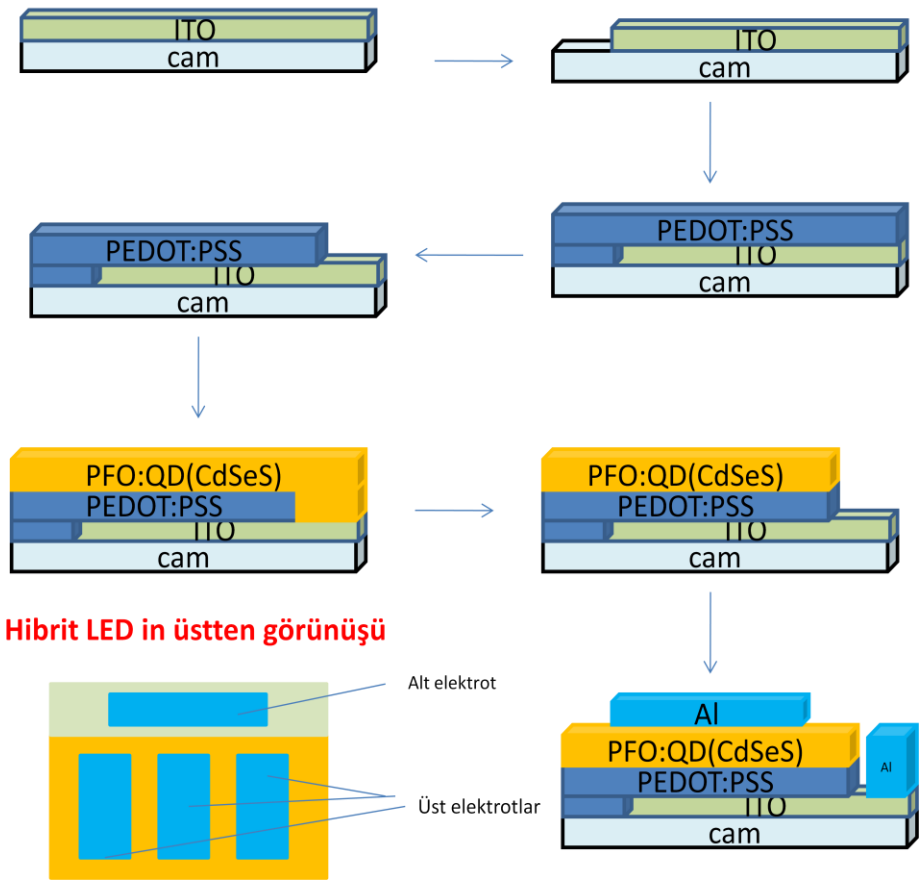
Yukarıda anlatılan teknikle temizlenen camlar 1.5 cm x 1.5 cm uzunluğunda elmas yardımı ile kesilir. Kesilen ITO kaplı camların 3 mm lik kısmı asit yardımı ile ITO tabakadan temizlenir. Bunun için 3 mm lik kısım açıkta kalacak şekilde ITO camlar Scoth M tipi bant ile temiz bir cam yüzeyine bantlanır. Açıkta kalan ITO kısımlara asit çözeltisi damlatılarak asitin tüm yüzeyi kaplaması sağlanır. 30 dakika bu

şekilde bırakıldıktan sonra asit yüzeyden alınır ve ıslak bir pamuk ile yüzey iyice temizlenir. Daha sonra bant yüzeyden kaldırılır ve camlar tekrar yukarıda anlatılan şekilde temizlenerek kapalı bir kap içinde korumaya alınır. Bu işlemde amaç elektriksel ölçümler sırasında elektrot uçlarının film katmanlarını delerek alt tabakadaki ITO yüzeye temas etmesi ve bunun sonucunda kısa devre oluşmasını önlemektir. Zira üst elektrotlar bu kısımdan tutturulacaktır.

Temizlenmiş ITO camlar üzerine polietilen dioksitiyofen: polistrensülfonat (PEDOT:PSS) çözeltisi kaplamadan hemen önce cam yüzeyleri temiz plastik bir pens yardımı ile camdan tutularak basınçlı azot ile temizlenir ve hemen döngüsel kaplama cihazına yerleştirilir. Camın yüzeyi tamamen kapanacak şekilde PEDOT: PSS çözeltisi damlatılır. İlk 40 saniye 1200 son 20 saniye 2000 devirde dönecek şekilde programlanır ve kaplama yapılır. Kaplanan camlar temiz bir cam yüzeyine konulur ve su ile ıslatılmış pamuklu çubuk ile ITO-PEDOT katmanı içeren bölgesinden 3 mm kadar silinerek PEDOT:PSS temizlenir. PEDOT:PSS in 3 mm kadar temizlenmesinin nedeni bu kısma alt elektrodun gelecek olması ve buranın Al ile kaplanacak olmasıdır. PEDOT: PSS kaplanma ve temizlenme işlemi bittikten sonra camlar 120°C'de vakum altında bırakılarak kurutulur.

PEDOT:PSS katmanın üzerine kaplanacak PFO-CdSeS karışımı için uygulanan yöntem şudur: CdSeS ve PFO'nun klorbenzende 1 mg/ml lik çözeltileri hazırlanır. Kütlece PFO/CdSeS oranı %2 ila %8 arasında değişen oranlarda karıştırılarak denemesi yapılacak karışımlar hazırlanır. Hazırlanan karışım PEDOT: PSS kaplanmış ve kurutulmuş cam yüzeyine döngüsel kaplama ile kaplanır. İlk hazırlamada gene aynı kaplama programı kullanılmakla beraber elde edilen sonuçlara göre dönme hızı değiştirilerek film kalınlığı ile oynanabilir.

PEDOT: PSS/PFO-QD kaplanmış camların PEDOT:PSS den temizlenen 3 mm lik kısmı bu sefer klorbenzenle ıslatılmış pamuklu çubuk yardımı ile PFO-QD den temizlenir. (Bunun amacı yukarıda anlatılmış idi). Bu aşamadan sonra kurutulan filmler ısıl buharlaştırma sistemi içine alınır. Daha önceden hazırlanmış maskeler üzerine yerleştirilir ve kazan kapatılır. Vakum düzeyinin 10^{-6} torr civarına inmesinden sonra sisteme akım verilerek Aluminyum metalinin buharlaşması sağlanır. Buharlaşma sırasında Al katmanın kalınlığı kalınlık monitöründen takip edilerek belirlenir. Al elektrotun kalınlığı 100 nm ile 300 nm arasındaki oranlarda değiştirilecektir.



Şekil 3.6. Hibrit led hazırlanışı

Hazırlama aşamasının ardından led'ler, kontrollü akım verilerek ardından kontrollü voltaj verilerek elektrolüminesans ışımaları belirlenmiştir. Nanokristal içermeyen standart bir polimer LED ile karşılaştırma yapılmıştır.

2.5. Analiz Yöntemleri

Proje çalışmları boyunca sentezlenen nanoparçacıkların Özelliklerinin belirlenmesi ve elde edilecek hibrit LED lerin karaterizasyonunda kullanılacak teknikler ayrıntıları ile aşağıda verilmiştir.

Nanoparçacıkların ve hibrit ledlerin karakterizasyonunda kullanılacak teknikler şunlardır:

2.5.1. UV Vis optik absorpsiyon tekniği

Reaksiyonlar devam ederken sürekli kullanılacak analiz yöntemidir. Parçacığın büyümesi ile absorpsiyon bantları kırmızıya kayacağından bu teknik ile parçacık oluşumu ve büyümesi kontrol edilecektir. Bununla beraber nanoparçacıkların hava, ışık ve nem hassasiyetlerinin tayininde de bu teknik kullanılacaktır. Bu teknik temel olarak parçacığın şekli veya kristal yapısındaki bozukluklar hakkında kesin bilgi vermemekle beraber büyüme hızının kontrolü açısından kullanılması zorunludur.

2.5.2. Flüoresans tekniği

UV-Vis tekniğinden olduğu gibi burada da flüoresans olan nanoparçacıkların büyüme hızı kontrol edilebilir. Ancak flüoresans tekniğinde UV-Vis'dan farklı olarak kristal yüzeyinde bozukluk olup olmadığı hakkında bilgi verir. Ana flüoresans bandı yanında gelecek geniş ve şiddeti düşük bandlar kristal yüzeyinde bozukluk olduğunun bir göstergesidir. Flüoresans tekniği flüoresans kuantum verimleri hesaplanacaktır. Bu hesaplama elde ettiğimiz nanokristallerin ne kadar yüksek kalitede olduğu hakkında bilgi verir.

2.5.3. Parçacık boyutu analizörü

Bu teknikte, parçacıkların boyutu ve dağılımı hakkında bilgi elde edilir. Nanoparçacıkların seyreltik çözeltileri hazırlanarak parçacık boyutu analizi ve dağılım aralığı tespit edilecektir. Bu teknik ile 0.6 nm ye kadar parçacık boyutu tayin edilebilecektir.

2.5.4. X ışınları saçılması (XRD)

X ışınları tekniği ile maddenin kristal şekli belirnelecektir. Bu tip çalışmalarda temel öanaliz yöntemlerinden biridir.

2.5.5. Yüksek çözünürlüklü geçirgen elektron mikroskobu HRTEM tekniği

Bu teknik, elde edilen kristalin şekli, büyüklüğü, kalitesi ve atom dizilişi hakkında kesin sonuç veren bir yöntemdir. Bu yöntemin uygulanması ile parçacıkların var ise kristal yapılarındaki bozukluklarda net bir şekilde belirlenecektir.

2.5.6. Akım voltaj (I-V) ölçümleri

Çalışma voltajı elde edilecek ürünün kullanılabilirliği açısından çok önemlidir. Bu yüzden hazırlanan hibirt LED'e bir güç kaynağı yardımı ile belli hızlarda artan voltaj uygulanarak diyot karakteristiği tayin edilcek ve LED'in çalışma potansiyeli belirlenmiş olacaktır.

2.5.7. Elektrolümünesans ölçümleri

Bu ölçümler bir güç kaynağı ve bir fiber optik sistemli spektrometre aracılığı ile yapılacaktır. LED'in hem uygulanan akıma karşı hemde uygulanan voltaja karşı ışınım şiddetindeki artış, bunun yanında elde edilen ışığın spektral aralığı tayin edilmiş olacaktır.

2.5.8. Renk koordinatlarının belirlenmesi

LED'lerin verdiği ışığın sayısal değer olarak ne anlama geldiğini bir standarda göre belirlenmesi acısından önemlidir. CIE indeksi olarak bilinen renk koordinatlarının belirlenmesi amacı ile, çalışmakta olan bir LED'in verdiği ışık, renk analizi özelliği olan bir spektrometre ile ölçülerek X ve Y değerleri hesaplanacaktır.

2.5.9. Işınım şiddeti ve aygıt performansının belirlenmesi

LED'lerde en önemli özelliklerden biride ışınım şiddetidir. Hazırlanan LED'lerin ışınım performansı gene ışınım şiddetini ölçebilen bir spektrometre ile yapılacaktır.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

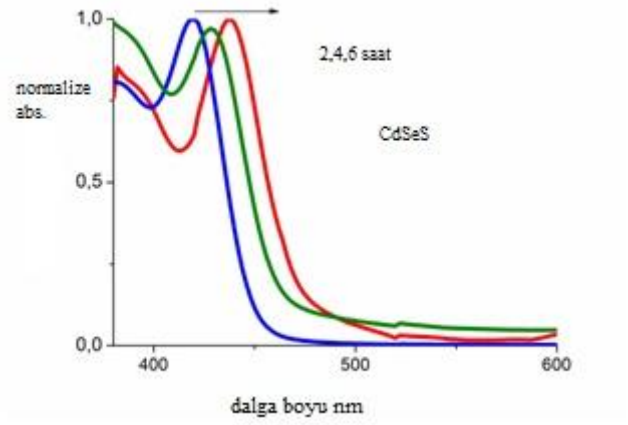
Bu kısımda nanokristallerin optik, elektrokimyasal özellikleri, kristal yapılarının tespiti ve hibrit ledlerin optik ve elektriksel özellikleriyle ilgili sonuçlar sunulmuştur.

3.1. Nanokristallerin karakterizasyonu

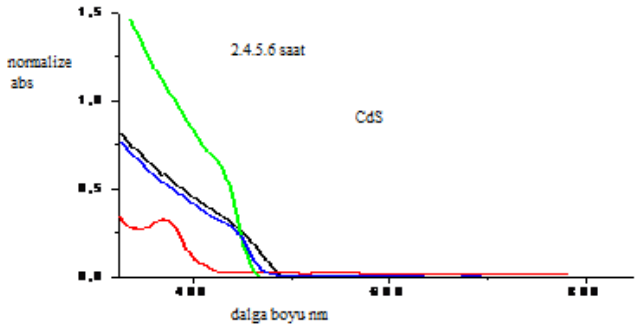
3.1.1. Optik özellikler

3.1.1.1. UV-Vis ve flüoresans çalışmaları

Nanokristal sentezi sırasında kristallerin büyümesini kontrollü bir şekilde sağlamak amacıyla belirli zaman aralıklarıyla reaksiyon ortamından numuneler alınarak UV-Görünür bölge absorpsiyon ve flüoresans spektrumları alınmıştır. Şekil 3.1 'de farklı zamanlarda alınmış CdSeS nanokristalleri ve CdS nanokristalleri numunelerinin absorpsiyon spektrumları görülmektedir.

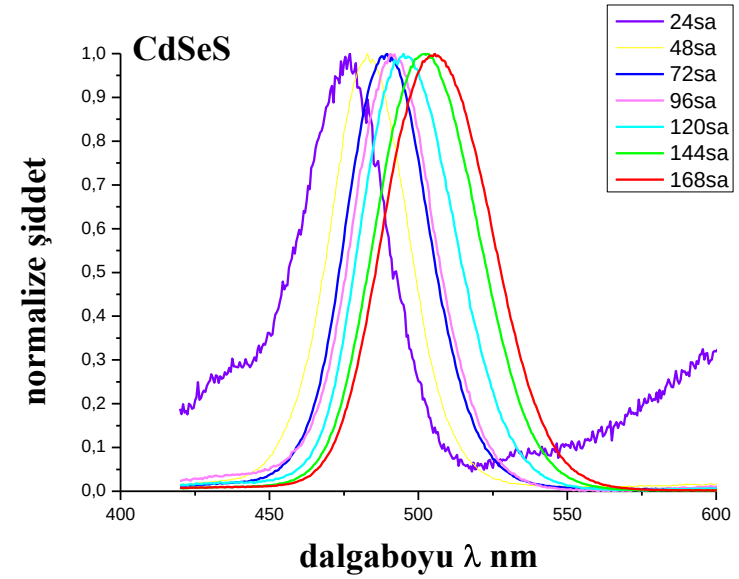


a)

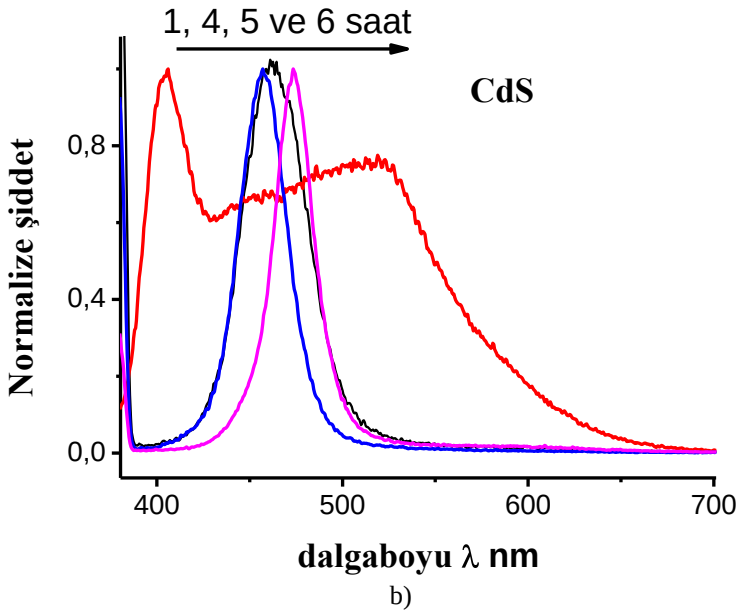


b)**Şekil 3.1** CdSeS alaşım yapıya (a) ve CdS çekirdek yapıya (b) ait absorpsiyon spektrumları.

Absorpsiyon spektrumlarının takibi sonucunda nanokrsitallerin büyümesini net bir şekilde gözlenebilmektedir. Her ne kadar beklenen absorpsiyon bandları gözlenmiş olasa da kristalin yüzey bozuklukları absorpsiyondan net şekilde anlaşılamayabilir. Bu nedenle flüoresans spektrumlarının da incelenmesinin nanokristallerin büyümesinin kontrol edilmesinde önemi büyüktür. Absorpsiyon ve flüoresans spektrumlarının birbirlerine paralel olarak incelenmesiyle nanokristallerin büyümesi kontrollü bir şekilde sağlanmaktadır. Şekil 3.2'de sırasıyla CdSeS ve CdS nanokristallerinin flüoresans spektrumları görülmektedir.



a)



b)

Şekil 3.2. CdSeS (a),CdS (b), , nanokristallerinin flüoresans spektrumları

Flüoresans spektrumları kullanılarak da absorpsiyon spektrumlarında olduğu gibi kristallerin büyümesini net bir şekilde görülmektedir. Öte yandan kristal yüzeylerinde oluşabilecek atom boşluklarından kaynaklı bozukluklar flüoresans spektrumundan anlaşılabilir. Şekil 3.2 a-b'de kristaller küçük iken yüzey bozukluklarına dair uzun dalga boyunda geniş bandlar çıkmıştır. Bu durum CdSeS (a) nanokrsitallerinde çok az olmakla beraber CdS (b) de çok belirgindir. Ancak kristallerin büyümesi ile bu bozuklukların gittiği ve kristal yüzeylerinin gayet düzgün olduğu da zaman içinde bu geniş bandın kaybolmasından net bir şekilde anlaşılabilmektedir. Şekil 3.3' de CdSeS nanokristallerin UV ışık altındaki görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.3. farklı kristal çaplarına sahip CdSeS nanokristallerinin UV ışık altındaki görüntüsü

Elde edilen nanokrsitallerin flüoresans kuantum verimleri antrasen Standard alınarak hesaplanmıştır. Bazıları özet halinde tablo 1 de verilmiştir. Uyarma dalga boyu antrasen standardı ve tüm nanokrsitaller için 380 nm olarak seçilmiştir. Elde edilen optik absoprsiyon spektrumunun absorbans degerleri ve flüoresans spektrumunun alanı kaydedilmiş ve aşağıdaki formüle göre kuantum verimleri hesaplanmıştır.

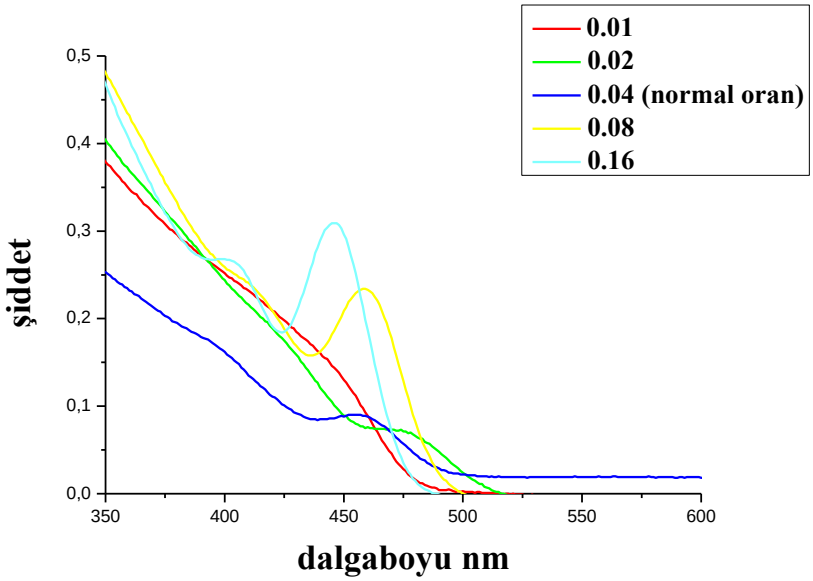
$$\Phi = \Phi_R x \frac{Int}{Int_R} \frac{A_R}{A} \frac{n^2}{n_R{}^2} \qquad (3.1)$$

Burada Φ belirlenmek istenen kuantum verimi, Φ_R referans maddenin kuantum verimi, Int istenen maddenin flüoresans spektrumunun integral alanı, Int_R referans maddenin flüoresansının integral alanı, A_R referans maddenin absopsiyon değeri, A istenen maddenin absorpsiyon değeri, n maddenin çözücüsünün refraktif indeksi, n_R referans maddenin çözücüsünün refraktif indeksidir. Burada her iki maddede toluen içinde çözündürüldüğünden n^2/n^2_R ifadesi 1 alınmıştır.

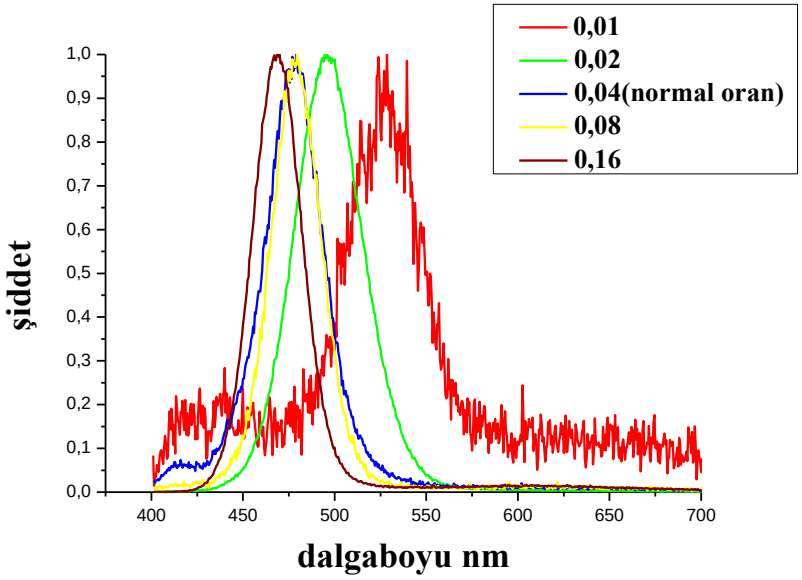
Çizelge 3.1. Farklı kristal çaplarına sahip nanokristallerin kuantum verimleri

Örnek	$\lambda_{absorpsiyon}$ nm	$\lambda_{flüoresans}$ nm	FWHM (nm)	Kuantum verimi (%)	Boyut (nm)
CdSeS	450	470	30	60	3
CdSeS	465	490	32	67	3,3
CdSeS	485	513	35	70	3,8
CdS	395	410	40	12	3
CdS	445	460	35	15	5
CdS	470	490	32	16	6,5
CdSe	475	500	50	0,2	5

Zamana bağlı nanokristal yapıların incelenmesi yanı sıra alaşım yapı içerisindeki Se:S oranının değişiminin optik özellikler üzerine etkileri de incelenmiştir. Aynı reaksiyon süresi için değişik mol oranlarında Se:S kalkojenitleri kullanılarak optik özellikler araştırılmıştır. Bu oranlar 0.01, 0.02, 0.04 (normal oran), 0.08, 0.16 olarak belirlenmiş ve buna göre sentezlenen CdSeS alaşım nanokristallerin absorpsiyon ve flüoresans spektrumları incelenmiştir. Şekil 3.5'de aynı reaksiyon süresine sahip fakat farklı Se/S oranı ile sentezlenmiş CdSeS nanokristallerin absorpsiyon ve flüoresans spektrumları görülmektedir.



a)



b)

Şekil 3.5. Farklı Se/S oranlarına sahip CdSeS nanokristallerinin (a) absorpsiyon (b) flüoresans spektrumları

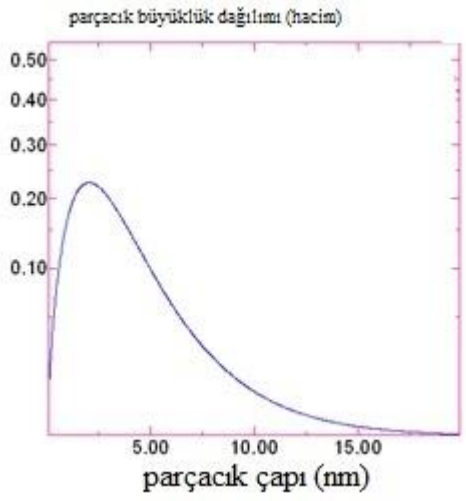
Absorpsiyon ve flüoresans spektrumlarının incelenmesinden de anlaşılacağı gibi Se/S oranı arttıkça absorpsiyon ve flüoresans spektrumlarındaki pikler maviye doğru kayma eğilimi göstermektedir. Her ne kadar Se oranının artması flüoresans piklerinde kırmızıya kaymaya neden olacak gibi görünse de gerçek bunun tam tersi olup literatürde

de belirtildiği üzere bellioranlardan sonra maviye kayma gözlemlenmektedir (Bailey ve ark., 2003; Sathyamoorthy ve ark., 2010). Öte yandan en yüksek flüoresans kuantum verimi Se:S oranının 0,04 olduğu kompozisyonda elde edilmiş ve Çizelge 3.1' de verilmiştir. Burada şunu da belirtmek gerekir ki reaksiyon başlangıcında verilen mol oranı bilinse de oluşan kristal içindeki oran ortamın karışma hızı, sıcaklıktaki değişimler gibi parametrelere bağlı olarak değişim gösterebilmektedir.

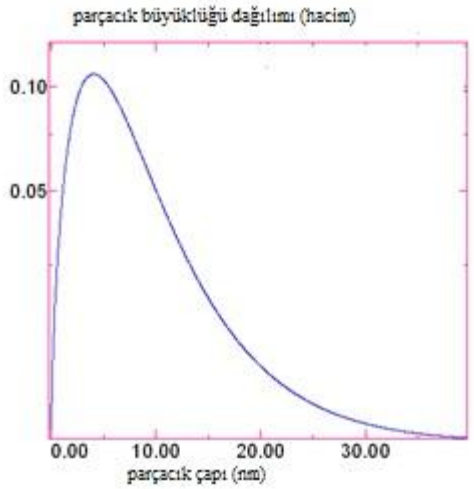
3.1.2. Yapısal özellikler

3.1.2.1. SAXS çalışmaları

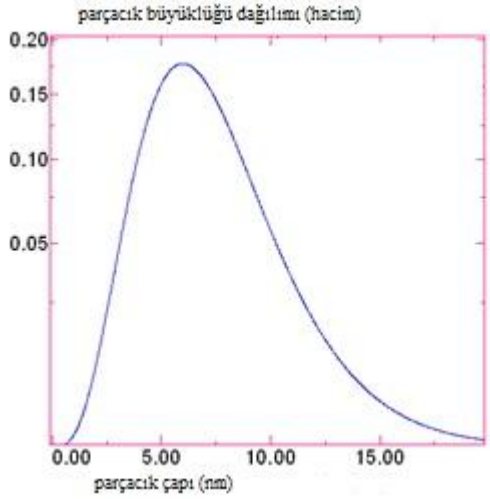
Sentezlenen nanoparçacıkların boyut analizi için küçük açı X ışınları dağılması (SAXS) analizleri yapılmış ve parçacık boyutunun 36 saatte 5 nm ye ulaştığı gözlemlenmiştir. Eldeki veriler ışığında reaksiyonlar takip edilerek değişik boyutlarda nanokristaller elde edilmiştir. Elde edilen değişik boylardaki nanokristallerin SAXS sonuçları şekil 3.6 'da verilmiştir. Boyut dağılım grafiklerinde gözlemlenen pikler dar bir aralıktadır ve bu sentezde elde edilen nanokrsitallerin parçacık boyutu dağılımının oldukça dar bir aralıkta olduğunu göstermektedir.



a)



b)

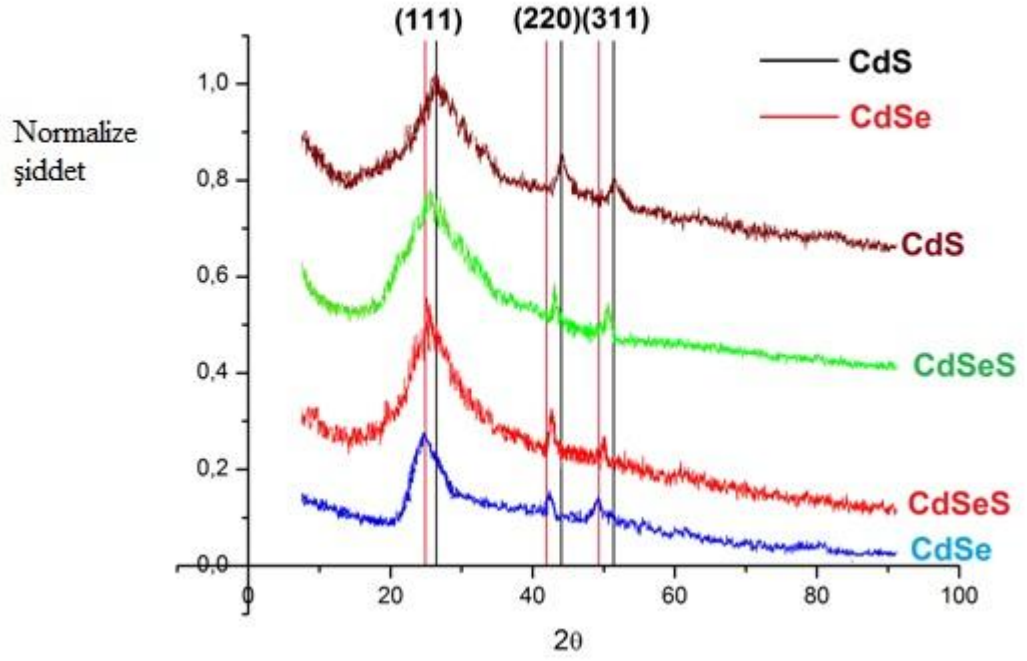


c)

Şekil 3.6. SAXS ölçümlerine göre parçacık boyutu dağılımı (a, b, c) (sırasıyla 3, 5 ve 6.5 nm)

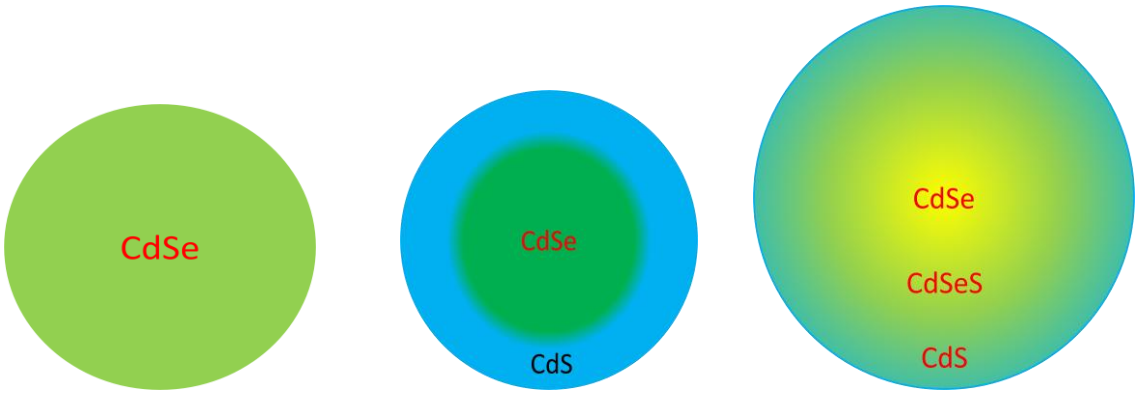
3.1.2.2. XRD çalışmaları

Nano kristallerin X ışınları saçılımları incelenirken özellikle alaşım ve çekirdek yapıların karşılaştırması yapılmıştır. Reaksiyon ortamındaki Se:S oranına bağlı olarak X ışınları saçılma açısı çekirdek yapılı CdS ve CdSe nanokristalleri ile karşılaştırılmış ve yapının alaşım olduğu net bir şekilde gözlemlenmiştir. Şekil 3.7 ‘de CdSe, CdSeS ve CdS nanokristallerinin X ışınları saçılmalarına ait dağılım grafiği verilmiştir. Kırmızı ve siyah dikey çizgiler literatürde bilinen saf CdSe ve CdS nanokristallerinin saçılma açılarını vermektedir.



Şekil 3.7. CdS, CdSeS ve CdSe nanokristallerinin XRD spektrumu.

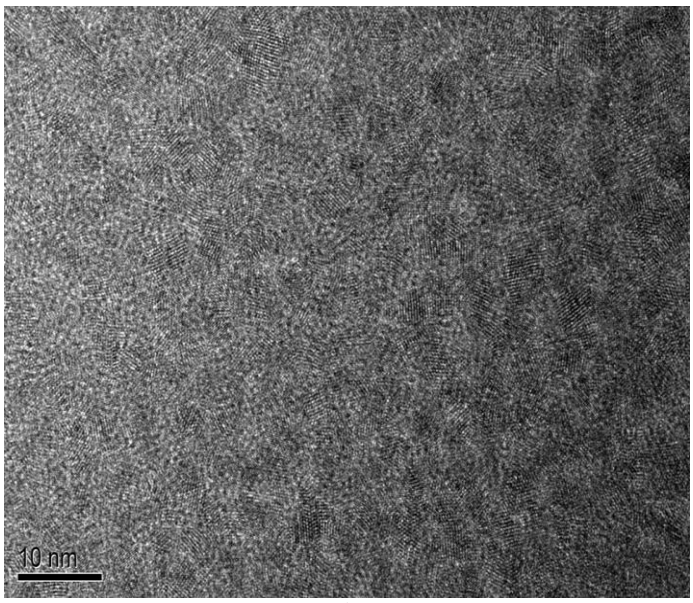
Tarafımızdan Sentezlenen CdS (Kahverengi) ve CdSe (Mavi) çekirdek yapıları literatürde Pan ve ark. (2007) tarafından da rapor edilen saçılma açılarını vermekte iken alaşım yapılar (kırmızı ve yeşil) iki çekirdek yapının ortasında saçılma vermektedir. Se oranı daha fazla olan CdSeS alaşım yapı (kırmızı) CdSe çekirdek yapınınkine daha yakın saçılma verirken verirken S oranı fazla olan CdSeS alaşım (yeşil) yapı ise CdS çekirdek yapının saçılma açısına daha yakın saçılma vermektedir. Bu kaymalar aynı başlangıç oranı için devam eden bir reaksiyonda alınan ara numunelerde de gözlemlenmiştir. Yani kristal içinde zamanla S oranı arttıkça pikler CdS referans pikine doğru kayma göstermiştir. Bu gözlem alaşım yapının dereceli yani Se ca zengin çekirdek S ce zengin kabuk şeklinde olduğunu göstermiştir. Şekil 3.8.' de homojen ve dereceli alaşım yapılara örnek şematik bir gösterim verilmiştir.



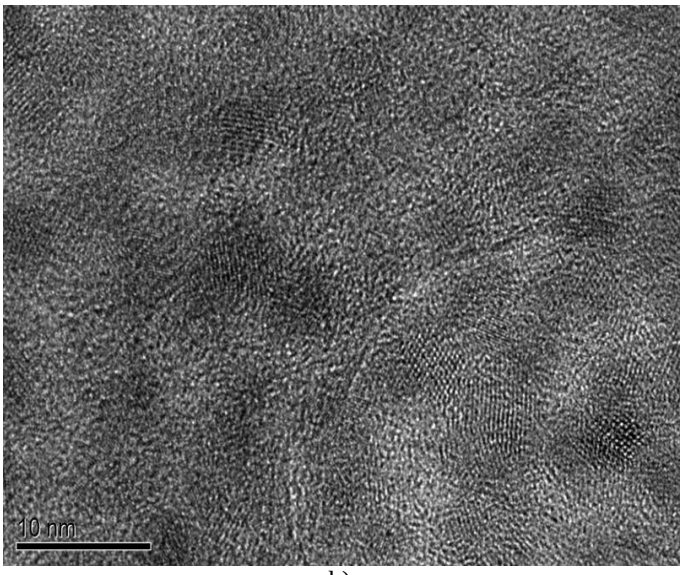
Şekil 3.8. Çekirdek, Çekirdek/kabuk, ve dereceli alaşım nanokristal yapılar

3.1.2.3. TEM çalışmaları

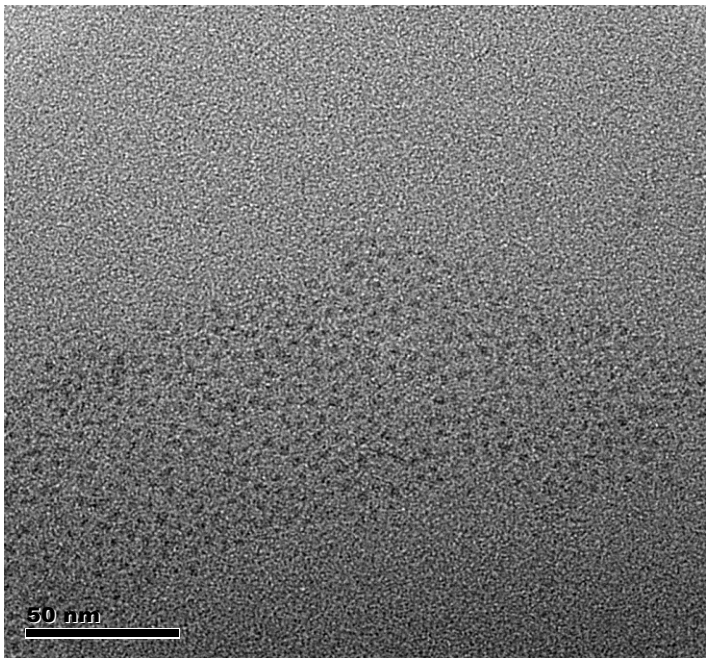
Elde edilen nanokristallerin yapısal analizinde geçirimli elektron mikroskobu tekniği'de kullanılmıştır. Şekil 3.9 a-e de 3 ve 5 nm lik nanokristaller için örnek verilmiştir.



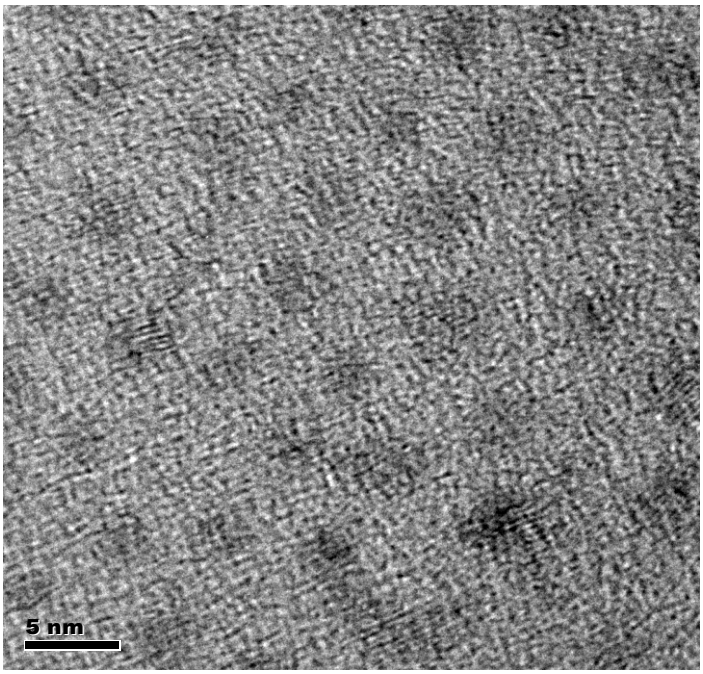
a)



b)



c)



d)

Şekil 3.9. CdSeS alaşım nanokrsitallerin TEM görüntüleri.

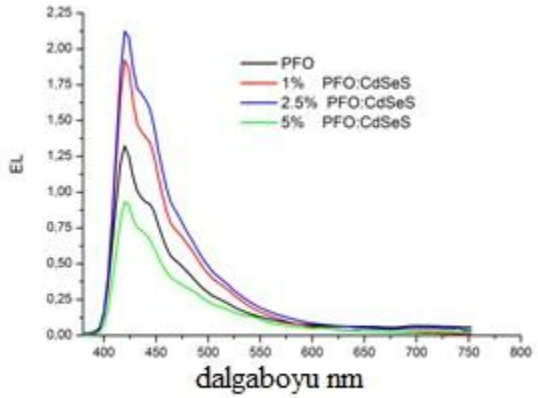
Elde edilen SAXS ve TEM sonuçlarına dayanarak parçacık boyutu dağılımın oldukça dar bir aralıkta olduğunu ve nanokrsitallerin istenen boyutta sentezlenebildiğini göstermiştir.

3.2. Hibrit Ledlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen nanokristallerle organik matrix içine katkı yapılarak hibrit led çalışmaları yapılmıştır.

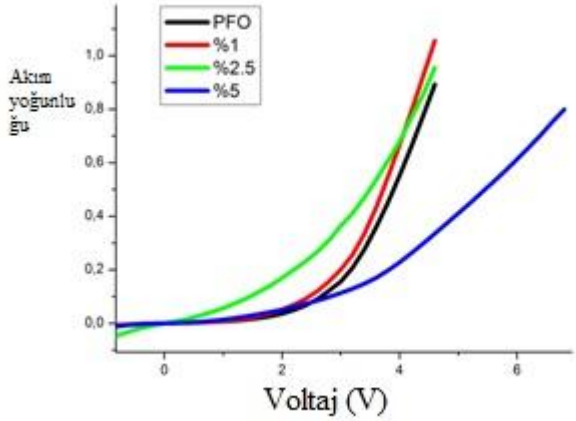
Hibrit ledlerde polifluoren isimli mavi ışık yayan bir polimer ile bu polimer içine belli oranlarda katkılanmış nanokristaller kullanılmıştır. Burada amaç mavi ışık yayan polifluoren polimerinin yaydığı ışığın bir kısmını nanokristalin absorplayarak kendi rengini veren emisyon yapması ve LED den yayılan ışığın hem şiddetinde hem de renginde değişiklik beklenmesidir. Burada sentezlenen nanokristallerin bu tip sistemlerde kullanılabilirliğini göstermek amacı ile bir seri LED hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Hazırlanan LED ler öncelikle kontrollü akım verilerek ardından kontrollü voltaj verilerek elektrolüminesans ışımaları belirlenmiştir. Nanokristal

içermeyen standart bir polimer LED le karşılaştırma yapılmıştır. Şekil 3.10'da PFO-QD hibrid LED lere ait elektrolüminesans şiddetleri verilmiştir.



Şekil 3.10. PFO-CdSeS hibrid ledlerin elektrolüminesans ölçümleri

Şekil 3.10'da net bir şekilde görüldüğü gibi %2.5 'e kadar nanokristal katkısı LED'in ışınım şiddetini nispi olarak 2 kat kadar arttırmıştır. Katkı miktarı %5 olduğunda ise verim düşmeye başlamıştır. Bu LED'lerde kullanılan CdSeS nanokrsitalinin fotolüminesansı 470 nm dedir. Burada olumlu olan sonuç nanokrsital katkısının LED'in ışınım şiddetini ciddi şekilde arttırmasıdır. Öte yandan LED'ler için en önemli parametrelerden biri olan çalışma voltajını belirleme amacıyla akım-voltaj karakteristikleri de çalışılmıştır. Şekil 3.11' de standart ve hibrit LED'lerin I-V ölçümleri verilmiştir.



Şekil 3.11. PFO-CdSeS hibrid LED lerin Akım-Voltaj (I-V) karakteristikleri

Genel olarak tüm devrelerin çalışma aralığı 1,5 ila 3 volt arasındadır. Burada en düşük çalışma aralığını elektrolüminesans ölçümlerinde olduğu gibi %2.5 lik nanokristal katkısı için vermiştir. Elektrolüminesans şiddetinin çok ciddi bir şekilde yükselmesi ve bunun yanında çalışma voltajının düşmesi çok umut verici bir sonuçtur. Nihai olarak alaşım nanokristallerin sentezi başarıyla yapılmış ve bunların hibrit led uygulamaları da başarılı sonuçlar vermiştir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kuantum nanokrsitaller olarak bilinen ve birçok alanda uygulama imkânı bulunan CdSe tabanlı nanokrsitallerin alaşım formları (CdSeS) kolloidal olarak çift faz metoduyla düşük sıcaklık (100^{o}C) ve normal atmosfer basıncı şartlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokristallerin, reaksiyon boyunca farklı zaman aralıklarında reaksiyon ortamından numuneleri alınıp UV-Görünür bölge absorpsiyonu ve flüoresans spektrumları incelenmiştir. Absorpsiyon ve flüoresans spektrumlarına dayanarak kuantum nanokristallerin kristal çaplarında reaksiyon süresine bağlı olarak kırmızıya kayma gözlenmiştir. Bu sonuç kristal yapıların zamanla büyüdüğünün göstergesidir. Reaksiyonun başlangıç kısımlarında alınan numunelerin geniş bir flüoresans spektrumuna sahip olmasının nedeni olarak reaksiyon başında ilk kristaller oluşurken yüzeydeki bozukluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. İlerleyen zamanlarda alınan numunelerinin spektrumlarının düzgün çıkması bu düşünceyi onaylamaktadır. Diğer yandan aynı reaksiyon süresine sahip fakat farklı Se/S mol oranı ile yapılan nanokristal sentezlerinde ise Se/S oranı arttıkça absorpsiyon ve flüoresans spektrumlarında maviye kayma gözlenmiştir. Elde edilen farklı Se/S mol oranına sahip nanokristallerin kuantum verimleri hesaplanmış ve en yüksek kuantum verimi 0.04 orana sahip nanokristalden elde edilmiştir.

Sentezlenen nanoparçacıkların boyut analizi için küçük açı X ışınları dağılması (SAXS), X ışınları difraksiyonu (XRD), Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) analizleri yapılmıştır. SAXS grafiklerinden gözlemlenen piklerin dar bir aralıkta olması sentezlenen nanokristallerin parçacık boyutu dağılımının oldukça dar bir aralıkta olduğunu göstermektedir. Nano kristallerin XRD pikleri incelenirken özellikle alaşım ve çekirdek yapıların karşılaştırması yapılmıştır. Reaksiyon ortamındaki Se:S oranına bağlı olarak X ışınları saçılma açısı çekirdek yapılı CdS ve CdSe nanokristalleri ile karşılaştırılmış ve yapının alaşım olduğu net bir şekilde gözlemlenmiştir. Se oranı daha fazla olan CdSeS alaşım yapı, CdSe çekirdek yapınınkine daha yakın saçılma verirken verirken S oranı fazla olan CdSeS alaşım yapı ise CdS çekirdek yapının saçılma açısına daha yakın saçılma vermektedir. Bu kaymalar aynı başlangıç oranı için devam eden bir reaksiyonda alınan ara numunelerde de gözlemlenmiştir. Yani kristal içinde zamanla S oranı arttıkça pikler CdS referans pikine doğru kayma göstermiştir. Bu gözlem alaşım yapının dereceli yani Se ca zengin çekirdek S ce zengin kabuk şeklinde olduğunu göstermiştir. Son olarak nanokristallerin kristal yapısı TEM sonuçlarıyla da

desteklenmiştir. Elde etiğimiz SAXS ve TEM sonuçları, parçacık boyutu dağılımının oldukça dar bir aralıkta olduğunu ve nanokrsitallerin istenen boyutta sentezlenebildiğini göstermiştir.

Sentezlenen nanokristallerle organik matrix içine katkı yapılarak hibrid led çalışmaları yapılmıştır. Hibrid ledlerde polifluoren isimli mavi ışık yayan bir polimer ile bu polimer içine belli oranlarda katkılanmış nanokristaller kullanılmıştır. Burada amaç mavi ışık yayan polifluoren polimerinin yaydığı ışığın bir kısmını nanokristalin absorplayarak kendi rengini veren emisyon yapması ve LED'den yayılan ışığın hem şiddetinde hem de renginde değişiklik beklenmesidir. Yapılan çalışmalar sonucunda Belirli bir orana kadar kuantum nanokristal katkısının ışınım şiddetini arttırdığı gözlenmiştir. Aynı zamanda LED'ler için önemli bir parametre olan çalışma voltajının da standart LED'lere kıyasla daha düşük bir değer olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmalar sonunda çekirdek-kabuk yapıların birkaç basamakta sentezi yerine daha yüksek flüoresans özellikli ve tek basamakta sentezlenen alaşım yapılar yakın gelecekteki çalışmalar için büyük umut vaat etmektedir. Alaşım yapıların polimer-hibrid ışık yayan diyot uygulamalarında ise hem ışıma şiddetini arttırması hem de daha düşük çalışma voltajı sağlaması bu alanda ilginin artmasına neden olması düşünülmektedir. Benzer şekilde sentezlenen alaşım nanokristalin yapısındaki Se/S oranına bağlı olarak farklı renklerde emisyon yapan yapıların elde edilmesi ve bu yapıların kullanılması ile üretilebilecek renkleri ayarlanabilen ışık yayan diyot teknolojisinin da yakın gelecekte hayata geçirilmesinin mümkün olduğunu gösterir.

KAYNAKLAR

Abhijit, M., Junichi, N., Naoto, T., Vasudevanpillai, B., Mitsuru I., 2007, Optical and Dynamic Properties of Water-soluble Highly Luminescent CdTe Quantum Dots, *Phys. Chem. B* , 111, 12765-12771.

Al-Salim, N., Young, A. G., Tilley , McQuillan, A. J., Xia, J., 2007, Synthesis of CdSeS Nanocrystals in Coordinating and Noncoordinating Solvent's Role in Evolution of the Optical and Structural Properties, *Chem. Mater*., 19 (21), 5185-5193.

Angshuman, N., Sarma, D. D, 2007 , White Light from Mn^{2+} -Doped CdS Nanocrystals: A New Approach, *Phys. Chem. C*, 111, 37, 13641-13644.

Anikeeva, P. O., Halpert, J. E. , Bawendi, M. G. , Bulovi V. ,2007, Electroluminescence from a Mixed Red-Green-Blue Colloidal Quantum Dot Monolayer, *Nano Lett*., 7 (8), 2196-2200.

Anonim, http://www.ışıkyayandiyot.com. [ziyaret tarihi : 26.06.2012]

Anonymous, http://en.wikipedia.org/wiki/Louis_E._Brus#cite_note-4[ziyaret tarihi : 26.06.2012]

Anonymous, "2006 Millennium technology prize awarded to UCSB's Shuji Nakamura", http://www.ia.ucsb.edu/pa/display.aspx?pkey=1475. Retrieved on 2007-05-30. [ziyaret tarihi: 26.06.2012]

Anonymous, 2003 Quantum Dot Corporation, The nanobiotechnology Forum.

Anonymous Margolin, J.http://www.jmargolin.com/history/trans.html [ziyaret tarihi :26.06.2012]

Anonymous, http://www.concepts.aero[ziyaret tarihi:25.06.2012]

Anonymous, http:// www.sony.com [ziyaret tarihi : 24.06.2012]

Anonymous,http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_selenide [ziyaret tarihi :23.06.2012]

Anonymous, 2005, http://web.uvic.ca/ail/techniques/epi-fluorescence.html university of Victoria [ziyaret tarihi :26.06.2012]

Baek, H. I. , Lee, C. H. J.2008, Optimization of White organic light emitting diodes based on emitting layer charge carrier conduction properties, *Phys. D: Appl. Phys*. 41, 105101.

Bailey, R. E., Nie, S., 2003, Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size, *JACS*, 125, 7100-7106.

Bing-Can. L., Xue-Qin. P., 2006, PLE spectra analysis of the sub-structure in the absorption spectra of CdSeS quantum dots, *Chin. Phys.*, 15, 5, 1067-1070.

Bruchez, Jr M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S., Alivisatos, A.P., 1998, Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels, *Science* , 281:2013-2016.

Burroughes, H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burn, P. L., Holmes, A. B.,1990, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, 347, 539–541.

Carver, B. M., 2006, Intro into the Engineering and Science of Nanotechnology-Quantum dots, 0909-504-06.

Chan, Y., Steckel, J. S., Snee, P. T., Caruge, J. M., Hodgkiss, J. M., Nocera, D. G., Bawendi, M. G.,2005, Blue semiconductor nanocrystal laser, *Appl. Phys. Lett*., 86, 73102.

Cozzolli, P. D., Manna, L., Curri, M. L., Kudera, S., Giannini,C., Striccoli,M., Agostiano, A., 2005, Shape and Phase Control of Colloidal ZnSe Nanocrystals, *Chem. Mater*., 17, 1296–1306.

Chou, C. H., Yang, C. H., Hsu C. S., Chen, T. M., 2007, Hybrid White-light Emitting – LED Based on Luminescent Polyfluorene Polymer and Quantum Dots, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 2785-2789.

Color distribution from multicolor LED arrays".(Optics Express). http://www.opticsexpress.org/viewmedia.cfm?uri=oe-15-6-3607&seq=0. Retrieved on 2008-09-10.

Cowan, D. O., Drisko R. L. E., 1970, Photochemical reactions. V. Photodimerization of acenaphthylene. Heavy-atom solvent effects, *J. Am. Chem. Soc*., 92, 6281-6285.

Dabbousi, B. O., Bawendi, M. G., Onitsuka, O. M., Rubner, F.,1995, Electroluminescence from CdSe quantum dot/polymer composites, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 1316–1318.

Darrell J. I., 2011, Drug delivery: One nanoparticle, one kill, *Nature Materials* 10, 342–343.

Feng, W., Wei, T., 2008, Optical Nonlinear Properties of CdSeS/ZnS Core/Shell Quantum Dots, *Chin. Phys. Lett.*, 25, 4, 1461-1464.

Gao, M., Richter, B., Kirstein, S., Mohwald, H.,1998, Electroluminescence Studies on Self-assembled films of PPV and CdSe Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4096-4103.

Gao, X., Cui, Y., Levenson, R. M., Chung, L. W. K., Nie, S.,2004, In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nat. Biotechnol.*, 22, 969-976.

Gemmern, P., Elsbergen, V., Grabowski, S. P., Boerner, H.L. Obl, H. P., Becker, H., Kalisch, H., Heuken, M. ,Jansen, R. H., 2006, Influence of carrier conductivity

and injection on efficiency and chromatcity in small-molecule white organic light-emitting diodes based on 4,4-bis(2,2-dipheniylvinyl)-1,1-spirobiphenyl and rubrene, *J. Appl. Phys.*,100, 123707.

Gerion, D., Pinaud, F., Williams, S. C., Parak, W. J., Zanchet, D., Weiss, S., Alivisatos, A. P., 2001, Synthesis and Properties of Biocompatible Water-Soluble Silica-Coated CdSe/ZnS Semiconductor Quantum Dots, *Journal Physical Chemistry B* , 105, 8861-8871.

Guldi, D., M., Schult-Drost,C., Sgobba, V., 2007, Zero-Versus One-Dimensional Water-souble CdTe Nanocrystals synthesis and Photophysical Characterization, J. Phys. Chem. C, 111, 9694-9703.

Guo-Yu, L., Yang-Wei, L., Yu-Fen, H., Huan-Tsung, C., 2007, Photo-asissted synthesis of highly fluoresncent ZnSe(S) quantum dots in aqueous solution, *J. Mater. Chem.*,17, 2661–2666.

Güneş, S., 2006, Nanostructured Electrodes From Inorganic Materials For Hybrid Solar Cells, Doktora tezi, Johannes Kepler Univ. Linz, Avusturya.

Hinds, S., Taft, B. J., Levina, L.,Sukhovatkin, V., Dooley, C., Roy, M. D., MacNeil, D. D.,Sargent, E. H., Kelley, S. O., 2006, Nucleotide-Drected Growth of Semiconductor Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc*., 128, 64-65.

Huynh, W. U. J., Dittmer, J., Alivisatos, A. P., 2002, Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells, *Science* , 295, 2425–2427.

Jang, E., Jun, S., Pu, L., 2003, High quality CdSeS nanocrystals synthesized by facile single injection process and their electroluminescence, *Chem. Commun.*, 2964–2965.

Kim, S., Lim, Y. T., Soltesz, E. G., De Grand, A. M., Lee, J., Nakayama, A., Parker, J. A., Mihaljevic, T., Laurence, R. G., Dor, D. M., Cohn, L. H., Bawendi, M. G., Frangioni, J. V.,2004 , Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping, *Nat. Biotechnol.*, 22, 93-97.

Kroutvar, M,. Ducommun, Y., Heiss, D., Bichler, M., Schuh, D., Abstreiter,G. J. ,Finley, J., 2004, Optically programmable electron spin memory using semiconductor quantum dots, *Nature* , 432, 81–84.

Krummacher, B., Mathai, M. K., Choong, V., Choulis, S. A., So, F. , Winnacker, A., 2006, Influence of charge balance and microcavity effect on resultant efficiency of organic-light emitting devices, *Org. Electron*., 7, 313-318.

Kumar, S. T., 2003, Hexagonal CdTe nanoparticles of various morphologies, *Chem. Commun.*, 2478–2479.

Kumar, S., Nann, T. J., 2004, First solar cells based on CdTe nanoparticle/MEH-PPV composites, *Mater. Res*., 19, 1990–1994.

Kumar, S., Ade, M., Nann, T., 2005, Synthesis and Structural Metastability of CdTe nanowires, *Chem. Eur. J.*, 11, 2220– 2224.

Kumar, S., Nann, T., 2006, Shape control of II-VI Semiconductor Nanomaterials, *Small*, 2,3, 316-329.

Li, Y. D., Liao, H.W., Ding,Y., Fan, Y., Zhang, Y., Qian, Y. T., 1999, Solvothermal Elemental Direct Reaction to CdE (E= S, Se,Te) Semiconductor Nanorod, *Inorg. Chem*., 38, 1382–1387.

Loss, D., Divincenzo, D. P., 1998, Quantum computation with quantum dots, *Phys. Rev.*, 57, 120–126.

Mamedova, N. N., Kotov, N. A., Rogach, A. L., Studer, J., 2001,Albumin-CdTe Nanoparticle Bioconjugates: Preparation, Structure, and Interunit Energy Transfer with Antenna Effect, *Nano Lett.*,1, 281-286.

Manna, L., Scher, E. C., Alivisatos, A. P., 2000, Synthesis of Soluble and processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-shaped CdSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc*., 122, 12700–12706.

Manna, L., Millirion, D. J., Meisel, Scher, A. E. C., Alivisatos,A. P., 2003, Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals, *Nat. Mater*., 2, 382–385.

Murray, C. B., Norris, D. J., Bawendi, M. G., 1993, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= S, Se, Te) semiconductor nanocrystallities, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8706–8715.

Moazzam, A., Soma, C., Angshuman, N., Akshay, K., Sameer, S., Chakraborty, S. , Sarma, D. D., 2007, White-light emission from a blend of CdSeS nanocrystals of different Se:S ratio, *Nanotechnology* , 18 , 075401-075405.

Nair, P. S. K., Fritz. P, G,. Scholes, D.,2005, Synthesis , structure and magnetic properties of a trinuclear[MnIIIMnII] single-molecule magnet, *Chem. Commun*., 2084– 2085.

Nikhil, R. J., Christopher, E., Jackie, Y. Y.,2007, Synthesis of Water-soluble and functionalized Nanoparticles by Silica Coating, *Chem. Mater*., 19, 5074-5082.

Nizamoglu, S., Ozel, T., Sarı, E. , Demir, H. V.,2007, White light generation using CdSe/ZnS core-shell nanocrystals hybridized with InGaN/GaN light emitting diodes, *Nanotechnology*, 18 , 065709.

Pan, D., Wang, Q., Jiang, S., Ji, X., An, L., 2005, Synthesis of extremely small CdSe and Highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals via a novel two-phase thermal Approach, *Adv. Mat*., 17, 2, 176-179.

Pan, et al , 2007, Low-temperature Synthesis of oil-soluble CdSe, CdS, and CdSe/CdS core/shell nanocrystals by using various water-soluble anion precursors, *J. Phys. Chem. C*, 111, 5661-5666.

Pardo, D. A., Jabbour, G. E., Peyghambarian, N.,2000, Application of screen printing in the fabrication of organic light-emitting devices, *Adv. Mater*., 12, 17, 1249-152.

Park, J. H., Park, S, Kim, T.H. Park, O. O., 2007, Enhanced electroluminescence in emissive polymer/CdSe double-layer films, *Thin Solid Films* ,515, 3085–3089.

Partridge, R. H., 1983, Electroluminescence from polyvinylcarbazole films 1, 2, 3 and 4, *Polymer*, 24, 733, 739.

Peng, X., Manna, L., Yang, W., Wickham, J., E Scher, Kadavanich,A.,2000, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature*, 404, 59–61.

Peng, Z. A., Peng, X.,2001, Mechanisms of the shape Evolution of CdSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc*., 123, 1389–1395.

Peng, Z. A., Peng, X.,2001, Formation of high- Quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor, *J. Am. Chem. Soc*., 123, 183–184.

Peng, Z. A. X., 2002, Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanodrystals via alternative routes: Nucleation and growth, *J. Am. Chem. Soc*., 124, 3343–3353.

Peng, X., 2003, Mechanisms for the shape-control and shape-evolution of colloidal semiconductor nanocrystals, *Adv. Mater*., 15,5, 459–463.

Pileni, M. P., 1993, Reverse micelles as microreactors, *J. Phys. Chem*., 97, (27) 6961–6973.

Pinna, N., Weiss, K,. Kongehl, H., Vogel,S. W., Urban, J., Pileni, M. P., 2001, Triangular CdS Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Stability, *Langmuir*, 17, 7982–7987.

Qin, D., Tao, Y. 2005, White organic light-emitting diode comprising of blue fluorescence and red phosphorescence, *Appl. Phys. Lett*. 86, 113507.

Qiang, W., Daocheng, P., Shichun, J., Xiangling, J., Lijia, A., Bingzheng, J.,2005, Anew two-phase route to high-Quality CdS Nanokristals, *Chem. Eur. J*., 11,13, 3843 – 3848.

Quinlan, F. T., Koether, J,. Tremel, W., Knoll, W,. Rishbud, S., Stroeve, P., 2000, Reverse micelle synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles, *Langmuir*, 16, 4049–4051.

Reed, M. A., Randal,l J. N. , Aggarwal, R. J., Matyi, R. J., Moore, T. M., Wetsel, A. E., 1988,Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure, *Phys Rev Let. t*60 (6): 535–537.

Santra, S., Malhotra, A., 2011, Fluorescent nanoparticle probes for imaging of cancer, *Nanomedıcıne and Nanobıotechnology*, 3.5.

Sanchez, S., 2006, Laboratory for Fluorescence Dynamics ,*4th Annual Principles of Fluorescence Techniques*, Genova, İtalya.

Sathyamoorthy, R., Sudhagar, S., SaravanaKumar, R., Matheswaran, P., Nair, G. R., 2010, facile synthesis of thiol- stabilized $CdSe_xTe_{1-x}$ nanocrystals, *Physica B*, 406, 715-719.

Sharma, P., Brown, S., Walte, G., Santra, S., Moudgil, B., 2006, Nanoparticles for bioimaging, *Advances in Colloid and Interface Science*, 123, 471–485.

Shieh, F. A,. Saunders, E., Korgel, B. A., 2005,General shape control of colloidal CdS, CdSe, CdTe Quantum rods and quantum heterostructures, *J. Phys. Chem. B*, 109, 8538–8542.

Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., 1977, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH)x, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578–580.

Simmons, B. A., Li, S., John, V. T,. Mcpherson, G., Bose ,L. A,. Zhou, W., He, J.,2002, Morphology of CdS nanocrystals synthesized in a mixed surfactant system, *Nano Lett*., 2, 263–268.

Sun, Y., Giebink, N. C., Kanno, H., Ma, B., Thompson, M. E., Forrest, S. R.,2006, Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light emitting devices, *Nature*, 440, 908.

Sunder, V. C., Eisler, H., Deng, J., Chan, T. Y., Thomas, E. L., Bawendi, M. G., 2004, Soft-lithographically embossed, multilayered distributed feedback nanocrystal lasers, *Adv. Mater*., 16, 24, 2137–2141.

Tan, Z., Zhang, F., Zhu, T., Xu, J., 2007,Bright and color saturated emission from blue light-emitting diodes based on solution-processed colloidal nanocrytal quantum dots, *NANO LETT*., 7, 12, 3803-3807.

Tan, Z, Hedrick, B., Zhang, F., Zhu, T., Xu, J., Henderson, R. H., Ruzyllo, J.,2008, Stable binary complementary white light-emitting diodes based on quantum dot/ polymer-bilayer structures, *IEEEPHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS*,20, 23.

Tang, A. , Teng, F., Gao, Y.H., Li, D., Zhao, S. L. , Liang, C. J., Wang, Y. S., 2007, White light emission from organic-inorganic heterostructure devices by using CdSe quantum dots as emitting layer, *Journal of Luminescence*, 122–123,649–651.

Tang, C. W., VanSlyke, S. A., 1987, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys*. Lett., 51, 913-916.

Tang, K. B., Qian, Y. T., Zeng, J. H., Yang, X. G., 2003, Solvothermal route to semiconductor nanowires, *Adv. Mater*., 15, 5, 448–450.

Teresa, P., Liberato, M., Stefan, K., Tim, L., Dmitry, K., Andrey, L. R., Simon, K., Joachim, R., Giovanni, N., Wolfgang, J. P.,2004,Hydrophobic nanocrystals coated an amphiphilic polymer shell: A general route to water soluble nanocrystals, *Nano Lett*., 4, 4 ,703-707.

Tessler, N., Medvedev, V., Kazes, M., Kan, S., Banin, H. U., 2002, Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes, *Science*, 295, 1506– 1508.

The Royal Swedish Academy of Sciences, Nobel Prize in Chemistry 2000, retrieved on July 2007.

Tierui, Z., Jianping, G., Yongxing, H.,Yadong, Y., 2007, A general approach for transferring hydrophobic nanacrystals into water, *Nano Lett*.,7,10, 3203-3207.

Wang, X. S., Dykstra, T. E. , Salvador, M. R., Manners, I., Scholes, G. D. ,Winnik, M. A., 2004, Surface passivation of luminescent colloidal quantum dots with poly(dimethylaminoethyl methacrylate) through a ligand exchange process, *Journal of American Chemical Society*, 126, 7784 – 7785.

Xing,Y., Chaudry, Q., Shen C.,, Kong, Y. K., Zhau, H. E., Chung, L. W., Petros ,J. A., O'Regan, R., Yezhelyev M. V., Simons J. W., Wang M. D., Nie S., 2007, Bioconjugated quantum dots for multiplexed and quantitative immunohistochemistry, *Nature Protocols 2*, 1152-1165.

Yang, H., Holloway, P. H.,2003, Electroluminescence from hybrid congugated polymer-CdS:Mn/ZnS Core/shell nanocrystals devices, *J. Phys. Chem. B*, 107, 9705-9710.

Zhao, J, Bardecker, J. A., Munro, A. M., Liu, M. S., I-Kang Ding, Y. N., Luo, J., Chen B., Jen, A. K.-Y., Ginger, D. S.,2006, Efficient CdSe/CdS quantum dot light emitting diodes using thermally polymerized hole transport layer, *NANO LETTERS*, 6, 3, 463-467.

Zhao, T., Ding, H.L., Shi, G.Y. , Jin, L.T.,2008, Synthesis of Bis(2-biphenyl-4-yl-8-quinolinolato) zinc and Its application in a novel White OLED, *Act. Chem. Sin*. 66, 10,1209.

Zheludev, N.,2007,the life times of the led- a 100 years history, *Nature Photonics* 1,4,189–192.

Zhivko, Z., Rumiana, B., Hideki, O., Rajan, J., Yusuke, I., Yoshinobu, B., 2006, Uncoated, broad fluorescent, and size-homogeneous CdSe Quantum dots for bioanalyses *Anal. Chem*., 78,321-330.

Zhu, D., Ye, H., Zhen, H., Liu, X., 2008, Improved performance in green light-emitting diodes made with CdSe-conjugated polymer composite, *Synthetic Metals*,158, 21-24,879-882.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Serhad TİLKİ
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Balıkesir -06.09.1986
Telefon	**:**	05072598066
Faks	**:**	
e-mail	**:**	serhadtilki@gmail.com

EĞİTİM

Derece			**Bitirme Yılı**
Lise	:	Fatma-Emin KUTVAR Anadolu Lisesi, Balıkesir	2004
Üniversite	:	S.Ü Müh-Mim Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü Konya	2009
Yüksek Lisans	:	S.Ü Müh-Mim Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü Konya	
Doktora	:		

YABANCI DİLLER

İngilizce ÜDS: 77.500

YAYINLAR

Nenad Marjanovic, Jens Hammerschmidt, Jolke Perelaer, Stan Farnsworth, Ian Rawson, Mahmut Kus, Esma Yene,l Serhad Tilki, Ulrich S. Schubert, Reinhard R. Baumann, "Inkjet printing and low temperature sintering of CuO and CdS as functional electronic layers and Schottky diodes*", J. Mat. Chem*. 21-13634, 2011.

Nenad Marjanovic, Alessandro Chiolerioi, Mahmut Kus, Faruk Özel, Serhad TİLKİ, Nenad Ivanovic, Zlatko Rakocevic, Velibor Andric, Tanza Barudzja, , Reinhard R. Baumann, "Inkjet printed thin films based on magnetite nanoparticles" *Journal of nanoparticle research".*(incelemede)

POSTER SUNUMLARI

Mahmut Kus, Serhad Tilki, Esma Yenel, İlker Akın, Faruk Özel, Mustafa Ersöz, "Highly Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Synthesized under Mild

Conditions", Nanotechnology for Sustainable Energy, Europan Science Foundation Conference,Obergurgl, Austria, 4-9 temmuz, 2010.

Nenad Marjanovic,Jens Hammerschmidt, Reinhard R.Baumann, Stan Farnsworth, Mahmut Kus, Serhad Tilki,"Printed Oxide Electronics" Large Area Organic and Printed Electronics Convention, LOPEC Frankfurt Almanya, Sözlü Sunum ve tam metin proceedings baskısı 31-Mayıs-2 Haziran 2010.

Mahmut Kus,Faruk Özel,Serhad Tilki, İlker Akın, Mustafa Ersöz, " Photoluminescence enhancement of CdS and CdSe nanoparticles synthesized based on different synthetic methods" ,Large Area Organic and Printed Electronics Convention, LOPEC Frankfurt Almanya, Sözlü Sunum ve tam metin proceedings baskısı, 31-Mayıs-2 Haziran 2010.

Mahmut Kus,Nenad Marjanovic,Jens Hammerschmidt,Reinhard R.Baumann Stan Farnsworth, Faruk Özel, Serhad Tilki ,"Oil soluble CdS nanoparticles as Component for Functional Ink-Jet Inks" , 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference ,NANOTR-VI İzmir, Türkiye, Sözlü sunum, 15-18 Haziran 2010.

Mahmut Kus,Alessandra Operamolla,Serhad Tilki,Esma Yenel,Yunus Çengeloğlu,Omar hassan Omar,Francesco Baburi,Gian luca M.Farinola,"Electron rich surfactant capped CdS nanoparticles for hybrid solar cells," 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference ,NANOTR-VI İzmir, Türkiye, poster sunumu, 15-18 Haziran 2010.

Serpil Tekoğlu,Ufuk Abacı,Mahmut Kuş, Caner Ünlü, Serhad Tilki, Serdar Özçelik, N.Serdar Sarıçiftçi,"Electroluminescence enhancement of Alloyed Cds_xSe_{1-x} Doped Polymer –Hybrid light emitting Diodes(PLEDs)",6th Nanoscience and Nanotechnology Conference ,NANOTR-VI İzmir, Türkiye Poster sunumu 15-18 Haziran 2010.

Canan Başlak,Esma Yenel,Serhad Tilki,Mahmut Kuş,Mustafa Ersöz ,"Quantum dot solar cells based on ternary alloy CdSexTe1-x and CdSexS1-x nanocrystals", European Materials Research Society, (E-MRS), 2011, Spring Meeting lumrs ıcam 2011& E-Mrs /Mrs Bilateral Conference on Energy, Nice ,France 9-13 mayıs 2011.

Sümeyra Büyükçelebi, Hilal Gübbük, Leyla Gürfidan, Mahmut Kuş, Serhad Tilki, Faruk Özel , Mustafa Ersöz, "Kolloidal Nanokristallerin Blok kopolimerler kullanılarak Nanodesenlenmesi.", Large area,organic&printed electronics convention (LOPE-C), Münih, Almanya, poster sunumu 18-21Haziran 2012.

Mahmut Kuş, Faruk Özel, Serhad Tlki, Mustafa Ersöz, "Color tunable Polymer Hybrid Light Emitting Diodes.", Large area,organic&printed electronics convention (LOPE-C), Münih, Almanya, sözlü sunum, 18-21Haziran 2012.

Mahmut Kuş, Faruk Özel, Serhad Tlki,Süheyla Kocaman, Mustafa Ersöz, " Colloidal nanoparticles for ink jet printed electronics" APOSTILLE workshop agenda, printed electronics : materials, components and applications,Novi sad Sırbistan, sözlü sunum, 26-28 Nisan 2012.