



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALAŞIM KOMPOZİSYONUNA BAĞLI OLARAK NANOKRİSTAL MALZEMELERİN ELEKTROKİMYASAL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ

Ayşenur ERDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA Anabilim Dalını

Temmuz-2013

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALAŞIM KOMPOZİSYONUNA BAĞLI OLARAK NANOKRİSTAL MALZEMELERİN ELEKTROKİMYASAL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ

Ayşenur ERDOĞAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

2013, 56 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ
Doç.Dr. Mahmut KUŞ

Bu tez çalışmasında kuantum nanokristaller olarak bilinen ve tıbbi görüntüleme işlemleri, LED'ler, güneş panelleri, elektronik ve bilgisayar uygulamaları gibi birçok alandaki uygulamalarda kullanılan CdSeS tabanlı nanokristal yapıların farklı alaşım formlarının kolloidal sentezi yapılmıştır. CdSeS partikülleri düşük sıcaklıklarda çift faz metoduyla toluen-su ara yüzeyinde kontrollü olarak sentezlenmiş ve elde edilen nanokristallerin optik ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Alaşım kompozisyonuna bağlı olarak hem optik hem elektrokimyasal özelliklerinde ciddi değişimler gözlenmiştir. Se:S oranı arttıkça aynı süreli sentez için fluoresans spektrumunda maviye kayma gözlemlenmiş bunun yanında redoks potansiyellerinde artış olmuştur.

Yapılan çalışmalar neticesinde alaşım nanokristallerin kullanılacağı alana göre farklı optik özelliklerinin kontrol edilebilirliği gösterilmiştir. Dolayısıyla istenen optik ve enerji seviyelerine sahip alaşım nanokristallerin çift faz yöntemi ile düşük sıcaklıkta sentezlenebileceği ve en uygun kristal yapının elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: CdSeS, Dönüşümlü Voltametri, Fluoresans Spektroskopi, Nanokristaller, XRD, XRD-SAXS.

ABSTRACT

MS THESIS

ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL PROPERTY OF NANOCRYSTAL MATERIAL DEPENDS ON ALLOY COMPOSITION

Ayşenur ERDOĞAN

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

Advisor: Asst.Prof.Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

2013, 56 Pages

Jury
Asst.Prof.Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ
Assoc.Prof.Dr. Mahmut KUŞ

In this study, CdSeS-based nanocrystalline alloy forms different structures known as quantum nanocrystals used in applications in many fields, such as medical imaging procedures, LEDs, solar panels, electronics and computer applications were synthesized by colloidal method. CdSeS particles were synthesized by dual phase method at low temperatures in the toluene-water interface controlled and optical and electrochemical properties investigated. Depending on the alloy composition, significant changes were observed both optical and electrochemical properties. Se:S ratio increases synthesis of the same duration as well as the redox potentials for the increase in the fluorescence spectrum of the blue shift has been observed in.

The result of work done by the different optical properties of the alloy nanocrystals shown controllability. Hence having the desired optical and energy levels of dual phase alloy nanocrystals synthesized by the method of low temperature and concluded that the most suitable crystal structure can be obtained.

Keywords: CdSeS, Cyclic Voltammetry, Fluoresans Spectroscopy, Nanocrystals, LED.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez sürecim boyunca benden hiçbir yardımını ve desteğini esirgemeyen, başarısını kendime örnek aldığım değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezindeki laboratuar imkânlarını ardına kadar bizlere açan ve çalışma olanakları sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca hiçbir zaman eksikliğini hissetmediğim, bilgi, öneri ve tecrübelerini esirgemeyen, maddi ve manevi konularda bana her türlü desteği sağlayan, kapısını her çaldığımda güler yüzü ve şen kahkahasıyla karşılayan kıymetli hocam Doç. Dr. Mahmut KUŞ' a en içten duygularımla teşekkürlerimi sunarım.

Gerek bilimsel deneyimleri ve destekleriyle, gerekse maddi manevi konularda her zaman yanımda olan, tüm stres ve mutluluğumu paylaşan nadide insanlar Uzm. Tuğbahan YILMAZ Alıç'a, Tuğba DURMUŞ ve ailesine, şekillerimin büyük bir titizlikte çiziminde bana yardımcı olan Okan BİRİNCİ ve Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ'ye, pozitif haliyle bana güç veren Koray KARA ve Arge Merkezinde çalışan, merkezimizi aile ortamına çeviren tüm grup arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Başladığım her yolda beni destekleyen, üzerimde ödeyemeyeceğim emekleri olan, desteklerini her daim yanımda hissettiğim, tecrübeleriyle beni aydınlatan çok sevdiğim babam Musa Erdoğan, annem Güldane Erdoğan ve kardeşlerim Ahmet M. Erdoğan, Aykut Erdoğan, K.Nevzat Erdoğan ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Ayşenur ERDOĞAN
KONYA–2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **2**

2.1. Kuantum Nanokristaller 3
2.1.1. Kuantum nanokristallerin genel özellikleri 3
2.1.2. Kuantum nanokristallerin floresans özellikleri 6
2.1.3. Kuantum nanokristallerin sentez yöntemleri 9
2.1.4. Kuantum nanokristallerin uygulama alanları 12

3. MATERYAL VE YÖNTEM **20**

3.1. Kimyasallar 20
3.2. Araçlar 20
3.3. Nano Kristal Sentezi 20
3.3.1. Kadmiyum miristat sentezi 20
3.3.2. NaHSe sentezi 21
3.3.3. CdSexS(1-x) (Alaşım) nanokristallerinin sentezi 21
3.4. Analiz Yöntemleri 22
3.4.1. UV-VIS optik soğurma tekniği 23
3.4.2. Fluoresans tekniği 23
3.4.3. X ışını saçılması (XRD) 24
3.4.4. Yüksek çözünürlüklü geçirgen elektron mikroskobu HR-TEM tekniği. 24
3.4.5. SAXS 24
3.4.6. Voltametri 24
3.4.6.1. Dönüşümlü Voltametri 29

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **29**

4.1. Nanokristallerin karakterizasyonu 29
4.1.1. Optik özellikler 29
4.1.1.1. UV-VIS ve Fluoresans çalışmaları 29
4.1.2. Yapısal özellikler 34
4.1.2.1. SAXS çalışmaları 34
4.1.2.1. X ışını analizi 35
4.1.2.1. HR-TEM çalışmaları 36
4.1.3. Elektrokimyasal Analizler 37

4.1.3.1. Dönüşümlü Voltametri 37

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 41

KAYNAKLAR 42

ÖZGEÇMİŞ 47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

^{o}C	:Sıcaklık ölçüsü birimi
Cd	:Kadmiyum
CdSe	:Kadmiyum Selenür
CdSeS	:Kadmiyum Selenür Sülfür
NaHSe	:Sodyum Hidrojen Selenür
S	:Kükürt
Se	:Selenyum
SiO_2	:Silisyum oksit
(-COOH)	:Karboksil
(-NH2)	:Amin
(-SH)	:Merkapto

Kısaltmalar

CB	:İletkenlik Bandı
CV	:Dönüşümlü Voltametri
HDA	:Hekzadesilamin
HR-TEM	:Yüksek Çözünürlüklü Termal Elektron Mikroskobu
LED	:Işık Yayan Diyot
LSV	:Doğrusal Taramalı Voltametri
PEG	:Polietilenglikol
TBAHFB	:Tetrabutilamonyumtetrafloroborat
TBATHFP	:Tetrabutilamonyumtetrahekzaflorofosfat
TEM	:Termal Elektron Mikroskobu
TOPO	:Trioktilfosfinoksit
UV-VIS	:Ultraviyole Görünür Bölge
VB	:Değerlik Bandı
XRD	:X-Işını Saçılımı
SAXS	:Küçük Açı X-Işını Saçılımı
KN	:Kuantum Nanokristaller
DC	: Doğru Akım
GCE	: Glassy Carbon Electrode
Pt	: Platin

1. GİRİŞ

Nano teknoloji günümüzde bilim dünyası için oldukça popüler bir konudur. Nano teknoloji denilince akla ilk gelen şey boyuttur. Nano teknoloji de 100 nm'nin altındaki malzemeler söz konusudur. Bunun sebeplerinden en önemlisi nano teknolojinin, bilimin son elli senelik trendi olan minyatürleştirmede (miniaturisation) yeni bir kademe olmasının yanı sıra olarak nano malzemelerin gösterdikleri kuantum etkileridir. Malzemeler genellikle kuantum mekaniğinin özelliklerini 100 nanometre olarak kabul edilen sınırın altında göstermeye başlarlar. Bu da kuantum noktalarının en önemli özelliklerindendir.

Kuantum noktaları (quantum dot), adını ilk kez Yale Üniversitesinde uygulamalı fizik profesörü olan Mark REED (1988)'den almış ve ilk kez Bell Laboratuarında çalışırken Louis E.Brus (1973) tarafından keşfedilmiştir. Kuantum noktaları periyodik cetvelin II-VI, III-V grubu bileşiklerinden elde edilirler. Boyutları atomik düzeyde olduğu için (1-10 nm) bilime ve teknolojiye eşsiz özellikler sunmaktadırlar. Bu atomik yapılarından dolayı boyutları bilinen yığın haldeki yarı iletkenler ile atom veya moleküller arasında bir yerde bulunmaktadırlar. Yarı iletken nanoparçacıkların sahip oldukları yüksek absorpsiyon katsayılarının yanı sıra boyutlarının ayarlanabilirliği, kullanım alanlarının artmasını sağlamıştır (Carver 2006). Yarı iletken nanoparçacıklar, 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 iletken nanoparçacıkları bu kadar ilgi çekici kılan ve de vazgeçilmez yapan özelliklerin başında üretim sonrasında bazı dış uyarılarla (voltaj ve ısı farkı, foton bombardımanı vs.) değiştirilebilir elektriksel iletkenlikleri gelmektedir. Bu özellikleri ile yarı iletkenlerin sıkça kullanıldığı görüntüleme endüstrisinde kullanılan ışık yayan diyotlarda (LED) kuantum nanokristallerin kullanılabilirliğini gündeme getirmiştir. Kuantum nanokristallerin fluoresans ışınımları geniş bir dalga boyu aralığında ayarlanabildiğinden LED teknolojisinde kullanımı mümkün olmaktadır (Quantum dot corp.2003). Kuantum noktalarınının güneş pili çalışmalarında kullanılması ile çalışmalara yeni bir boyut kazandırmış ve bilim adamlarının 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.

Nano teknolojideki hızlı gelişmelerle birlikte, kuantum nanokristallerin biyoteknolojik uygulamalarda kullanılması da ilerlemiştir. Kuantum nanokristallerin ve yarı iletken nanokristallerin biyoteknolojik alanda kullanılmasıyla hastalıkların teşhis ve takibinde ve biyogörüntüleme uygulamalarında önemli bir adım atılmıştır. Yakın gelecekte kuantum nanokristallerin daha geniş uygulama alanlarında yaygınlaşacağı düşünülmektedir (Carver 2006).

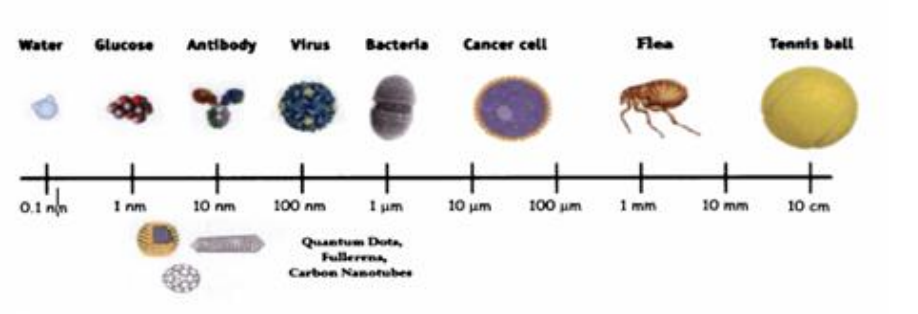
Bu tez çalışmasında birçok uygulama alanına sahip inorganik kolloidal $CdSe_xS_{(1-x)}$ kuantum nokta yapılı nanokristalinin literatürde geçen yöntemlerden farklı olarak düşük sıcaklıkta (110ºC'de) çift faz metoduna göre elde edilip, optiksel ve elektriksel karakterizasyonunun yapılması hedeflenmiştir. Aşağıda kaynak araştırması bölümünde kısaca kuantum nanokristallerin genel özelliklerinden, sentez yöntemlerinden ve uygulama alanlarından bahsedilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kuantum Nanokristaller

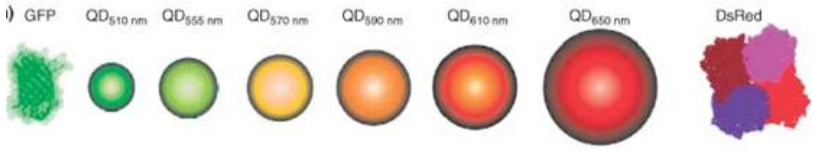
2.1.1. Kuantum nanokristallerin genel özellikleri

Basit bir tanımla kuantum noktacıkları ya da nanokristallerin**,** büyüklükleri 1-10 nm arasında değişen bir yarıiletken türü olduklarını söyleyebiliriz. Boyutlarının küçük olmasından dolayı kuantum noktacıklarının özellikleri üzerinde kolayca oynanabilir ve böylece bu parçacıklar yeni uygulamalarda kullanılabilmektedirler. Optik özellikleri kristal çapına bağlı olarak değişen parçacıkların boyutları yaklaşık bir proteininki kadardır. Şekil 2.1'de biyolojik numunelerin nano boyutta gösterimi verilmiştir.



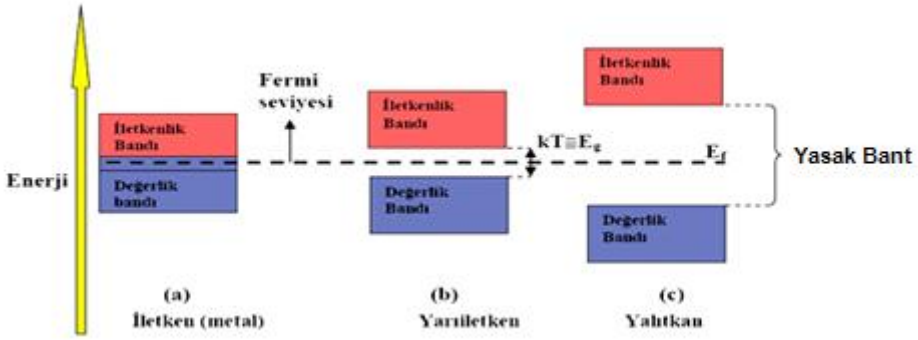
Şekil 2.1. Boyut skalasında kuantum nanokristallerin yerinin gösterimi (Feynman, 2008)

Şekil 2.2'de ise biyolojik numunelerin kristal çaplarının karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 2.2. Bir kuantum nanoparçacığın kristal çapının proteinlerle kıyaslanması

Kuantum noktacıklarının özellikleri en çok boyut ve içerdiği atomlara bağlıdır. Kuantum nanoparçacıklar yüksek fluoresans yayan farklı moleküler boyutlardaki yarı iletken nanokristaller olup, proton ve nötron içermeyen taklit atomlardır. Kuantum noktacıklarının enerji seviyeleri ayrık olduğu için kuantum noktacığına atom ekleyip, çıkarma yasak bölgenin sınırlarını değiştirir. Kuantum noktacığının yüzey geometrisini değiştirmekse yasak bölgenin enerjisini değiştirir.



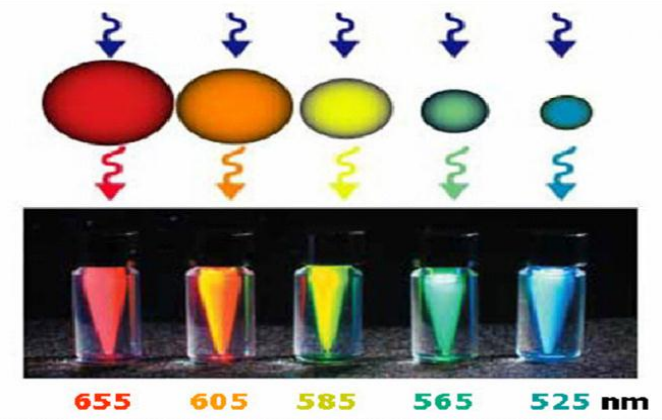
Şekil 2.3. Enerji-düzey band diyagramı (Seale, 2003)

Anorganik yapıdaki kristal malzemeler genel olarak yalıtkanlar, yarı iletkenler ve iletkenler olmak üzere üç ayrı sınıfta incelenmektedir. Yalıtkanlar sınıfına giren anorganik yapıdaki kristal malzemelerde elektronlar değerlik bandının olduğu bölgede yer almaktadırlar. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi iletken sınıfına giren anorganik yapıdaki kristal malzemelerin iletkenlik bandında elektronlar bulunmasına karşın, yarı iletken sınıfına giren malzemelerde elektronlar değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında bulunurlar. Bu tanımlamaları değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan bölge yasak bant olarak adlandırılır ve bu bölge için bant aralığı, iletkenlerde yaklaşık 0.1 eV, yarı iletkenlerde 0.5-3.5 eV ve yalıtkanlarda ise 4 eV'dan daha büyük değerlerdedir.

Yarı iletken anorganik kristallerde parçacık büyüklüğü 10 nm'ye kadar olan malzemeler kuantum nanoparçacıklar (quantum dots) olarak bilinirler. Özellikle II-VI grubu elementlerin bileşiklerinden üretilen kristal yapıdaki kuantum nanoparçacıklarının, parçacık boyutuna bağlı olarak çok farklı optik ve enerjik özellikler göstermektedirler. Yarı iletken malzemelerin ışık veya ısı ile uyarılması sonucu iletken hale geldikleri de bilinmektedir. 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), laser 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. 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). Buna karşın ışık veren organik inorganik hibrit diyotlar ve biyotıp gibi uygulama

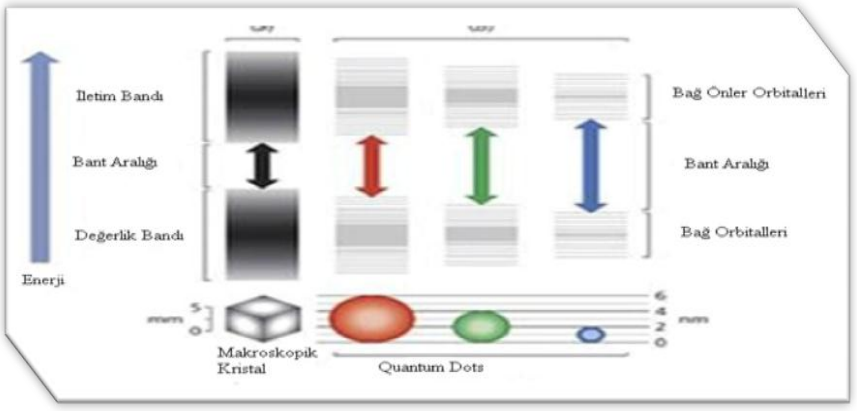
alanlarında daha çok küresel yapıdaki nanoparçacıklar tercih edilmektedir (Hinds ve ark. 2006; Mamedova ve ark. 2001).

Periyodik tablo da II-VI, III-V veya IV-VI grubu elementlerin bileşiklerinden üretilen kristal yapıdaki kuantum nanoparçacıklarının, optik özellikleri kristal büyüklüğüne bağlı olarak değişim göstermektedir. Yani kuantum noktalarda boyut kontrol edilebilir bir parametredir. Bu özellik 'kuantum sınırlaması' (quantum confinement) etkisi ile birleşince kuantum noktalar yaptıkları ışımanın renginin farklı olması gibi sıra dışı optik ve elektriksel özellikler göstermektedirler.



Şekil 2.4. Çeşitli boyutlardaki kadmiyumselenür (CdSe) kuantum nanokristallerinin mor ötesi ışın altındaki görüntüsü (Cenger, 2006)

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi en küçük noktalar mavi ışıma yaparken, büyük noktalar kırmızı ışıma yaparlar. Örneğin; 2 nm çaptaki CdSe/ZnS kuantum noktaları mavi ışık yayarken, 7 nm çapında olan CdSe/ZnS kuantum noktaları kırmızı ışık yaymaktadırlar. Dolayısıyla kuantum noktalara görülebilir bütün frekanslarda ışıma yaptırabilmek, hatta kızılötesi ışıma yaptırabilmek mümkündür.



Şekil 2.5. Kuantum nanokristallerin boyutlarının büyümesinin band aralığına etkisi

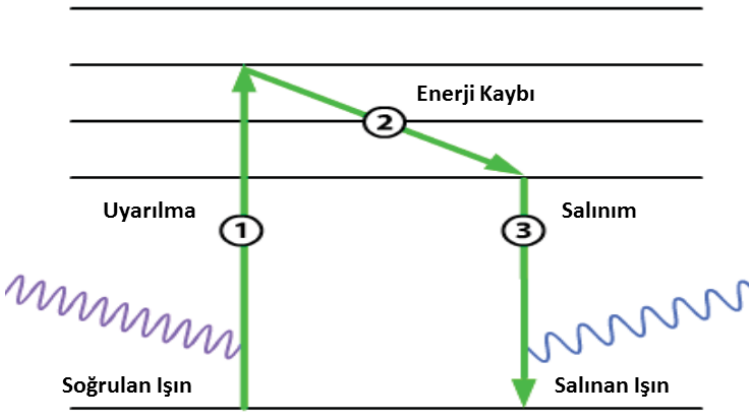
Şekil 2.5'te görüldüğü gibi CdSe nanokristalleri büyüdükçe fluoresans ışınımı kırmızı bölgeye kaymaktadır. Bu kayma değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan ve bant boşluğu olarak adlandırılan aralığın daralmasından dolayı olmaktadır. Bu daralmanın nedeni parçacığın büyümesi ile daha fazla 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 özelliklerinde bir değişme olmaz. Bu olaya ***Kuantum Sınırlaması*** denir.

2.1.2. Kuantum nanokristallerin fluoresans özellikleri

Kuantum nanokristaller sahip oldukları fluoresans özellikler sayesinde tıbbi görüntüleme işlemleri, LED'ler, güneş panelleri, elektronik ve bilgisayar uygulamaları gibi birçok alandaki uygulamalarda kullanılırlar.

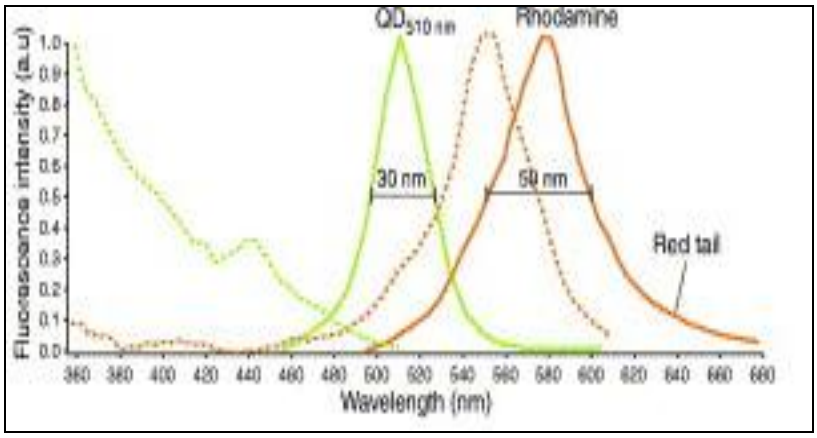
Işığın soğrulması sonucu bir elektron, temel halden uyarılmış hal seviyelerinden birine çıkar ve kalma süresini ($\tau \sim 10^{-8}$ s) tamamladıktan sonra iç dönüşümle uyarılmış hal seviyelerinin en alt tabakasına iner. Buradan da temel enerji seviyesine dönerken ışıma yaparak dönmesi olayına ***fluoresans*** denir. Uyarılmış elektronun değerlik bandındaki yeri boş kaldığı için burası ***boşluk*** olarak tasvir edilir ve uyarılmış elektron, değerlik bandına dönerken sahip olduğu enerjiyi harcaması gereklidir. Bu enerji çıkışı ışınım şeklinde gerçekleşir ve elektron ne kadar enerjiye sahipse (yani bant boşluğu ne kadar büyükse) yaydığı enerjide o kadar fazladır. Elektronun değerlik bandına dönerken ışık saçmasıyla, nesnelerin renklerini gözlemleyebiliriz. Öte yandan elektron ışınımsız

bir dönüşümle ısı yayarak geri döner. Şekil 2.6'da soğurma ve fluoresans olayları gösterilmiştir.



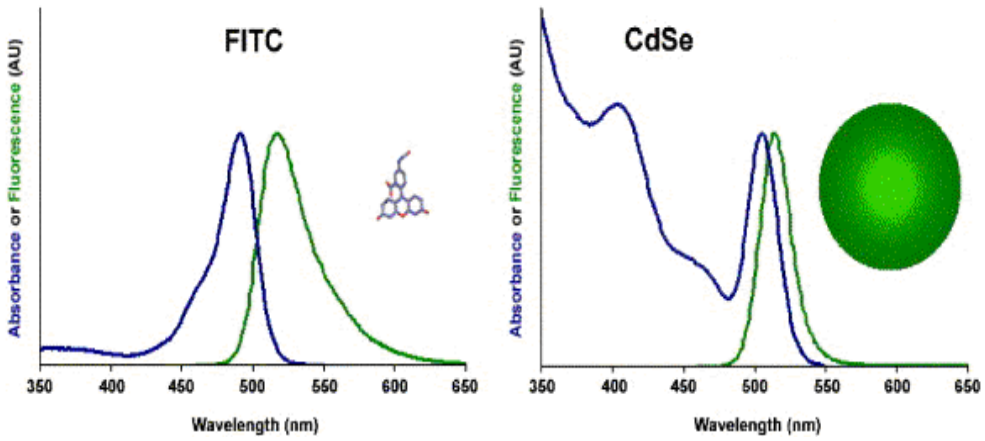
Şekil 2.6. Elektronun iletkenlik bandına geçip tekrar değerlik bandına dönüş çevrimi

Soğrulan her foton temel hale ışın olarak dönmeyebilir. Bunun ölçüsü kuantum verimi ile ifade edilir. Teorik olarak ***kuantum verimi veya kuantum verimi oranı;*** lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Eğer soğurulan her foton ışınım olarak veriliyorsa kuantum verimi %100 yani 1'dir. Fluoresans bir molekül için bazı şartlar altındaki kuantum verimi bire yaklaşır. Buna karşılık fluoresans yapmayan kimyasal türler sıfıra yakın verimlere sahiptir. Kuantum nanokristallerde ki kuantum verimi de çok yüksektir ve bu da onlara çok büyük avantaj sağlamaktadır. Örneğin; Şekil 2.7'de gösterildiği gibi, bir organik boyar madde olan rhodamine ile bir kuantum nanoparçacığın fluoresans şiddetleri karşılaştırıldığında, yarı dalga genişliklerini göz önüne alırsak kuantum nanoparçacığın çok daha dar ve keskin bir pik verdiği görülür. Bu dar ve keskin pikler sayesinde yapılan farklı dalga boylarındaki ışımalar farklı renklerde net bir şekilde görülür. Rhodamine de ise fluoresans pikleri geniş bir alana yayıldığından farklı dalga boylarındaki ışımalar aynı renk olarak görülmektedir. Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi kuantum nanokristallerde her dalga boyuna ayrı bir renk geldiği söylenebilirken aynı spektrum hassasiyeti boyar maddede gözlenmemektedir (Tilki, 2012).



Şekil 2.7. Kuantum nanoparçacığın fluoresansının rhodamine ile kıyaslanması (Santra ve Malhotra, 2011).

Şekil 2.8'de canlı bir hücredeki kılcal damarların görüntülenmesinde bir organik boyar madde olan FITC'ye göre kuantum nanokristallerin ne kadar net bir görüntü sağladıkları görülmektedir.



Şekil. 2.8. Canlı hücredeki kılcal damarların absorpsiyon ve fluoresans spektrumları (a) FITC-Dextran (b) Kuantum nanokristal (Bailey ve ark., 2001)

2.1.3. Kuantum nano kristallerin sentez yöntemleri

Nano partiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler; aşağıdan yukarı "Bottom Up" ve yukarıdan aşağı "Top Down" olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir.

Yukarından aşağıya yaklaşımına dâhil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olarak adlandırılmaktadır. Bu tekniklerde klasik öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Özel laboratuar altyapısı gerektirmektedir ve maliyeti yüksektir.

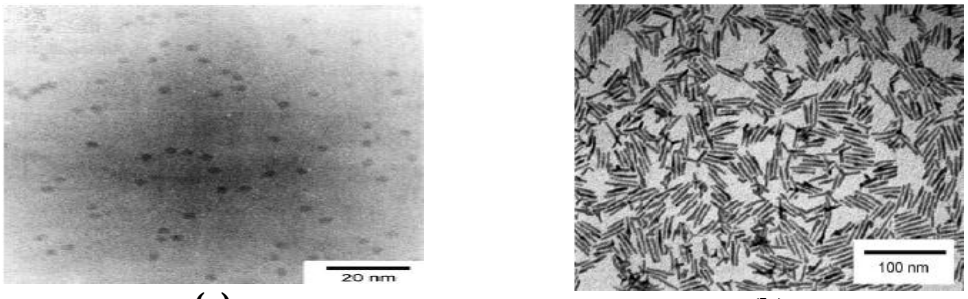
Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil olan yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları, kimyasal reaksiyonlar ile büyüterek partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Nanokristallerin metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla çalışmaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprey piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen yöntemlerindendir (Zaki, 2006 ve Wolfgang, 2004). Bu metotta sentez kısaca, 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. (Gürmen, 2010)

Bu nedenle nanoparçacık sentezi ile ilgili çalışmalar "aşağıdan yukarı" metodu yönünde yoğunlaşmış ve birçok sentetik yöntem literatüre kazandırılmıştır. İyonik başlatıcıları kapsayan sentetik yöntemler ise şunlardır:

- Yüksek Sıcaklıkta Organometalik Başlatıcılar ile Sentez
- Misel Metodu ile Nanokristal Sentezi
- Solvatermal Metot
- İki Fazlı Reaksiyon Ortamında Sentez

2.1.3.1. Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile sentez

Alivizatos ve ark. (2000)'larının, Murray (1993) 'ın önerdiği metotta yaptıkları küçük boyuttaki değişiklik ile küresel CdSe nanoparçacıkları, çubuk CdSe nanoparçacıklar olarak elde edilmiştir. Murray (1993)'ın önerdiği metotta TOPO yüzey aktif madde olarak kullanılırken, Alivizatos ve ark.(2000)'ları iki çeşit yüzey aktif maddenin (TOPO ve fosfonik asit) karışımını kullanarak yüksek kalitede CdSe nanoparçacıklarını sentezlemişlerdir. Şekil 2.9'da Murray (1993)' ün ve Alivizatos ve ark. (2000)'larının sentezlediği CdSe nanoparçacıklarına ait TEM görüntüleri verilmiştir.



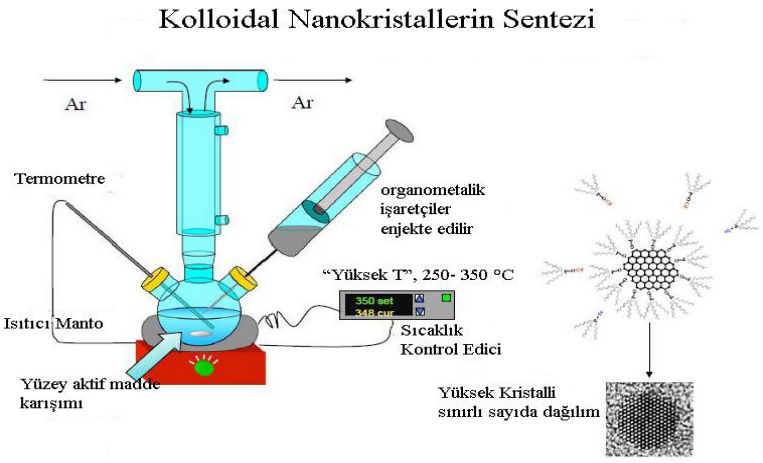
(a) **(b)**

Şekil 2.9. (a) Murray ve ark. (1993) tarafından sentezlenen küresel CdSe nanoparçacıkları, **(b)** Alivizatos ve ark. (2000) tarafından sentezlenen çubuk şeklindeki CdSe nanoparçacıklarına ait TEM görüntüleri

Alivizatos ve ark. (2000)'larının yaptığı yüzey aktif maddeye ilave edilen fosfonik asit ile CdSe nanoparçacıklarının şeklinin değişmesi, nanoparçacık sentezinde parçacık şekli kontrolünün ne kadar hassas olduğunu göstermektedir. Alivizatos ve ark. (2000; 2003), Peng ve ark. (2001; 2003)'ları yaptıkları çalışmalarda parçacık şeklini kontrol etmede birçok teknik geliştirmişlerdir. Bu teknikler sonucunda; damlacık, sivri çubuklar ve palmiye ağacı şeklinde birçok nanoparçacık sentezlemişlerdir.

Cozolli ve ark. (2005)'ları ise yüzey aktif madde türü olarak aminli bileşikler kullanarak parçacığın şeklini kontrol edebileceklerini göstermişlerdir. Öte yandan Nann ve ark. (2003; 2005; 2006)'ları da yüzey aktif madde olarak TOPO ve HDA (hekzadesilamin) kullanarak Kadmiyum Tellür (CdTe) ve CdSe nanoparçacıklarını küresel olmayan şekillerde sentezlemeyi başarmışlardır. Verilen örneklere göre; yüzey aktif maddenin yapısı, parçacık şeklini kontrol etmede önemli bir rol oynamaktadır.

Şekil 2.10'da kolloidal nanokristallerinin sentez şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Kolloidal nanokristallerin sentezi

2.1.3.2. Misel metodu ile nanoparçacık sentezi

Kristal yüzeyinde ikincil bir reaksiyon ile miseller oluşturularak yüzeyin pasifleştirilmesi sonucunda büyümenin şeklinin ve hızının kontrol edildiği sentez yöntemidir (Pileni ve ark. 1993; Pinna ve ark. 2001). Nanoparçacık sentez yöntemleri arasında önemli bir yer tutmaktadır (Quinlan ve ark. 2000). Simmons ve ark (2002) iki çeşit yüzey aktif madde karışımı kullanarak büyümenin yönünü kontrol edebilmişlerdir. Yüzey aktif madde olarak bis(2-etil hekzil) sülfosüksinat ve lesitin kullanmışlardır. Bu yöntemin en büyük olumsuzluğu elde edilen nanoparçacıkların kristal yapılarında bozuklukların fazlaca görülmesi ve fluoresans verimlerinin düşük olmasıdır.

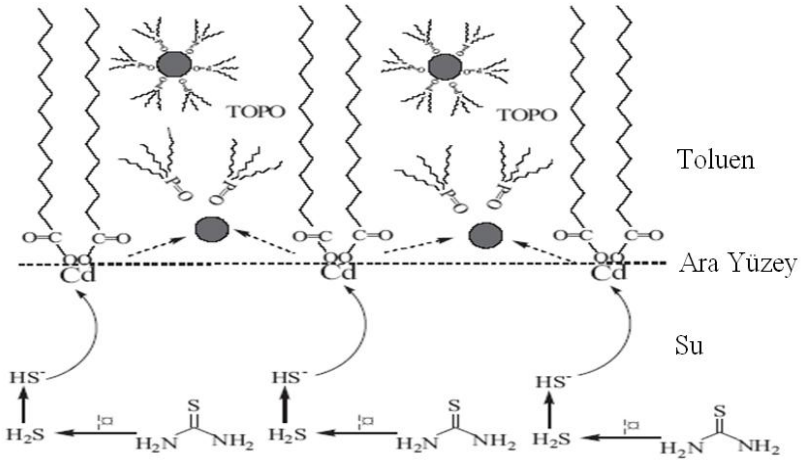
2.1.3.3. Solvatermal metod ile sentez

Yüksek basınç altında ve kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklık uygulanan bu metot, çözücü içerisinde nanoparçacıkların eldesine dayanmaktadır. Yüksek basınç çözücü içinde tam çözünemeyen maddelerinin çözünebilmesini ve reaksiyona girmesini hızlandırır. Bu metot ile değişik morfolojiye sahip nanoparçacıklar sentezlenmiştir (Li ve ark. 1999; Tang ve ark., 2003). Bu yöntemin dezavantajı; otoklavlar içinde yapılan bu sentezlerde aynı reaksiyon ortamı için sistematik çalışma yapılamamaktadır.

2.1.3.4. İki fazlı reaksiyon ortamında sentez

Bu sentez yönteminde birbiriyle karışmayan iki çözücü kullanılmaktadır. Nanoparçacıklar; sıcaklığa bağlı olarak birbiri ile karışmayan iki sıvı yüzeyi arasında oluşmaktadır. Fazlardan biri genelde su diğeri ise toluen, hekzan gibi organik çözücülerdir. Çıkış maddemiz su fazından ara yüzeye gelmekte ve ara yüzeyde organik fazdaki reaktif ile parçacığı oluşturmaktadır. Oluşan parçacık yüzey aktif maddenin etkisi ile organik faza geçmektedir. Wang ve ark. (2005)'ın önerdiği bu metotta kükürt (S), selenyum (Se), Telleryum (Te) gibi anyonik türler su fazında, metal atomları ise organik fazda yer almaktadır (Qiang ve ark. 2005; Pan ve ark. 2005). Bu teknik otoklav içerisinde uygulanabildiği gibi düşük sıcaklıklarda da uygulanabilmektedir ve yüksek kalitede nanokristal oluşumu gözlenmektedir.

Şekil 2.11.'de iki fazlı reaksiyon ortamında CdS nanokristallerinin oluşum mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.11. Toluen-Su Ara yüzeyinde CdS Nanokristallerinin Oluşma Mekanizması (Pan ve ark 2005)

2.1.4. Kuantum nano kristallerin uygulama alanları

Kuantum nanokristallerde boyut kontrol edilebilir bir değişken olduğu için kuantum noktanın boyutunu değiştirerek rengini de kontrol edebilme kabiliyetine sahip olmaktadır. Bu nedenle farklı bir alan açmaktadır. Tıpta teşhis için kullanılan biyo-ajanlar, daha verimli çalışan güneş panelleri, daha az enerjiyle çalışan lazerler, istenilen renkte LED aydınlatmalar, az enerjiyle çalışan ve daha fazla aydınlatan ampuller, yine

daha az enerjiyle çalışan plazma televizyon ve ekranlar gibi elektronik ve bilgisayar uygulamaları gibi birçok alandaki uygulamalarda kullanılmaktadır. Çok geniş bir kullanım alanına sahip olan bu nano parçacıkların kullanım alanları 2.1.4.1 başlığı altında özetlenmiştir.

2.1.4.1. Biyoteknolojik uygulamalar

Nano bilimdeki hızlı gelişmeler bilim adamlarına iyi bir şekilde kontrol edilebilen ve benzersiz optik özelliklere sahip nanomateryaller geliştirmelerine imkan sağlamıştır. Son zamanlarda biyologlar nanomateryalleri hastalıkların teşhisi, gen terapileri gibi farklı uygulamalarda kullanmaya başlamışlardır. Bu uygulamaları:

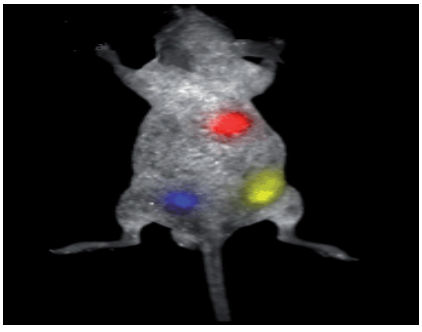
- ✓ DNA ve mRNA izlenmesi
- ✓ İçsel hücre etiketleme
- ✓ Hücre ve bütün vücut görüntülenmesi
- ✓ Hastalık yapıcılar ve toksikler için dedektör olarak
- ✓ İlaç dağıtımı ile hastalıkların tedavisi

olarak sınıflandırabiliriz.

Nature Nanotechnology dergisinde yer alan araştırmaya göre, boyları 2-6 nm arasında değişen ve yarı iletken nano kristaller anlamına gelen kuantum noktaları yutma veya enjeksiyon yöntemi ile insan hücrelerine girerek; boyutlarına göre taşıdıkları farklı yöntemlerle tıbbi görüntüleme alanında kullanılabileceklerdir. Boyutlarının çok küçük olması nedeniyle virüs ve hastalıkları tespit edebilecek kuantum noktaları içerisinde kadmiyum, selenyum, kükürt, kurşun gibi çeşitli metaller bulundurmaktadırlar. Mor ötesi ışınla temas gibi tehlike yaratabilecek bir durumda, kuantum noktalarının parçalanarak içerdikleri metallerin insan vücuduna dağılma ihtimali bulunmaktadır. Ağır metaller kategorisine giren bu maddeler insan sağlığına zarar verebilecek etkilere sahip olduğu için tedavi amaçlı kullanılmasında sakıncalar olduğu düşünülmektedir. Ancak; böbrek, karaciğer ve dalağa diğer bölgelere kıyasla daha kolay yerleşen ve bu bölgelerde görülen hastalıkların görüntülenmesi ile ilgili başarılı sonuçlar veren kuantum noktaları ile ilgili çalışmayı gerçekleştiren araştırmacılar herhangi bir kırılma olmazsa sistemin sorunsuz işleyeceğini belirtmekteler. Bilim çevreleri kadmiyumun

organlarda 90 gün boyunca kaldığını ve bu durumun insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olabileceğini de vurgulamışlardır. (http://www.istanbul.edu.tr/iuha/?p=32337)

Nanokristaller hastalıkların teşhis ve tedavisi amaçlı kanserin tanısında da kullanılırlar. Kanser, gelişimi uzun süren bir hastalıktır. Erken evrelerde teşhis edilmesi tedavisinde kolaylıklar sağlamaktadır. Hücrelere, mutasyonun erken evrelerinde müdahale edilebilirse kanser gelişimini durdurabileceği belirtilmiştir (Auyang, 2006). Klasik teşhis yöntemlerinde karşılaşılan çeşitli problemler, bu yöntemlerin verimliliğini azaltır. En önemli problemler spektrum aralığının sınırlı oluşudur (Eh-daie, 2007). Nanoteknoloji yardımıyla, tümörler erken dönemde teşhis edilebilir. Kanser teşhis ve tedavisinde kullanılan, nanoteknoloji ile üretilen araçlardan birisi kuantum nanopartiküllerdir. Kuantum nanopartiküller CdSe, CdTe veya indium fosfat gibi yarı iletkenlerden yapılan 2nm ile 10 nm çapında nanokristallerdir. Tanıda, görüntülemede ve tedavide fluoresans probları olarak kullanılırlar ve organik fluoresans proteinlerine göre eşsiz optik ve elektrik özelliklere sahiptirler (Nayak ve Pal, 2010). Kuantum nanopartiküller beyaz ışığı emerek, nano saniyeler sonra parçacıkların farklı kombinasyonu şeklinde geri yayarlar. Yaydıkları ışığın dalga boyu, kuantum nanoparçacıklarının boyutu değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Farklı boyutlardaki kuantum nanoparçacıklar farklı dalga boylarında fluoresans ışık (400 - 1350 nm) yaymaktadırlar. Örneğin 2 nm çaptaki CdSe/ZnS kuantum noktalar mavi ışık yayarken, 7 nm çapında olanlar ise kırmızı ışık yayar (Kim ve ark., 2007). 630 nm – 1100 nm dalga boylarında laser ışığı kullanılarak, dokulardaki nüfuz derinliği 50 mm'ye ulaşabilmektedir (Ahmed ve ark, 2007). kuantum nanoparçacıklardan yayılan ışığın dalga boyu yakın kızıl ötesi bölge (NIR (650 nm - 950 nm)) olarak ayarlanırsa doku nüfuz derinliğinin artırılabileceği gösterilmiştir.

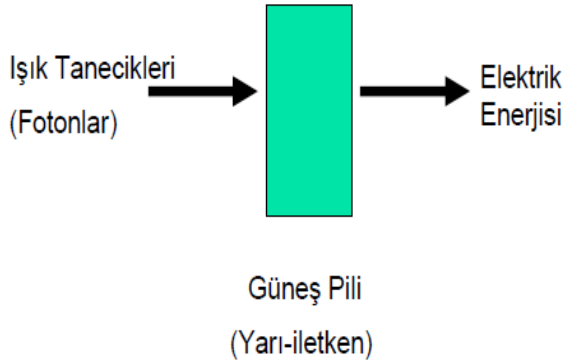


Şekil 2.12: Kuantum nanokristaller ile faredeki kanserli hücrelerin tespiti (Dehong H. ve ark., 2011)

Şekil 2.12'de bir faredeki kanserli hücrelerin kuantum nanokristal kullanılarak işaretlenmesi gösterilmiştir.

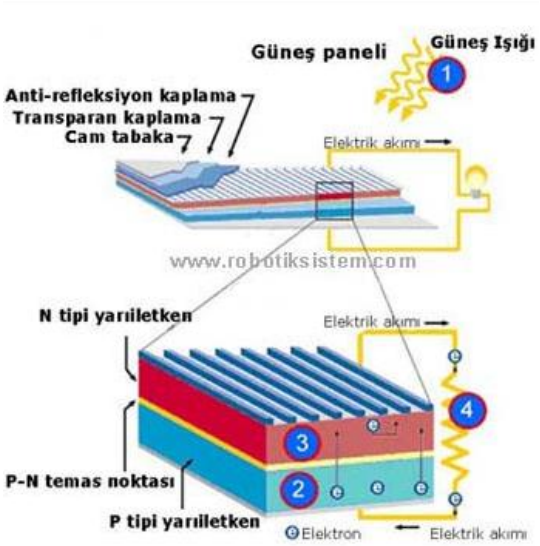
2.1.4.2. Güneş pilleri

Güneş pillerinden, ısı, ışık ve elektrik enerjisi üretiminde faydalanılmaktadır. Yüzeylerine gelen güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemlere fotovoltaik piller veya güneş pilleri adı verilir (Şekil 2.13). Güneş enerjisi, güneş pilinin yapısına bağlı olarak %5 ile %20 arasında bir verimle elektrik enerjisine çevrilebilir.



Şekil 2.13: Güneş pilinin fotovoltaik etkisi

Güneş pilleri veya fotovoltaik piller iki temel fonksiyon gerçekleştirirler. İlk olarak ışık soğuran bir materyal içinde yük taşıyıcıların (elektron ve boşlukların) fotojenerasyonu, ikincisi ise elektrik iletimininde iletkenliğin oluşmasını sağlayan bağlantı için yük taşıyıcıların ayrılmasıdır. Güneş pilleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışırlar. Üzerlerine ışık düştüğü zaman uçlarında, ışıktan kaynaklı elektrik gerilimi oluşur. Pilin verdiği elektrik enerjisinin kaynağı, yüzeyine gelen güneş enerjisidir. Güneş pili hücrelerinin üst tabakaları çatlamaların, kırılmaların ve enerji kaybının önlenmesi için yansımayı önleyici kaplama ve korumalardan oluşur. Bu katmanların altında ise n tipi ve p tipi yarıiletken maddeler bulunur. n ve p tipi maddeler, yarıiletken maddelerin eriyik halindeyken istenilen maddeler ile kontrollü olarak katkılandırılması sonucu oluşurlar.



Şekil 2.14. Güneş pillerinin yapısının ve çalışmasının şematik olarak gösterimi
www.robotiksistem.com/gunes_pilleri_nedir.html

Şekil 2.14'te yapısı ve şematik görüntüsü verilen güneş pilinin çalışması şu şekilde gerçekleşir: güneş ışığı, güneş pili üzerine düşer ve fotovoltaik hücreler tarafından absorbe edilir. Güneş pilinde çok elektrona sahip p tipi yarıiletken madde ve az elektrona sahip n tipi yarıiletken madde bulunur. Güneş ışığı p tipi yarıiletken maddeden elektron koparır. Enerji kazanan elektronlar n tipi yarıiletken maddeye doğru akarlar. Bu sabit tek yönlü elektron akışı doğru akımı (DC) yaratır. Elektronlar kurulan devreler boyunca akarak pillerin şarj edilmesinde ya da farklı alanlarda kullanılırlar ve p tipi yarıiletken maddeye geri dönerler.

Kuantum nanokristallerin bant aralığının ayarlanabilmesi; güneş pili uygulamalarında kullanımını cazip hale getirmektedir. Kuantum nanoparçacıkların güneş pili teknolojisinde verimliliği arttırdığı kanıtlanmıştır. Güneş pilli teknolojisinde organik, inorganik ya da hibrit sistemlerde nanoparçacıklar kullanılmaktadır. Daha öncede bahsedildiği gibi optik özellikleri ayarlanabilir olan bu parçacıklar, hem güneş ışığının daha fazla absorplanması hem de oluşturdukları enerji merdivenleri ile pil içerisinde elektron akışını kolaylaştırmaktadırlar. Böylece daha verimli güneş pilleri elde edilebilmektedir.

Güneş pillerinin çeşitli jenerasyonları aşağıda verilmiştir.

Birinci nesil

- Tek kristal silikon tabakalı güneş pilleri (c-Si)

İkinci nesil

- Amorf silikon (a-Si) güneş pilleri
- Çok krisitalli silikon (poli-Si) güneş pilleri
- Kadmiyum Tellür (CdTe) güneş pilleri
- Bakır indiyum galyum diselenür veya sülfür (CIGS) alaşım güneş pilleri

Üçüncü nesil

- Nanokristal güneş pilleri
- Boya sensörlü güneş pilleri (DSSC)
- Organik ve Polimer güneş pilleri

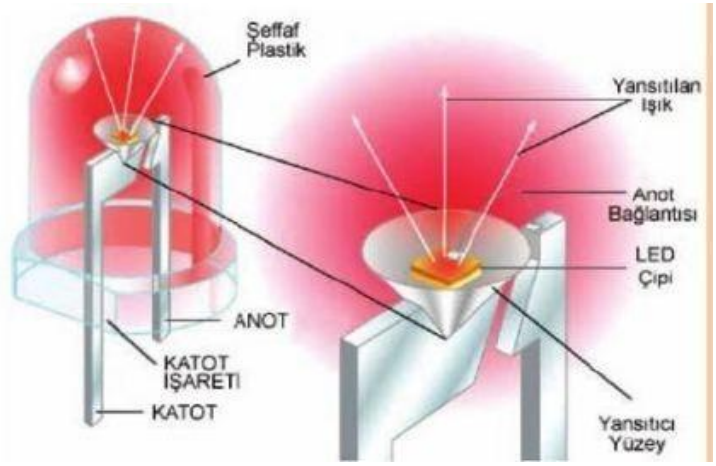
Dördüncü nesil

- Polimer temelli inorganik (hibrit) kristal güneş pilleri

2.1.4.3. LED'ler

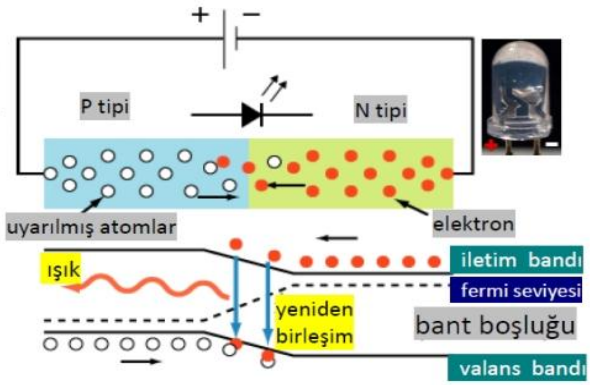
Yarı iletken diyot temelli, ışık yayan bir elektronik devre elemanı olan LED ("**L**ight **E**mitting **D**iode", Işık yayan diyot); basit olarak, ileri beslemeli elektrik akımı uygulandığında ışık yayan yarıiletken cihazdır. Yaydığı ışığın rengi (infrared, görünür ve ultraviyole) cihaz bileşenlerine ve kullanılan yarıiletken malzemeye bağlı olarak değişen LED ler küçük alanlı ışık kaynağıdır.

Şekil 2.15'te görüldüğü gibi LED'ler temel yapısı ve çalışma mantığı ile diyotlarla çok benzerlik gösterirler (yarı iletken diyotların özel bir şeklidir). Diyotlarda olduğu gibi p ve n maddelerinin birleşiminin dışında p, n tipi yarı iletken katmanlar, yansıtıcı yüzey ve iletken alanlar bir LED'in yapısını oluşturmaktadır. Diyotun içerisindeki elektron ve boşluk (hole- elektron yitirip pozitif yük kazanan bölge) birleşerek bir ışıma meydana gelmektedir. Bu ışımanın enerjisi boşluk ve elektronlar arasındaki enerji farkı kadardır.



Şekil 2.15: Işık yayan diyot (LED) yapısı

Yarı iletken katmanın değişmesiyle, enerji farkı da değişmektedir. Bu durum ışığın dalga boyunun dolayısıyla renginin farklı olmasını sağlamaktadır. Bu şekilde birçok renk elde etmek mümkündür.



Şekil 2.16. LED'in çalışma mekanizması

LED'lerin çalışma mekanizması elektrik enerjisinin optik enerjiye çevrilmesi prensibine dayanır (Şekil 2.16). Diyotun içerisinde farklı enerji seviyelerindeki elektron ve elektronunu yitirmiş olduğu için pozitif yük kazanan bölgenin 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.

Işık yayan diyotların en yaygın kullanılma alanları, dijital ölçü aletleri, dijital ekranlı bilgisayarlar, hesap makineleri, bilgisayar kasaları, televizyonlar ve yazıcı

elektronik sistemlerdir. LED'lerin hali hazırda var olan ampulsüz trafik ışıkları, kamera, mikroskop ışık kaynakları gibi kullanım alanlarının zaman içerisinde genişlemesi öngörülmektedir. Bu kullanma şeklinde, çoklu ışık yayan diyotlardan yararlanılmaktadır. Bazı hallerde ışık yayan diyotlardan işaret lambası ve ışık kaynağı olarak da yararlanılır. Yakın zamanda LED'lerin evlerimizdeki ampuller ve fluoresans lambalarının yerine geçmesi beklenmektedir. Bu teknoloji ile üretilen ışık kaynaklarının uzun süre dayanıklılığını koruması ve elektrik enerjisi tüketiminin düşük olmasından dolayı LED'lere olan ilgi giderek artmaktadır. Bir LED'in günde 12 saatten 23 yıl süreyle kullanabilmesi mümkündür. Aydınlatma ve flaş ışığı gibi güç uygulamaları ise hızla artmaktadır. 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. Yapısal olarak ışık yayan diyotlar, tamamen organik (OLED), tamamen inorganik (LED) ve Organik-inorganik Hibrit LED olmak üzere üç çeşittir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

Nano kirstal sentezi için; kadmiyum oksit, klorobenzen, toluen, Merck (Almanya), toz selenyum (100 mesh %99.5), sodyum borhidrit ($NaBH_4$), oleik asit (%90), tiyoüre (>%99) ve miristik asit acros organics (Belçika) kullanılmıştır.

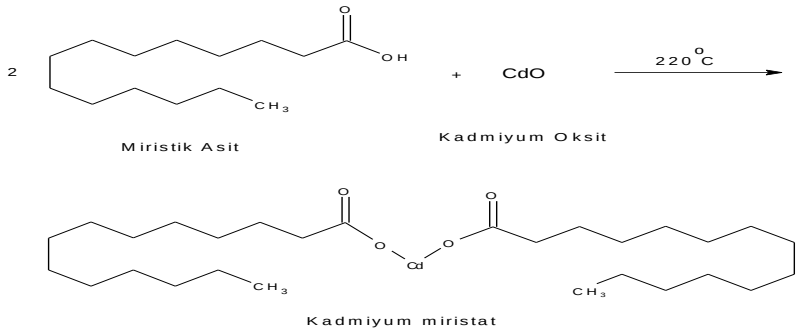
3.2. Araçlar

Elde edilen nanokristallerin yapılarının aydınlatılmasında Bruker New Advance D8 ve Rigaku marka X ışınları difraktometresi-Küçük Açı X ışınları Saçılması (XRD-SAXS), optik absorpsiyon ve fluoresans çalışmaları için Perkin Elmer marka UV-Görünür bölge ve fluoresans spektrometresi, elektrokimyasal karakterizasyonda ise Bas Epsilon marka elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılmıştır.

3.3. Nano Kristal Sentezi

3.3.1. Kadmiyum miristat sentezi

Deneyde kadmiyum miristat, kadmiyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Kadmiyum miristatın sentezi için: Bir balon içerisine 2 eşdeğer mol miristik asit ile 1eşdeğer mol kadmiyum oksit alınarak, deney balonu 220^oC'ye ısıtılarak kadmiyum oksitin tamamen kadmiyum miristata dönüşmesi sağlanmıştır. Kadmiyum miristat herhangi bir saflaştırma işlemi uygulamadan farklı oranlarda sentezlenen $CdSe_xS_{(1-x)}$ sentezlerinde kullanabilmektedir (Şekil 3.1'de CdMa sentezi gösterilmiştir). Yapısal olarak miristik asit ve oleik asit birbirine benzer özellik gösterdiğinden bir miktar miristik asitin fazlasının ortama karışması nanoparçacıkların şeklini değiştirmeyeceği için kadmiyum miristatın sentezinde kadmiyum oksitin tamamen reaksiyona girmesi için miristik asitin fazlası alınabilir. Çalışmada yüzey aktif madde olarak oleik asitin kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Kadmiyum miristat sentezi

3.3.2. NaHSe sentezi

$CdSe_xS_{(1-x)}$ sentezlerin de NaHSe Selenyum kaynağı olarak kullanılmıştır. NaHSe'nin sentezi için: 10 mg toz selenyum ve 12 mg Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) deney tüpüne alınır. Deney tüpünün ağzı kapatılarak azot gazına doyurma işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra üzerine yine azot gazıyla (N_2) doyurulmuş 1ml saf su eklenir. Reaksiyon gaz çıkışı tamamlanıncaya kadar devam eder. Gaz çıkışı tamamlandığında elde edilen şeffaf 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 3.2. NaHSe sentezi

3.3.3. $CdSe_xS_{(1-x)}$ (Alaşım) nanokristallerinin sentezi

Bölüm 2.1.3.'te nanokristallerin sentez yöntemleri kısmında anlatılan çift faz metodu ile $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristaller farklı oranlarda sentezlenmiştir. Sentez için üç aşama bulunmaktadır. Birinci aşamada bir erlen içerisine, kadmiyum kaynağı olarak kullanılacak olan kadmiyum miristat ve yüzey aktif madde olarak kullanılan olan oleik asit 80°C de 100 ml toluen ortamında çözülür. İkinci aşamada bir balon içerisine kükürt kaynağı olarak kullanılacak olan tiyoüre 100ml su fazında hazırlanır. Üçüncü aşamada ise deney tüpüne azot ortamında selenyum kaynağı olan NaHSe hazırlanır. İkinci aşamada hazırladığımız balon geri soğutucu altında azot gazı ortamında 110°C ye kadar ısıtıldıktan sonra NaHSe reaksiyon balonuna enjekte edilir. Ortam dengeye geldikten

sonra kadmiyum miristat çözeltisi su fazına eklenir. Deneyde kullanılan oranlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. $CdSe_xS_{(1-x)}$ sentezinde kullanılan miktarlar

$CdSe_xS_{(1-x)}$ Oranı	CdMA (g)	NaHSe (mg)	Tiyoüre (g)	Oleikasit (ml)	$NaBH_4$ (mg)	Toluen-su (1-1)(ml)
0,01	2	12,5	1,2	11,25	16,25	200
0,02	2	12,5	0,6	11,25	16,25	200
0,04	2	12,5	0,3	11,25	16,25	200

Üç deneyden de belirli saatlerde numune alınarak absorpsiyon, fluoresans, XRD, SAXS, HR-TEM ve dönüşümlü voltametri de ölçümleri alınarak parçacık büyümesi kontrol edilmiştir. 72. saatin sonunda reaksiyon durdurulur. Ana reaksiyon balonundaki çift fazlı karışım ayırma hunisinde alınarak faz ayrımı gerçekleştirilir ve oluşan nanokristalleri içeren organik faz, etanol ortamında çöktürülür. Çökeltiyi ayırmak için santrifüjleme işlemi gerçekleştirilir ve elde edilen çökeltimiz aseton ile yıkanıp kurumaya bırakılır. Deney düzeneği Şekil 3.3'te verilmiştir.



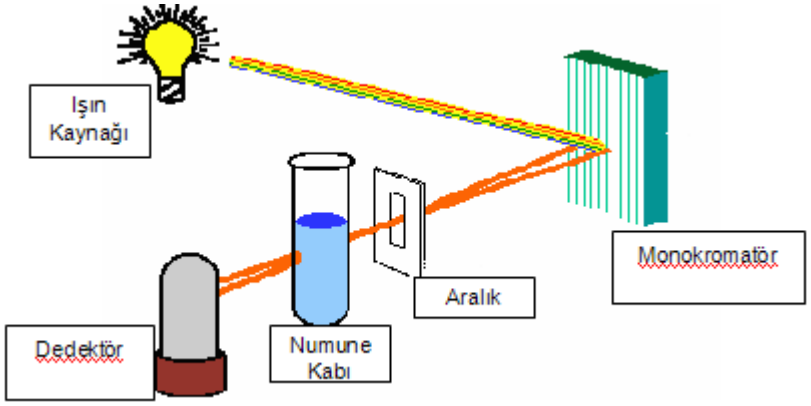
Şekil 3.3. Reaksiyon düzeneği

3.4. Analiz Yöntemleri

Proje çalışmaları boyunca sentezlenen $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanoparçacıklarının karakterizasyonun belirlenmesi için kullanılacak teknikler şunlardır:

3.4.1. UV-VIS optik soğurma tekniği

Farklı oranlardaki $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin sentezi devam ederken sürekli kullanılacak analiz yöntemidir. Parçacık boyutunun büyümesi ile kuantum nanoparçacıklarının absorpsiyonun kırmızıya kayması beklenmektedir. Dolayısıyla UV-VIS optik absorpsiyon tekniği ile parçacık oluşumu ve parçacık büyümesinin kontrolün yanı sıra, sentezlenen nanoparçacıkların hava, ışık ve nem hassasiyetlerinin tayininde de bu teknik kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Ultraviyole-Görünür spektrofotometresinin çalışma prensibi

Bu teknik nanoparçacığın büyüme hızının kontrolü açısından kullanılması zorunlu olmasına rağmen temel olarak parçacığın şekli veya kristal yapısındaki bozukluklar hakkında kesin bilgi vermemektedir. UV-Vis ölçümleri için nanokristallerin klorbenzen veya toluen içindeki koloidal çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltiler en az 1 mg / ml en fazla 10 mg/ ml olacak şekilde hazırlanmıştır. Absorpsiyonu alınan kolloidal solüsyonun aynısının fluoresansıda hiç bir değişiklik yapılmadan ölçülmüştür.

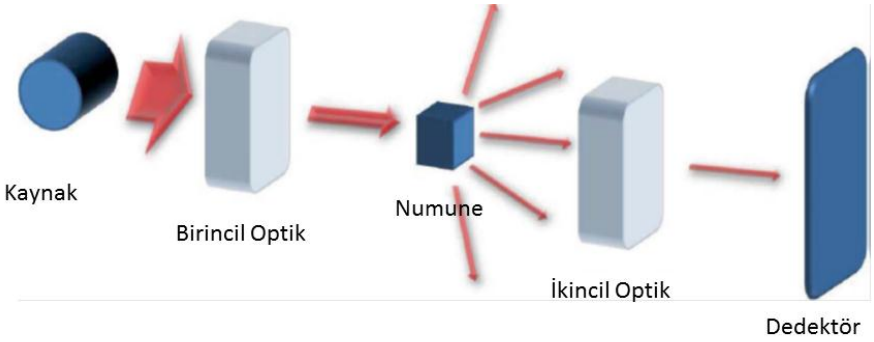
3.4.2. Fluoresans tekniği

Fluoresans tekniğinde de UV-VIS tekniğinde olduğu gibi fluoresans özelliğe sahip olan nanoparçacıkların büyüme hızı kontrol edilmiştir. Deneylerde absorpsiyon ölçümleri kısmında verilen çözeltiler kullanılmıştır. Uyarma dalga boyu her bir nanokristal için 380 nm olarak ayarlanmıştır. Ancak fluoresans tekniğinde UV-VIS tekniğinden farklı olarak kristal yüzeyinde bozukluk olup olmadığı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Ana fluoresans bandı yanında gelecek geniş ve şiddeti düşük bandlar

kristal yüzeyinde bozukluk olduğunun bir göstergesidir. Fluoresans tekniğinde hesaplanan fluoresans kuantum verimleri sayesinde elde ettiğimiz nanokristallerin ne kadar yüksek kalitede olduğunu görmekteyiz.

3.4.3. X ışını saçılması (XRD)

Nanoboyuttaki malzemelerin karakterizasyonu için X ışınları yöntemi oldukça önemli bir tekniktir. X ışınları temelli tekniklerin en popüler olanı X ışınları saçılımıdır. Temel analiz yöntemlerinden biri olduğu söylenebilir.



Şekil 3.5. X ışınları difraksiyonunun şeması

Şekil 3.5'te X ışınları saçılımı şeması görülmektedir. X ışınları tekniği ile maddenin kristal şekli belirlenmektedir. Alaşım içindeki kompozisyon değişimi piklerdeki kaymalardan rahatlıkla takip edilebilmektedir.

3.4.4. Yüksek çözünürlüklü geçirgen elektron mikroskobu HR-TEM tekniği

Parçacıkların kristal yapılarındaki bozukluklar varsa net olarak gözlemleyebileceğimiz bu teknik sentezlenen kristalin şekli, büyüklüğü, kalitesi ve atom dizilişi hakkında bilgiler sağlamaktadır.

3.4.5. Küçük Açılı X Işını Saçılması (SAXS)

Küçük açılı X ışını saçılması nanoyapılı malzemelerin analizi için yeni ölçüm metodudur. Yarı kristal malzemelerin boyutları, uzunluk dağılımları, düzensizlik dağılımları ile ilgili sonuçlar elde edilmektedir. Nano boyutlu malzemeler küçük açılara

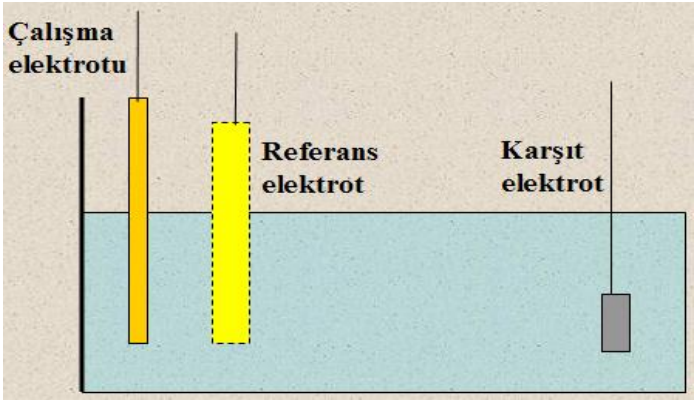
doğru saçılmasıyla, SAXS deseni bu saçılan malzemelerin toplam boyutu ve biçimi ile ilgili bilgiler sağlamaktadır.

3.4.6. Voltametri

Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında elektrot potansiyelinin değişmesi ile elektroanalitik hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan bir grup elektroanalitik tekniklerin genel adıdır. Kısaca voltametri elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Voltametri ölçümleriyle çözelti ortamında meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması, moleküler haldeki oksijenin tayini gibi birçok inceleme yapılabilmektedir.

Voltametride analitin minimum miktarda harcanmasının yanında, voltametri ölçümleri yüzey alanı birkaç mikrometrekare ya da daha küçük boyutta olan üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir (Skoog, West, Holler, 1996). Üçlü elektrotlardan potansiyelin değiştiği elektrot çalışma elektrotu olarak adlandırılmaktadır. Çalışma elektrotu olarak altın, platin, camsı karbon, nikel vb. çeşitlilikte elektrotlar kullanılabilmektedir. Potansiyelin deney süresince sabit kaldığı elektrot ise genellikle Ag/AgCl kullanılan referans elektrottur. Voltametride ölçümlerinde kullanılan üçüncü elektrot ise çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçen karşıt elektrottur. Karşıt elektrot olarak platin tel sıklıkla kullanılmaktadır.

Şekil 3.6.'da voltametri ölçümlerinde kullanılan üçlü elektrot sistemi görülmektedir.



Şekil 3.6. Voltametri ölçümlerinin gerçekleştirildiği üçlü elektrot sistemi

Voltametri ölçümleri yöntemi;

1-Hidrodinamik Voltametri

a) Çözeltinin Karıştırıldığı Voltametri

b) Dönen Disk Elektrot Voltametrisi

2-Puls Voltamerisi

3-Sabit Elektrot Voltametrisi

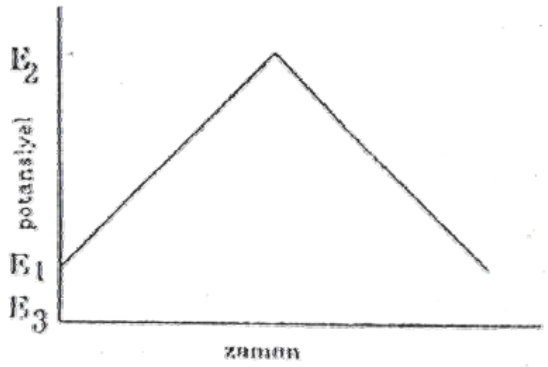
a)Doğrusal Taramalı Volt. (LSV)

b)Dönüşümlü Volt. (CV)

olmak üzere üç çeşittir.

3.4.6.1. Dönüşümlü Voltametri

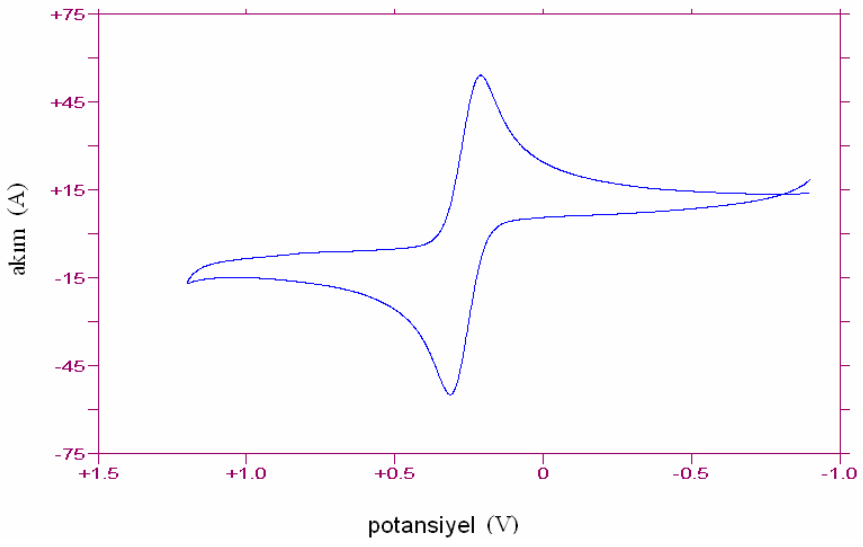
Elektroaktif maddelerin analizinde kullanılan en yaygın voltametri metodu dönüşümlü voltametridir. Dönüşümlü voltametrinin temeli, karıştırılmayan bir çözelti içerisine daldırılmış olan çalışma elektrotunun potansiyelinin taranması ve bunun sonucunda akımın ölçülmesidir. Yani akım, uygulanan potansiyele karşı ölçülen bir cevabın ölçüsüdür. Dönüşümlü voltametri ölçümlerinde potansiyel taraması ileri yönde sıfır noktasından belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine aynı eğimle doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilmektedir ve bu tekniğin sonuçlarının geçerliliği geniş bir potansiyel aralığında indirgenme-yükseltgenme olaylarının gözlenebilmesine dayanmaktadır. Her iki yöndeki tarama hızları sabit tutulabildiği gibi, istenilirse hızlar değiştirilebilmektedir. Yine her iki yöndeki tarama istenilirse birden çok kez tekrarlanabilmektedir. İleri ve geri tarama piklerinden kinetik veriler elde edilebilmektedir.



Şekil 3.7. Dönüşümlü voltametride uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi.

Şekil 3.7'de dönüşümlü voltametride uygulanan potansiyelin zamanla değişmesini görmekteyiz. Potansiyel taramasının belirlenen E1 ve E2 aralıklarında yapılacağını varsayalım. E1 potansiyelinden E2 potansiyeline ulaştıktan sonra, potansiyel ileri taramasına zıt yönde aynı E1 potansiyeline ya da farklı bir E3 potansiyeline geri dönerse bu metodun adı dönüşümlü voltametridir.

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır ve madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatif değerlere ulaştıkça elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak daha fazla madde indirgeneceğinden akım değeri artar. İndirgenme hızı arttıkça akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmeye başlar. Difüzyon tabakası zamanla kalınlaşacağı için difüzyon hızı ve dolayısıyla akım azalır (Tekin, 2008).



Şekil 3.8: Dönüşümlü voltametri tekniğinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi (dönüşümlü voltamogram)

Bu çalışmada asetonitril içinde 0.1 M TBATHFP destek elektroliti yanında AgAg+ referans elektrot, GCE çalışma elektrotu ve Pt yardımcı elektrotu içeren 3 elektrod sistemli elektrokimyasal ünite kullanılmıştır. Nanokristaller elektrolit içinde çözünmeyip, çökelek oluşturduğundan öncelikle nanokristal çözeltilerinden 1 damla Camsı karbon çalışma elektrodu üzerine damlatılmış kurumanın ardından üzerine piridin veya tiyofen damlatılarak tamamen çözünmez hale getirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

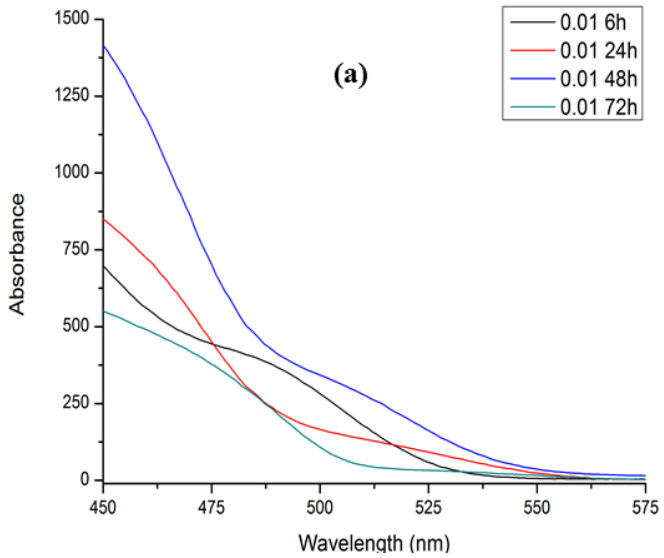
Bu kısımda farklı oranlarda sentezlenen $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin optik özellikleri, elektrokimyasal özellikleri ve kristal yapılarının tespiti ile ilgili sonuçlar sunulmuştur.

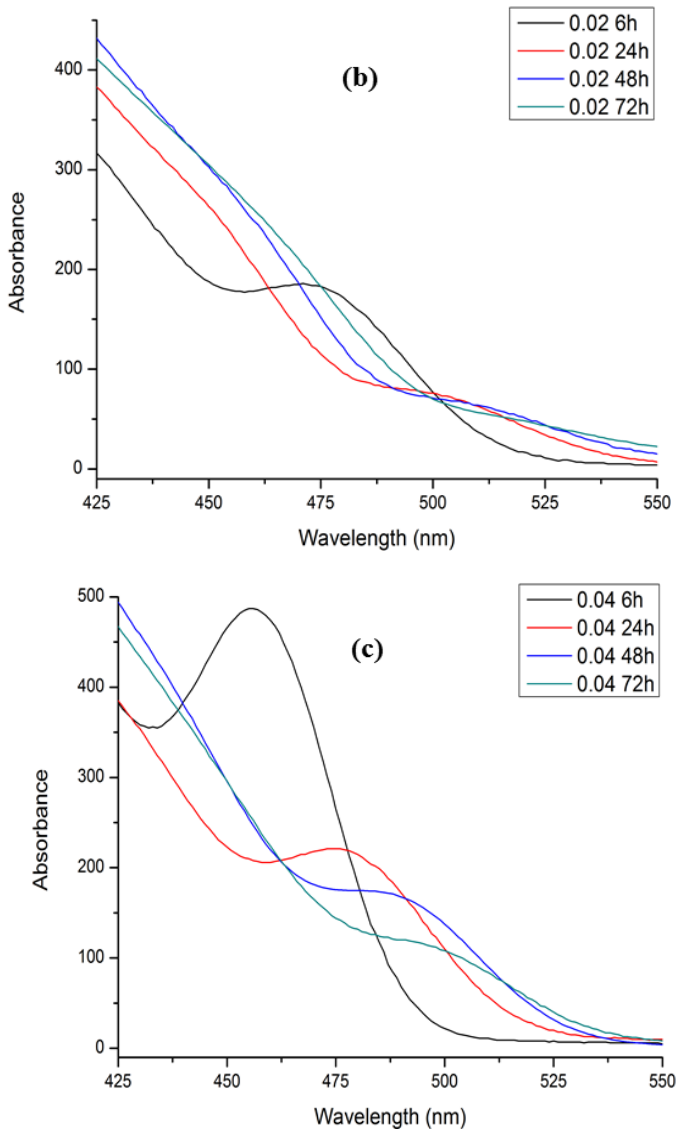
4.1. Nanokristallerin karakterizasyonu

4.1.1. Optik özellikler

4.1.1.1. UV-VIS ve Fluoresans çalışmaları

Kuantum nanokristallerin sentezleri sırasında parçacık büyümesinin en kolay şekilde kontrol edilebileceği yöntemlerden biridir. Kuantum nanokristaller de parçacık büyümesine bağlı olarak absorpsiyon kırmızı bölgeye doğru kaymaktadır. Farklı oranlarda sentezlenen $CdSe_xS_{(1-x)}$ kuantum nanokristallerinin, sentezleri sırasında oluşan kristallerin kontrollü olarak büyümesini sağlamak amacıyla belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamından numuneler alınmıştır. Reaksiyon ortamından alınan bu numunelerin UV-VIS bölge absorpsiyon ölçümleri alınmıştır.

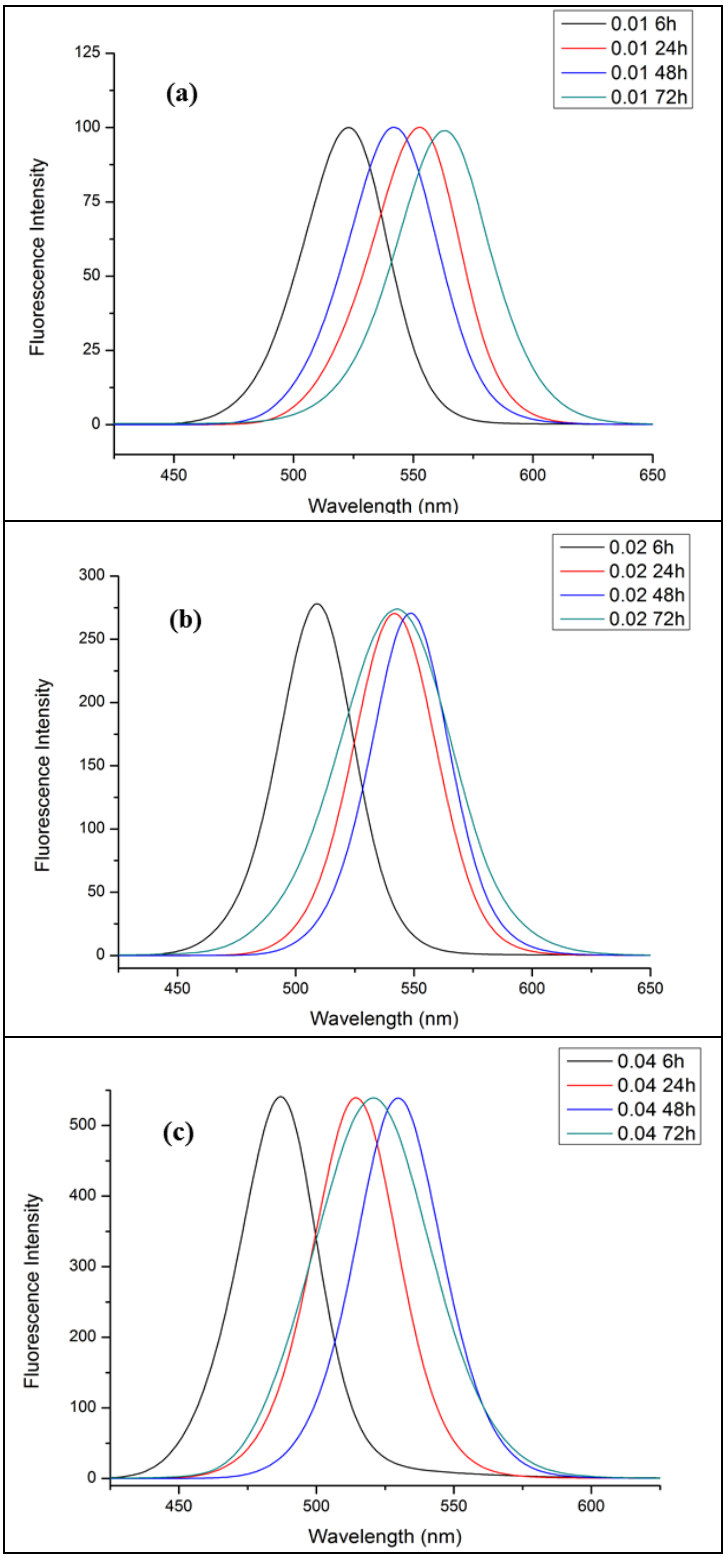




Şekil 4.1 (a) Se:S mol oranı 0,01 **(b)** Se:S mol oranı 0,02 ve **(c)** Se:S mol oranı 0,04 olan $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.1'de nanokristallerin sentez sırasında zamana bağlı absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler gözlenmektedir. Farklı Se:S oranları için verilen absorpsiyon spektrumlarında zaman içinde absorpsiyon bandının kırmızıya kaydığı gözlemlenmektedir. Bu kristal yapının hem büyümesi hem de kompozisyonundaki değişiminden kaynaklanmaktadır.

Kristal yüzeyindeki bozukluklar ancak fluoresans spektrumunda optik olarak kendini belli etmektedir. Dolayısıyla absorpsiyonlara bakarak kristallerin düzgünlüğü hakkında bilgi vermek mümkün olmamaktadır. Ancak fluoresans spektrumlarında gözlemlenen tek tip bandlar kristal yüzeyinin düzgünlüğünü göstermektedir ki şekil 4.2'de elde edilen nanokristallerin fluoresans spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.2. (a) Se:S mol oranı 0,01 **(b)** Se:S mol oranı 0,02 ve **(c)** Se:S mol oranı 0,04 olan $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin fluoresans spektrumları

Şekil 4.2'de floresan özellik taşıyan $CdSe_xS_{(1-x)}$ nano kristallerimizin parçacık büyümesini kontrol edebilmek için alınmış fluoresans ölçümü sonuçları görülmektedir.

Soğurulan her fotonun temel hale ışın olarak dönmemekte, bu da kuantum verimi ile ifade edilmektedir. *Kuantum verimi* lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranı olarak tanımlanmaktadır. Eğer her absorplanan foton ışınım olarak veriliyorsa kuantum verimi %100 yani 1 olarak hesaplanır. Sentezlenen $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerin fluoresans kuantum verimleri antrasen standardına karşı hesaplanmış ve %60-70 aralığında bulunmuştur. Standard ve tüm nanokristaller için uyarma dalga boyu 380 nm olarak seçilmiştir. UV-VIS tekniği ile elde edilen optik absorpsiyon spektrumunun absorbans değerleri ve fluoresans tekniği ile elde edilen fluoresans spektrumunun alanı kaydedildikten sonra (4.1) deki eşitliğe göre kuantum verimleri hesaplanmıştır**.**

$$\varphi = \varphi_R x \frac{Int\ A_R\ n^2}{Int_R A\ n_R{}^2} \qquad (4.1)$$

4.1'deki eşitlikte verilen;

Φ : Kuantum verimi,

Φ_R: Referans maddenin kuantum verimi,

Int: İstenen maddenin fluoresans spektrumunun integral alanı,

Int_R: Referans maddenin fluoresansının integral alanı,

A_R: Referans maddenin absopsiyon değeri,

A: İstenen maddenin absorpsiyon değeri,

n: Maddenin çözücüsünün refraktif indeksi,

n_R: Referans maddenin çözücüsünün refraktif indeksidir.

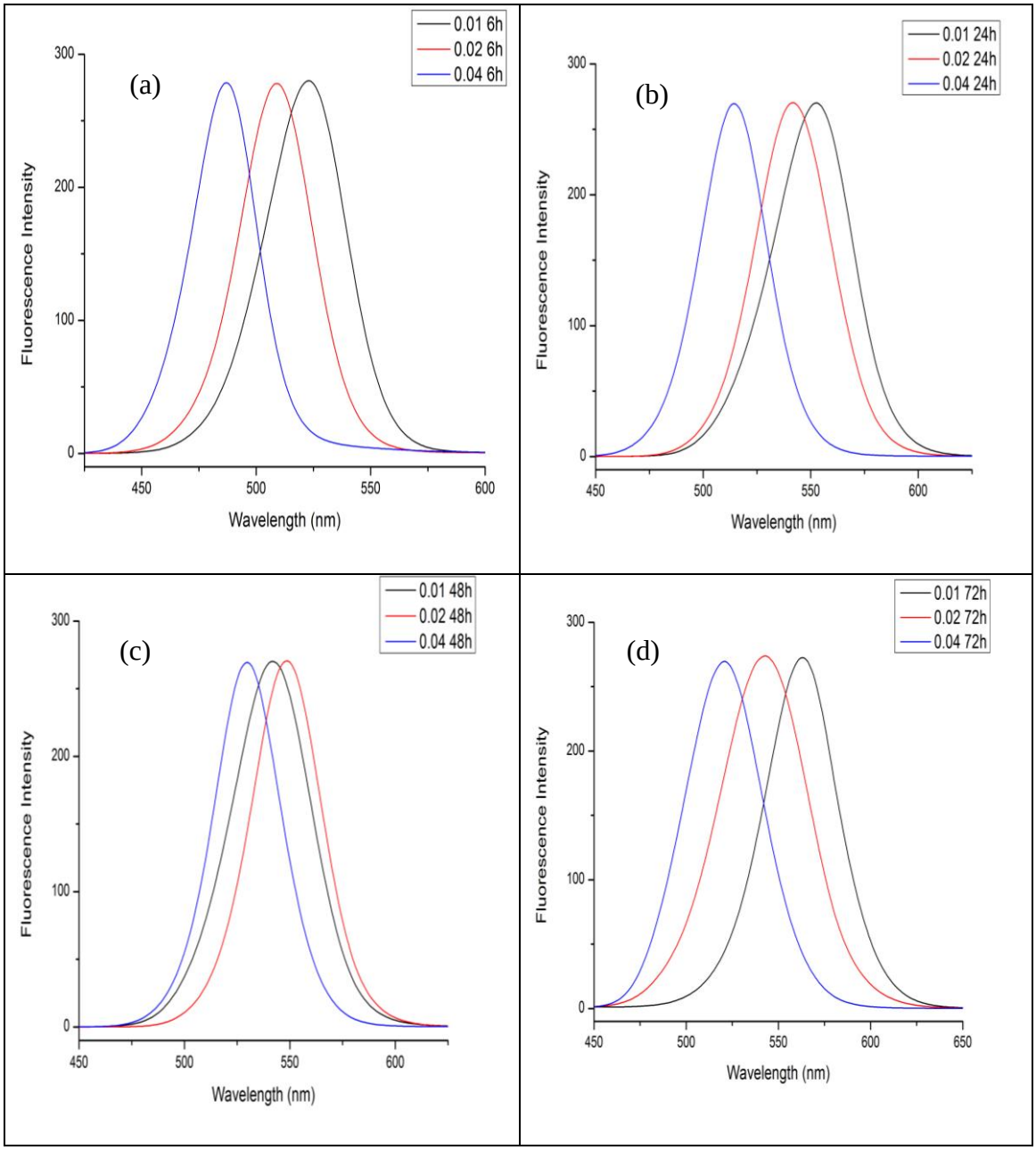
Yapılan ölçümlerde her iki maddemizde toluen içinde çözündürüldüğünden n^2/n^2_R ifadesi 1 (bir) olarak alınmıştır.

Çizelge 3.1. Farklı kristal çaplarına sahip nanokristallerin kuantum verimleri

Örnek $CdSe_xS_{(1-x)}$	λ_{abs} (nm)	λ_{flo} (nm)	FWHM (nm)	Kuantum verimi (%)	Boyut(nm)
Se:S 0,01	450	470	30	60	3
Se:S 0,02	465	490	32	67	3,5
Se:S 0,04	485	513	35	70	5

Yukarıda farklı oranlarda sentezlenen $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin zamana bağlı nanokristal yapıları incelenmiştir. Zamana bağlı nano kristal yapısının değişiminin

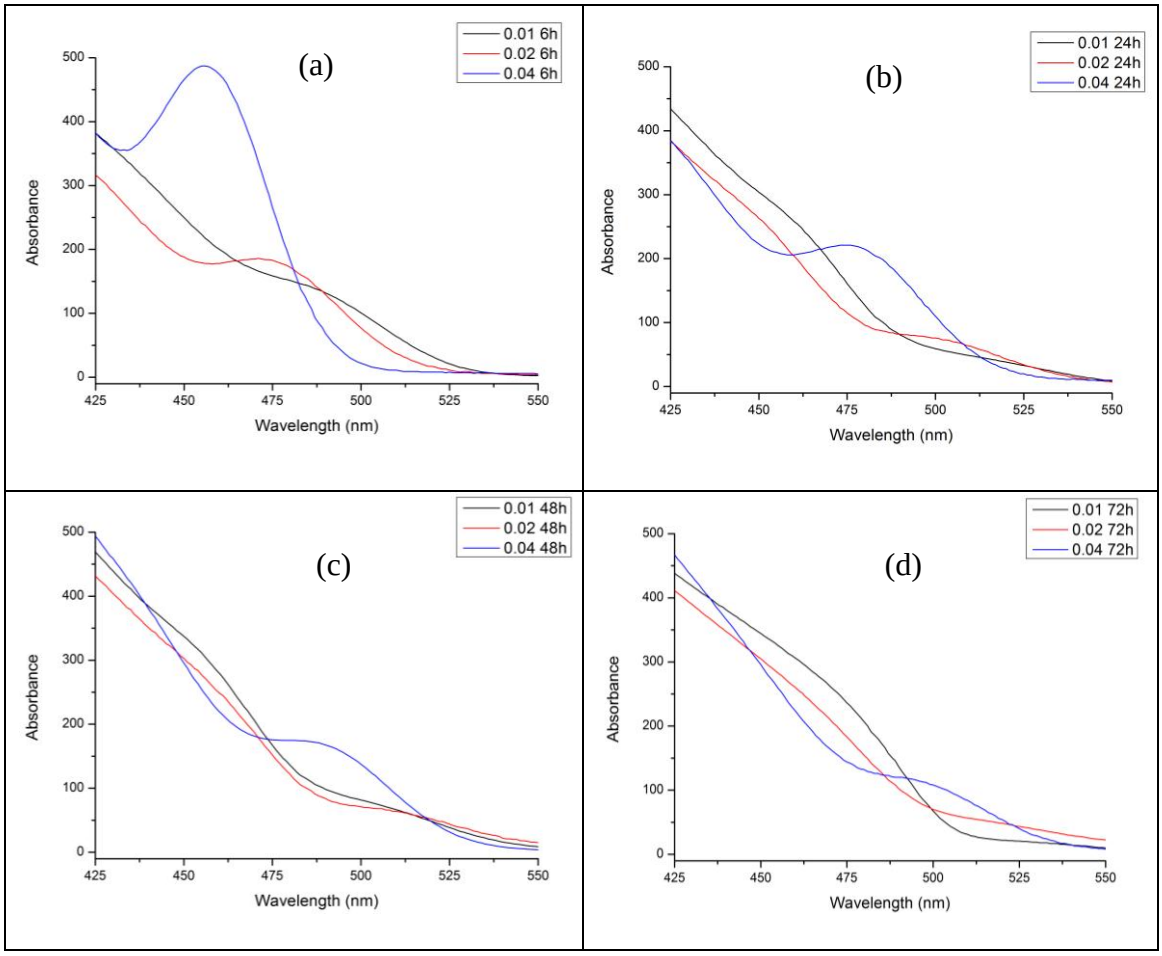
yanı sıra alaşım yapı içerisindeki Se:S oranının değişiminin optik özellikler üzerine etkileri de incelenmiştir. Aynı reaksiyon süresine sahip Se:S mol oranı 0,01 - 0,02 ve 0,04 olan nanokristallerin karşılaştırmalı spektrumları aşağıda Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Aynı reaksiyon süresine sahip**, f**arklı Se:S oranlarına sahip $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin (a) 6.saat, (b) 24.saat, (c) 48.saat, (d) 72.saate ait fluoresans spektrumları

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

de belirtildiği üzere belli oranlardan sonra maviye kayma gözlemlenmektedir (Bailey ve ark., 2003; Sathyamoorthy ve ark., 2010). Öte yandan en yüksek fluoresans kuantum verimi Se:S oranının 0,04 olduğu kompozisyonda elde edilmiş ve Çizelge 3.1' de verilmiştir. Öte yandan reaksiyon başlangıcında verilen mol oranı bilinse de oluşan kristal içindeki oran; ortamın karışma hızı, sıcaklıktaki değişimler gibi parametrelere bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. $CdSe_xS_{(1-x)}$ nano kristali içerisindeki oranlar yarı iletkenin n veya p tipi karakterine de etki etmektedir. Bu durum bölüm 4.1.3' te detaylı olarak verilecektir.



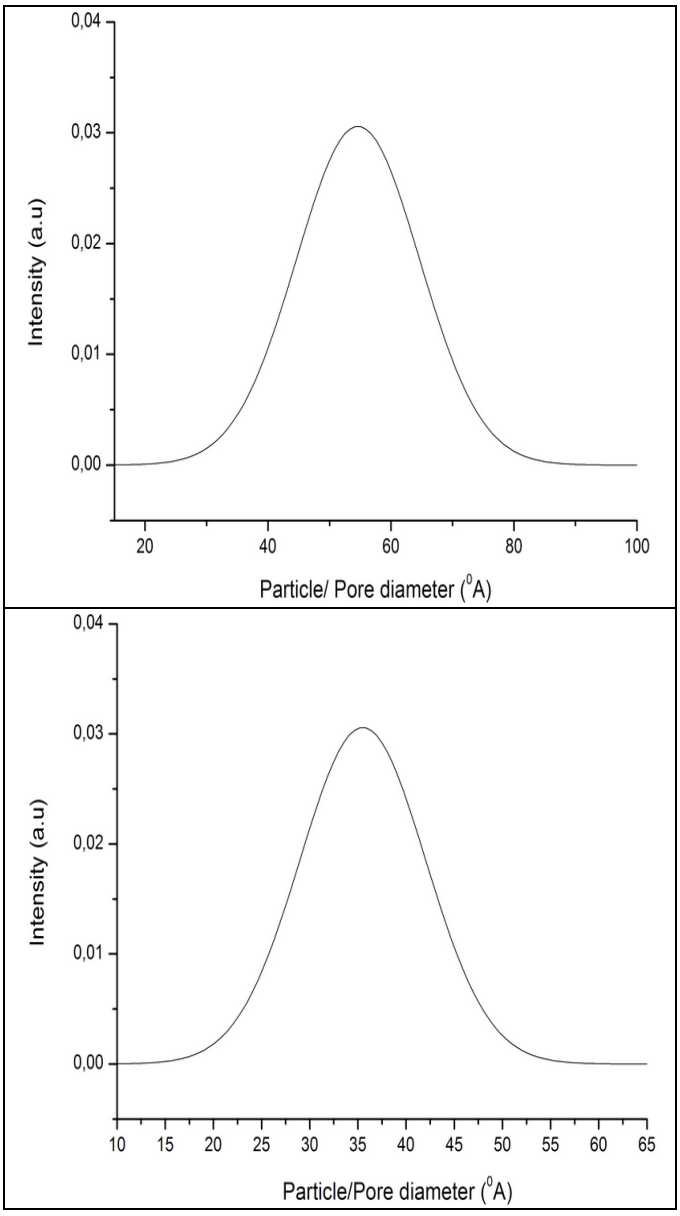
Şekil 4.4. Aynı reaksiyon süresine sahip farklı Se:S oranlarına sahip $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin (a) 6.saat, (b) 24.saat, (c) 48.saat, (d) 72.saate ait absorpsiyon spektrumları

4.1.2. Yapısal özellikler

4.1.2.1. Küçük Açı X ışınları Saçılması -SAXS çalışmaları

Küçük açılı X ışını saçılması cihazı bizlere nanoyapılı malzemelerin boyutları, uzunluk dağılımları, düzensizlik dağılımları ile ilgili sonuçlar vermektedir. Nano boyutlu

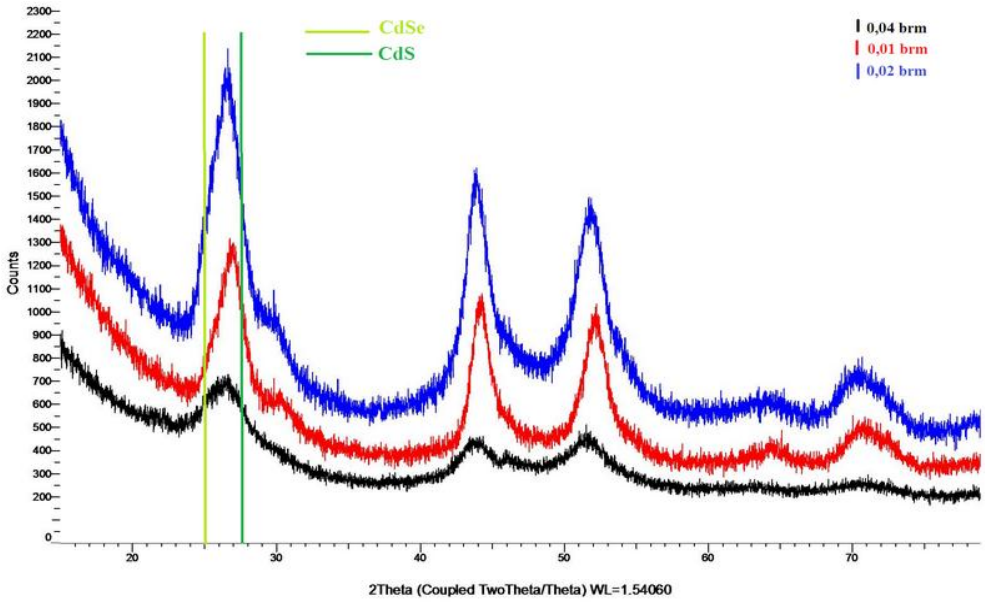
malzemelerin küçük açılara doğru saçılmasıyla, SAXS deseni bu saçılan malzemelerin toplam boyutu ve biçimi ile ilgili bilgiler sağlamaktadır. Sentezlenen nanoparçacıkların boyut analizi ölçümleri SAXS ile alınmış ve nanoparçacıkların boyutları 3-7nm aralığında çıkmıştır. Şekil 4.5'te SAXS analizi sonucunda elde ettiğimiz grafikler gösterilmektedir.



Şekil 4.5. a-b. SAXS ölçümlerine göre parçacık boyutu dağılımı (sırasıyla 3,5 ile 5 nm arasında)

4.1.2.2. X-Işınları Analizleri

X ışınları difraksiyonu yöntemiyle sentezlenen $CdSe_xS_{(1-x)}$ nano kristallerinin alaşım ve çekirdek yapılarının karşılaştırması yapılmıştır. Sentezlenen $CdSe_xS_{(1-x)}$ nano kristallerindeki Se:S mol oranları 0,01 – 0,02 ve 0,04 olarak alınmıştır. Her üç nano kristalimizin de reaksiyon süreleri (72saat) aynıdır. Şekil 4.6'da $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin X ışınları saçılmalarına ait dağılım grafiği verilmiştir.

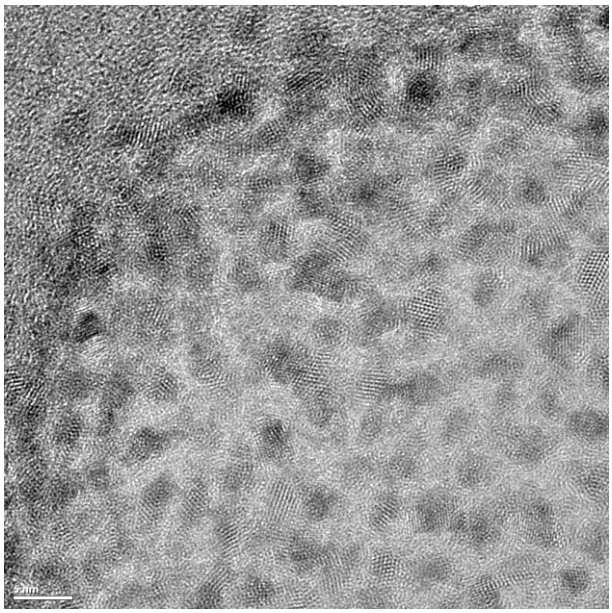


Şekil 4.6. Farklı oranlarda sentezlenen $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin XRD spektrumu.

Farklı kompozisyonlardaki nanokristallerin XRD spektrumuna bakıldığında Se:S oranına göre piklerin çekirdek yapılara (CdS veya CdSe) dogru kaydığı görülmektedir. Se oranı arttıkça piklerin CdSe çekirdek yapısına, S oranı arttıkça ise CdS çekirdek yapısına doğru kayma gösterdikleri görülmektedir. Gözlemlenen pikler karakteristik CdSe ve CdS pikleri olup alaşım yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır.

4.1.2.3 .HR-TEM çalışmaları

Parçacıkların kristal yapılarındaki bozukluklar varsa net olarak gözlemleyebileceğimiz bu teknik sentezlenen kristalin şekli, büyüklüğü, kalitesi ve atom dizilişi hakkında bilgiler sağlamaktadır. Bu teknik sonucunda 3 nm ve 7 nm'lik nanokristaller elde edilmiştir.



Şekil 4.7. Farklı oranlarda sentezlenen $CdSe_xS_{(1-x)}$ alaşım nanokristallerine ait TEM görüntüsü

TEM görüntülerinde kristallerin düzgün bir yapıda olduğu net bir şekilde görülmektedir. Parçacık boyutu dağılımı SAXS (3-7 nm) ölçümleri ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Elde edilen SAXS ve TEM sonuçlarına dayanarak parçacık boyutu dağılımın oldukça dar bir aralıkta olduğunu ve nanokristallerin istenilen boyutta sentezlenebildiğini göstermiştir.

4.1.3. Elektrokimyasal Analizler

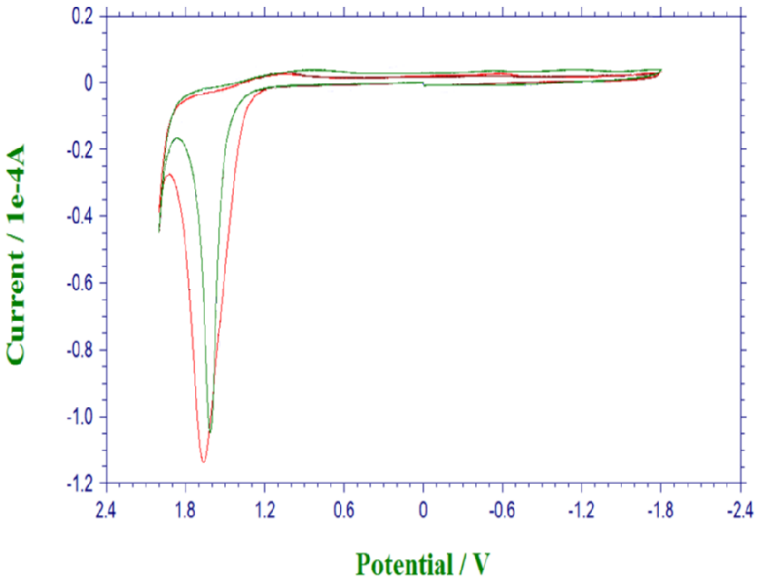
4.1.3.1. Dönüşümlü Voltametri

Voltametri ölçümlerinde önemli olan basamak ölçümlere başlamadan önce çözelti ortamının belirlenmesidir. Çözelti ortamı olarak; elektrokimyasal olarak inert, çözme gücü yüksek, ucuz, kolay bulunabilir organik çözücüler olan dimetilformamid, dimetilsülfoksit ve asetonitril gibi çözücüler yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı oranlarda sentezlenen CdSeS nano kristallerinin ölçümü için 200–2000 nm bölgesinde geçirgen olan asetonitril kullanılmıştır.

Çözeltinin direncini düşürerek, elektroaktif maddenin iyonik göçünü engellemek amacıyla ortama eklenen çözeltiye destek elektrotliti denmektedir. Dönüşümlü voltametri de ölçüm alınırken asetonitril gibi organik çözücüler kullanıldığı zaman

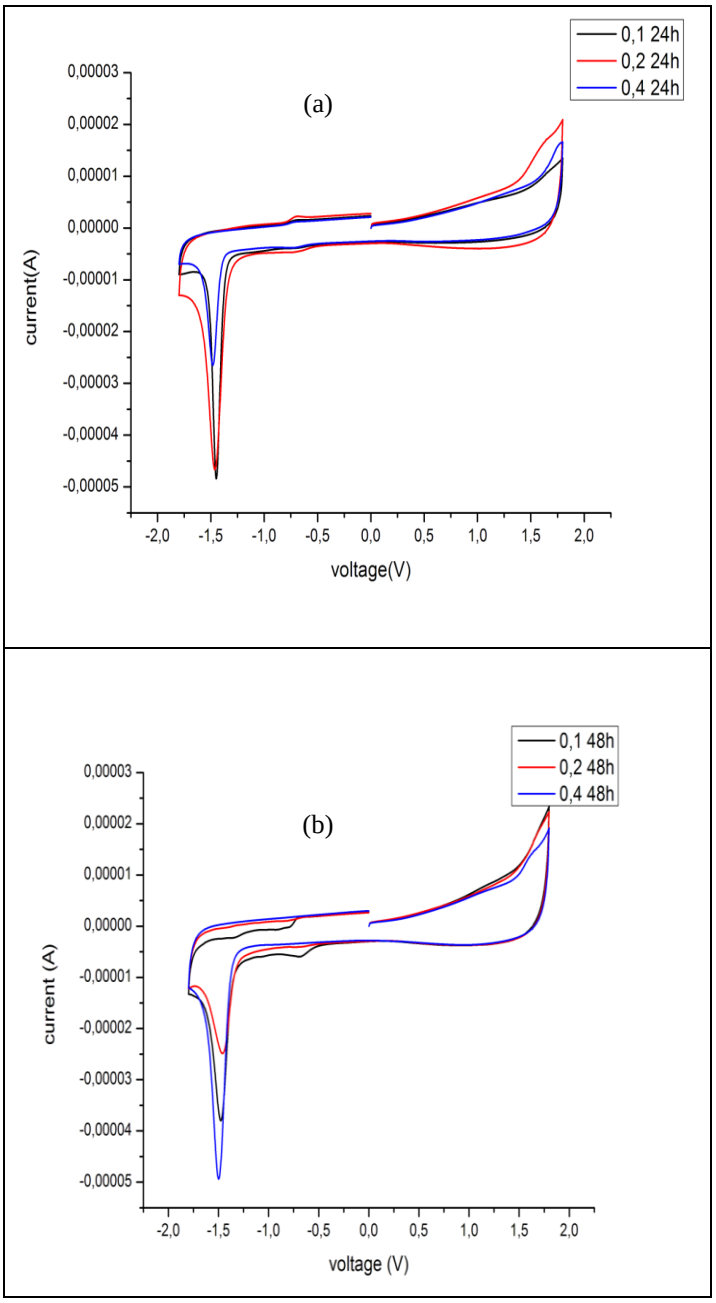
destek elektrolit olarak tetrabutilamonyumtetrafloroborat (TBATFB) veya tetrabutilamonyumtetrahekzaflorofosfat (TBATHFP) maddeleri kullanılmaktadır.

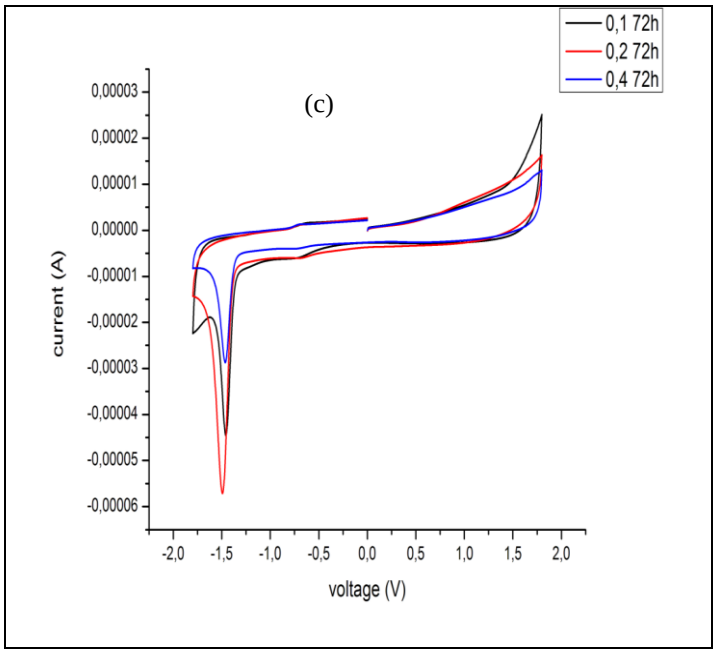
İlk olarak tiyofen ile muamele edilen nanokristal kaplanmış camsı karbon elektrotun kullanıldığı ölçümler yapılmış ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.8.'de açıkça görüldüğü gibi 1.5 V civarında tiyofen oksidasyonu gerçekleşmiş ve oluşan akımın büyüklüğü nanokristalin özellikle indirgenme bölgesindeki piklerin gözlemlenmesini engellemiştir. Bu yüzden tiyofen yerine piridin ile muamele edilen elektrotlar kullanılmıştır.



Şekil 4.8. Tiyofen ile muamele edilmiş nanokristallere ait voltamogram

Şekil 4.9'da ise destek elektroliti olarak asetonitril çözücüsünde çözündürülmüş TBATHFP ortamında alınmış, Se:S oranları farklı olan, piridin ile muamele edilmiş nanokristallere ait voltamogram sonuçları görülmektedir.


(a)
0,1 24h
0,2 24h
0,4 24h
current(A)
voltage(V)
(b)
0,1 48h
0,2 48h
0,4 48h
current (A)
voltage (V)



Şekil 4.9. Aynı reaksiyon süresine sahip, farklı Se:S oranlarına sahip $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin (a) 24.saat, (b) 48.saat, (c) 72.saate ait dönüşümlü voltametri voltamogramları

Şekil 4.9 nanokristallerin kompozisyona bağlı döngüsel voltamogramlarını vermektedir. Bu ölçümlerde -1,2 V civarında tersinmez bir indirgenme piki gözlemlenmiş olup parçacık boyutuna bağlı olarak herhangi bir değişim olmamaktadır. Öte yandan alaşım kompozisyonuna bağlı olarak yapılan ölçümlerin farklılık gösterdiği ve Se oranı arttıkça indirgenme pikinin daha negatif bölgeye kaydığı gözlenmektedir. Bu yapının p tipi yarı iletken karakterinin artmasına neden olmaktadır. Ancak sunu belirtmek gerekir ki alaşım n tipi yarı iletkendir. Sadece kompozisyona bağlı olarak n karakterinin azaldığı yani negatif yük taşıma isteğinin azaldığı ifade edilmek istenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kuantum nanokristaller olarak bilinen ve birçok uygulama alanına sahip olan $CdSe_xS_{(1-x)}$ tabanlı nanokristal yapıların farklı alaşım formlarının kolloidal sentezi düşük sıcaklıklarda çift faz metoduyla, toluen-su arayüzeyinde kontrollü olarak sentezlenmiş ve elde edilen nanokristallerin optiksel ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Alaşımın kompozisyona bağlı olarak hem optiksel hem elektrokimyasal özelliklerinde ciddi değişimler gözlenmiştir. Örneğin Se:S oranı arttıkça aynı süreli sentez için fluoresans spektrumunda maviye kayma gözlemlenmiş, bunun yanında redoks potansiyellerinde azalma olmuştur. Yapılan çalışmalar neticesinde, alaşım nanokristallerin kullanılacağı alana göre farklı optiksel özelliklerinin yanında, yarı iletkenler ile birlikte oluşturacağı p-n eklemlerde enerji düzeylerinin kontrol edilebilirliği gösterilmiştir. Dolayısıyla istenen optik ve enerji seviyelerine sahip alaşım nanokristallerin çift faz yöntemi ile düşük sıcaklıkta sentezlenebileceği ve en uygun kristal yapının elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Angshuman, N., Sarma, D. D, 2007 , *Phys. Chem. C*, Vol. 111, No. 37, 13641-13644.

Anikeeva, P. O., Halpert, J. E. , Bawendi, M. G. , Bulovi V. ,2007, *Nano Lett*., 7 (8), 2196-2200.

Anonymous 2003 Quantum Dot Corporation, The nanobiotechnology Forum

Auyang, Y. S.,2006 , Cancer Causes and Cancer Research on Many Levels of Complexity, *http://www.creatingtechnology.org/biomed/*

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

Bailey R.E., Smith A.M., Nie S., 2004, Quantum dots in biology and medicine, Elsevier, 25, 1-12

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

Braunstein, R.,1955 *Physical Review*, 99,1892-3.

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 "ıntro into the Engineering and Science of Nanotechnology-Quantum dots",Course no: 0909-504-06.

Cenger, Y., 2006, Nanoteknoloji ve Karbon Nanoyapılar, Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara.

Cozzolli, P. D., Manna, L., Curri, M. L., Kudera, S., Giannini,C., Striccoli,M., Agostiano, A., 2005 *Chem. Mater.*, 17, 1296–1306.

Chou, C. H., Yang, C. H., Hsu C. S., Chen, T. M., 2007,*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.

Covan et al. 1970 *J. Am. Chem. Soc*., 92, 6281.

Dabbousi, B. O., Bawendi, M. G., Onitsuka, O. M., Rubner, F.,1995, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 1316–1318.

Dehong H., Zhang P., Gong P., Lian S., Yangyang L., Gao D., Cai L., 2011, A fast synthesis of near-infrared emitting CdTe/CdSe quantum dots with small hydrodynamic diameter for *in vivo* imaging probes, RCSPublishing, **3**, 4724-4732.

Ehdaie, B., 2007 , Application of Nanotechnology in Cancer Research : Review of Progress in the Natio-nal Cancer Instute‘s Alliance for Nanotechnology , *International Journal of Biological Sciences* , 3 , 108 – 110

Esnouf, A. , Wright, P.A. , Moore, J.C. , Ahmed, S.,2007 , Depth of Penetration , *Acupunct Electrother Res.* 32, 1 – 2 ,81 – 6.

Feynman R.P., 2008, Quantum Oors (QDs): An Over Viev

Gao, X., Cui, Y., Levenson, R. M., Chung, L. W. K., Nie, S.,2004, *Nat. Biotechnol.*, 22, 969-976.

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.

Gürmen, S., Ebin, B., 2010, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri - 1. 31–38.

Guo-Yu, L., Yang-Wei, L., Yu-Fen, H., Huan-Tsung, C., 2007, *J. Mater. Chem.*,17, 2661–2666.

Güneş, S. PhD. Thesis,2006, Johannes Kepler Univ. Linz, Austria,

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

Huynh, W. U. J., Dittmer, J., Alivisatos, A. P., 2002, *Science* , 295, 2425–2427.

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 , *Nat. Biotechnol.*, 22, 93-97.

Kroutvar, M,. Ducommun, Y., Heiss, D., Bichler, M., Schuh, D., Abstreiter,G. J. ,Finley, J., 2004, *Nature* , 432, 81–84.

Kumar, S., Nann, T. J., 2004, *Mater. Res*., 19, 1990–1994.

Kumar, S., Ade, M., Nann, T., 2005, *Chem. Eur. J.*, 11, 2220– 2224.

Kumar, S., Nann, T., 2006, *Small*, 2,3, 316-329.

Kumar, S., Thomann, R., Nann, T. J., 2006, *Mater. Res*. in press.

Larson, D. R., Zipfel, W. R., Williams, R. M., Clark, S. W., Bruchez, M. P., Wise, F. W., & Webb, W. W., 2003, Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo. *Science*, *300*(5624), 1434–1436.

Li, Y. D., Liao, H.W., Ding,Y., Fan, Y., Zhang, Y., Qian, Y. T., 1999, *Inorg. Chem*., 38, 1382–1387.

Loss, D., Divincenzo, D. P., 1998, *Phys. Rev.*, 57, 120–126.

Mamedova, N. N., Kotov, N. A., Rogach, A. L., Studer, J., 2001, *Nano Lett.*,1, 281-286.

Manna, L., Scher, E. C., Alivisatos, A. P., 2000, *J. Am. Chem. Soc*., 122, 12700–12706.

Manna, L., Millirion, D. J., Meisel, Scher, A. E. C., Alivisatos,A. P., 2003, *Nat. Mater*., 2, 382–385.

Murray, C. B., Norris, D. J., Bawendi, M. G., 1993, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8706–8715.

Nayak, K. A., Pal, D., 2010 , Nanotechnology for Targeted Delivery in Cancer Therapeutics, *Seeman-ta Institute of Pharmaceutical Sciences*, 1 , 1.

Nie, S. , Xing, Y. , Kim, JG. , Simons, WJ. (2007) Nanotechnology Applications in Cancer , *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 9 : 257 – 88.

Pan, D., Wang, Q., Jiang, S., Ji, X., An, L.,2005, *Adv. Mat*., 17, 2.

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

Peng, Z. A., Peng, X.,2001, *J. Am. Chem. Soc*., 123, 1389–1395.

Peng, Z. A., Peng, X.,2001, *J. Am. Chem. Soc*., 123, 183–184.

Peng, Z. A. X., 2002, *J. Am. Chem. Soc*., 124, 3343–3353.

Peng, X., 2003, *Adv. Mater*., 15, 459–463.

Pileni, M. P., 1993, *J. Phys. Chem*., 97, 6961–6973.

Pinna, N., Weiss, K,. Kongehl, H., Vogel,S. W., Urban, J., Pileni, M. P., 2001, *Langmuir*, 17, 7982–7987.

Qiang, W., Daocheng, P., Shichun, J., Xiangling, J., Lijia, A., Bingzheng, J.,2005, *Chem. Eur. J*., 11, 3843 – 3848.

Quinlan, F. T., Koether, J,. Tremel, W., Knoll, W,. Rishbud, S., Stroeve, P., 2000, *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. Bibcode 1988PhRvL..60..535R. DOI:10.1103/PhysRevLett.60.535.PMID 10038575.

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, Italy.

Sathyamoorthy, R., Sudhagar, S., SaravanaKumar, R., Matheswaran, P., Nair, G. R., 2010, facile synthesis of thiol- stabilized $CdSe_xTe_{1-x}$ nanocrystals, *Physica B*,(Author's Accepted Manuscript).

Seale, Eric, 2003, Solar Cells , The EncycloBEAMia, Creative Commons.

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, *J. Phys. Chem. B*, 109, 8538–8542

Simmons, B. A., Li, S., John, V. T,. Mcpherson, G., Bose ,L. A,. Zhou, W., He, J.,2002, *Nano Lett*., 2, 263–26.

Skoog, D., Holler, F.J. and Nieman, T. A., 1996, Principles of Instrumental Analysis,Saunders College Publishing, 849, United States of America.

Sun, Y., Giebink, N. C., Kanno, H., Ma, B., Thompson, M. E., Forrest, S. R.,2006, *Nature*, 440, 908.

Sunder, V. C., Eisler, H., Deng, J., Chan, T. Y., Thomas, E. L., Bawendi, M. G., 2004, *Adv. Mater*., 16, 2137–2141.

Tang, K. B., Qian, Y. T., Zeng, J. H., Yang, X. G., 2003, *Adv. Mater*., 15, 448–450.

Tekin, S., 2008, Platin Elektrotları Yüzeyine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pKa Değerlerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Teresa, P., Liberato, M., Stefan, K., Tim, L., Dmitry, K., Andrey, L. R., Simon, K., Joachim, R., Giovanni, N., Wolfgang, J. P.,2004, *Nano Lett*., 4, 4 ,703-707.

Tessler, N., Medvedev, V., Kazes, M., Kan, S., Banin, H. U., 2002, *Science*, 295, 1506–1508.

Tilki, S., 2012, Floresans Nanokrsital Yapıların Sentezi, Kristal Yapılarının İncelenmesi Ve Polimer Hibrid Işık Veren Diyodlarda Uygulamaları , Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya

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.

Zaki, A. Processing and Synthesis Techniques for the Preparation of Nanomaterials. http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1710#_Processing_and_Synthesis_of Nanomat., 2006.

Wolfgang, L. Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products. http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1079#_What_Processes_are_used for Bottom-., 2004.

http://www.istanbul.edu.tr/iuha/?p=32337

www.robotiksistem.com/gunes_pilleri_nedir.html

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Ayşenur ERDOĞAN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Yozgat 1989
Telefon	**:**	5425583191
e-mail	**:**	aysenurerdogaan@gmail.com

EĞİTİM

Derece			**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Şişli Lisesi, Şişli, İstanbul**	2007
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	2011
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	-

YABANCI DİLLER

İngilizce KPDS: 60.000

POSTER SUNUMLARI

Faruk Özel, Ayşenur Erdoğan, Sümeyra Büyükçelebi, Nurhan Mehmet Varal, Mahmut Kuş, Mustafa Ersöz, "Novel Diblock Copolymers for Large Area Nanopatterns", Apostille workshop on Printed, Felxble and Nanoelectronics, Novi Sad, Serbia, Sözlü sunum, 09-11Mayıs 2013.

Mahmut Kuş, Sümeyra Büyükçelebi, Ayşenur Erdoğan, Koray Kara, Mustafa Ersöz, "Colloidal Nanocrystal-Block Copolymer Hybrids for Efficient Large Area Device Fabrication", Apostille workshop on Printed, Felxble and Nanoelectronics, Novi Sad, Serbia, Sözlü sunum, 09-11Mayıs 2013.