

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
KATIHAL FİZİĞİ BİLİM DALI**

**CdS, CdSe ve CdSeS KUANTUM NOKTA KATKILI POLİMER
NANOKOMPOZİTLERİN RADYOLÜMİNESANS VE OPTİK
KARAKTERİZASYON SONUÇLARI**

İlker Çetin KESKİN

**Danışman
Doç. Dr. Ahmet ÇETİN**

**II. Danışman
Doç. Dr. Rana KİBAR**



MANİSA-2017

**İlker Çetin
KESKİN**

**CdS, CdSe ve CdSeS KUANTUM NOKTA KATKILI POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN
RADYOLÜMİNESANS VE OPTİK KARAKTERİZASYON SONUÇLARI**

2017

TEZ ONAYI

İlker Çetin KESKİN tarafından hazırlanan "**CdS, CdSe ve CdSeS Kuantum Nokta Katkılı Polimer Nanokompozitlerin Radyolüminesans ve Optik Karakterizasyon Sonuçları**" adlı tez çalışması 03.03.2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak savunulmuş ve **oybirliği** ile başarılı olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Doç. Dr. Ahmet ÇETİN
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



II. Danışman

Doç. Dr. Rana KİBAR
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Kamil ŞİRİN
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Zekai TEK
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. İdris SORAR
Mustafa Kemal Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Murat ODUNCUOĞLU
Gaziantep Üniversitesi



TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

İlker Çetin KESKİN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
TABLO DİZİNİ	X
TEŞEKKÜR.....	XI
ÖZET.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Özeti	2
1.2 Tezin Amacı	4
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1 Lüminesans	6
2.1.1 Yarılanma Ömürlerine Göre Lüminesans	7
2.1.2. Uyarma Türlerine Göre Lüminesans.....	8
2.2 Radyolüminesans (RL).....	10
2.3. Bazı Temel Optik İfadeler	11
2.3.1. Band Arası Soğurma ve Geçişler	11
2.3.2. Doğrudan ve Dolaylı Geçişler.....	13
2.3.3. Eksiton ve Eksiton Soğurması	13
2.4. Yarıiletken Materyaller	15
2.4.1 Katkısız Yarıiletkenler	15
2.4.2 Asal Yarıiletkenler	17
2.4.3 Katkılı Yarıiletkenler	18
2.5. Kuantum Nokta Yapılar ve Özellikleri.....	21
2.5.1. Kuantum Nanokristallerin Floresans Özellikleri	25
2.5.2 Kuantum Nanokristallerin Sentez Yöntemleri.....	26
2.5.3. İki Fazlı Reaksiyon Ortamında Sentez.....	27

2.5.4.	Kuantum Nokta Yapılarda Yüzey Aktifler ve Ligandların Önemi.....	28
2.6	Kuantum Noktaların Teknolojik Uygulamaları.....	29
2.6.1	Optoelektronik Cihazlar	29
2.6.2.	Biyoteknolojik Uygulamalar	31
2.6.3.	Kuantum Bilgisayarlar	32
2.7.	Polimerlerin Yapısı ve Özellikleri.....	32
2.7.1.	Polimer Kompozitler ve Özellikleri	35
2.7.2.	Polimer Nanokompozit Malzemeler ve Özellikleri	37
2.7.3	Polimer Nanokompozitlerin Katkı Elemanları.....	41
2.8.	Polimer Nanokompozitlerin Üretimi	42
2.8.1.	Yerinde (In-situ) Polimerizasyon	42
2.8.2.	Çözeltide Harmanlama	42
2.8.3.	Eriyikte Harmanlama	43
3.	MATERYAL VE METOD	44
3.1	Kuantum Nokta Yapıların Sentezlenmesi	44
3.1.1	Kuantum Nokta Yapıların Sentezlenmesinde Kullanılan Kimyasallar	44
3.1.2	Kadmiyum Kaynağı -Kadmiyum Miristat (CdMA) Sentezi.....	44
3.1.3	Selenyum Kaynağı –NaHSe Sentezi.....	44
3.1.4	CdSe Nanokristallerinin Sentezi	45
3.1.5	CdS Nanokristallerinin Sentezi.....	45
3.1.6	CdSexS(1-x) (Alaşımlı) Nanokristallerinin Sentezi	45
3.1.7	Kuantum Nokta Katkılı Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Materyaller	47
3.2.	Nanokompozitlerin Hazırlanışı	47
3.2.1	Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE)	47
3.2.2.	Kuantum Nokta Katkılı Nanokompozitlerin Hazırlanması	48
3.3	Karakterizasyon Yöntemleri.....	49
3.3.1	X-Işını Kırınım (XRD) Yöntemi	50

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	51
3.3.3 Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (C TEM)	52
3.3.4. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	53
3.3.5. Termogravimetrik Analiz (TG).....	54
3.3.6. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	56
3.3.7. Optik Soğurma Sistemi	58
3.3.8 Floresans Spektroskopisi.....	60
3.3.9. Radyolüminesans (RL) Analiz	61
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	64
4.1. Kuantum Noktaların Optik ve Yapısal Özelliklerinin Kıyaslanması	64
4.1.1 RL Spektrumları.....	64
4.1.2 Floresans	68
4.1.3 XRD Analizleri	69
4.1.4. TEM Görüntüleri.....	69
4.2. Kuantum Nokta Katkılı Nanokompozitlerin Optik, Yapısal ve Termal Özellikleri.....	73
4.2.1 CdSeS Kuantum Nokta Katkılı Nanokompozitlere Ait Analizler	73
4.2.2. CdS Kuantum Nokta Katkılı Nanokompozitlere Ait Analizler	85
4.2.3. CdSe Kuantum Nokta Katkılı Nanokompozitlere Ait Analizler	93
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	103
KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
QD	Kuantum Dot
RL	Radyolüminesans
FL	Floresans
CdMA	Kadmiyum miristat
CdS	Kadmiyum sülfür
CdSe	Kadmiyum selenür
CdSe_xS_(1-x)	Kadmiyum selenür sülfür
CL	Katodolüminesans
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EL	Elektrolüminesans
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre
ICDD	Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi
k.d.	Keyfi değer
LED	Işık yayan diyot
OSL	Optik Uyarımlı Lüminesans
PE	Polietilen
PL	Fotolüminesans
PM	Fotoçoğaltıcı tüp
PP	Polipropilen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TG	Termogravimetrik
TL	Termolüminesans
TSL	Termal uyartımlı lüminesans
UV	Morötesi
XRD	X-Işını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Farklı şekillerde oluşan lüminesans	6
Şekil 2.2. Fosforesans olayına bir örnek	8
Şekil 2.3. Floresans ve fosforesans olaylarının şematik olarak gösterilmesi	8
Şekil 2.4. Radyolüminesans olayının band diyagramındaki gösterimi	11
Şekil 2.5. Boş bir üst bandtaki E_f enerjili son hal ile dolu bir alt bandtaki E_i enerjili ... ilk hal arasındaki band arası optik soğurma.	12
Şekil 2.6. Katılardaki band arası geçişler (a) Doğrudan band aralığı (b) Dolaylı band aralığı.....	13
Şekil 2.7. Bir kristal örgüde (a) Serbest bir eksitonun (b) Sıkıca bağlı bir eksitonun ... şematik diyagramı	14
Şekil 2.8. 0 °K ve 300 °K da (oda sıcaklığı) değerlik ve iletkenlik bandının şematik gösterimi	16
Şekil 2.9. Germanyum kristalinde (iki boyutta), (a) sıcaklık artışı ile örgüde hareket eden elektron, (b) uygulanan bir dış elektrik alan ile kristalde hareket edebilen elektron ve buna eşlik eden hol oluşumu.	17
Şekil 2.10. Değerlik ve iletkenlik bandı arasında donör (a) ve akseptör (b) enerji seviyelerinin şematik gösterimi	19
Şekil 2.11. N tipi yarıiletken modeli	20
Şekil 2.12. P tipi yarıiletken modeli	20
Şekil 2.13. Kuantum nokta yapıların boyutsal olarak karşılaştırması	22
Şekil 2.14. (a) Kuantum nokta yapılarda boyut değişimine bağlı olarak UV ışık altında renk değişimi, (b) enerji band aralığı, (c) absorpsiyon ve emisyonlarının şematik gösterimi	23
Şekil 2.15. Çekirdek ve çekirdek-kabuk yapılarının emisyon spektrumlarının kıyaslanması ve CdSe/ZnS çekirdek-kabuk yapılı kuantum nokta yapılı kristalin yapısı	24
Şekil 2.16. Jablonski Diyagramı	25
Şekil 2.17. Rodamin 6G ile kuantum nokta yapının floresans spektrumlarının karşılaştırılması	26
Şekil 2.18. CdSe nanokristallerinin su ve toluen arayüzeyinde oluşum şeması	27

Şekil 2.19. Kuantum nokta yapıların yüzeylerinin işlevsel hale getirilmesinde uygulanan farklı yöntemler	28
Şekil 2.20. Kuantum nokta yapı kullanılan ekranlar ile konvansiyonel ekran karşılaştırması	30
Şekil 2.21. Kuantum nokta lazerin yapısı	30
Şekil 2.22. Kuantum nokta yapı ile işaretlenmiş kırmızı kan hücreleri ve 480 nm uyarma altındaki görüntüsü	32
Şekil 2.23 Etilen Molekülü	33
Şekil 2.24. Polietilen molekülü	33
Şekil 2.25. Düz, dallanmış, çapraz bağlanmış polimer yapıları	34
Şekil 2.26. Farklı katkı malzemeleri ile oluşturulan polimer matrisli kompozitlerin SEM görüntüleri	36
Şekil 2.27. Partikül, elyaf ve tabakalı yapıdaki katkı elemanlarının yüzey hacim ilişkisi	41
Şekil 3.1. Numunelerin hazırlanmasında kullanılan pres makinesi ve pellet kalıbı ..	49
Şekil 3.2 PANalytical Empyrean XRD Cihazı	50
Şekil 3.3 Bir katıdaki X-ışınlarının yansıması	50
Şekil 3.4. İYTE’de bulunan Phillips XL-30S FEG marka SEM mikroskobu	51
Şekil 3.5. SEM için basit diyagram ve çalışma prensibi	52
Şekil 3.6. ODTÜ Merlab’ta kullanılan CTEM Cihazı	52
Şekil 3.7. (a) FTIR cihazı ve (b) ATR modülü çalışma şeması	53
Şekil 3.8. ATR sistemli FTIR Ölçüm cihazı	54
Şekil 3.9. TG-DTA Ölçüm cihazı- Hitachi SII Exstar 7300	55
Şekil 3.10. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı.....	56
Şekil 3.11. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı	56
Şekil 3.12. Polimerik maddelerde karşılaşılan değişiklikleri gösteren diferansiyel termogram	57
Şekil 3.13. Yedi polimer karışımının diferansiyel termogramı; PTFE: politetrafluoroetilen, HIPPE: yüksk basınçlı poietilen, LPPE: düşük basınçlı polietilen, PP: polipropilen, POM: polioksimetilen.....	57
Şekil 3.14. Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi	58
Şekil 3.15.Yansıma ölçümlerinin yapıldığı örnek odasının şematik gösterimi	60
Şekil 3.16. RL Spektrumlarının alınmasında kullanılan sistem	61

Şekil 3.17 Radyolüminesans olayının band diyagramındaki gösterimi	62
Şekil 3.18. RL sisteminin örnek odasının genel görünümü	63
Şekil 4.1. Farklı sürelerde sentezlenen CdSeS kuantum noktalara ait RL grafiği CdSeS (A) 144 saat, CdSeS (B) 96 saat.....	64
Şekil 4.2 Farklı sürelerde sentezlenen CdSeS kuantum noktalara ait soğurma spektrumları.....	65
Şekil 4.3. Oleik asit ile kaplanarak farklı sürelerde sentezlenen ve tiyofen ile kaplanmış toz haldeki CdSeS örneklerine ait RL spektrumları	66
Şekil 4.4. Toz haldeki kuantum nokta yapıların RL Spektrumları	67
Şekil 4.5. Kuantum nokta örneklerine ait floresans spektrumları.....	68
Şekil 4.6. Toz haldeki kuantum nokta yapıları ait XRD grafiği.....	69
Şekil 4.7. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta yapısı TEM görüntüsü	70
Şekil 4.8. CdSeS kuantum nokta yapısı için paraçacık boyutu histogramı.....	70
Şekil 4.9. OA kaplı toz haldeki CdS kuantum nokta yapısı TEM görüntüsü	71
Şekil 4.10. CdS kuantum nokta yapısı için paraçacık boyutu histogramı.....	71
Şekil 4.11. OA kaplı toz haldeki CdSe kuantum nokta yapısı TEM görüntüsü.....	72
Şekil 4.12. CdSe kuantum nokta yapısı için paraçacık boyutu histogramı.....	72
Şekil 4.13. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta ve CdSeS katkı nanokompozit polimerlere ait radyolüminesans spektrumları	73
Şekil 4.14. OA kaplı CdSeS kuantum nokta yapısı floresans spektrumu	74
Şekil 4.15. CdSe katkı nanokompozitlerin UV ışık altındaki görüntüleri	75
Şekil 4.16. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta ve katkı polimer nanokompozitlere ait optik soğurma grafiği	76
Şekil 4.17. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta yapıya ait FTIR grafiği ve CdSeS katkı nanokompozit polimerlere ait FTIR grafiği	77
Şekil 4.18. CdSeS katkı polimer nanokompozitlere ait termogravimetrik eğrileri..	78
Şekil 4.19 . CdSeS katkı polimer nanokompozitlere ait diferansiyel termal analiz eğrileri	79
Şekil 4.20. CdSeS katkı polimer nanokompozitlere ait erime noktası eğrileri.....	80
Şekil 4.21. Farklı oranlarda CdSeS kuantum nokta katkı nanokompozitlere ait XRD grafiği	81
Şekil 4.22. Saf haldek AYPE kompozite ait SEM görüntüsü	82
Şekil 4.23. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta yapısı SEM görüntüsü	82
Şekil 4.24. % 0.2 oranında CdSeS katkı nanokompozit SEM görüntüsü	83

Şekil 4.25. % 1 oranında CdSeS katkılı nanokompozit SEM görüntüsü	84
Şekil 4.26. % 5 oranında CdSeS katkılı nanokompozit SEM görüntüsü	84
Şekil 4.27. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta ve CdSeS katkılı polimer nanokompozitlere ait radyolüminesans spektrumları.....	85
Şekil 4.28. OA kaplı CdS kuantum nokta yapısı floresans spektrumu	86
Şekil 4.29. CdS katkılı nanokompozitlerin UV ışık altındaki görüntüleri	86
Şekil 4.30. OA kaplı toz haldeki CdS kuantum nokta ve katkılı polimer nanokompozitlere ait optik soğurma grafiği	87
Şekil 4.31. OA kaplı toz haldeki CdS kuantum nokta yapıya ait FTIR grafiği ve CdS katkılı polimer nanokompozitlere ait FTIR grafiği	88
Şekil 4.32. CdS katkılı polimer nanokompozitlere ait termogravimetrik eğrileri.....	89
Şekil 4.33. CdS katkılı polimer nanokompozitlere ait diferansiyel termal analiz eğrileri	90
Şekil 4.34 CdS katkılı polimer nanokompozitlere ait erime noktası eğrileri	90
Şekil 4.35. Saf haldek AYPEkompozite ait SEM görüntüsü	91
Şekil 4.36. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta yapısı SEM görüntüsü	91
Şekil 4.37. % 0.2 oranında CdSkatkılı nanokompozit SEM görüntüsü	92
Şekil 4.38. % 1 oranında CdSkatkılı nanokompozit SEM görüntüsü	92
Şekil 4.39. % 5 oranında CdSkatkılı nanokompozit SEM görüntüsü	93
Şekil 4.40. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta ve CdSeS katkılı polimer nanokompozitlere ait radyolüminesans spektrumları.....	94
Şekil 4.41. OA kaplı CdSe kuantum nokta yapısı floresans spektrumu	94
Şekil 4.42. CdSe katkılı nanokompozitlerin UV ışık altındaki görüntüleri	95
Şekil 4.43. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta ve katkılı polimer nanokompozitlere ait optik soğurma grafiği	96
Şekil 4.44. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta yapıya ait FTIR grafiği ve CdSeS katkılı polimer nanokompozitlere ait FTIR grafiği	97
Şekil 4.45. CdSe katkılı polimer nanokompozitlere ait termogravimetrik eğrileri....	98
Şekil 4.46 CdSe katkılı polimer nanokompozitlere ait diferansiyel termal analiz eğrileri	99
Şekil 4.47. CdSe katkılı polimer nanokompozitlere ait erime noktası eğrileri.....	99
Şekil 4.48. Saf haldek AYPE kompozite ait SEM görüntüsü	100
Şekil 4.49. OA kaplı toz haldeki CdSe kuantum nokta yapısı SEM görüntüsü.....	100
Şekil 4.50. % 0.2 oranında CdSeS katkılı nanokompozit SEM görüntüsü	101

Şekil 4.51. % 1 oranında CdSeS katkılı nanokompozit SEM görüntüsü	101
Şekil 4.52. % 5 oranında CdSeS katkılı nanokompozit SEM görüntüsü	102



TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Termoplastik polimerlerin kullanım alanları	35
Tablo 3.1 F5-21T Alçak Yoğunluklu Polietilenin Özellikleri	47
Tablo 3.2 Kuantum noktaların yüzdelik oranlara göre karışım ağırlıkları.....	48
Tablo 3.3. Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sisteminin teknik özellikleri.....	59
Tablo 4.1. CdSeS katkılı polimer nanokompozitlerin optik absorbsiyon grafiğine göre soğurma başlangıç noktasına karşılık dalga boyu ve yasak enerji aaralığı değerleri.....	76
Tablo 4.2 CdSeS katkılı polimer nanokompozitlerin termal bozunma değerleri.....	78
Tablo 4.3 CdS katkılı nanokompozit polimerlerin optik absorbsiyon grafiğine göre soğurma başlangıç noktasına karşılık dalga boyu ve yasak enerji aaralığı değerleri.	87
Tablo 4.4 CdS katkılı nanokompozit polimerlerin termal bozunma değerleri	89
Tablo 4.5. CdSe katkılı nanokompozit polimerlerin optik absorbsiyon grafiğine göre soğurma başlangıç noktasına karşılık dalga boyu ve yasak enerji aaralığı değerleri.	96
Tablo 4.6. CdSe katkılı nanokompozit polimerlerin termal bozunma değerleri.....	98

TEŞEKKÜR

Yükseköğrenimim boyunca ve tezimin oluşması aşamasında bana sürekli destek olan, deneyim ve bilgilerini esirgemeyen, hocam olmalarının çok ötesinde kıymetli birer büyüğüm olarak gördüğüm danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet ÇETİN ve ikinci danışman hocam Sayın Doç. Dr. Rana KİBAR' a gönülden teşekkür ediyorum.

Kuantum nokta yapıların temini ve sentezlenmesinde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mahmut KUŞ ve Uzm. Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ'ye sonsuz teşekkürler.

Tezimin deneysel aşaması, ölçümlerinin alınması ve yorumlanması sırasında vakitlerini ayırıp yardımcı olan değerli arkadaşlarım Dr. Murat TÜREMİŞ'e, ve Uzm. Mehmet İsmail KATI'ya çok teşekkür ederim.

Hayatımda aldığım tüm kararlarda bana güvenen ve maddi manevi desteklerini, dualarını üzerimden eksik etmeyen annem, babam, kardeşim ve üzerimde hakkı olan tüm büyüklerime şükranlarımı sunarım.

Hayatıma anlam katan sevgili eşime ve canım kızım Hümâ Gülsüm'e ...

İlker Çetin KESKİN
Manisa, 2017

ÖZET

Doktora Tezi

- **CdS, CdSe ve CdSeS Kuantum Nokta Katkılı PolimerNanokompozitlerin Radyolüminesans ve Optik Karakterizasyon Sonuçları**

İlker Çetin KESKİN

**Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Ahmet ÇETİN

II. Danışman: Doç. Dr. Rana KİBAR

Bu çalışmada yüksek lüminesans özellikli CdS, CdSe ve alaşım CdSeS kuantum noktalar, yüzey aktif madde olarak oleik asit (OA) kullanılarak çift faz yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

Nanokompozitler, yüksek lüminesans verimliliği olan kuantum noktaların farklı oranda alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ile karıştırılması ile elde edilmiştir. Bu nanokompozitlerin temel olarak radyolüminesans (RL) ve optik özellikleri (UV-Vis absorpsiyon) araştırılmıştır. Nanokristallerin ve nanokompozitlerin yapısal, morfolojik ve termal özellikleri; XRD, FTIR, TEM, SEM, TG-DTA teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Oleik asit kaplı kuantum noktalar ve nanokompozitler sırasıyla CdSeS için 530 nm ve 710 nm’de, CdS için 460 nm ve 650 nm’de, CdSe için 340 nm, 510 nm ve 655 nm’de radyolüminesans pikleri göstermiştir. Lüminesans parılda eğrilerinin, soğurma ve floresans spektrumları ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Nanokompozitler, toz haldeki kuantum noktalar ile karşılaştırıldığında, soğurma bantlarında önemli derecede maviye kayma göstermiştir. Optik bant boşluğu CdSeS için 1.77 eV, CdS için 2.29 eV ve CdSe için 1.82 eV olarak hesaplanmıştır. AYPE’ nin optik bant boşluğu değerinin, kuantum nokta katkı oranıyla birlikte arttığı gözlenmiştir.

Radyolüminesans şiddetinin kuantum nokta boyutunun büyümesi ile arttığı gözlenmiştir. Kuantum noktaların boyut artışları, sentez sürelerine bağlıdır. Bu açıdan radyolüminesans sistemi, sentez süresine bağlı büyümeyi kontrol etmek için farklı bir metot olarak değerlendirilebilir. Ayrıca bu kuantum nokta katkılı nanokompozitlerin, kolay üretim süreçleri, esnek olmaları, istenilen miktar ve boyutta elde edilebilmeleri ile deneysel çalışmalarda önemli avantajlar sağladığı gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kuantum nokta, Radyolüminesans (RL), Alçak yoğunluklu Polietilen (AYPE), optik soğurma, yapısal karakterizasyon, termal analiz

2017, 135 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

Radioluminescence and Optic Characterization Results of CdS, CdSe and CdSeS Quantum Dots Added Polymer Nanocomposites

İlker Çetin KESKİN

**Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet ÇETİN

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Rana KİBAR

In this work, highly luminescent CdS, CdSe and alloyed CdSeS QD are successfully synthesized by two phase route method by using oleic acid (OA) as a surfactant.

The nanocomposites blended with QDs which have highly luminescent efficiency in different ratios by Low-Density Polyethylene (LDPE). These nanocomposites were mainly investigated radioluminescence (RL) and optical properties (UV/Vis absorption). Structural, morphological, thermal properties of the nanocrystal and nanocomposites were examined using; XRD, FTIR, TEM, SEM, TG-DTA techniques.

OA-capped QDs and also nanocomposites were showed RL peaks for CdSeS at around 530 nm and 710 nm, for CdS at around 460 nm and 650 nm, for CdSe at around 340 nm, 510 nm, and 655 nm respectively. It was observed that the luminescence glow curves are in compliance with absorption and fluorescence spectra.

The absorption bands showed a significant blue shift for the nanocomposites as compare to powder QDs. The optical band gap calculated for CdSeS 1.77 eV, for CdS 2.29 eV, and for CdSe 1.82 eV. It was observed that the optical band gap value of LDPE was decreased by the adding ratio of QDs.

It was observed that the radioluminescence intensity increased with the growth of the size of the QDs. The size increases of QDs depend on their synthesis time. From this point, the radioluminescence system can be considered as a different method for control the synthesis time depends on growth. Also, these quantum dot doped nanocomposites have been shown to provide remarkable advantages in experimental studies with their easy producing process, flexibility, prepare the desired amount and size.

Keywords: Quantum dots, Radioluminescence (RL), Low Density Polyethylene (LDPE), optical absorption, structural characterization, thermal analysis

2017, 135 pages

1. GİRİŞ

Günümüzde üzerinde çok sayıda çalışma yapılan, teknoloji açısından her geçen gün farklı uygulama alanlarında kullanılan kuantum noktalar, elektronik ve optik özellikleri sayesinde bilimin önemli odak noktası haline gelmiştir. Kontrol edilebilir nano boyutlara sahip olmaları, güçlü emisyon özellikleri ve yüksek soğurma değerlerinden ötürü yarıiletken teknolojisinde sıklıkla tercih edilmektedirler [1, 2]. Özellikle kontrol edilebilir boyutları sayesinde emisyon davranışlarına göre tıp ve biyoteknolojik uygulamalardan, görüntüleme ve hibrit güneş pillerine kadar birçok alanda kullanılır hale gelmiştir [3].

Son zamanlarda yaygın olarak kullanılan diğer bir ilgi çekici materyal ise nanokompozitlerdir. Nano boyuttaki katkı malzemelerinin sahip oldukları hacmin küçük olması, oldukça büyük yüzey alanına sahip oldukları anlamına gelmektedir. Böylece nano katkı malzemesinin yüzeysel özellikleri, doğrudan içine katkılандığı matrisin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etki etmektedir [4]. Bu nedenle nanokompozitler, gösterdikleri morfolojik, mekanik, termal, optik ve diğer birçok olağanüstü değişim sayesinde endüstriyel ve teknolojik alanda önemli derecede ilgi görmüştür.

Kuantum nokta yapıların boyutlarından ötürü iki fazlı reaksiyon ortamında sentez metodu ile hazırlanan CdS, CdSe ve CdSeS alaşım kuantum nokta yapılar, alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) içerisine katkılanarak çözeltide harmanlama yöntemi ile polimer nanokompozitler hazırlanmıştır. Bu polimer nanokompozitlerin radyolüminesans (RL), floresans ve mor ötesi-görünür bölge (UV-Vis) soğurma spektrumları alınmış, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, termogravimetrik-diferansiyel termal analizleri (TG-DTA) yapılmıştır. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri alınmış, bu görüntüler üzerinden boyut histogramı elde edilmiş ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelenmiştir.

Sentezlenen üç ayrı kuantum nokta yapı ile hazırlanan dokuz ayrı polimer nanokompozit ve bir saf AYPE kompozit olmak üzere on ayrı örneğin optik soğurma spektrumlarından yasak enerji bant aralıkları hesaplanmış, kompozit malzemelerin

UV ışık ile uyarılması sonucu oluşan parılda fotoğraflanmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarının literatür ile uyumluluğu araştırılmış, elde edilen verilere ait yorumlar araştırma ve bulgular bölümünde ayrıntılı olarak yapılmıştır.

CdSeS kuantum noktaların sentezi, yüksek maliyetli ve zaman alan bir süreçtir. Alçak yoğunluklu polietilen içerisine oldukça düşük oranlarda kuantum noktaların katılması ile lüminesans özellikler açısından toz numune ile aynı karakteristiğe sahip nanokompozitler elde edilmiştir. Kuantum nokta katkılı bu nanokompozitlerin, kolay şekil verilebilmeleri, esnek olmaları, istenilen miktar ve boyutlarda hazırlanabilme özellikleri, daha uygun saklama şartlarına sahip olmaları açısından deneysel çalışmalarda önemli avantajlar sağladığı görülmüştür [5].

Kuantum noktalarda, sentez süresinin artmasıyla birlikte oluşan nano yapının boyutu da artmaktadır. Bu çalışmada ilk defa kuantum nokta yapılara ait radyolüminesans spektrumları elde edilmiş ve RL şiddetinin kuantum noktaların boyutlarının büyümesi ile artış gösterdiği tespit edilmiştir. RL spektrumları, sentez süresine bağlı büyümeyi kontrol için farklı bir alternatif olarak önerilmiştir [5]. Aynı zamanda bu spektrumların, katı, kolloid veya toz örnekler için elde edilebilmesi mümkündür. Bu özelliği analiz kolaylığı açısından önemli bir avantajdır. Ancak kuantum nokta yapıların boyut incelemesinde sıklıkla kullanılan floresans spektroskopisinde, malzeme kolloid yapıda incelenebilmekte veya katı halde ise çözücü yardımıyla belli molaritelerde çözelti haline getirilmelidir.

Kullanmış olduğumuz RL sisteminin diğer bir avantajı da; malzemenin uyarılması için genellikle çok daha düşük enerjili kaynakların kullanıldığı fotolüminesans ve floresans spektroskopisine kıyasla, X- ışınları gibi yüksek enerjili uyardırma kaynağı kullanıldığı için yarıiletken nanokristallerde derin tuzaklarda bulunan elektronların uyarılması sağlanarak parıldamaların dedekte edilebilmesini mümkün kılmasıdır.

1.1. Literatür Özeti

Eksiton olarak adlandırılan, bir elektron ve bir boşluğun Coulomb etkileşmesiyle bağlanarak birlikte hareket ettiği yapı, 1936'da Frenkel tarafından tespit edilmiştir. Önceleri sadece “bulk” kristallerde gözlenen eksitonların kuantum

noktalarda teorik incelenmesi ilk defa Efros ve ark. tarafından yapılmıştır [6]. Sonraki yıllarda, yarıiletken teknolojisinin gelişmesiyle beraber, kuantum nokta yapılar üretilebilir hale gelmiştir. Norris ve Bawendi, 12 ila 53 Å çapında CdSe kuantum noktalarındaki eksiton yapıların elektronik ve optik özelliklerini yapının boyutlarına bağlı olarak teorik ve deneysel açıdan incelemişlerdir [7]. Fogg ve ark. çekirdek/kabuk kuantum nokta yapılarının sentezlenmesi sonucunda eksitonlar ve bu kuantum noktalarda incelenmeye başlanmıştır [8].

Farklı teorik çalışmalar ve sentez tekniklerinin geliştirilmesi, nanokristaller üzerinde yapılan çalışmaların da çeşitlenmesini sağlamıştır [9, 10]. Bu sayede zaman içerisinde, çekirdek/kabuk kuantum nokta olarak adlandırılan, kuantum nokta çekirdeğini saran farklı yarıiletkenlere sahip kabuk katmanlarını içeren yeni kompleks nano yapılar genişletilmiştir. Çekirdek/kabuk kuantum noktasındaki ilk çalışma, 1993'te CdS çekirdeğine HgS kabuk katmanı ve üzerine tekrar CdS katmanı kullanılarak elde edilmiştir [11].

Ardından, (CdS) CdSe / CdS ve (ZnS) CdS / ZnS yapıları başarıyla sentezlenmiş ve bunlardan bazıları üzerinde teorik çalışmalar yapılmıştır [12, 13]. Bu ilk çekirdek / gövde veya çekirdek / kabuk / kabuk kuantum noktaları yalnızca tek renk ışık yaymaktaydı. Ancak, çok renkli ışık yayan nanokristal yapılara yönelik çalışmalar da yapılmıştır.

Q. Wang ve ark. tarafından, dar bir boyut dağılımına sahip, fotoluminesans (PL) ve kuantum verimi yüksek olan kaliteli CdS nanokristaller sentezlemek için iki fazlı reaksiyon yöntemi geliştirilmiştir. İki fazlı sistemde toluen ve su, sırasıyla kadmiyum kaynağı ve sülfür kaynağı olarak kullanılan kadmiyum miristat (CdM_2) ve tiyoüre için ayrı çözücüler olarak kullanıldı ve nanokristallerin stabilize edilmesi için de ligand olarak oleik asit (OA) kullanılmıştır. Reaksiyonlar, ısıtılmış otoklavlarda tamamlanmıştır. Cd/S molar oranının ve reaksiyon sıcaklığının, nanokristallerin büyümesini etkileyen faktörler olduğu tespit edilmiştir. [14].

Özellikle kolloidal yarıiletken nanokristallerin polimerlere dahil edilmesi, optoelektronik cihazlardaki uygulamalar için önemli bir araştırma konusu olmuştur [15–17]. Hazırlanan ürünler polar olmayan çözücüler içerisinde çözünmektedirler, ancak daha fazla yüzey değişikliği yapılmadığı takdirde çözelti içinde kararsız

kalmışlardır. Ayrıca, organik sentez yöntemi karmaşıktır. Bununla birlikte, sulu çözelti içerisinde sentezlenen nanokristallerin (NC), organik çözücüler içinde çözülmesi ve polimerler ile karışması zordur. Bu sorunu çözmek için, bir polimer matrisindeki NC'lerin doğrudan sentezi ve polimerlerde olduğu gibi sentezlenmiş NC'lerin polimerlerle uyumsuzluğunu çözmek için bir dizi yöntem geliştirilmiştir. Stabilize edici olarak tiol veya sitrat kullanılarak sulu çözeltide sentezlenen NC'ler negatif yüklenmiş ve bu elektrostatik etkileşimeye neden olmuştur. Bu yüzey aktifler ile muamele gördükten sonra NC'ler; kloroform, toluen ve stiren gibi organik çözücülerde iyi dağılım göstermiştir [18].

Firth ve ark. CdSe ve CdS nanoparçacıkların fosfin ve fosfin oksit gruplarının kullanıldığı polimer kompozitler içerisine katkılanarak polimer filmler hazırlamış ve fotoluminesans özelliklerini incelemiştir. Lüminesans çalışmalarında büyük nanoparçacıkların yakın band kıyası lüminesansı verirken daha küçük nanoparçacıklardan polimer içerisindeki elektronik durumlara enerji transferi katkısından kaynaklanan beyaz ışık emisyonu verdiği gözlenmiştir. Bu çalışmada polimer ve nanoparçacıklar arasındaki enerji ve yük transferi olguları da açıklanmıştır [19].

Rodriguez-Viejo ve ark. ZnS matrisinde gömülü, 33 Å ve 42 Å çapında ZnS kaplanmış CdSe nanokristallerinin oda sıcaklığında katodoluminesans ve fotoluminesans spektrumlarını çalışmışlardır. İnce film kuantum nokta kompozitler, elektrosprey organometalik kimyasal buhar birikimi ile sentezlenmiştir. Katodoluminesans ve fotoluminesans spektrumları başlangıç nanokristallerinin keskin bant kıyı emisyonunu karakteristik olarak göstermektedir. Kuantum noktaların boyutları değiştirilerek emisyon dalga boyunun 470-650 nm aralığında değişebildiği görülmüştür. Katodoluminesans şiddetinin, ZnS matrisinin kristalinitesine ve uygulanan voltaj ve akım yoğunluğuna bağlı değişim gösterdiği açıklanmıştır [20].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında temelde iki hedef üzerinde yoğunlaşmıştır. İlk olarak, sentezlenmiş olan farklı kuantum nokta yapıların radyoluminesans ve bunun yanında diğer optik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiş, nano kristal boyutundaki

değişimin malzemenin lüminesans karakterine olan etkisi tespit edilmiştir. İkinci olarak da, yüksek kuantum verimine sahip olmaları, yasak enerji bant aralıklarının ve boyutlarının kontrol edilebilir olması itibarı ile kuantum noktaların ideal bir nano kompozit katkı elemanı olabileceği düşünülerek, CdS, CdSe ve CdSeS kuantum nokta yapılar ile polimer nanokompozitler hazırlanmıştır. Farklı oranlarda kuantum nokta ile katkılanırılan nanokompozitlerin; optik, yapısal ve termal özellikleri incelenmiştir. Oluşturulan bu malzemelerin avantajlarının belirlenmesi ve yeni kullanım alanlarına zemin hazırlaması amaçlanmıştır.



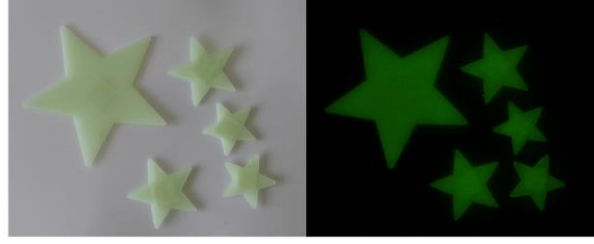
- 1 Değerlik (valans) bandındaki elektronun, uyarma enerjisini soğurarak kazandığı enerji ile iletkenlik bandına çıkıp tekrar değerlik bandına geçişi sırasında meydana gelen lüminesans,
- 2 Aldığı uyarılma enerjisinin yeniden birleşme merkezleri (akseptör) seviyelerine geçişinde meydana gelen lüminesans,
- 3 Elektronun tuzak seviyelerinden iletkenlik bandına geçişi ve iletkenlik bandından yeniden birleşme merkezlerine (akseptörlere) geçişinde oluşan lüminesans,
- 4 Elektronun, farklı tuzaklardan akseptörlere geçişinde oluşan lüminesans,
- 5 Tuzaklardan direkt olarak değerlik bandına geçiş sırasında oluşan lüminesans.

Lüminesans olayının dedekte edilmesi sonucu elde edilen parıldama eğrisi ile incelenen malzemenin atomundaki bir elektronu koparmak için gerekli olan aktivasyon enerjisi, tuzak derinliği gibi çeşitli özellikleri belirlenebilmektedir. Lüminesans işlemi, malzemeyi oluşturan elementlerin enerji seviyeleri hakkında edinilen bilgi sayesinde o malzemenin kristal yapısı hakkında da bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır. Malzeme atomlarının uyarılma yöntemi ve uyarılan seviyelerin ömür sürelerine göre, lüminesans farklı gruplara ayrılmaktadır [22].

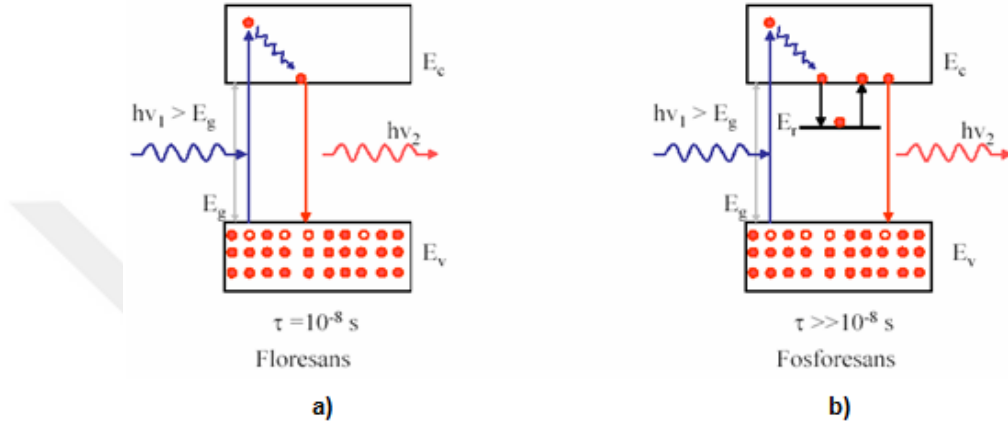
2.1.1 Yarılma Ömürlerine Göre Lüminesans

Lüminesans yayımlanması, farklı kaynaklar ile yapılan uyarma sonrasında ve τ_c ile gösterilen yayımlanma ömrü olarak ifade edilen bir karakteristik zamanda meydana gelmektedir. Bu nedenle meydana gelen lüminesans için, $\tau_c < 10^{-8}$ s ise “floresans” ve $\tau_c > 10^{-8}$ s ise “fosforesans” gruplandırması yapılmaktadır. Floresans, malzemenin sıcaklığından bağımsızdır. Ancak fosforesans direkt olarak sıcaklığa bağlı bir olaydır.

X-ışını, ultraviyole veya katot ışınları gibi farklı radyasyon kaynakaları ile ışınlanan malzemenin, bu uyarılma neticesinde ışın yaymasına floresans adı verilir. Ancak uyarılan bu malzeme üzerinden uyarılma kaldırıldığında belli bir süre daha malzeme ışın yapmaya devam etmesi olayı da (Şekil 2.2) fosforesans olarak adlandırılır. Şekil 2.3’de floresans ve fosforesans olayları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Fosforesans olayına bir örnek [23]



Şekil 2.3. Floresans ve fosforesans olaylarının şematik olarak gösterilmesi [24]

2.1.2. Uyarma Türlerine Göre Lüminesans

Lüminesans olayı, yayınlanma süresine göre sınıflandırıldığı gibi malzemeye uygulanan uyartma yöntemlerine göre de gruplandırılmaktadır. Meydana gelen lüminesans uyartılmaya bağlı değildir, tamamen uyartılan malzemenin karakteristik özelliğini yansıtmaktadır. Bazı farklı lüminesans türlerine bakılacak olursa;

Radyolüminesans (RL): X-ışını ya da gama-ışını gibi foton kaynakları ve hızlı parçacıklarla oluşturulan bu olay katodolüminesans (CL) olayına benzemektedir. CL oluşturmak için kullanılan X-ışınları, alfa ve beta parçacıklarına göre daha büyük nüfuz etme derinliğine sahiptir. Tez çalışmasında hazırlanan nano kompozitlerin RL incelemeleri önemli bir yer tutmaktadır bu nedenle radyolüminesans, aşağıda daha ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır.

Fotolüminesans (PL): Fotolüminesansta uyarılma, ışığın soğurulması ile olur. Malzemenin optik ya da mor ötesi ışık kaynağı ile uyarılması sonucu elde edilen ışıma şeklidir. Işık ile etkileşme neticesinde meydana gelen fotolüminesans, gelen

ışık demetinin uyartması ile oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesi sayesinde meydana gelmektedir.

Katodoluminesans (CL): Elektron demeti ile bombardıman edilen bir malzemenin yapmış olduğu ışıma şeklidir. Vakum ortamında gerçekleştirilmektedir. Diğer uyartılma yöntemlerinden farklı olarak, uygulanan katot ışınları malzemenin belirli bölgesindeki tüm kristal örgüye zarar verebilmektedir.

Elektrolüminesans (EL): Katı, sıvı, ya da gaz malzemenin belli bir elektrik alana maruz bırakılması ile meydana gelen lüminesans çeşididir. Bu uygulanan elektrik alan sayesinde malzeme içindeki elektronlar uyartılma enerjisine kadar hızlandırılabilir. Floresans tüplerinin çalışma prensibindeki elektrik boşalması sonucu fosforların içinde ışığın yayılması, temelde elektrolüminesans olayına dayanmaktadır.

Termoluminesans (TL) veya termal olarak uyartılmış lüminesans (TSL): X-ışını, beta kaynağı, lazer veya farklı kaynaklar ile ışınlanmış malzemenin ikincil olarak ısı yolu ile uyartılması sonucunda oluşan lüminesans türüdür.

Optiksel olarak uyartılmış lüminesans (OSL): TL olayına benzer şekilde değişik radyasyon kaynakları ile ışınlanmış malzemenin morötesi (UV) veya kızılötesi (IR) ışık ile uyartılması sonucu elde edilen lüminesanstır. Malzeme, görünür veya kızılötesi ışığa maruz kaldığında, ışınlama sonucu oluşan tuzaklanmış elektronlar serbest kalırlar.

İyonlüminesans veya iyon demeti lüminesansı: Belli bir enerjiye sahip iyon demeti ile bombardıman edilen malzemede meydana gelen parıldamadır. Bombardıman için genel olarak 3 MeV'a kadar olan protonlar kullanılmaktadır. Yaklaşık 40 mikron derinliğe kadar nüfuz edilebilmektedir. Malzemedeki safsızlıkların belirlenmesi için oldukça yararlıdır.

Triboluminesans: Malzemelerin kırılarak, esnetilerek veya koparılarak ayrılan yüzeylerinde, birbirinden ayrılan yüzeyler arasında ince hava tabakası içinde iki yüzey üzerinde zıt yüklerin üretilmesi sebebiyle bir elektrik boşalması meydana gelmektedir. Parçalama ve benzeri olaylarda harcanan mekanik enerji, uyartılma enerjisine kaynaklık eder. Bu nedenle mekanoluminesans olarak da adlandırılır.

Piezolüminesans: 10 ton/m² mertebesinde bir basınca maruz kalan malzemede meydana gelen lüminesans türüdür. Piezolüminesans özellikler, NaCl, KCl, KBr ve LiF'ün polikristalin yapılarında gözlenmektedir.

Sonolüminesans: Ses dalgaları ile uyarılan malzemelerde oluşan lüminesans çeşididir [21, 22].

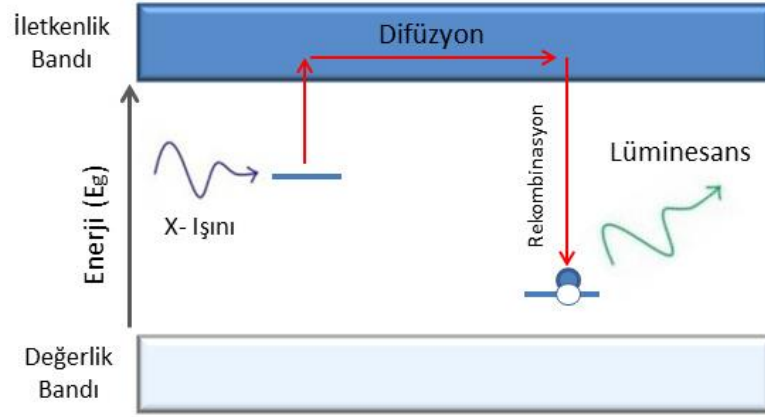
2.2 Radyolüminesans (RL)

Bir malzemenin sahip olduğu özellikler hakkında optik soğurma spektrumundan daha ayrıntılı bilgi sahibi olmamızı sağlayan lüminesans spektrumundan; malzemenin uyarılmasında kullanılan ışığın dalgaboyunun fonksiyonu olarak yayınlama şiddeti, yayınlanan ışığın dalgaboyunun fonksiyonu olarak uyartılma şiddeti, uyartılan halin yaşam süresi, yayınlamanın kutuplanması ve malzemenin kuantum verimi gibi önemli detaylar elde edilebilmektedir. Özellikle kuantum verimi, tezin ana materyallerinden olan kuantum nokta yapıların incelemesinde dikkate alınan önemli parametrelerdendir.

X-ışınları kullanılarak ışınlanan malzemede oluşan radyolüminesans, benzer şekilde beta kaynağı olarak kullanılan Sr⁹⁰ gibi radyoaktif kaynak kullanılarak da elde edilebilir.

Radyolüminesans sistemi, malzeme üzerine gelen X-ışınları örneğin tamamını hacimsel olarak ışınladığı için örneğin tamamı hakkında bilgi sahibi olabilmemizi sağlayan bir sistemdir. Sintilasyon dedektörlerindeki mantığa benzer bir yapı ile ölçüm alan RL sistemi, malzeme üzerine gelen radyasyonun oluşturduğu parıldamanın dedekte edilerek spektruma dönüştürülmesi mantığı üzerine kuruludur. Bu sebeple radyasyon, ölçüm süresi boyunca örnek üzerine kesintisiz olarak gönderilir. PIXE olarak adlandırılan, proton uyarımlı X-ışını emisyonu tekniğinde, hızlandırılan X-ışını demeti hızlandırıcıdan örneğin üzerine gelir ve örneği oluşturan elementlerin tayin edilmesinde kullanılır. Radyolüminesans sisteminde, PIXE' den farklı olarak örneğe gönderilen X-ışını demetinin enerjisi düşüktür ve RL, malzemelerdeki kusurların belirlenmesinde kullanılan başlıca yöntemlerdendir.

X-ışınları ile uyarılan malzemenin elektronlarının Şekil 2.4 de gösterildiği gibi iletkenlik bandına geçişi sağlanır.



Şekil 2.4. Radyolüminesans olayının band diyagramındaki gösterimi

İletkenlik bandına geçen elektron kararlı hale dönme eğilimi ile tekrar değerlik bandına dönerken ışıma yapar. Bu sistemde oluşan parıldamaya radyolüminesans adı verilir. Parıldama yapan bu elektronlar sayesinde kristalin yapısı, bant aralığı, emisyon dalga boyu gibi kristalin karakteristiğine ait bilgiler edinilebilir [21].

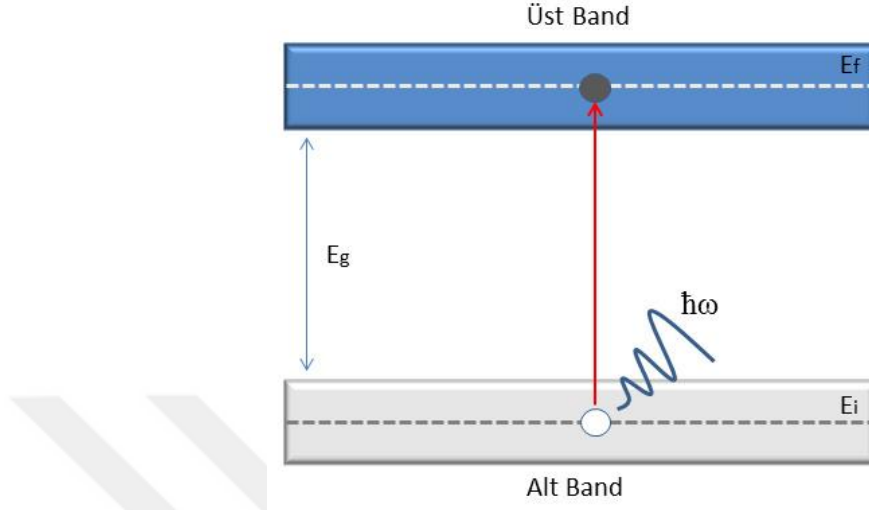
2.3. Bazı Temel Optik İfadeler

2.3.1. Band Arası Soğurma ve Geçişler

Band aralığı kavramı katıhal fiziğinde, katı malzemede elektron hallerinin olmadığı enerji aralığı olarak ifade edilebilir. Enerji aralığı, yalıtkanlar ve yarıiletkenlerin elektronik band modelinde gösterildiği üzere, değerlik bandının üstü ve iletkenlik bandının altı arasındaki enerji farkı olarak tanımlanabilir.

Soğurma kenarı kavramı, malzemenin band aralığında optik geçişlerin başlamasına sebep olmanın yanısıra elektronların, uyarıldıklarında katının bandları arasında yaptığı optik geçişler sırasında oluşan fiziksel olayların anlaşılması için temel bir unsurdur. Band arası soğurma olarak ifade edilen bu kavramın tersi ise band arası lüminesanstır. Bütün katılarda band arası geçişler görülebilmektedir. Enerji seviye diyagramı, farklı enerji hallerinden meydana gelmektedir ve bu seviyeler arasında gerçekleşen optik geçişler, soğurma ve yayma spektrumlarında

keskin çizgiler oluşmasına sebep olur. Enerji geçişlerinin hesaplanmasında kuantum mekaniği, frekansın, soğurma katsayısı ve kırılma indisine bağlılığının gösterilmesini sağlar.

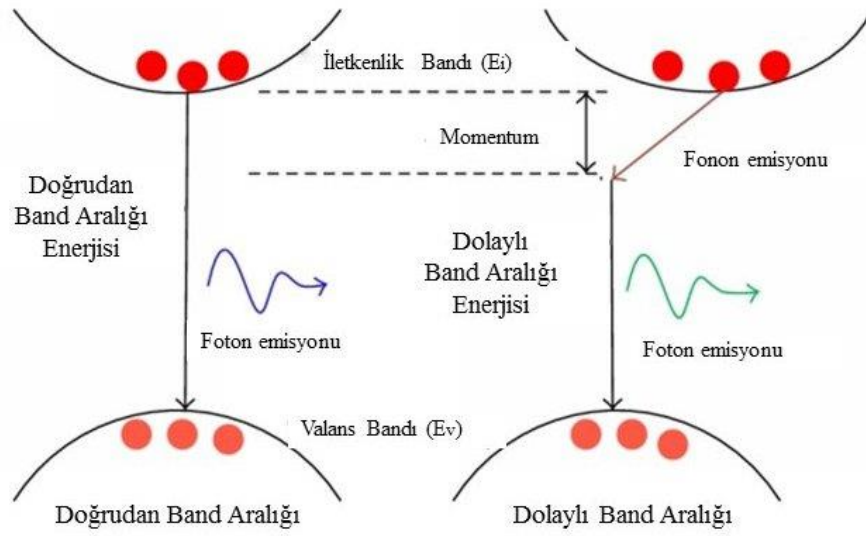


Şekil 2.5. Boş bir üst bandtaki E_f enerjili son hal ile dolu bir alt bandtaki E_i enerjili ilk hal arasındaki band arası optik soğurma. İki band arasındaki enerji farkı E_g dir [25].

Genel hatları ile bir katıdaki iki farklı banda ait enerji diyagramı Şekil 2.5 te gösterilmektedir. Bu iki band arasındaki enerji aralığı, yasak enerji band aralığı (E_g) olarak adlandırılmıştır. Geçiş esnasında bir foton soğuran elektron, kazandığı enerji ile bulunduğu enerji seviyesinden daha üst bir seviyeye çıkar. Ancak bu olay yalnızca alt bandtaki başlangıç halinde bir elektronun varlığında meydana gelmektedir. Ayrıca Pauli dışarlama ilkesi gereğince, üstteki bandın son halinde boşluk olması gerekmektedir. Yalıtkan veya yarıiletken malzemelerde temel band aralığı boyunca meydana gelen geçişler bu duruma bir örnektir.

Enerjinin korunumu yasası Şekil 2.5’ te verilen band arası geçiş için uygulanacak olursa; $E_f = E_i + \hbar\omega$ bağıntısı elde edilmektedir. Burada, düşük bandtaki elektronun enerjisi (E_i), daha üstteki bandın son hali için enerji (E_f) olarak ifade edilir, fotonun enerjisi $\hbar\omega$ ile gösterilmektedir. ($E_f - E_i$) için minimum değer E_g dir. Bu, eşik değerdir ve ancak $\hbar\omega > E_g$ olduğu durumlarda band arası geçişler gerçekleşebilir. Elektron uyarımı ile alt bandtaki E_i enerjili başlangıç halinde bir boşluk oluşur. Band arası soğurma işlemi, başlangıç halinde bir boşluğa ve son halde bir elektrona, bu şekilde bir elektron-boşluk çiftinin oluşmasına sebep olmaktadır.

2.3.2. Doğrudan ve Dolaylı Geçişler



Şekil 2.6. Katılardaki band arası geçişler **(a)** Doğrudan band aralığı **(b)** Dolaylı band aralığı [26].

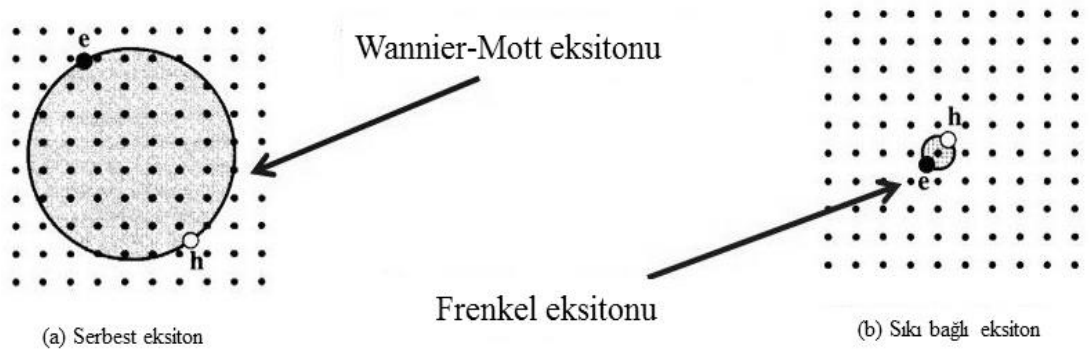
Band aralığı genel olarak doğrudan ve dolaylı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğrudan band aralığına sahip bir katının gösterildiği Şekil 2.6 (a)'da değerlik bandının maksimumu ve iletkenlik bandının minimumuna ait bağlı konumların her ikisi de $k=0$ olan bölge merkezinde iken, dolaylı band aralığına sahip malzeme için Şekil 2.6 (b)'de gösterilen malzeme için iletkenlik bandının minimumu $k=0$ 'da değildir. Band aralıkları arasındaki bu fark, malzemelerin optik özellikleri açısından oldukça önemlidir. Kısacası doğrudan band aralığında geçişlerde, iki bant arası kendiliğinden ışıınımlı yeniden birleşme potansiyeline sahipken, dolaylı band aralığında geçişlerde bir fotonun soğurulması geçişin sağlanması için yetersizdir. Momentum korunumu da esas olduğu için bir fononun oluşması gereklidir [25, 27, 28].

2.3.3. Eksiton ve Eksiton Soğurması

Yarıiletken veya yalıtkan malzemelerde bir fotonun soğurulması neticesinde bir elektronun iletkenlik bandına geçmesi ile değerlik bandında bir boşluk (hole) oluşur. Zıt yüklü bu elektron ve boşluk karşılıklı olarak Coulomb etkileşmesi sayesinde birbirlerini çekebilirler. Bu etkileşim elektron-boşluk çiftinin oluşmasına

zemin hazırlamaktadır. Elektron-boşluk çiftinin artmasına bağlı olarak da optik geçiş oranı artmaktadır.

Gerekli koşullar oluştuğunda bağlı bir elektron-boşluk çifti oluşabilmektedir. Bu bağlı olarak nötr çift “**eksiton**” olarak adlandırılmaktadır. Katı malzemeyi oluşturan bir kristal örgü boyunca ilerleyebilen eksitonlar, enerji transferinde de etkin bir durumdadırlar. Bir eksiton çiftinin bağlanma enerjileri göz önüne alındığında zayıf ve sıkı bağlı olarak sınıflandırılırlar. İki farklı eksiton çeşidi mevcuttur. Bunlar; Wannier-Mott (serbest eksitonlar) ve Frenkel (sıkıca bağlı eksitonlar) eksitonları olarak adlandırılmaktadır. (Şekil 2.7). Yarıiletken malzemelerde sıklıkla Wannier-Mott eksitonları gözlenirken, yalıtkan malzemelerde ve moleküler kristallerde Frenkel eksitonları gözlenmektedir.



Şekil 2.7. Bir kristal örgüde (a) Serbest bir eksitonun (b) Sıkıca bağlı bir eksitonun şematik diyagramı [22].

Yukarıda bahsedilen serbest ve sıkıca bağlı eksitonlar Şekil 2.7 (a) ve (b) de basit bir model olarak görülmektedir. Kristal örgü içerisindeki elektron ve boşluk birbirini etrafındaki yörüngelerde bulunmaktadırlar. Wannier-Mott eksitonları, birden fazla atomu içeren bir yarıçapa sahip olmaları, zayıf bağları olmaları ve kristal içerisinde serbest bir şekilde hareket etmelerinden ötürü “serbest” eksitonlar olarak adlandırılırlar. Frenkel eksitonları ise, oldukça küçük bir yarıçapa sahiptirler. Bir atom ya da molekülle sıkıca bağlı olduklarından “sıkıca bağlı” eksitonlar olarak adlandırılırlar. Bu eksitonların kristal boyunca hareket etmeleri için bir atom merkezinden diğerine sıçramaları gerekmektedir. Serbest eksitonların bağlanma enerjileri genellikle yaklaşık 0,01eV değerlerindedir. Oda sıcaklığında $kT \sim 0,025$ eV (k: Boltzman sabiti) civarında olduğundan eksitonlar birçok malzemede yalnızca çok düşük (kriyojenik) sıcaklıklarda net olarak gözlenebilir. Sıkı bağlı eksitonlar da ise,

oda sıcaklığında kararlı oldukları 0,1-1 eV aralığında daha büyük bağlanma enerjilerine sahiptirler [22, 25].

Serbest eksitonlar doğrudan band aralığına sahip yarıiletkenlerde sıkça rastlanmaktadır. Değerlik ve iletkenlik bandı arasında gerçekleşen doğrudan optik geçişler esnasında oluşmaktadırlar. Aynı $\vec{k}$ vektörüne sahip olan bir elektron- boşluk çifti meydana gelir. Eksitonlar, yalnızca elektron ve boşluğun grup hızları (V_e ve V_h) aynı olduğunda oluşmaktadırlar. Doğrudan geçiş sırasında eksitonlar $k=0$ da sınıflandırılabilir. Bu geçişler, doğrudan boşluklu yarıiletkenlerde E_g , foton enerjisine karşılık gelmektedir. Temel band aralığına yakın spektral bölgede, güçlü eksitonik etkilerin oluşması beklenen bir durumdur. Metal veya katkılı yarıiletkenlerde eksitonik etkiler genel olarak gözlenmez. Bunun sebebi, bu malzemelerin oldukça fazla serbest taşıyıcı yoğunluğuna sahip olmalarıdır. Ayrıca yüklü safsızlıkların ürettiği elektrik alan, eksitonların iyonize olmasına sebep olmaktadır [25, 27].

2.4. Yarıiletken Materyaller

Yarıiletkenler çok farklı çeşitleri bulunan ve geniş uygulama alanına sahip materyallerdir. Bu materyalleri ayırt eden en önemli parametre ise enerji bant aralıklarıdır. Yarıiletkenlerden en fazla bilinlerinin bant aralıkları Si:1.12 eV, Ge: 0.67 eV, ve GaAs: 1.42 eV olarak belirtilmiştir. Yarıiletken teknolojisinde kullanılan temel elementler, 3A grubundan; B, Al, Ga, In, 4A grubundan; C, Si, Ge ve 5A grubundan N, P, As, Sb'dir.

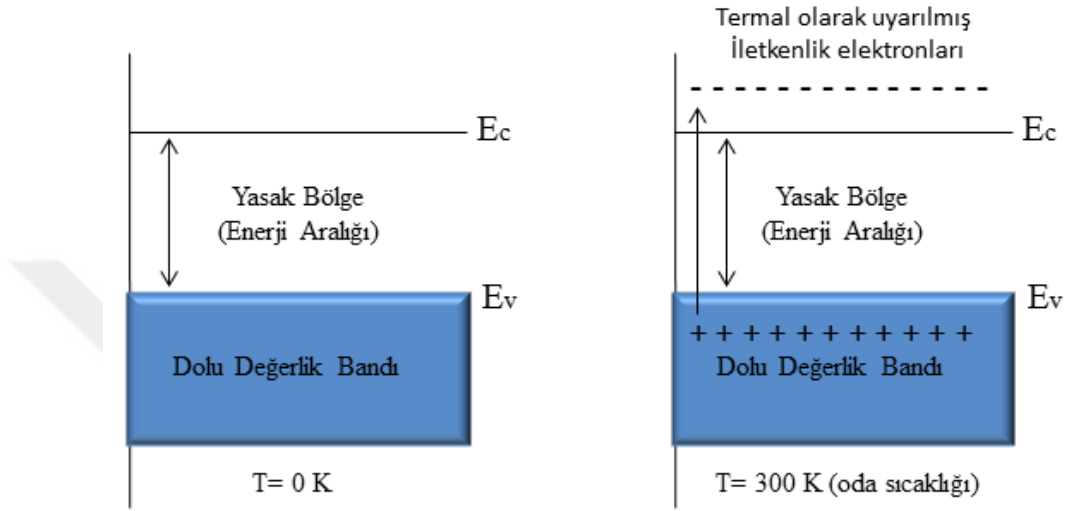
Si ve Ge gibi elementel yarıiletkenlerin yanısıra bileşik yarıiletkenler, periyodik cetvelde IV sütundaki elementlerin (SiC ve SiGe gibi) veya III-V sütunu elementlerinden (GaAs, GaN, InP, AlGaAs, AlSb, GaP, AlP ve AlAs) oluşturularak çeşitli varyasyonlarının sentezlenmesi mümkündür [29]. Bunun yanında II–VI grubu kuantum nokta yapıları (CdSe, CdTe, ZnSe, ZnTe) ve III-V grubu nokta yapıları (InP, InAs) yaygın olarak sentezlenen yarıiletken nanokristallerdir [30].

2.4.1 Katkısız Yarıiletkenler

Elektronik aygıtların tüm çeşitlerinin üretilmesinde yarıiletken malzemeler kullanabilmektedirler. Doğrudan uygulama alanına hizmet eden bu malzemeler, temel elektronik elemanların üretiminde önemli bir yere sahiptir. En sık karşılaşılan

örnekleri; doğrultucular, transistörler, fotoseller, gerilim düzenleyiciler, parametrik yükselticiler ve anahtarlama aygıtlarıdır.

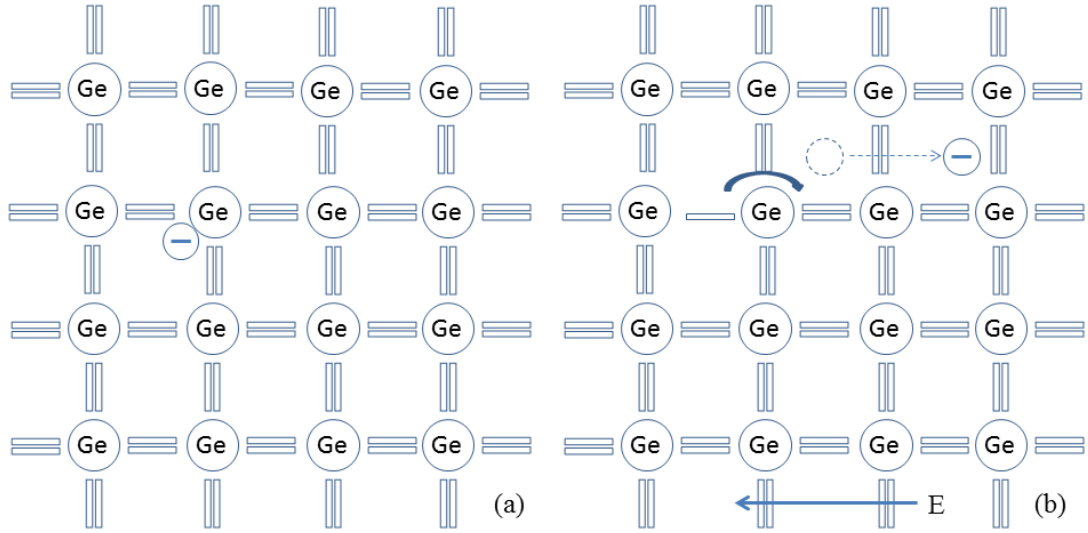
Bir yarıiletken, mutlak sıfırda (0°K) tamamen dolu elektronik haller bandı, ve bu bandtan dar bir yasak enerji aralığı ile ayrılmış, tamamen boş durumdaki iletkenlik bandına sahip kristal malzemedir [29,31].



Şekil 2.8. 0°K ve 300°K da (oda sıcaklığı) değerlik ve iletkenlik bandının şematik gösterimi [29]

Yarıiletken band yapısı Şekil 2.8.'de şematik olarak gösterilmektedir. Yarıiletken malzemeler, mutlak sıfırda kısmen dolu bandlara sahip olmadıkları için mükemmel birer yalıtkan davranışı göstermektedirler. Yani bandlar ya tamamen dolu ya da tamamen boş durumdadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda elektronlar, yasak enerji aralığını aşabilecek enerjiyi kazandıklarında, değerlik bandından boş durumdaki iletkenlik bandına çıkabilirler. Yasak enerji aralığını aşan bu elektronlar, elektriksel iletkenliğe katkıda bulunmaktadır. Bu geçiş yapan elektronların, değerlik bandında bıraktıkları pozitif kabul edilen boşlukların (holler) da iletkenliğe katkısı bulunmaktadır. Sıcaklığın artması ile birlikte iletkenlik elektronları ve boşlukların sayısı artacağı için elektrik iletkenliğinin de artacaktır. Değerlik bandından, iletkenlik bandına termal olarak uyarılan bir elektronun fiziksel olarak bir örgüdeki kovalent bağ çiftinden bir elektronun ayrılması anlamına gelmektedir. Bu durumda elektron, kovalent bağın dışında serbest bir elektron kimliği kazanır ve kristal boyunca bir yük taşıyıcı haline gelir.

Elektronlar ve boşluklar kristal yapıda hareket edebilme özelliğine sahiptirler. Kristalden alacağı termal enerji ile serbest bir elektron veya boşluk, kristal içinde rasgele hareket edebilmektedir (Şekil 2.9-a). Bununla birlikte boşluklar ve elektronlar, elektrik alan etkisi ile de kristal yapı içerisinde hareket edebilirler (Şekil 2.9-b).



Şekil 2.9. Germanyum kristalinde (iki boyutta), (a) sıcaklık artışı ile örgüde hareket eden elektron, (b) uygulanan bir dış elektrik alan ile kristalde hareket edebilen elektron ve buna eşlik eden hol oluşumu [29].

2.4.2 Asal Yarıiletkenler

Bir yarıiletkendeki elektronların ve hollerin çoğu yarıiletkenin kendi atomlarından kaynaklanmakta ise bu tür yarıiletkenlere “asal yarıiletkenler” adı verilir. Elektron, değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilecek kadar enerji alırsa, bu elektron değerlik bandında bir boşluk oluşumuna neden olur. Katkısız bir yarıiletkende, değerlik bandındaki her bir boşluk iletkenlik bandındaki bir elektrona eşlik etmektedir ve sayıları tam olarak eşittir. Daha genel bir ifade ile boşluklar ve elektronlar yalnızca termal uyarılma ile oluşturulmakta ise bu tip yarıiletkenlere asal yarıiletkenler denir. Asal yarıiletkenlerde, boşluklar ve elektronlar asal yük taşıyıcılar iken, bu tarz taşıyıcılar ile oluşan iletkenlik de asal iletkenlik olarak ifade edilmektedir. Elektron ve boşlukların etkin kütleleri birbirine eşit olmadığı takdirde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının tam ortasından aşağı veya yukarı kayabilmektedir.

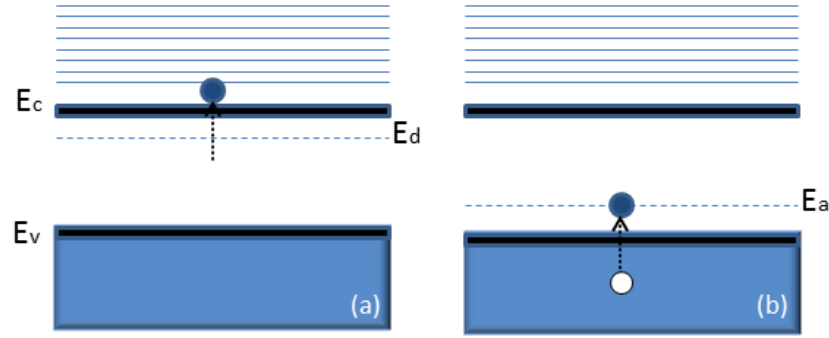
2.4.3 Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletken teknolojisinde kullanılan silisyumun saflık derecesi % 99,9 dur. Fakat bazen yarıiletkene farklı özellikler kazandırılması amacıyla periyodik tabloda silisyuma yakın olan III. grup elementlerinden bor ya da V. grup elementlerinden fosfor veya arsenik gibi elementler ile katkılandırılmaktadırlar. Bu katkılandırma arsenik ile yapıldığında bu yeni atom örgüde bir tane silisyum atomunun yerini alacaktır.

Değerlik elektron sayısı 5 olan arsenik atomu, 4 elektronunu dörtlü bağ yapacak şekilde komşu silisyum atomları ile paylaşır. Kristalin termal enerjisi oda sıcaklığı şartlarına arsenik'in zayıf bağlı 5'inci elektronunu, atomun elektron kabuğundan ayırmaya yetecektir. Böylece bu elektron, iletkenlik bandına çıkarak serbest hareket edebilecektir. Silisyum içerisindeki arsenik atomları, kristale elektron verdikleri için verici anlamına gelen "donör atomları" olarak adlandırılmaktadırlar. Bu donör elektron elektriksel iletkenliğe katkıda bulunabilmektedir.

Benzer şekilde silisyuma periyodik cetvelin 3A grubundan bor elementi katılırsa bor, bir tane silisyum atomunun yerini alarak ve kararlı hale gelebilmek için komşu silisyum atomlarından da bir elektron alacaktır. Bor atomu negatif yüklü ve hareketsiz bir atom olacaktır. Asıl örgü atomu silisyumda elektron boşluğu ya da eksikliği meydana gelecektir. Böylece kristalin değerlik bandında bir boşluk oluşur ki bu hol kristal örgü içerisinde hareket edebilmektedir. Bu da boşluğun elektriksel iletkenliğe katkıda bulunması anlamına gelmektedir. Bor atomlarında olduğu gibi asıl kristal atomlarından elektron alan atomlara alıcı anlamına gelen "akseptör atomları" olarak adlandırılmaktadır.

Asıl kristal içerisine yapılan katkılandırmalar çok düşük miktardadır. Örneğin 10^6 tane silisyum atomuna bir tane bor atomu şeklinde katılanmaktadır. Katıldığı asıl kristale elektron veren ya da elektron alan atomlara katkı atomları veya kirlilik "safsızlık" atomları adı verilmektedir [28, 29, 31].



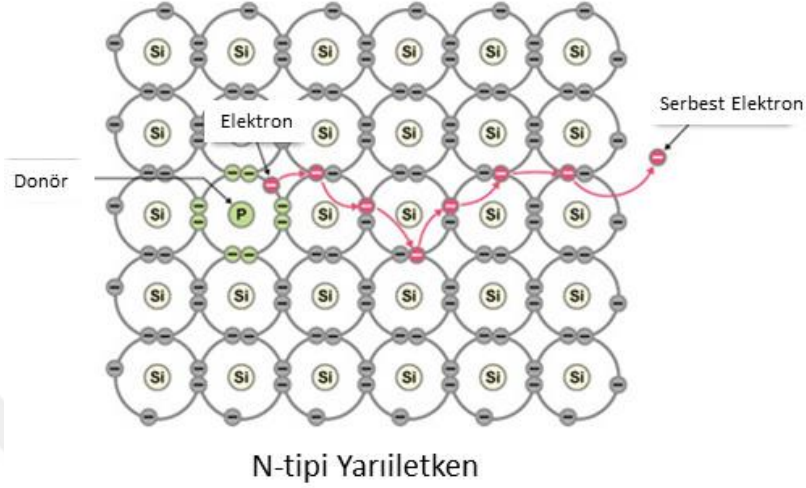
Şekil 2.10. Değerlik ve iletkenlik bandı arasında donör (a) ve akseptör (b) enerji seviyelerinin şematik gösterimi [29]

Fosfor veya arsenik gibi donör atomlarının kristale katılması ile kristalin yasak enerji aralığında Şekil 2.10'da görüldüğü gibi izinli bir enerji seviyesinin (E_d) meydana gelmesi sağlanmaktadır. Bu seviye, iletkenlik bandının birkaç meV altında bulunur ve kristale yabancı atom ya da safsızlık atomları tarafından oldukça düşük sıcaklıklarda verilebilen elektronları barındırır. 300 °K'da (oda sıcaklığında) bu elektronlar safsızlık atomlarından ayrılacak termal enerjiye ($kT/q=25,6$ meV) sahiptirler ve bu enerji sayesinde serbest kalabilir. Yani E_d donör seviyesinden iletkenlik bandına geçebilecek enerjiye sahip olurlar.

Bor gibi akseptör atomlarının kristale katılması durumunda, kristalin yasak enerji aralığında, değerlik bandının birkaç meV üstünde izinli bir enerji seviyesinin oluşmasına neden olur. Değerlik bandının üstünde yer alan elektronlar, oda sıcaklığında katkı ya da safsızlık atomlarının oluşturduğu bu seviyeye çıkabilecek kadar termal enerjiye sahiptirler. Yani değerlik elektronları, bu safsızlık atomları tarafından yakalanır ve değerlik bandında boşluk (hole) oluşur. Bu boşluklar kristal örgüde serbest bir şekilde hareket edebilirler. Akseptör atomu tarafından yakalanan bir elektron ardında kristalde bir boşluk bırakır (Şekil 2.10) ve akseptör atomu (Bor) negatif yüklü iyon haline gelir ve negatif yük taşır.

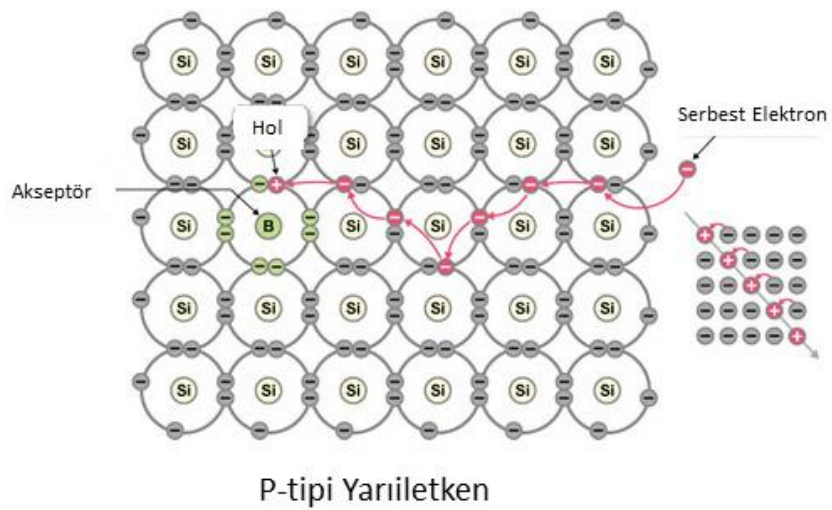
Donör veya akseptör atomları katkılı olduğu yarıiletkenle elektron ya da boşluk konsantrasyonlarını artırarak malzemenin elektriksel özelliğini değiştirirler ve katıldıkları kristalin yasak enerji aralığında bir veya birden fazla enerji seviyesinin oluşmasına sebep olurlar.

Şekil 2.11’de görüldüğü üzere donör tipi safsızlık atomu barındıran yarıiletkenler yük taşıyıcılarının büyük çoğunluğu negatif yük taşımalarından ötürü “n tipi” olarak ifade edilirler.



Şekil 2.11. N tipi yarıiletken modeli [32]

Diğer yandan, Şekil 2.12’de görüldüğü üzere akseptör tipi safsızlık atomu barındıran yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının çoğu pozitif yük taşıdıklarından ötürü bu tarz yarıiletkenler “p tipi” olarak adlandırılır. N-tipi bir yarıiletkende serbest elektron sayısı hollerden daha fazladır, p tipi bir yarıiletkende ise serbest haldeki hol sayısı elektronlardan daha fazladır. Fakat asıl kristal malzeme, iyonize olmuş safsızlıkların serbest yükler kadar zıt işaretli yük taşıması nedeniyle nötrdür.



Şekil 2.12. P tipi yarıiletken modeli [32]

2.5. Kuantum Nokta Yapılar ve Özellikleri

Eksiton Bohr yarıçapından daha küçük fiziksel boyutlara sahip olan, II–VI veya III–V grubu bileşiklerinden oluşan, nanometre aralığındaki yarıiletken nanokristaller kuantum nokta yapıları nanokristaller (Quantum Dots) olarak adlandırılmaktadırlar.

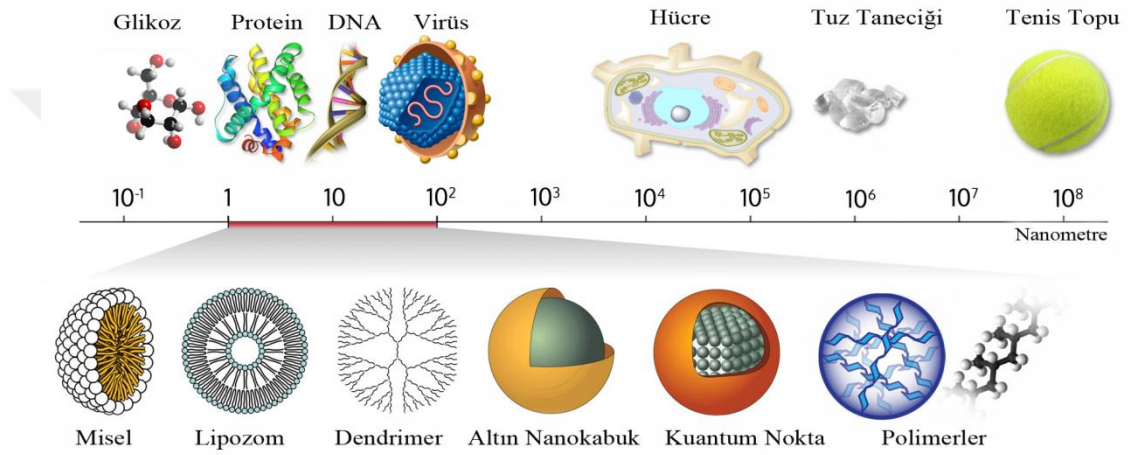
Boyutlarının kontrol edilebiliyor olmasından ötürü optik özellikleri, kristal çapına bağlı olarak değişim gösteren bu nanokristaller, yaklaşık olarak 1-10 nm aralığındadır (Şekil 2.13) [33]. Optoelektronik, fotokimyasal ve lineer olmayan optik özelliklerinden dolayı II–VI grubu kuantum nokta yapıları (CdSe, CdTe, ZnSe, ZnTe) ve III-V grubu nokta yapıları (InP, InAs) yaygın olarak çalışılan nanokristallerdir [30, 34].

Louis E.Brus tarafından Bell Laboratuvarı'nda keşfedilmiş olan kuantum nokta, (Quantum Dot) adını Yale Üniversitesi'nde uygulamalı fizik profesörü olan Mark Reed'den almıştır [35]. Yarıiletkenler grubundan olan kuantum nokta yapıları her geçen gün gelişen teknolojinin referans malzemelerinden biri olmaktadır. Atomik boyutlara sahip olmalarından dolayı yarıiletken teknolojilerinde benzersiz özellikler sunmaktadır. Yarıiletken nanokristalleri kullanışlı kılan en önemli özelliği boyutlarının ayarlanabilir olması ve yüksek soğurma değerlerine sahip olmalarıdır. Farklı parçacık büyüklüklerinde farklı optik ve elektronik özellikler gösteriyor olmalarından ötürü nanobiyoteknoloji, nanoelektronikler, yüksek frekanslı optik cihazlar, alan transistörler, dedektörler, lazerler, bellek aygıtları, yükselticiler, tekli foton kaynakları ve optoelektronik aygıtları ve daha birçok uygulama alanına sahiptirler [1, 36].

Yarıiletkenlerin kullanışlı ve yaygın olmalarını sağlayan en önemli özellikleri amaca yönelik olarak voltaj ve ısı farkı, foton bombardımanı gibi çeşitli eksitasyonlar ile elektriksel iletkenliklerinin değiştirilebilir olmasıdır. Nitekim kuantum nanokristaller her geçen gün karşımıza yeni kullanım alanları ile çıkmakta ve ekran üretiminde (LED' lerde) kullanımı mümkün olmaktadır. Boyut büyüklüğüne bağlı olarak geniş bir floresans emisyon aralığının kontrol edilebilir olması görüntü teknolojisinde kullanımını artırmıştır. Nanoteknolojideki gelişme

hızı, kuantum nanokristallerin biyoteknolojik uygulamalarda da yer almasını sağlamıştır.

Tıbbi görüntüleme, hastalık tanı ve takibinde kullanılmaya başlanmıştır. Sahip olduğu enerji bant aralığı, görünür ışık spektrumunun dalgalıboylarına uyumlu şekilde üretilebildiğinden, kuantum nanokristallerin güneş pili olarak kullanılması sağlamıştır. İnorganik yarıiletkenlerin özellikleri ile film formdaki konjuge polimerlerin özellikleri birleştirilmesi ile organik ve inorganik materyaller içeren hibrit güneş piller için önemli bir materyal haline gelmiştir [37, 38].

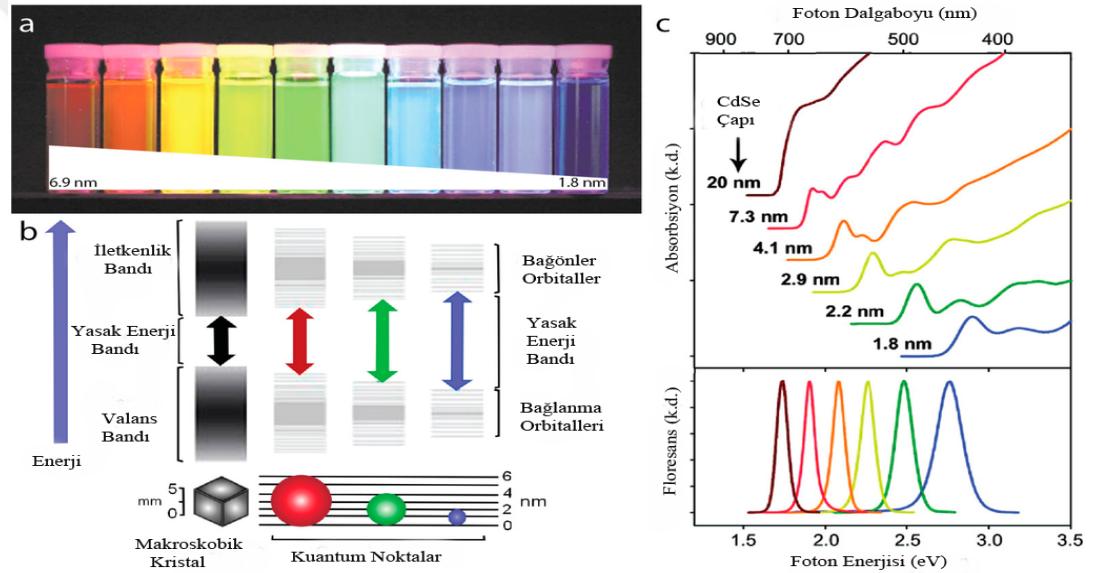


Şekil 2.13. Kuantum nokta yapıların boyutsal olarak karşılaştırması [39]

Katılar genel olarak iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Yarıiletkenlerin değerlik bandı dolu, iletkenlik bandı da boş olarak nitelendirilmektedir [40]. Yarıiletken bir malzeme bir ışık ya da radyasyon kaynağı ile o malzemenin sahip olduğu yasak enerji aralığından (E_g) daha büyük bir enerji ile uyarıldığında, bir elektron değerlik bandından iletkenlik bandına geçer. Bu geçişle değerlik bandında bir boşluk oluşur. Uyarılmış haldeki elektron, kararlı hale geçmek için fazla enerjisini değerlik bandına geri dönerken lüminesans yaparak verir. Bu ışıma, elektron-boşluk çiftinin birleşmesi ile gerçekleşir [35]. Nano boyuttaki kristalde eksitonların oluştuğu bölge gayet kısıtlıdır. Bu durumda eksitonu sınırlanabilmesi için gerekli olan enerji daha fazla olacaktır ki bu da nano boyuttaki kristalin yasak enerji bant aralığının artması anlamına gelir. Kuantum nokta yapılarda boyutun küçülmesi ile birlikte, eksitonların yaptığı ışıma daha kısa dalgalıboylarına kayacağından “maviye kayma” enerjileri de yüksek olacaktır. Kristal boyutun

büyümesi ile de soğurma ve ışıma daha büyük dalgalıboylarına kayma olayı “kırmızıya kayma” gözlenecektir.

Kuantum nokta yapılarında göze çarpan önemli bir durum, kuantum sınırlaması olayıdır. Uzaysal sınırlamadan dolayı parçacık içindeki elektronların davranışlarının sonucunda kuantum sınırlamasının etkisi oluşur. Yarıiletken bir kristalde, yığın halden daha küçük boyutlara inildiğinde yüzey alanı/hacim oranı artar. Kristalin yüzeyinde meydana gelen bu değışiklik ile birlikte, optik ve elektronik özelliklerde belirgin farklılıklar oluşacaktır. Kristalin boyutundaki bu küçülmeden ötürü kuantum sınırlaması etkisi ile kristalin elektronik özellikleri yığın yapı gibi davranmayı bırakır [38, 40, 41].

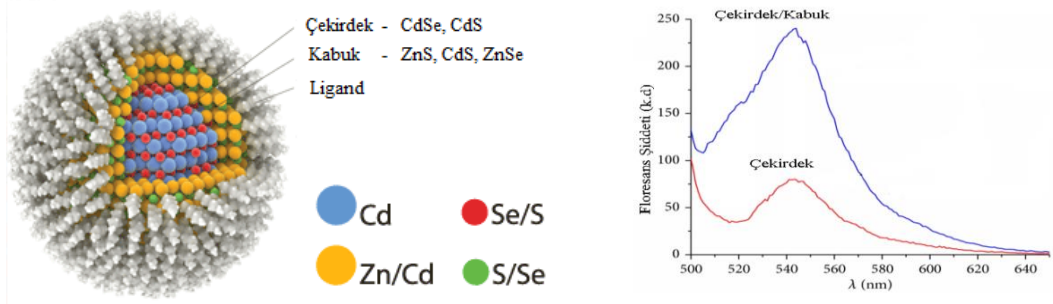


Şekil 2.14. (a) Kuantum nokta yapılarında boyut değışimine bağı olarak UV ışık altında renk değışimi, (b) enerji band aralığı, (c) absorpsiyon ve emisyonlarının şematik gösterimi [42]

Şekil 2.14 (a)’ da kuantum nokta yapıların UV ışık altında alınmış görüntülerinde kuantum sınırlama etkisi görölmektedir. Tanecik boyutunun değışmesiyle, nanokristaller farklı dalgalıboylarında ışıma yapmaktadırlar. Tanecik boyutu büyüdüğünde kırmızıya kayma, küçüldüğünde de maviye kayma gözlenmektedir.

Şekil 2.14 (b)’de kuantum nokta yapılı nanokristallerin yasak enerji bandının değışimi görölmektedir. Nanokristal yapının boyutu küçüldükçe band aralığının büyüdüğü görölmektedir. Şekil 2.14 (c)’ de CdSe kuantum nokta yapısının boyut

değişimine bağlı olarak soğurma ve floresans spektrumları verilmektedir. Nanokristalin çapı büyüdükçe soğurma, daha büyük dalgalıboylarına kaymaktadır. Aynı şekilde çaptaki büyüme ile birlikte floresans spektrumunda kırmızıya kayma gözlenmektedir. Kuantum nokta yapıların yüzeylerindeki atom boşluklarından kaynaklanan yüzey tuzak bölgeleri, bu nanokristallerin yasak enerji bant aralığındaki enerji seviyelerinin oluşmasını sağlar. Bu tuzakların fazlalığı, floresans açısından düşük kuantum verimine sebep olup, içeriğinde kuantum nokta kullanılan aygıtların performansını düşürmektedir [6]. Kuantum nokta yapıli nanokristallerin lüminesans veriminin düşmesinin en önemli sebeplerinden biri yüzeylerindeki kusurlardan ötürü meydana gelen ışımasız geçişlerin varlığıdır. Kusurlardan kaynaklanan bu ışımasız geçişlerin en aza indirgenmesinde birden çok yarıiletken den oluşan heteroeklemli yapıların kullanımı gündeme gelmiştir. Çekirdek (core) yapı üzerini saran yasak enerji bant aralığı geniş bir yarıiletken kabuktan (shell) meydana gelen çekirdek-kabuk (core-shell) kuantum nokta yapılarda, yüzey tuzaklarından kaynaklanan lüminesans veriminin azalmasının önüne geçilmiştir (Şekil 2.15) [43].

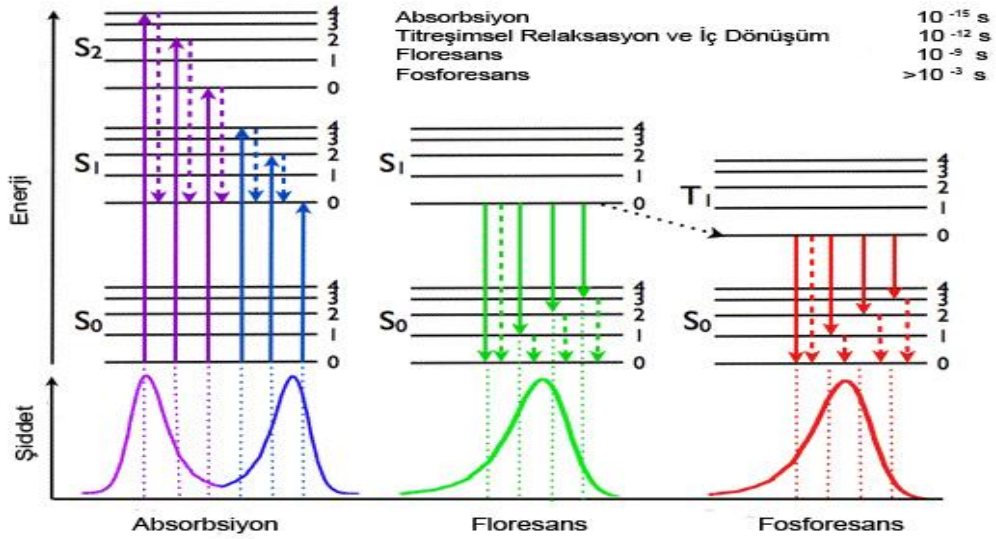


Şekil 2.15. Çekirdek ve çekirdek-kabuk yapılarının emisyon spektrumlarının kıyaslanması [44] ve CdSe/ZnS çekirdek-kabuk yapıli kuantum nokta yapıli kristalin yapısı [45]

Nanokristallerin yüzeylerinin yüzey aktif bir malzeme ile kaplanması ile tuzaklarda önemli ölçüde azalması sağlanmıştır. Bu kaplama işlemi sayesinde dış etkilere çabuk etkilenen kuantum nokta yapıların yüzeyleri koruma altına alınabilmektedir. Kaplamanın diğeri bir avantajı da nanokristallerin su ve organik çözücülerde kolaylıkla çözünmesini sağlayarak, kuantum nokta yapıların kullanım alanlarına uygun olarak yüzeylerine işlevsel grupların takılabılmesine olanak sağlamalarıdır [46, 47]. CdSe/CdS ve CdSe/ZnSe nanokristallerinden üretilen çekirdek-kabuk yapılarda kuantum veriminin % 80-90 artış gösterdiği tespit edilmiştir [17, 38, 48].

2.5.1. Kuantum Nanokristallerin Floresans Özellikleri

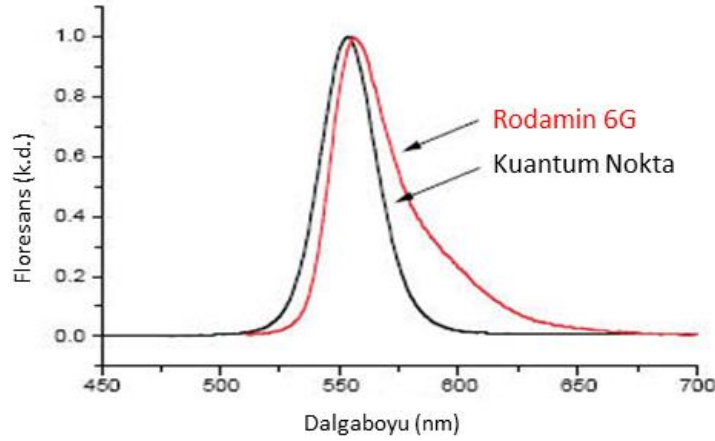
Şekil 2.16'da Jablonski diyagramında da görüldüğü gibi floresans, bir ışık veya farklı bir kaynağın uyarılması sonucu aktarılan enerjinin soğurulması ile elektron, temel halden uyarılmış hale geçer, bir süre sonra kararlılığını korumak isteyen elektron tekrar temel enerji seviyesinin en alt tabakasına iner. Bu sırada fazla enerjisini ışıma ile yani floresans yaparak verir. Bu fazla enerji ışımasız geçiş yapılarak ısı enerjisi olarak da verilebilmektedir. Işıma süresi bakımından düşünüldüğünde, radyasyon ya da başka bir kaynakla uyarılan bir malzemede, bu uyarmanın durdurulmasından sonra 10^{-8} s' den daha az süre ışık yaymaya devam etmesi floresans olarak adlandırılır. Kuantum nokta yapılar için floresans, nanokristal malzeme yüzeyinin kusurlu olup olmadığı, tanecik boyutunun kontrolü, kuantum verimi gibi pek çok özelliğinin belirlenmesinde önemli bir metottur.



Şekil 2.16. Jablonski Diyagramı [49]

Bir malzeme soğurduğu enerjinin tamamını ışıma yoluyla geri veriyorsa kuantum veriminin %100 olduğu yani 1' e eşit olduğu ifade edilir. Ancak ışımasız geçişlere neden olan faktörler bu kuantum veriminin düşmesine sebep olur. Kuantum nokta yapılar genellikle yüksek kuantum verimine sahiptirler. Bu verimlilik yüzey kaplama çeşidine ve metoduna göre değişiklik gösterebilmektedir. İyi bilinen bir organik boyar madde olan rodamin ile kuantum nokta yapıya ait floresans spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 2.17) Kuantum nokta yapının emisyon spektrumunun neredeyse simetrik ve oldukça dar olduğu görülmektedir. Spektrumun

bu yapısı hangi dalgaboyunda ışıma olduğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır. Ancak rodamin geniş ve asimetrik bir emisyon pikine sahiptir. Bu da farklı dalgaboylarındaki ışımların sanki tek bir dalgaboyuna aitmiş gibi görülmesine neden olmaktadır. Kuantum nokta yapıların görüntüleme teknolojisinde kullanılması sebeplerinin başında da istenilen dalgaboyuna ait ışımanın elde edilebilmesi gelmektedir.



Şekil 2.17. Rodamin 6G ile kuantum nokta yapının floresans spektrumlarının karşılaştırılması [30]

2.5.2 Kuantum Nanokristallerin Sentez Yöntemleri

Kuantum nanokristalleri, ilk defa cam matris içerisinde yarıiletken nanokristalleri ve mikrokristalleri büyütme yolu ile yapılmıştır. Bu çalışmadan sonra kuantum nanokristallerin sentezlenmesinde yüksek sıcaklıklarda organik çözücülerle, sulu çözeltilerle, moleküler film birikiminin katı yüzey üzerine uygulanması gibi farklı birçok yöntem geliştirilmiştir [2, 50, 51].

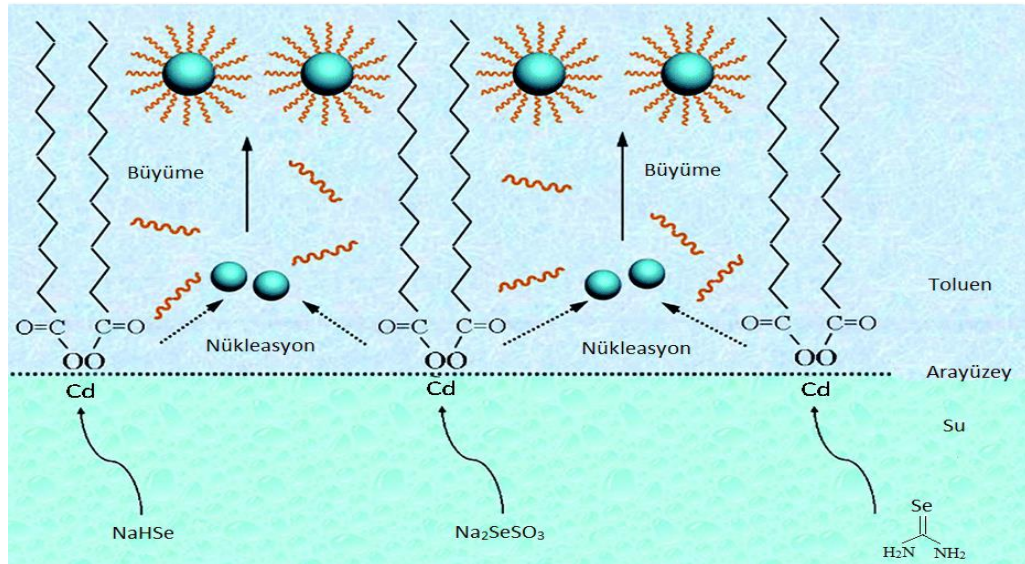
Kuantum nanokristallerin sentezi iki ana metod üzerinden ilerlemektedir. Top-down olarak adlandırılan yukarıdan aşağıya metodu, bir yarıiletken yüzeyden 1-10 nm aralığındaki parçacıkların litografik ve elektrokimyasal uygulamalar ile oyulmasıyla elde edilmektedir. Diğer bir metod da “bottom-up” olarak adlandırılan aşağıdan yukarı metodudur. Nanokristallerin iyonik bir başlatıcı kullanılarak çözelti içerisinde koloidal halde elde edilmesi sağlanır. Sentez süreci içerisinde tanecik boyutundaki büyüme takip edilebilmektedir. Bu yöntem en çok tercih edilendir. Gerek uygulanabilirliğinin kolay olması gerekse sentez için yüksek maliyetli

kurulumlar gerektirmemesinden ötürü, başlatıcılar ile sentez yönteminde farklı teknikler geliştirilmiştir.

Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile sentez, Misel metodu ile nanokristal sentezi, solvatermal metod ve iki fazlı reaksiyon ortamında sentez sıkça kullanılan yöntemlerdir. Bu çalışmada kullanılan kuantum nokta yapılar iki fazlı reaksiyon ortamında sentez metodu kullanılarak üretilmiştir.

2.5.3. İki Fazlı Reaksiyon Ortamında Sentez

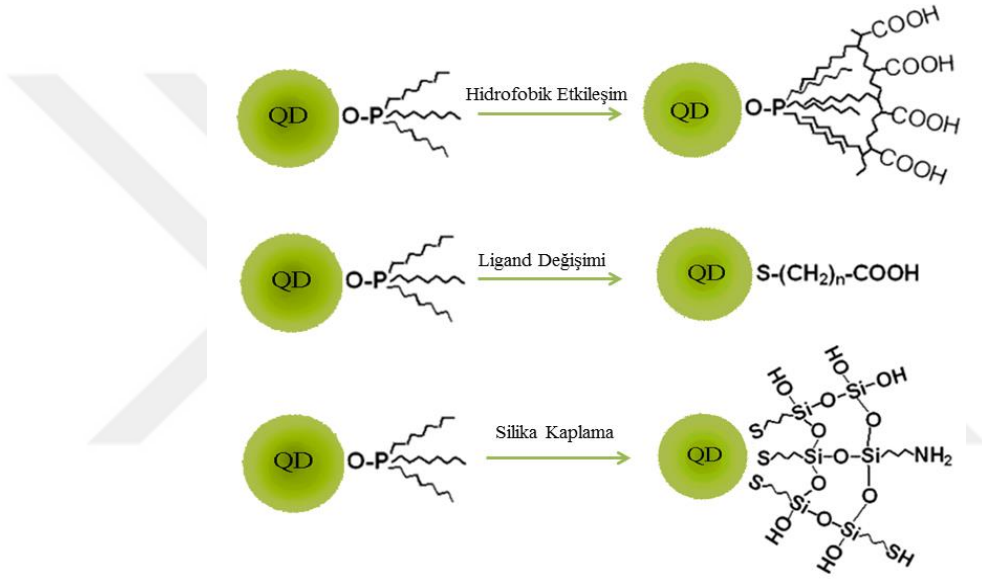
Yoğunlukları farklı birbirine karışmayan iki sıvı yüzeyi arasında nanokristal olumunun sağlandığı bir metoddur. (Şekil 2.18). Genellikle su ve toluen gibi organik çözücü fazları kullanılan bu methodda, iki ayrı fazda çözülen reaktif maddelerin parçacık büyümesi, ara faz yüzeyinde sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşir. Çıkış maddesi, su fazından ara yüzeye gelerek, burada organik çözücü fazdaki reaktif ile nanokristali oluşturarak, yüzey aktif maddenin etkisi ile organik çözücü fazına geçer. Su fazında, anyonik karakterli S, Se, Te gibi türleri barındıran bileşikler, organik fazda da, organik yüzey aktif bir madde ile çözünebilir hale getirilen metal atomları bulunur. İki fazlı reaksiyon ortamında sentez, düşük sıcaklıklarda veya otoklav içinde yüksek basınç altında da uygulanabilmektedir [14, 52].



Şekil 2.18. CdSe nanokristallerinin su ve toluen arayüzeyinde oluşum şeması [53]

2.5.4. Kuantum Nokta Yapılarda Yüzey Aktifler ve Ligandların Önemi

Kuantum nanokristallerin sentezlenmesinden sonraki en önemli adım, yüzeylerinin işlevsel hale getirilmesidir. Yüzey aktif maddeler kuantum nokta yapıların tanecik şekli, boyutu, optik özellikleri, lüminesans özellikleri ve dış etkilere karşı dayanımı gibi birçok faktörü belirleyebilen materyallerdir. Kullanılacağı alanın gereksinimlerine uygun olarak kuantum nokta yapıların belirli maddeler ile etkileşime girebilmesi için yüzeylerinin farklı işlevsel gruplar içermesi gerekmektedir. Bu işlevselliğin sağlanabilmesi için uygulanan metotlar Şekil 2.19’da görülmektedir.



Şekil 2.19. Kuantum nokta yapıların yüzeylerinin işlevsel hale getirilmesinde uygulanan farklı yöntemler [54]

Güneş pillerinde kullanıma elverişli olan tiyofen kaplanan nanokristallerde, floresans şiddetinden ödün verilmekte ancak tiyofenin elektron taşıyabilme özelliği sayesinde güneş pili hücresi için uygun bir yüzey aktif olma özelliği taşımaktadır. Benzer şekilde farklı bir yüzey aktif olan oleik asit (OA) ile kaplanan nanokristaller polar yüzeylere yapışamayacağı için güneş pilleri için uygun bir materyal değildir. Ancak oleik asit kaplı nanokristaller de tiyofen kaplı olanlara göre oldukça yüksek floresans şiddetine sahiptirler. Kuantum nokta yapıların yaygın kullanılmaya başlandığı biyomedikal uygulamalarda da yine istenilen biyolojik etkileşimlerin olabilmesi için nanokristallerde, belli ligand değişimleri yapılmakta ya da yüzey aktif maddelerin üzerine uygun grupların takılması gerekir [38, 48].

CdTe nanokristallerine uygulanan karışım haldeki yüzey aktif madde sayesinde suda çözünebilmesi sağlanmıştır. Polar yüzeylere tutunabilmesi için bu yüzey aktif maddenin uçlarının amino ve karboksilik asit grubu şeklinde kalması sağlanmıştır. Ayrıca yüzey aktif maddelerin kristal şeklinin oluşmasında önemli bir etken olduğu bu çalışmada, yüksek floresans verimine sahip çubuksu yapıların oluşturulmasıyla da ortaya konulmuştur [55]. Oleik asit kaplı nanoparçacıkların suda çözünebilir hale getirilmesi ligand değişimi ile yüzey, poliakrilik asit türevleri ile değiştirilmiştir. Ligand değişimi nanokristallerin optik ve elektriksel özelliklerinin değiştirilmesi ve iyileştirilmesinde önemli bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır [56]. Yüzey aktif malzeme olarak tiyol kullanılarak sentezlenen ZnSe ve ZnS kuantum noktaların yüzeylerindeki bozuklukların geniş bir flüoresans bandına sebep olduğu gözlenmiş, yüzey bozukluklarının giderilmesinde UV ışık kaynağı kullanılmış ve bu yolla yüzey bozukluklarında düzelme olduğu gözlenmiştir [57].

2.6 Kuantum Noktaların Teknolojik Uygulamaları

Kuantum nokta yapılar boyutları ve buna bağlı olarak yasak enerji aralıkları ile emisyon dalgaboyunun ayarlanabiliyor olmasının sağladığı eşsiz özelliklerinden ötürü biyosensörler, floresans işaretleyiciler, fotokatalizörler, kuantum nokta lazerler, optik detektörler, kuantum bilgisayarlar ve optoelektronik cihazlarda kullanımı yaygınlaşmaktadır [52, 58]. Tıp alanında ve biyomedikal alanda hücre görüntüleme ve tümör ve kanser hücrelerinin işaretlenmesi üzerine birçok uygulaması bulunan kuantum nokta yapılar, günden güne yeni kullanım alanları kazanmaktadır.[59, 60]

2.6.1 Optoelektronik Cihazlar

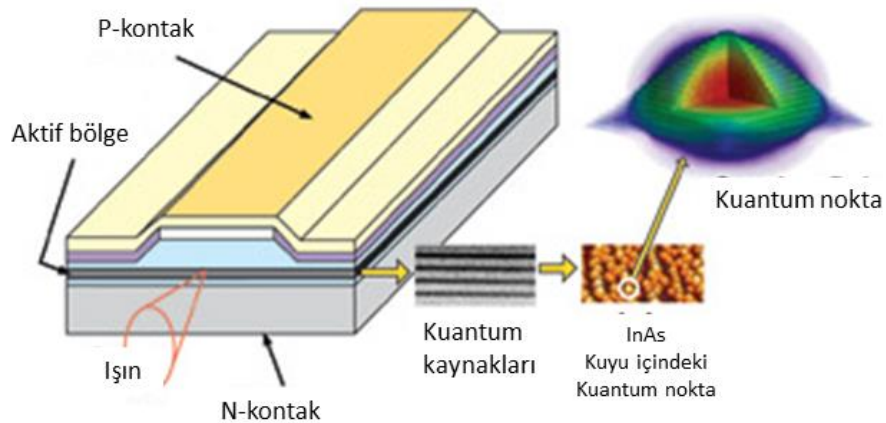
Konvansiyonel güneş pili hücreleri yarıiletkenlerden imal edilirler ve maliyetleri yüksektir. Ancak kuantum nokta yapıları fotovoltaik cihazlar çok daha düşük maliyetlidirler çünkü bu cihazlar basit kimyasal reaksiyonlar kullanılarak yapılmaktadırlar [61]. Kuantum nokta yapılar, kullanıldığı yeni nesil güneş pili hücrelerinde elektrik üretimi ortalama %60 verimde meydana gelmesini sağlarlar ve üretim maliyetleri daha düşüktür. Bu cihazlar istenen soğurma ve yayma kabiliyetlerinden ötürü uygun voltaj ve elektrik akımı üretiminde etkilidirler [62]. Kuantum noktaların boyutları küçük olduğundan ötürü sahip oldukları durum yoğunluğu diğer düşük boyutlu yapılardan daha keskindir. Buna bağlı olarak da

iletim ve optik özellikleri bakımından daha üstündürler. Böylece daha verimli lazer uygulamaları gerçekleştirmek mümkündür.

Kuantum nokta yapılar görüntüleme teknolojisinde de kullanılmaya başlanmıştır. Likit kristal ekranlar (LCD) ile kıyaslandığında çok daha geniş renk skalası ve üstün doygunluk özellikleri sergilemektedirler. Kuantum nokta kristaller boyutlarına göre farklı dalgalıboylarında ışık yayabildikleri için LCD arka ışıklandırmasının önüne konumlandırılan kuantum nokta kristalleri sayesinde görüntü renk üretim hızı, parlaklık ve netlik inanılmaz derecede artırılabilir. Entegre edilen bu kuantum noktalar sayesinde geleneksel LCD/LED ekranlara göre %30'u aşan bir artış elde edilmektedir.



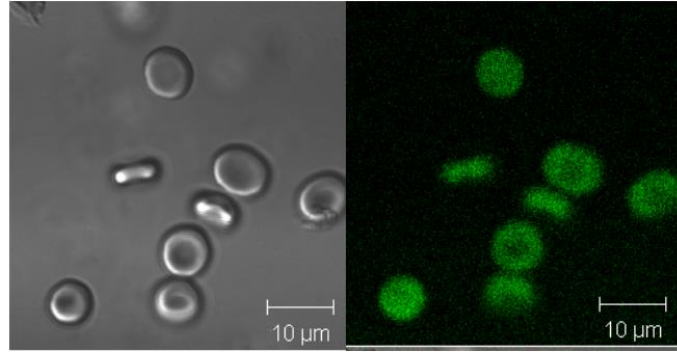
Şekil 2.20. Kuantum nokta yapı kullanılan ekranlar ile konvansiyonel ekran karşılaştırması [63]



Şekil 2.21. Kuantum nokta lazerin yapısı [64].

2.6.2. Biyoteknolojik Uygulamalar

Kuantum nokta yapılar ile ilgili biyolojik uygulamalar, biyolojik sensörler ve biyolojik görüntüleme işaretleyicileri olarak iki ana grupta ifade edilebilmektedirler. Biyolojik sensörlere; bağışıklık tahlilleri, DNA, protein ve şeker sensörleri örnek verilebilir. Biyolojik işaretleme uygulamalarına gelindiğinde; canlı hücre görüntüleme, tek molekül izleme, canlı içi ve canlı dışı görüntüleme gibi uygulamalar örneklerden bir kaçı olarak verilebilir. Kuantum nokta yapılar, eşsiz fiziksel ve optik özelliklerine ve çeşitli biyomoleküllerin yüzeylerine tutunma özelliklerine bağlı olarak biyosensörler için mükemmel materyallerdir. Son zamanlarda yapılan denemelerde kuantum noktalar DNA ve protein saptama yöntemlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Örneğin bir kuantum nokta tutturulmuş trombin veya adenzin gibi belirli moleküler hedeflere bağlanan nükleik asitlerin kullanıldığı bir adenzin-trifosfat (ATP) saptama yöntemi olduğu ifade edilmiştir. Çoğu biyomolekül suda çözünür kuantum nokta ile bağlanmıştır ve bağlanmanın kuantum noktaların optik davranışı üzerinde veya biyomoleküllerin işlevselliği üzerinde hiçbir olumsuz etkisinin olmadığı görülmüştür. Biyomoleküller, kuantum noktaların yüzeyine doğrudan (kovalent veya kovalent olmayan) bağlanabilen veya ligand ile nano parçacığın reaktif yüzeyi arasında çapraz bağlayıcı bir stabilizör tabaka vasıtasıyla bağlanabilmektedirler [46]. Kuantum noktaların, embriyonun oluşum ve gelişim süreci, tek hücre hareketinin görüntülenmesi kanser hücrelerinin tespiti ve yayılmasının izlenmesi, kök hücre tedavisi ve bağışıklık sistemi gibi araştırma konularında daha yaygın ve etkin olarak kullanılması ön görülmektedir. Tek hücre hareketinin görüntülenebilme yeteneği, embriyonun oluşumu ve gelişimi, kanserli hücrelerin yayılması, kök hücre tedavisi ve bağışıklık sistemleri gibi bazı araştırma konuları için önemli olması beklenmektedir [62]. Şekil 2.22’de kırmızı kan hücrelerinin görüntülenmesinde kullanılan kuantum işaretleyici sayesinde elde edilen görüntüsü verilmektedir.



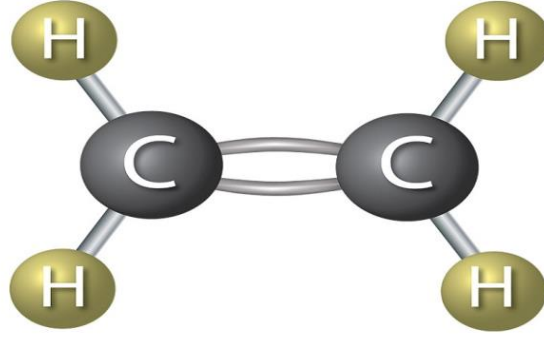
Şekil 2.22. Kuantum nokta yapı ile işaretlenmiş kırmızı kan hücreleri ve 480 nm uyarma altındaki görüntüsü [65]

2.6.3. Kuantum Bilgisayarlar

Kuantum nokta yapılar bilgisayar teknolojisinde de kuantum bilgisayarların kullanımı için yeni kapılar aralayan materyallerdir. Günümüz bilgisayarlarından çok farklı olan kuantum bilgisayarların temel çalışma prensibi, kuantum özelliklerin verinin işlenmesinde kullanılabilir olmasıdır. Hali hazırda kullandığımız bilgisayarlarda en küçük bilgi birimi olarak bit (0 ya da 1) olarak işlem yapar, fakat kuantum bilgisayarlar en küçük bilgi birimi olarak kübit (0 ya da 1 ya da 0 ve 1'in süperpozisyonu) olarak işlem yapar. Kuantum bilgisayar böylelikle sıfır ve bir aralığında sonsuz duruma sahip olabilmektedir. Normal bilgisayarla kuantum bilgisayarları karşılaştıracak olursak, normal bilgisayarın birim zamanda bir işlem yapabildiğini kabul edersek, kuantum bilgisayar birim zamanda bir milyon işlem yapabilecektir [62].

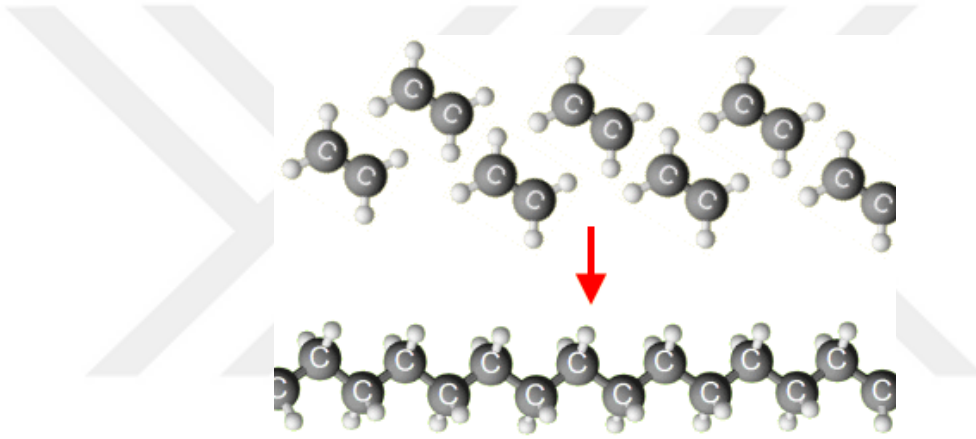
2.7. Polimerlerin Yapısı ve Özellikleri

Polimerler, birbiri ardına tekrarlı biçimde eklenmiş olan monomer yapıların oluşturduğu uzun zincirli moleküllerdir. Polimer yapı aynı cins monomerlerden oluşuyor ise homopolimer, en az iki farklı cins monomerden oluşuyorsa kopolimer olarak adlandırılır. Monomer yapılar içerisinde en çok karşılaşılanı, iki karbon ve dört hidrojen atomunun meydana getirdiği etilendir [66]. Şekil 2.23'de görüldüğü gibi etilenin C atomlarının çift bağ ile bağlanması sonucu oluşan zincir yapı polietileni meydana getirmektedir.



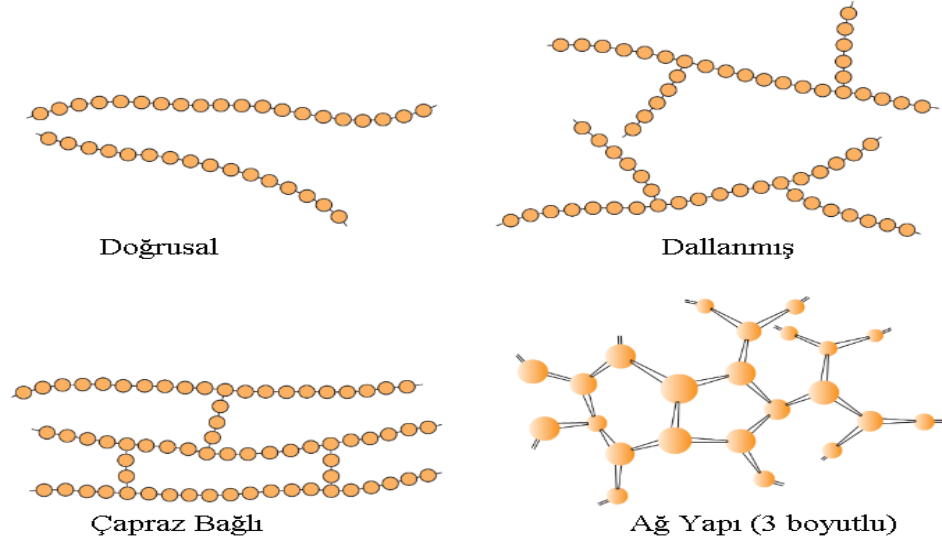
Şekil 2.23 Etilen Molekülü [67]

Şekil 2.24’de görüldüğü gibi polietilenin oluşumu karbon atomları arasında bulunan çift bağ sayesinde meydana gelmektedir.



Şekil 2.24. Polietilen molekülü [68]

Polimer zincirleri genel olarak doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı ve 3 boyutlu ağ yapı olmak üzere dört gruptan oluşmaktadır. Doğrusal yapıda uzun zincir şeklindedir ve polimer zincirleri arasında Van der Waals ve hidrojen bağları vardır. Dallanmış yapıda polimer zincirine bağlanan yan zincirler bulunmaktadır. Çapraz bağlı yapıda polimer zincirine komşu doğrusal zincirler farklı yönlerde kovalent bağ ile bağlanırlar. Ağ yapılı polimer zincirde, çok fonksiyonlu monomerler, üç boyutlu ağ yapacak şekilde üç veya dört aktif kovalent bağ ile birbirine bağlanarak ağ yapı oluşturur (Şekil 2.25) [69].



Şekil 2.25. Düz, dallanmış, çapraz bağlanmış polimer yapıları [70]

Polietilenler termoplastik grubu polimerlerindendir. Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), lineer alçak yoğunluklu polietilen (LAYPE), orta yoğunluklu polietilen (OYPE) gibi birçok polietilen türü mevcuttur [71]. Polietilenler sağlam, uzun ömürlü, düşük maliyetli olmaları, kolay işlenebilirliği ve dielektrik özellikleri sayesinde her alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Polietilen malzemeler oyuncaklar, ev eşyaları, poşetler, sanayi gereçlerinden, otomobil parçaları ve elektronik cihazlara kadar pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Katı haldeki termoplastikler moleküler yapı bakımından, amorf ya da yarı kristal yapıdadırlar [66]. Amorf yapıda polimer zincirleri düzensizdirler. Düşük sıcaklıklarda sert ve kırılgandırlar. Amor yapıli termoplastikler camsı geçiş sıcaklığında (T_g) yumuşayarak, kauçuk özellikleri gösterirler [66, 69].

Yarı kristal örgüye sahip polimerlerde, amorf ve kristal yapılar aynı anda bulunurlar. Yarı kristal yapıdaki plastikler; PE, PP, PA, Poliester olarak sıralanabilir. Bu polimerler T_g sıcaklığının altında kırılgan yapıdadırlar. T_g sıcaklığının üzerine çıkıldığında belli bir sıcaklıktan sonra yumuşaklık kazanırlar ve sıkı bir polimer örgüsü vardır Düşük sıcaklıklarda büyük oranda düzenli bir kristal yapı gösterirler [72].

Tablo 2.1 Termoplastik polimerlerin kullanım alanları [73]

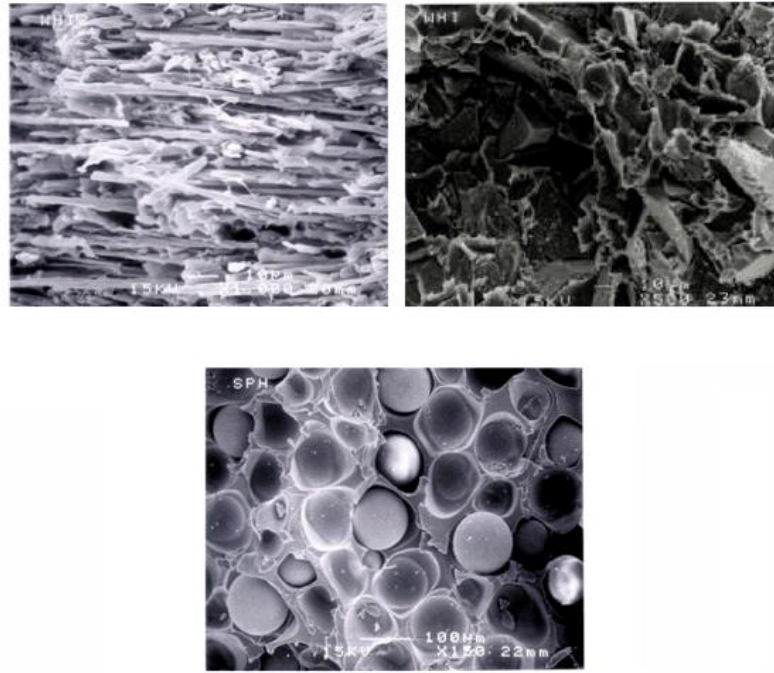
Bazı Polimer Çeşitleri	Kullanım Alanları
Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE)	Ev eşyası, oyuncak, ambalaj filmi, basınçlı su ve doğal gaz borusu, deterjan ve kozmetik şişesi (şeffaf olmayan), su, gaz vs. bidonu, levha, kasa, kumaş ve metal kaplamada, rotasyonel kalıplama maddeleri
Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE)	Ağır hizmet torbası, sera örtüsü, ambalaj filmi, kablo kılıflama, ev eşyası, oyuncak, boru, hortum, tüp, şişe, kumaş ve metal kaplamaları, rotasyonlar, kalıplama maddeleri
Polipropilen (PP)	Örgü, çuval, halı ipliği, halat, masa örtüleri, paspas, filtre bezleri, keçe, kord bezi, boru, kablo kılıfı, balık ağı, fırça, leğen, masa, sandalye, oyuncak, piknik eşyaları.
Polistiren (PS)	İzolasyon malzemesi olarak, ince cidarlı kaplarda, soğutma kulelerinde, boru köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları, paneller ve elektronik aletlerin plastik aksamalarında yaygın olarak kullanılır. Tek kullanımlık bardak, tabak, yoğurt kapları,
Polyamid (PA)	Çadır, uyku tulumu, balık ağı, şemsiyelik ve paraşüt kumaşlarında, otomobil lastikleri ve emniyet kemeri, dişliler, cıvatalar, misina
Polietilen Terafitalat (PET)	Meşrubat şişeleri
Polivinil Klorür (PVC)	Tarım ve inşaat sektöründe (sulama boruları, pis su boruları) ambalaj filmi, kablo kaplamaları, şeffaf kozmetik ve yağ şişeleri, çeşitli tüp ve diğer şişeler imali, ayakkabı tabanları, yer karoları, çeşitli yapı malzemeleri (kapı, pencere doğramaları, panjur imali) döşeme kaplamaları

2.7.1. Polimer Kompozitler ve Özellikleri

Kompozit malzemeler, bir matris ya da sabit fazdaki bir yapıya, malzemenin yeni özellikler kazandırılması ya da kullanım amacına uygun hale getirilmesi için çeşitli katkı maddeleri kullanılarak elde edilen çok fazlı yapılardır. Bu yolla hem matris hem de katılan partiküllerin tek başına gösteremeyecekleri özellikler kompozit malzeme sayesinde gözlenebilmektedir. Farklı birçok kompozit mevcuttur. Bunlar temel matris yapısına göre; metal, cam, seramik, elastomer ve polimer kompozitler olarak sıralanabilir. Kompozitler, içeriğindeki malzemelerin kendine özgü

özelliklerinin birleştirilmesiyle birlikte kullanışlı hale getirilmesinden ötürü gün geçtikçe daha farklı kullanım alanları kazanmaktadırlar.

Polimer kompozitler matris içerisine organik ya da inorganik katkıların yapılmasıyla oluşturulan kompozitlerdir. Genel olarak partiküller, elyaflar ve tabakalı yapılar katkı olarak kullanılmaktadır. Polimer kompozitler, yüksek dayanımları, düşük yoğunlukları, kopmada uzama dirençleri, darbeye karşı dayanıklılığı, sürtünme katsayılarının düşük olması ve kimyasal dayanımları sayesinde kısa sürede gözde materyaller haline gelmişlerdir.



Şekil 2.26. Farklı katkı malzemeleri ile oluşturulan polimer matrisli kompozitlerin SEM görüntüleri [74]

Polimer kompozitler, hafif, kolay işlenebilir, düşük maliyetli olmaları ve darbe dayanımlarının yüksek olması nedeniyle cam, metal ve seramik kompozitler ile karşılaştırıldığında oldukça avantajlıdır [75]. Bu üstünlüklerinin yanı sıra polimer kompozitlerin bazı dezavantajları da vardır, örneğin termoset matrisli kompozitler poliestere göre daha pahalıdır ve yüksek viskoziteye sahiptir [76]. Diğer taraftan polyester matrisli kompozitler yüksek ekzotermik reaksiyon nedeni ile elyaf- matris bağının zayıf olmasına neden olur. Ayrıca kimyasal dirençleri de düşüktür. Yine hidrofilik gruptan dolgu malzemeleri kullanılan kompozitler neme karşı dayanım gösteremedikleri için boyutları sabit kalamaz [75]. Ancak kompozitlerde kullanılan

çok çeşitli ajan “agent” katkıları morötesi ışınlardan koruma, bozunmanın engellenmesi, antioksidan etki sağlama, renk ve parlaklığın korunması, suya karşı dayanımın artırılması için polimer matrisli kompozitlerde kullanılmaktadırlar [77].

Matris içerisindeki katkı malzemesinin tanecik boyutu, tanecik şekli, katkılanma yüzdesi, ara yüzey etkileşimi, kompozit malzemenin özelliklerini direkt olarak belirlemektedir. Katkı malzemesi, kompozit yapıda; uygulanan yükün büyük kısmını taşıma, mekanik dayanım, mukavemet, sertlik, ısı dayanımı, elektriksel iletkenlik gibi pek çok özelliğin oluşmasında görevlidir.

Kompozitteki polimer matris yapı ise; katkı malzemesini bir arada tutarak yükün aktarılmasını sağlamak, çatlakların oluşmasını engellemek, kolay şekil verilebilirlik ve yüzey kalitesini arttırmak, mekanik ve kimyasal etkenlere karşı korumak, polimer cinsinin karakteristiğine bağlı olarak esneklik ya da kırılabilirliği sağlama gibi görevlere sahiptir [71, 74].

2.7.2. Polimer Nanokompozit Malzemeler ve Özellikleri

Polimer nanokompozitler, polimer matris içerisine katkılanmış 1-100 nm aralığında nano boyuttaki organik ya da anorganik, doğal veya sentetik katkı elemanları içeren plastik kompozitler olarak ifade edilmektedirler. Aynı zamanda, nanopartikül katkılı polimer kompozitler veya anorganik-organik hibrit malzemeler olarak da bilinmektedirler.

Genellikle elyaflar ve partiküller polimer malzemelerde katkı elemanı olarak kullanılmaktadırlar. Ancak son zamanlarda nano boyuttaki partiküllerin çoğalması ile katkı malzemesi olarak tercih edilmektedirler. Polimer matris içerisine eklenen nanopartiküller sayesinde oluşturulan nanokompozitin morfolojik, mekanik, termal, optik ve diğer birçok özelliği değişim göstermektedir. Nanopartiküller matris içerisinde homojen bir dağılım gösterdiklerinde matrisin özelliklerinin geliştirilmesinde etkili olmaktadır. Karbon nanotüpler, kil ve seramik katkıları ile elde edilen polimer nanokompozitlerde meydana gelen değişiklikler açıkça görülmektedir.

Mikro boyuttaki malzemelerin yerine nano boyutlu malzemeler katıldığında oluşan ürün kompozit olarak değil, fiziksel ve optik özellikleri ciddi anlamda

değiştirdiği için, nanokompozit malzemeler olarak adlandırılırlar. Bir katkı elemanın nano boyutta olması hacim ile kıyaslandığında büyük yüzey alanına sahip olması anlamına gelmektedir. Bu nedenle nano katkı malzemesinin yüzeysel özellikleri doğrudan matrisin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etki etmektedir. Aynı katkı elemanının nano ve mikro boyutu ile hazırlanmış kompozit ve nanokompozit malzeme birbirinden farklı özellikler gösterebilmektedir.

Alışıl gelmiş kompozit malzemede arzu edilen mekanik özelliklerin elde edilmesi için katkı oranı %10' dan büyük olması gerekmektedir. Ancak bu oran matris ve katkı malzemesi arasında arayüz uyumsuzluklarına sebep olabilmektedir. Dahası bazı özelliklerde negatif yönde bir değişime sebep olabilmektedir. Diğer yandan, %5 ve daha küçük oranlarda polimer matrise eklenen modifiye edilmiş tabakalı silikat partiküller matrisin termo mekanik özelliklerini geliştirmiştir. Polimer nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde, gaz geçirgenliği direncinde ve yanma dayanımında oluşan iyileşmeler düşük oranlardaki katkılar ile sağlanmıştır.

Polimerik nanokompozitlerin sağladığı geliştirici özellikler sayesinde otomotiv parçaları, yanmaya karşı dayanıklı kablolar, gaz bariyer filmler ve dış etkilere karşı dayanıklı kaplamalar, organik ve inorganik katkılar kullanılarak üretilen nanokompozitlerden birkaçıdır.

Genellikle nanomalzemeler polimer matris içerisine düşük oranlarda ilave edildiğinde matris malzemesinin mekanik özelliklerindeki değişim çok büyük olur ve bu değişim katkı oranına bağlıdır. Nanokompozit malzemenin özellikleri sadece katkı nano malzeme çeşidine bağlı değildir. Bunun yanında katkı nano malzemenin morfolojisine ve matris ile yaptığı ara yüzeye bağlıdır [79].

2.7.2.1. Reolojik Özellikleri

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında o karışımın eriyik halde iken reolojik özelliklerinin biliniyor olması, yapılan işlemin kontrol edilebilmesi açısından önem arz etmektedir. Bir polimer nanokompozit için eriyik reolojisi, nano boyuttaki dolgu malzemesinin yapısına, dağılımına, nano dolgunun polimer matris ile etkileşimi ya da nano dolgu partiküllerinin birbiri arasındaki etkileşmeye bağlıdır. Nano dolgu oranının düşük tutulduğu nanokompozitlerde kesme incelenmesi (shear

thinning) gözlenmesini sağlayarak, kesme hızları düşük olduğunda oldukça yüksek viskoziteye sahip olmaları ağ yapısının meydana geldiğinin bir göstergesi olarak değerlendirilir. Ağ yapısının oluşmasında nanopartiküller arasında fiziksel bir bağ oluşması gerekmez. Nanopartiküller arası etkileşim, boy/en oranlarına ve aralarındaki uzaklığa bağlıdır. Bunlar, ağ oluşumunu etkileyen en önemli faktörlerdir. Belli bir sabit hacimde, nanopartiküller arası uzaklığın azalması ya da boy/en oranının artması, etkileşim olasılığını arttırmaktadır. Ayrıca nanoboyutlu dolgunun, boyutlarının küçük olmasından ötürü daha büyük yüzey alanına sahip olmasından ötürü polimer matris ile etkileşimi artacağından, eriyik viskozitesinin artacaktır [80].

2.7.2.2. Mekanik Özellikleri

Polimer matris ile nano boyuttaki inorganik dolgu malzemeleri için ağırlıkça % 1-10, mikro boyutlu dolgu malzemeleri için ağırlıkça %20-50 oranında karıştırılması sonucunda mekanik özelliklerde iyileşme elde edilebilmektedir. Katkılandırılmış polimerlerin yoğunlukları saf polimerlere göre daha fazladır. Polimerlerin sahip oldukları düşük yoğunluklu ve hafif olma özellikleri, seramik ve metal matrisler ile karşılaştırıldığında en önemli avantajlarıdır. Ancak polimerlerde, bu hafif olma özelliğinin korunması amacıyla katkı malzemesinin mümkün olan en düşük oranda kullanılması istenilen bir durumdur. Dolgunun katkı oranının yüksek olması, kompozitin sertleşmesine, kırılganlığının artıp esnekliğinin düşmesine sebep olacaktır.

Polimer nanokompozitlerde ise katkı malzemesinin nanoboyutlu olmasından ötürü bahsedilen olumsuz etkiler en düşük seviyede kalmakta ve dahası bazı durumlarda dolgu malzemesi ile polimer matris arasında oluşan kuvvetli ara yüzey etkileşimi sayesinde iyileştirici etkiler meydana gelmektedir [80].

2.7.2.3. Isıl Özellikler

Malzemeye ait dayanıklılık, mekanik özellikleri, kullanım süresini etkileyen en önemli etkenlerden biri olan ısı özellikleri, polimerik malzemeler için önemli parametrelerden biridir. Seramik ve metal malzemeler ile kıyaslandığında daha düşük ısı özelliklerine sahip olan polimerik malzemelerin yapılarına, daha kararlı, rijit,

aromatik ya da heterosiklik halkalı yapıların eklenmesi sayesinde ısı özellikleri geliştirilebilmektedir. Polimer malzemelerin ısı dayanımının artırılması önemli bir kazanımdır. Isı dayanımında iyileşme sağlanabilmesi için polimer matrise inorganik nano dolgular katkılanmaktadır. Saf polimerlere kıyasla oldukça düşük katkı oranlarında bile polimer nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları daha yüksektir ve bozunma hızlarında düşme sağlanmaktadır. Katkı malzemesinin ısı özelliklerde oluşturduğu diğer bir özellik de yanma gecikmesidir. Yanma geciktirici olarak düşük miktarlarda nano dolguların etkileşimleri sayesinde bu özellik sağlanabilmektedir. İnorganik nano dolguların ısı özelliklere katkısı bariyer modeli ile açıklanmaktadır [66, 79, 80].

2.7.2.4. Bariyer Özellikleri

Polimer matrislerde geçirgenliği etkileyen en önemli faktör dolgu malzemeleridir. Sıvı ve gaz geçirgenliğini önemli ölçüde düşüren tabaka yapılı nanodolgular mevcuttur. Tabaka yapılı bu nano dolguların, boy/en oranı yüksek olduğu için polimer matris içerisinde dağılmış yapı, dolambaçlı yol oluşturarak geçirgenliği azalttığı tahmin edilmektedir. Sıvı ya da gaz moleküllerinin difüzyonunu engelleyen bir yapı oluşturan bu tabakalar, moleküllerin geçişinde izledikleri yolun uzamasına neden olarak geçirgenliği değiştirmekte oldukları bildirilmektedir [80].

2.7.2.5. Erime Özellikleri

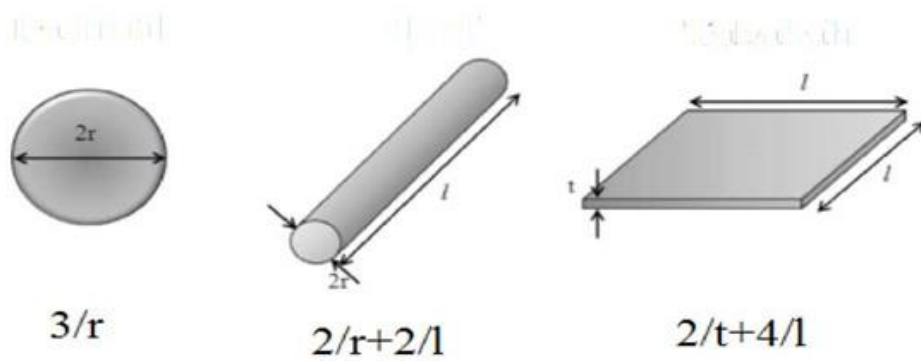
Polimerik malzemenin işlenebilir oluşunda bilgi sahibi olunmasında reolojik özelliklerden başka erime özelliklerinin bilinmesi önemli bir yol göstericidir. Nano dolgu malzemelerinin polimer matrisin erime özelliklerinde meydana getirdiği değişiklikler, doğrudan doğruya dolgu miktarı ve yüzey modifikasyonu ile ilişkilidir. Nano boyutlu dolgu malzemeleri, mikron boyutundakilere kıyasla erime sıcaklığı ve erime süresi daha düşük olmakla birlikte daha yüksek erime torku gerektirmektedirler. Dolgu partiküllerinin yüzey alanı, partiküllerin oluşturduğu sürtünme kuvvetleri ve ısı iletkenliğine yaptıkları katkılar ile bağlantılı olarak meydana gelmektedir [80].

2.7.2.6. Diğer Özellikler

Nano dolgu malzemeleri elektriksel özellikleri açısından iletken ve yalıtkan nano dolgular olmak üzere iki grupturlar. İçerisine eklendiği polimer matrisin, elektriksel iletkenliğini arttıran nano dolgular genellikle; karbon nanotüpler, karbon siyahı, metaller ve metal bileşikleridir [81]. Diğer yandan, eklendiğinde nanokompozit yapının dielektrik özellik göstermesini sağlayan dolgulara örnek olarak; tabakalı silikat, silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3), titanyum dioksit (TiO_2) sayılabilir [82]. Nano dolgu malzemelerinin partiküllerinin boyut özelliklerine bağlı olarak şeffaf nanokompozitler üretilebilmektedir. Bu yolla optik özellikleri korunabilen nanokompozitler özellikle ambalaj, kozmetik ve kaplamadan görüntüleme teknolojisine kadar geniş bir alanda kullanım şansına sahip olmaktadır [83]. Aynı zamanda yüksek parılda ve kuantum verimine sahip nano dolgular ile üretilen nano kompozitler optoelektronik materyaller, güneş pilleri ve led teknolojisinde de önemli çalışmalara zemin oluşturmaktadır [5, 61, 79, 83].

2.7.3 Polimer Nanokompozitlerin Katkı Elemanları

Son zamanlarda nano katkı malzemeleri olarak; nanopartiküller, nanotüpler, nanoelyaflar ve elmas ya da grafit harici karbon allotropu (flüreinler) sıklıkla kullanılmaktadırlar. Nanopartiküller de çap ile birim hacim başına düşen yüzey alanı ters orantılı olarak değişmektedir. Böylece nanomalzeme çapının küçülmesi daha büyük yüzey alanına sahip olması anlamına gelmektedir. Çeşitli nanomalzemelerin boyutları ile yüzey alan/hacim oranları değişimi Şekil 2.27'de gösterilmektedir.



Şekil 2.27. Partikül, elyaf ve tabakalı yapıdaki katkı elemanlarının yüzey hacim ilişkisi

Polimer nanokompozitlerde, arzu edilen fiziksel, mekanik, optik, elektriksel ve termal özelliklerin sağlanabilmesi için katkı malzemesi olarak farklı nano boyutlarda farklı geometrik yapılarda ürünler kullanılmaktadır. Özellikle yaygın olarak, doğal ve sentetik killer, karbon nano tüpler, Al, Fe, Au, Ag gibi metal katkılar, ZnO, Al₂O₃, TiO₂, gibi metal oksitler, metal tuzları, SiO₂ gibi metal olmayan katkılar kullanılmaktadır [78, 84].

2.8. Polimer Nanokompozitlerin Üretimi

2.8.1. Yerinde (In-situ) Polimerizasyon

Polimer nanokompozitin hazırlamasında, yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi ile polimer zincirin büyümesi yerinde olarak nanopartiküllerin dağılması sayesinde oluşum sağlanır. Bu yöntem, nanopartiküllerin matris içerisinde moleküler ölçekte dağıldığı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Nanopartikül, monomer ya da monomer çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra radyasyon, ısı veya başlatıcı etkisi ile polimerizasyon başlatılır. Nanopartiküllerin büyüyen polimer zincirleri içerisinde dağılımı sağlanır. Eriyikte veya çözeltide hazırlama yöntemlerine göre bu yöntemin avantajı, ultrasound veya yüksek kesme karıştırması (high shear mixing) etkisi sayesinde düşük viskoziteli monomer çözeltisi içerisindeki nanopartikül agregatlarının kırılmasına imkan vermesidir.

2.8.2. Çözeltide Harmanlama

Bu yöntemde polimer, uygun bir çözücü ya da çözücü karışımında çözülür ve nanopartiküller polimer çözeltisi içerisinde karıştırılır. Çözücü maddenin ortamdaki uzaklaştırılması sağlanarak polimer nanokompozit hazırlanmış olur. Ortamdaki çözücü ve nanopartiküller arasındaki etkileşim sonucunda, nanopartiküller arasındaki Van der Waals kuvvetleri zayıflar ve böylece polimer zincirlerinin nanopartiküller arasındaki difüzyonu sağlanmış olur. Çözeltide harmanlama yönteminde çözücünün ortamdaki uzaklaştırılması zorunluluğu ve çözücü maliyetinden ötürü ticari olarak tercih edilmeyişi bir dezavantaj olarak görülmekle birlikte deneysel uygulamalarda; suda çözünen polimerler, polivinil alkol (PVA), poliakrilik asit (PAA), ve kil nanokompozitlerin elde edilmesinde yaygın kullanılan bir yöntemdir. Polimer

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Kuantum Nokta Yapıların Sentezlenmesi

Tez çalışmasında kullanılan CdS, CdSe ve CdSeS kuantum noktalar Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde sentezlenmiştir. Kuantum nokta yapıların sentezlenmesinde çift faz metodundan (two phase method) yararlanılmıştır. Yüzey aktif madde olarak oleik asit seçilmiştir. Oleik asitin elektron taşıma kabiliyeti genellikle güneş pili uygulamalarında kullanılan tiyofen kadar yüksek değildir. Ancak oleik asit sayesinde yüksek floresans şiddetine sahip kuantum nokta yapılar elde edilmektedir. Çalışmanın odak noktasının lüminesans olmasından ötürü oleik asitin yüzey aktif madde olarak kullanılması uygun görülmüştür.

3.1.1 Kuantum Nokta Yapıların Sentezlenmesinde Kullanılan Kimyasallar

Sentezlemede kullanılan kimyasallar, kadmiyum oksit, klorobenzen, toluen, Merck; 100 mesh % 99.5 toz selenyum, NaBH₄ sodyum borhidrit, oleik asit (% 90), tiyoüre (> % 99), etanol, aseton, Sigma-Aldrich; miristik asit Acros organics

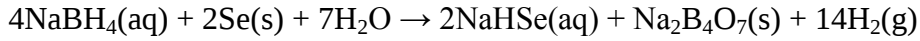
3.1.2 Kadmiyum Kaynağı -Kadmiyum Miristat (CdMA) Sentezi

10 mmol CdO ile 20 mmol miristik asit, reaksiyon balonuna (50 ml) alınarak 10 dk boyunca 200°C’de ısıtılır. Hazırlanan çözeltinin şeffaf bir hal alması CdMA’ın elde edilmiş olduğunu göstermektedir. Su ile yavaş yavaş soğutulan reaksiyon balonda beyaz bir çökelti oluşur. Kuantum nokta yapıların sentezlenmesinde bu çökelti kullanılmaktadır.

3.1.3 Selenyum Kaynağı –NaHSe Sentezi

O₂ çıkışı verilen bir tüpe konulan 0,4 mmol toz Se (10 mg) ve 1 mmol NaBH₄ (12 mg), azot atmosferinde tutulur. Azot ortamı altında şeffaflaşması beklenerek ortama 3 ml saf su eklenir. Gaz çıkışının bitmiş olması reaksiyonun tamamlandığı anlamına gelmektedir. Selenyum kaynağı olarak kullanılacak olan NaHSe elde edilmiştir. Daha sonra bu çözeltinin 1 ml’si alınır oksijen ortamından korunarak ana reaksiyon kabına aktarılır.

Reaksiyonun aşağıda verilen şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir.



3.1.4 CdSe Nanokristallerinin Sentezi

CdSe nanokristalleri çift faz metodu ile sentezlenmiştir. İlk olarak kadmiyum kaynağı olarak 0,4 g kadmiyum miristat, yüzey aktif madde olarak 2 g oleik asit, 80 ml toluen içerisinde 80°C sıcaklıkta çözündürülür ve bir sonraki süreç basamağında kullanılmak üzere tutulur.

Diğer bir basamakta 80ml saf su 100°C ye kadar azot ortamı altında ısıtılır ve reaksiyon balonuna 1ml NaHSe enjekte edilir. Sıcaklık 100 °C de sabit tutularak, azot doygunluğu sağlanarak karıştırıcının da yardımıyla toluen fazındaki çözelti su fazına eklenmiştir. CdSe kuantum nanokristalleri yaklaşık 30 dakika içerisinde ara yüzeyde oluşmaya başlamıştır. Oluşan nanokristallerin büyümeleri ve optik özellikleri, değişik aralıklarla çözültiden örnek alınarak UV-Vis ile takip edilmiştir. Alınan soğurma spektrumlarına göre istenilen boyut elde edildiğinde reaksiyon durdurulur. Ayırma hunisi kullanılarak reaksiyon balonundaki çift fazlı karışım ayrılır. Nanokristallerin içerisinde bulunduğu organik faz, etanol eklemesi yapılarak çökmesi sağlanır. Santrifüjlenen çökelti aseton ile yıkanarak kuruması için oda sıcaklığına bırakılır.

3.1.5 CdS Nanokristallerinin Sentezi

Çift faz yöntemiyle sentezlenen CdS nanokristalleri için aynı işlemler uygulanmıştır. Yüzey aktif madde olarak oleik asit kullanılmıştır. CdSe sentezinden farklı olarak reaksiyon ortamında Se kaynağı değil, bu kez reaksiyon ortamına sülfür kaynağı olarak 60 mg tiyoüre eklenmiştir. Reaksiyon sırasında kontrol edilen kuantum nokta yapılar yeterli büyüklüğe ulaşıldığında, reaksiyon durdurulmuş çöktürülüp asetonla yıkanarak kurumaya bırakılmıştır.

3.1.6 CdSe_xS_(1-x) (Alaşım) Nanokristallerinin Sentezi

Literatürde genellikle çekirdek-kabuk yapıları kuantum nokta sentezinde öncelikle çekirdeği oluşturacak CdSe yapı sentezlenir, daha sonra bu çekirdek üzerine CdSe/ CdS kabuk yapısını oluşturmak için başka bir reaksiyon ortamına

alınır. Bu şekilde iki aşamada çekirdek-kabuk yapı elde edilmiş olur. Ancak bu çalışmada, bahsedilen alaşım yapı farklı bir yöntem uygulanarak aynı reaksiyon kabı içerisinde alaşım tek seferde sentezlenmiştir. Öncelikle CdSe çekirdekleri, su fazında tam olarak çözünememiş kadmiyum miristat partikülleri yüzeyinde oluşturulmuş ve sonra aynı reaksiyon ortamına kükürt kaynağı olan tiyoüre eklenerek alaşım kuantum nokta yapı oluşturulmuştur. Tiyoürenin kükürt kaynağı olarak kullanılma sebebi kükürtü hidroliz ile yavaş ve kontrollü bir şekilde reaksiyona bırakma özelliği taşımasıdır. Bunun yanında NaHSe' nin de selenyum kaynağı olarak kullanılma sebebi çok hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmesi ve suda çözünebilen bir çıkış maddesi olmasıdır. Bu sayede reaksiyon ortamında öncelikle CdSe çekirdeklerinin hızlıca oluşması sağlanabilmekte, daha sonra ortama eklenen kükürt de yavaş ve kontrollü bir şekilde $CdSe_xS_{(1-x)}$ alaşım yapısını meydana getirebilmektedir. Sentezde su ve toluen fazı ara yüzeyinde, yavaş ve kontrollü bir şekilde, konsantrasyon ve zamana bağlı olarak parçacık büyümesi sağlanmıştır. Sentezlemede meydana gelecek reaksiyonların süresinin, reaktivite hızlarına bağlı olarak değişeceği ön görülmüştür.

Toluen fazının eklenmesi ile kuantum nokta alaşım yapılar, toluen içerisinde bulunan yüzey aktif maddenin de yardımı ile ara yüzeyden organik faza geçişi yapılacaktır. Bu süre zarfında yüzeydeki büyüme, geçiş sırasında da devam edecektir. 80 mL su içerisinde 0,4 g kadmiyum miristat süspanse edilerek 15 dakika boyunca argon ortamı altında 100 °C'de karıştırılır. Reaksiyon kabına, içerisinde 6 mg/mL NaHSe bulunan sulu çözeltiden 1 mL eklenir ve argon altında karıştırılma işlemi sürdürülür. Çözeltinin rengini turuncu kiremit rengine yakın bir hal alması CdSe çekirdeklerinin oluştuğu anlamına gelmektedir. Bu adımda 5 mL sudaki, 0.060 g' lık tiyoüre çözeltisi ortama ilave edilir. Akabinde içerisinde 1 mL oleik asit bulunan 80 mL toluen, ortama ilave edilerek 100 °C'de karıştırılma işlemine devam edilir. 30'ar dakikalık periyotlar ile toluen fazından 2 ml numune alınarak floresans spektroskopisi ve UV yardımı ile parçacık büyümesi kontrol edilir. Reaksiyon sona erdikten sonra nanokristaller etanol yardımıyla çöktürülüp organik fazdan ayrılır ve asetonla yıkanarak kurumaya bırakılır.

3.1.7 Kuantum Nokta Katkılı Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Materyaller

Nanokompozitlerin hazırlanmasına kullanılan kuantum nokta yapıların sentezlenmesi yukarıda belirtilmiştir. Yüzey aktif madde olarak oleik asit ile kaplanmış olan toz hale getirilen CdS, CdSe ve CdSeS alaşım nano kristaller katkı maddesi olarak kullanılmıştır.

3.2. Nanokompozitlerin Hazırlanışı

3.2.1 Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE)

Peroksit katalizörler vasıtasıyla etilenin, yüksek basınçta polimerizasyonu ile alçak yoğunluk polietilen oluşmaktadır AYPE, 0.915 - 0.930 g/cm³ yoğunlukta esnek bir polietilen türüdür. Dallanmış molekül yapısına sahiptir ve bu nedenle kristallenme oranı düşük denilecek seviyededir. Diferansiyel termal analizlerden (DTA) de görülebileceği gibi erime noktası 110°C civarındadır [88]. Çalışmada kullanılan F5-21T alçak yoğunluklu polietilen Petkim Petrokimya A.Ş.'den temin edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan F5-21T alçak yoğunluklu polietilene ait özellikler Tablo 3.1 'de verilmiştir. F5-21T, yüksek basınç tübüler proses ile üretilmektedir. Orta molekül ağırlığı dağılımına sahiptir ve özellikle de çok ince film uygulamalarına uygun alçak yoğunluklu polietilen türüdür.

Tablo 3.1 F5-21T Alçak Yoğunluklu Polietilenin Özellikleri [89]

Reçine Özellikleri	
Erime Noktası (DSC)	108°C
Erime Akış Hızı (190 °C/2.16 kg)	4.7 g/10 min
Yoğunluk, 23°C	0.921 g/cm ³
Optik Özellikleri	
Pusluluk	% 6.8
Parlaklık, 45°	73 GU (gluss units)
Termal Özellikleri	
Vicat Yumuşama Noktası, 10N	88°C

AYPE' nin üretim yöntemlerine değinecek olursak; tübüler ve otoklav proses olmak üzere iki çeşittir. Tübüler üretim tekniğinde polimerizasyon, yaklaşık 2 km uzunluğunda bir boru hattında gerçekleşmektedir. Etilen, ortalama 17-22 bar basınç altında üretilmektedir. Etilenin basıncı üç ayrı basamakta basınç uygulanan ilk

kompresörde ortalama 250-280 bar' a çıkarıldıktan sonra ikinci kompresöre gelir. Burada reaksiyon basıncı iki basamakta ortalama 2500 bar' a, sıcaklığı da 170°C'ye çıkarılarak etilen reaktöre gönderilir. Etilen, peroksit katalistlerin ilavesiyle reaktörde reaksiyona girer ve polietilene dönüşür.

Otoklav proste etilen gazının reaktöre geldiğinde basıncı 15-30 bar aralığında iken kompresörler yardımıyla 1000 bar'dan fazla bir basınç değerinin üzerine çıkmaktadır. Bu basınç değerinde etilen, peroksit katalizörler ile 170-310°C sıcaklıkta tepkimeye girmesi ile polietilene dönüşmektedir [90].

3.2.2. Kuantum Nokta Katkılı Nanokompozitlerin Hazırlanması

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE_F5-21T) ile farklı oranlarda (% 0.2, % 1, % 5) ayrı ayrı CdS, CdSe ve CdSeS katkı 9 nanokompozit ve bunlara ek olarak saf AYPE ile 1 adet kompozit hazırlanmıştır. Tablo3.2'de AYPE ve nanokristal (CdS, CdSe, CdSeS) katkı miktarları verilmiştir.

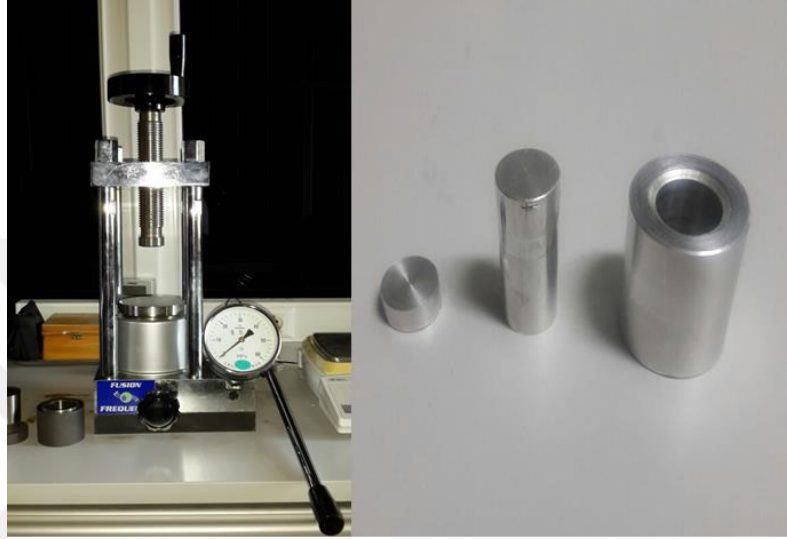
Tablo 3.2 Kuantum noktaların yüzdelik oranlara göre karışım ağırlıkları

Partikül ve Matris	Katkı Oranları		
	% 0.2	% 1	% 5
CdS/CdSe/CdSeS (g)	0.005g	0.01g	0.02g
AYPE(g)	2.495g	0.99g	0.38g

Polimer kompozitler genellikle “extruder” olarak adlandırılan granül haldeki polimer ve katkı malzemesinin birlikte karıldığı değişken vida sayısı ve ebatlarına sahip 170-250 °C sıcaklıkta ve belirlenen vida devir hızlarında çalışan bir tür karıştırıcı ile hazırlanmaktadır. Ancak bu çalışmada katkı maddesi olarak kullanılan kuantum nokta yapılar uzun sürelerde sentezlenen, toz halleri çok düşük miktarlarda elde edilen ve 130 °C üzerindeki sıcaklıklarda bozulabilen malzemelerdir. Bu nedenle nanokompozitler konvansiyonel yöntemle hazırlanmıştır. Numune tartımları ondalık virgülden sonra 4 haneli analitik terazi (Sartorius AX 224) ile yapılmıştır.

Sıcaklığı 130 °C'ye sabitlenmiş ısıtıcıda, borosilikat cam beher içerisine tartılarak eklenen F5-21T alçak yoğunluklu polietilen garnülleri gerekli yumuşaklığa erişene kadar ısıtılmıştır. Yine analitik terazi ile tartılan toz haldeki kuantum nokta yapılar 20 ml toluen içerisinde karıştırıcı yardımı ile tamamen çözündürülmüştür. Bu

Çözelti erimiş haldeki polietilen içerisine katılmıştır. Toluen, polietilen malzeme için de oldukça iyi bir çözücüdür. Çözeltideki 20 ml'lik toluene polietilenin daha da iyi çözünmesini sağlamaktadır [91]. Toluenin karışım ortamından uzaklaştırılması için 10 dakika boyunca 130  C sıcaklıkta karı tırılmı tır. Daha sonra karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak en az 48 saat bekletilmiştir. Bu sayede varolabilecek toluen kalıntılarının kabul edilebilir seviyede uzaklaşması sağlanmıştır.



Şekil 3.1. Numunelerin hazırlanmasında kullanılan pres makinesi ve pellet kalıbı

Kuruyan karışımdan 0.3 g tartılarak özel hazırlanmış 16 mm çapında pellet aparatı tekrar polietilenin erime noktası olan 110 C' de 15 dakika ısıtılarak yumuşaması sağlanmıştır. Böylece presleme ile hem daha homojen ve daha düzgün kompozitler elde edilebilmektedir. 10 MPa basınç altında tutulan örneğin oda sıcaklığına soğuması beklenir. 1.5 mm kalınlıkta 16 mm çapında pürüzsüz y zeeye sahip dairesel nanokompozitler elde edilmiştir.

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

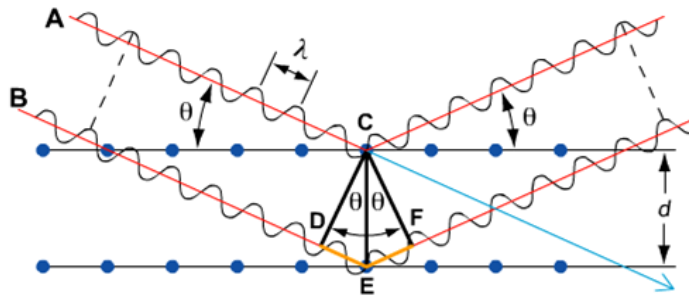
Oleik asit kaplanmış CdS, CdSe kuantum nokta yapılar ve oleik asit kaplı CdSeS alaşım kuantum nokta yapının toz halde RL, XRD, SEM, TEM, FTIR, UV-Vis absorbsiyon analizleri ve toluen içerisinde çözündürülerek floresans spektrumları elde edilmiştir. Bu üç kuantum nokta yapı ile hazırlanan nanokompozitler için de yukarıda bahsedilen analiz yöntemlerine ek olarak termal analizleri (TG, DTA) yapılmıştır.

3.3.1 X-Işını Kırınım (XRD) Yöntemi

Nanokompozitlerin hazırlanmasında katkı materyali olarak kullanılan CdS, CdSe ve CdSeS kuantum nokta yapıların çekirdek veya çekirdek/kabuk yapısının analizlerinin tayinininde faydalanılan en önemli tekniklerden biri XRD yöntemidir. X-ışınları, genellikle 15-60 kV'lık bir yüksek gerilim tüpü içerisinde hızlandırılan elektronlar hedef olarak sıklıkla bakıra çarptırılarak üretilir. X-ışınları farklı açılarla çarptığı yüzey üzerinde kırılmaya uğrar ve her atom için farklı dalgaboyunda kırılır. Bir dedektör yardımıyla toplanan X-ışını sinyalleri, hedef materyalin karakteristiğintayin edilmesini sağlar. Bragg Yasası prensibi ile örnekteki atom düzlemleri arasındaki mesafe ölçülebilmektedir.



Şekil 3.2 PANalytical Empryean XRD Cihazı [92]



Şekil 3.3 Bir katıdaki X-ışınlarının yansımaları

Bragg Yasası: $n\lambda = 2d \sin\theta$ eşitliği ile ifade edilir. Burada,

n : kırılmış demetlerin derecesi

λ : gelen x-ışını demetinin dalga boyu

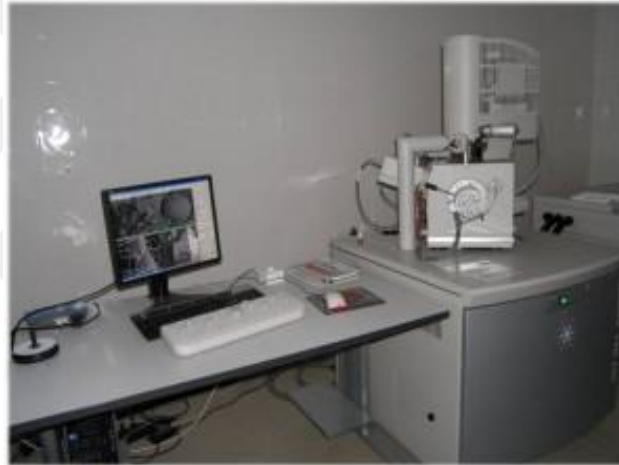
d : atomların komşu düzlemleri arasındaki mesafe

θ : x-ışını demetinin gelme açısıdır.

Denklemden, numuneye gönderilen X- ışınlarının dalgaboyunu (λ), bildiğimiz ve θ 'yı ölçebildiğimiz için d mesafeleri hesaplanabilmektedir. Standart referanslar ve analiz sonuçları karşılaştırılarak yorumlandığında numunenin fazları, örgü parametreleri, tanecik boyutu hakkında bilgi sahibi olunur [93].

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

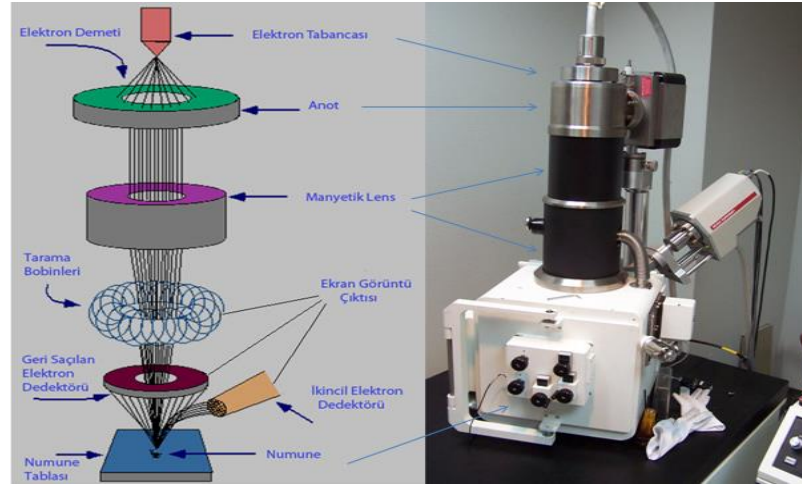
Kunatım nokta yapılar ve hazırlanan polimer nanokompozitlerin SEM görüntüleri sayesinde, katkı oranlarının değişimine bağlı olarak kompozit yüzeylerdeki değişimler incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobunda (SEM), elektron ışını örnek yüzeyine odaklanması ile yüzey taranarak görüntü elde edilir ve malzemelerin reolojik yapısı hakkında bilgi sahip olunur.



Şekil 3.4. İYTE’de bulunan Phillips XL-30S FEG marka SEM mikroskobu [94]

Taramalı elektron mikroskobunun temel elemanları; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemidir. 10^{-4} Pa vakum altında tutulan optik kolonda, elektron demetinin çıkış noktası olan elektron tabancası, yüksek gerilim uygulanarak elektronların numune yüzeyine doğru hızlandırıldığı anot plakası, ince bir elektron demeti oluşturmak için kullanılan yoğunlaştırıcı mercekler, elektron demetini numune yüzeyinde odaklamak için objektif mercek ve tarama bobinleri bulunmaktadır. Elektron demetini, elektromanyetik alan ile inceltiren mercek sistemleri aynı zamanda demeti numune üzerinde odaklamaktadır. Görüntü sistemi ise, elektron demetinin numune yüzeyi ile oluşturduğu girişim neticesinde meydana gelen ışınları toplayan dedektörler, bu ışınların sinyal çoğaltıcıları ve örnek

yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla eş zamanlı olarak tarayan manyetik bobinler içermektedir.



Şekil 3.5. SEM için basit diyagram ve çalışma prensibi [95]

3.3.3 Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (C TEM)

C TEM, toz haldeki CdS, CdSe ve CdSeS kuantum nokta yapıların tanecik boyutlarının belirlenmesinde ve sentezlenen yapının tanecik şeklinin tespitinde kullanılan bir yöntemdir. Elde edilen görüntü üzerinden ImageJ programı ile referans uzunluk üzerinden taneciklerin tespit edilen çap değerleri ile bir boyut histogramı oluşturulur. Elde edilen bu değer, incelenen yapının tanecik boyutu hakkında bilgi verir.



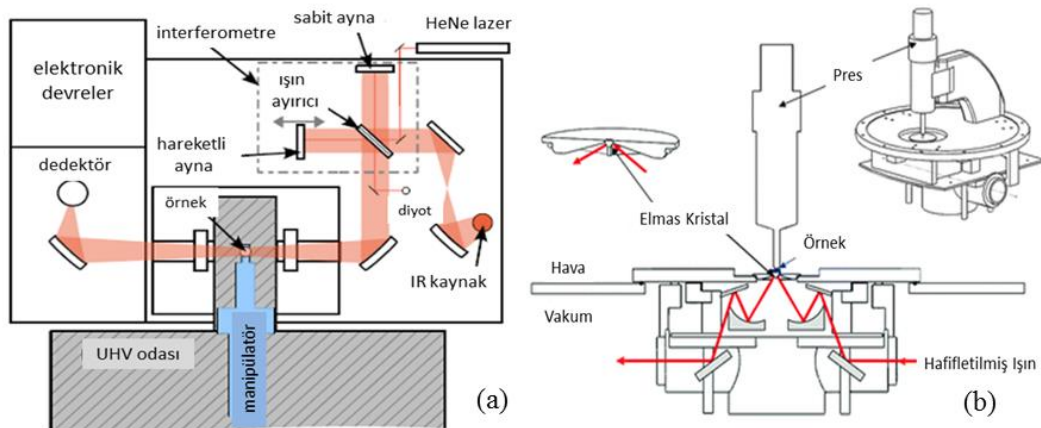
Şekil 3.6. ODTÜ Merlab'ta kullanılan CTEM Cihazı [96]

CTEM, genellikle polimerik ve biyolojik malzemelerin yüksek kontrastlı olarak görüntülenmesine olanak sağlar. Cihaz düşük kontrast veren malzemelerden yüksek kontrast elde etme amacıyla özel lens konfigürasyonu kullanılarak dizayn edilmiştir. Ölçümlerin alındığı CTEM, Lantan hekzaborür (LaB₆) elektron tabancalı, 20 kV ile 120 kV arasında değişen hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G² Spirit Biotwin model bir cihazdır. Sahip olduğu voltaj aralığı sayesinde polimerik ve biyolojik malzemelerdeki elektron demeti hasarını azaltmak mümkün olabilmektedir [97].

3.3.4. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Kuantum nokta yapıların üzerini kaplamak için yüzey aktif madde olarak kullanılan oleik asitin tespit edilmesi ve bu nanokristallerin polimer içerisine katıldıktan sonra nanokompozit yapı içerisinde gösterdiği davranışların ve nanokompozitlerde oluşan değişimlerin incelenmesinde kullanılmıştır.

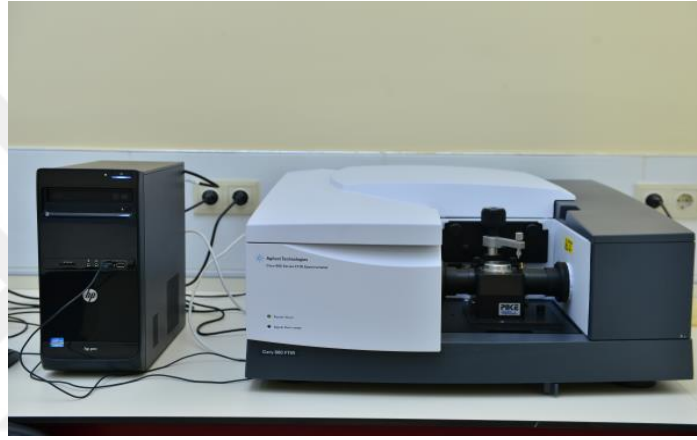
Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisinde (FTIR) amaç herhangi bir bileşiğin yapısındaki bağların durumu, bağlanma noktaları, bileşiğin aromatik ya da alifatik karakterde olduğunu belirlememizi sağlar. Hızlı sonuç veren bir yöntem olduğu için genellikle organik yapılarda sıklıkla kullanılır. FTIR sisteminde her bir dalgaboyu ayrı ayrı taranmadığından spektrum çok kısa sürede alınabilir. Prizma ya da yarık bulunmadığı için duyarlık değişime uğramadan yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Spektrumun sinyal/gürültü oranı çok yüksek olduğundan bantlar şiddetleri yüksek ve belirgin bir şekilde kaydedilebilmektedir.



Şekil 3.7. (a) FTIR cihazı [98] ve (b) ATR modülü çalışma şeması [99]

Katı veya sıvı haldeki numunelerin yapısında bulundurduğu kimyasal bağların analizinde kullanılabilmektedir. Moleküllerin, elektromanyetik ışınının uygulanmasıyla oluşan etkileşimleri incelenmektedir. Moleküllerde oluşan titreşim frekansları kızılötesi spektroskopisi sayesinde yapı hakkında bilgi vermektedir [100].

Cihazda (Şekil 3.8), saf bileşiklerin spektrumlarının bulunduğu ve IR atlası olarak adlandırılan bir korelasyon tablosu bulunmaktadır. Ayrıca cihazın kendi kütüphanesinde spektrumlar ile analizi yapılan numunenin verilerini karşılaştırarak numunenin yapısı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar.



Şekil 3.8. ATR sistemli FTIR Ölçüm cihazı [101]

Polimer nanokompozitlerin analizinin yapıldığı cihaz zayıflatılmış toplam yansıma (Attenuated Total Reflectance-ATR) modülüne sahiptir. Bu sistem numunenin ölçüm öncesinde herhangi bir işlem gerektirmeksizin direkt olarak analizinin yapılmasına olanak sağlar. Soğurma bantlarının dalgaboyunda azalma sağlanarak numune kalınlığından bağımsız olarak yüksek soğurmaya sahip olan numunelerin analizi için ideal bir sistemdir. Genellikle polimerler, jel malzemeler, toz malzemeler, ince film tabaka katılar, sıvılar ve yumuşak katı malzemeler için kullanılmaktadır [102].

3.3.5. Termogravimetrik Analiz (TG)

Saf polimer ve kuantum nokta katkılı polimer nanokompozitlerde katkı oranlarına bağlı olarak termal bozunum eğrilerinin tayini, kalıntı olup olmadığının

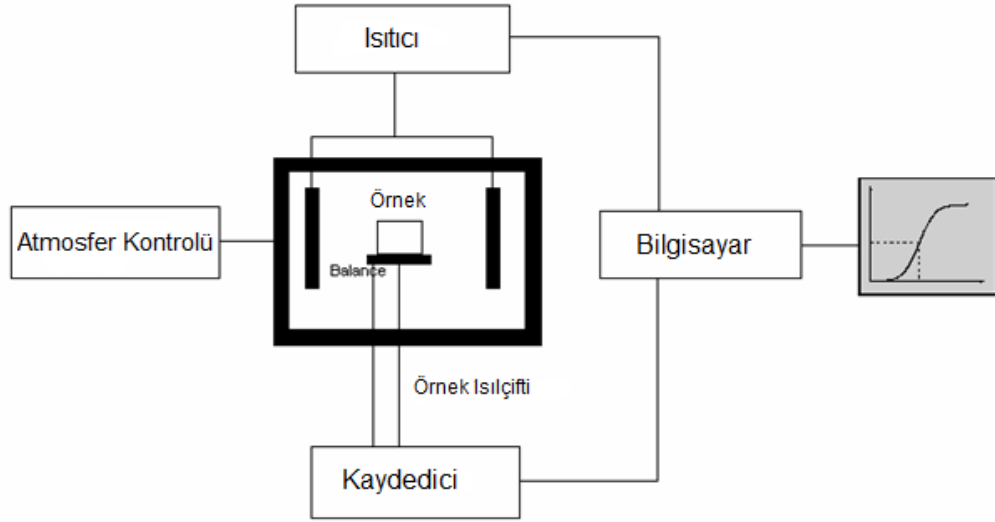
anlaşılması, belli sıcaklık değerlerinde bozunan ve kalan madde yüzdelerinin belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analizleri yapılmıştır (Şekil 3.9).

Termal analiz, örneğin sıcaklığının belirlenen bir noktaya kadar kontrollü bir şekilde artırılması ile örneğin ya da reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenmesi mantığına dayanır. Termogravimetrik analizde kontrollü bir atmosfer içerisindeki örneğin kütlesinde, artan sıcaklıkla birlikte zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kayıp meydana gelir. Termal bozunma eğrisi kütlenin yüzdelik veya kütle miktarı olarak zamanla artan sıcaklığa karşı değişim grafiğini verir.



Şekil 3.9. TG-DTA Ölçüm cihazı- Hitachi SII Exstar 7300 [103]

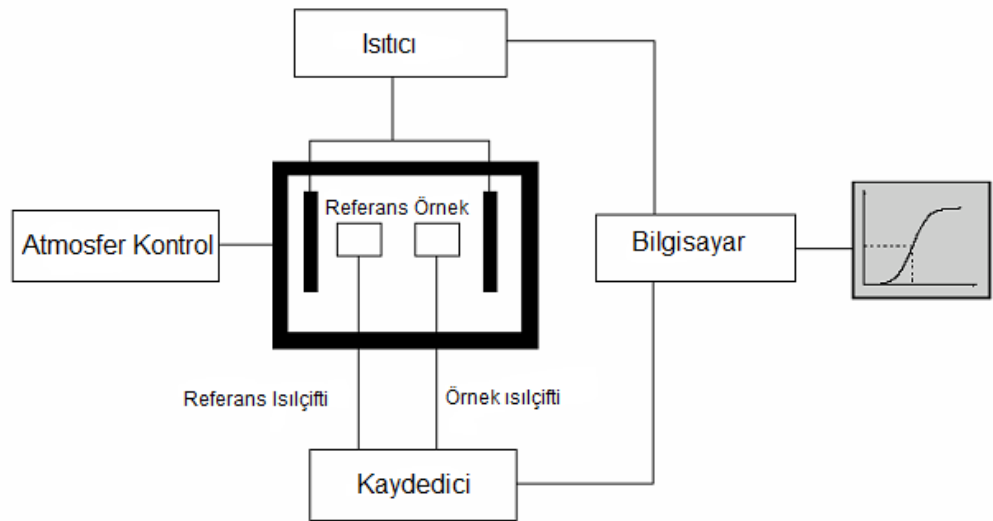
Şekil 3.10’da basit bir sistem diyagramı verilen TG-DTA cihazda, termoterazi sayesinde başlangıç sıcaklığı, son sıcaklık ve sıcaklık artış hızı kontrollü bir şekilde ayarlanmaktadır. Fırın sıcaklığı bir termal sıcaklık çifti (thermocouple) sayesinde kontrol edilir. Sistemdeki yüksek duyarlılıklı mikro teraziler ile kütle ölçümü yapılır. Elektromıknatıs kutupları arasına konumlandırılan bir metalik çubuğa tutturulan kuvarz terazi koluna ışığa duyarlı bir dedektör bağlanır. Terazideki hareket, detektöre düşen ışık demetinde sapmaya neden olur. Bu da elektromıknatıstan geçen akımda değişikliğe sebep olmaktadır. Kütle değişimi ile gerçekleşen akım değişimi elektrik sinyalleri sayesinde görüntüye dönüştürülür.



Şekil 3.10. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı

3.3.6. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

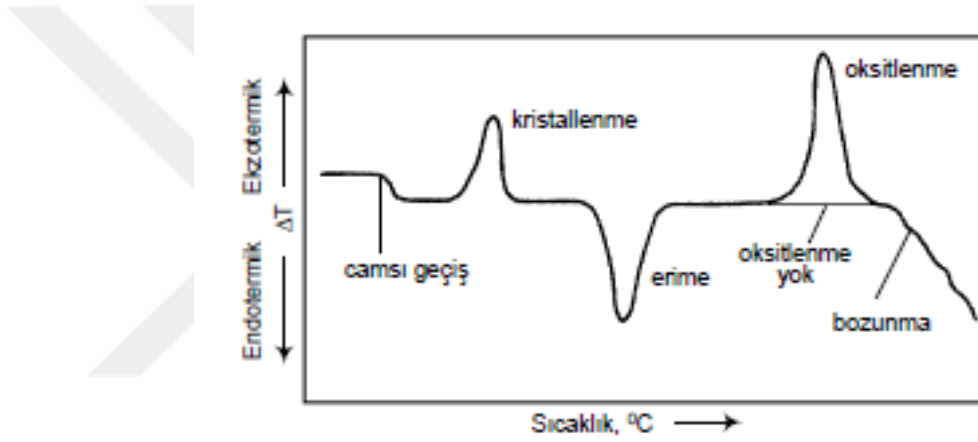
Diferansiyel termal analizde numune ile genellikle silisyum karbür veya alüminyum referans arasındaki sıcaklık farkı tespit edilerek sistemin soğurduğu veya yaydığı ısı gözlenir. DTA’da referans madde ile numunenin sıcaklıkları sabit hızla arttırılır. Referans madde ile numune arasındaki sıcaklık farkı, sıcaklığın fonksiyonu olarak izlenir. DTA cihazında numune ve referans madde, inert veya reaktif gazların içinden geçtiği bir odacık içerisinde bulunur. Bazı sistemlerde düşük veya yüksek basınçta çalışma olanağı da vardır [101,103].



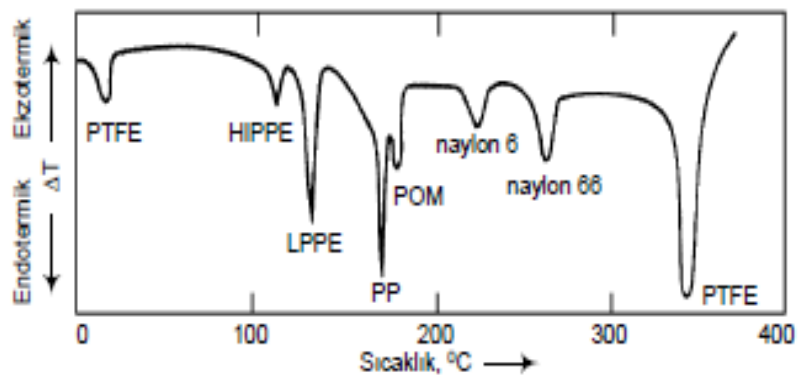
Şekil 3.11. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı

3.3.6.1. Polimerlerde Diferansiyel Termal Analiz

DTA, polimer malzemelerin kalitatif analizlerinde sıklıkla kullanılan bir yöntemidir. Bir polimerin ya da polimer tabanlı kompozitlerin ısıtılmaları sonucu meydana gelen yapısal değişiklikleri incelemek için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Şekil 3.12 de görüldüğü gibi polimer bir malzemede camsı geçiş, kristallenme, erime, oksitlenme ve bozunman gibi değişimlerin gözlebildiği bir termogram elde edilebilmektedir. Her bir pikin, o maddenin erime noktasını işaret ettiği farklı cins polimerlerin termogramının verildiği Şekil 3.13’de politetrafluoro etilenin (PTFE) ilk piki düşük sıcaklıkta olan kristal geçişi, yüksek sıcaklıktaki pik ise erime noktasını göstermektedir [99, 101,28].



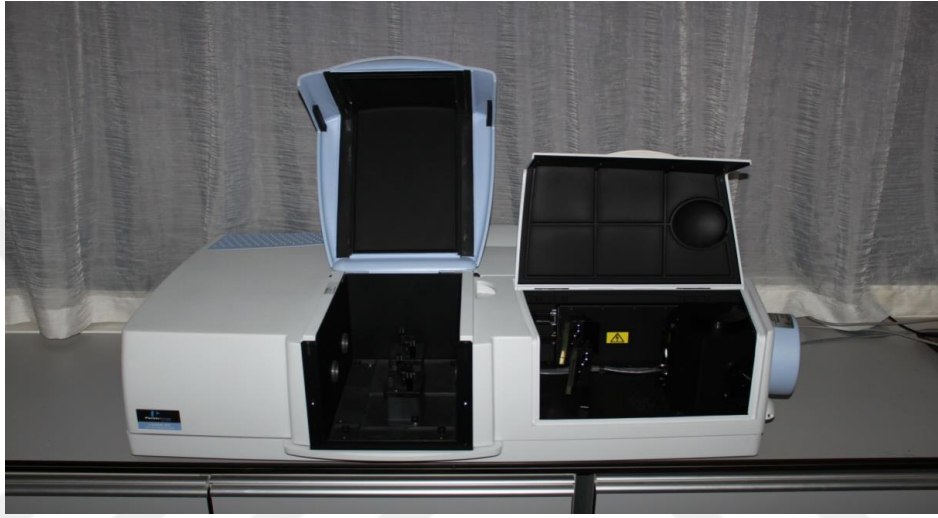
Şekil 3.12. Polimerik maddelerde karşılaşılan değişiklikleri gösteren diferansiyel termogram



Şekil 3.13. Yedi polimer karışımının diferansiyel termogramı; PTFE: politetrafluoroetilen, HIPPE: yüksek basınçlı polietilen, LPPE: düşük basınçlı polietilen, PP: polipropilen, POM: polioksimetilen [102]

3.3.7. Optik Soğurma Sistemi

Kuantum nokta yapılar geniş soğurma bandına sahip malzemelerdir. Optik soğurma dalgaboyu, parçacık boyutu hakkında bilgi veren bir parametredir. Ayrıca malzemenin radyasyon maruziyeti, tavlama ve nem gibi dış etkiler karşısındaki değişimini de görebiliriz. Nanokompozitlerin soğurma spektrumları sayesinde katkı oranlarına bağlı olarak yasak enerji aralığındaki değişim net bir şekilde görülebilmekte ve hesaplanabilmektedir.



Şekil 3.14. Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi

Şekil 3.14’te görüldüğü üzere, tez çalışmasında toz haldeki nanokristallerin ve hazırlanan nanokompozitlerin soğurma spektrumları, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Laboratuvarı’ndaki Perkin Elmer-Lambda 950 UV-VIS-NIR (morötesi/görünür/yakın kızılötesi) spektrofotometre ile alınmıştır. Tablo 3.3’ de Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre sisteminin teknik özellikleri verilmektedir.

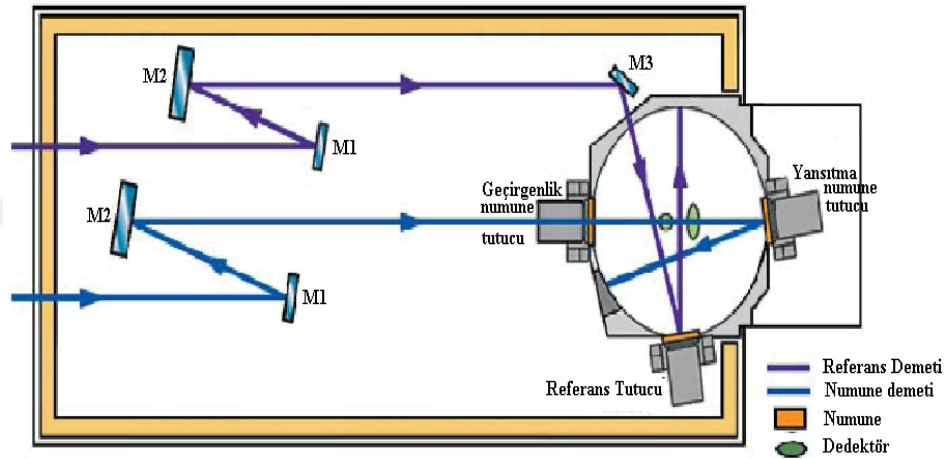
Hazırlanan nanokompozitler optik soğurma ölçümünün alınabilmesi için uygun kalınlık ve boyuta sahiptir ancak kuantum nokta yapıların toz halde soğurma spektrumlarının alınabilmesi için özel bir numune tutucu hazırlanmış, elde edilen spektrumdan numune tutucunun “back ground” ölçümü çıkarılarak toz örneklerle ait spektrumlar elde edilmiştir [22, 23]

Tablo 3.3. Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sisteminin teknik özellikleri

Teknik Özellik	Açıklama
Optik Sistem	SiO ₂ ile kaplanmış yansıtıcı optik sistemlerden oluşmaktadır. UV/VIS için 240 nm 1440 çizgi/nm ve NIR için 1100 nm de 360 çizgi/mm kırınım ağına sahip iki monokromatör bulunmaktadır.
Demet Ayırma Sistemi	Kesici (Chopper) (46 Hz, Devir:Karanlık/Örnek/Karanlık)
Dedektör	Tüm UV/VIS dalgaboyu aralığında yüksek enerji için R6872 Fotoçoğaltıcı tüp ve NIR için Peltier soğutuculu PbS dedektör.
Kaynak	Önceden hizalanmış Tungsten-halojen ve döteryum lamba
Dalgaboyu aralığı	175-3300 nm (185 nm nin altında sıvı azot (N ₂) soğutması gereklidir).
Çözünürlük	UV/VIS için ≤ 0.05 nm NIR için ≤ 0.20 nm
Dalgaboyu doğruluğu	+/- 0.08 nm UV/VIS +/- 0.30 nm NIR
Dalgaboyu tekrarlanabilirliği	UV/VIS (Döteryum Lamba Çizgileri) ≤ 0.020 nm NIR (Döteryum Lamba Çizgileri) ≤ 0.080 nm UV/VIS için 10 ölçümün standart sapması: ≤ 0.005 nm NIR için 10 ölçümün standart sapması: ≤ 0.020 nm
Fotometrik Ekran	Sınırsız
Bant Geçirici	UV/VIS aralığında 0.01 nm lik artışlarla 0.05 nm-5.00 nm NIR aralığında 0.04 nm lik artışlarla 0.20 nm- 20.00 nm
Çalışma Sıcaklığı	10-35 °C

175 nm den 3300 nm aralığında UV/VIS/NIR bölgelerdeölçüm alan bir spektrofotometre sistemidir. Bir döteryum ve bir de tungsten- halojen lambadan oluşan iki adet ışık kaynağı bulunmaktadır. UV/VIS bölgelerde 240 nm’de 1440 çizgi/nm ve NIR bölgede 1100 nm’de 360 çizgi/mm kırınım ağına sahip iki monokromatör bulunmaktadır. Şekil 3.15’ te görüldüğü gibi ayna sistemi yolu ile lambalardan çıkan ışık demeti, monokromatöre ulaşır ve bu şekilde ışık demetinin dalgaboyu belirlenir. Daha sonra bu ayna sistemi sayesinde monokromatörden çıkan

ışık demeti depolarizöre iletilir. Spektrometrede, polarizasyona bağlı geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) ölçümleri lazer uygulamalarında kullanılacak malzemeler ya da kristal malzemeler için alınabilmektedir. Bunun yanında polarizasyonun söz konusu olmadığı ölçümlerde depolarize sistem kullanılmalıdır. Bu ölçümlerde, depolarizörden çıkan ışık demeti “chopper” diye adlandırılan demet kesiciye ulaşır. 47 Hz lik bir frekansla dönen disk şeklindeki demet kesicinin, yansıtıcı ve geçirici bölümleri dört parçalı bir parçadır. Bu parça numune ve referans malzeme arasında anahtar işlevi görerek ışık demetinin, numune ve referans odalarından ayrı ayrı geçecek şekilde yansıtılmasını veya geçirilmesini sağlamaktadır. Spektrometrede UV/VIS bölgeyi dedekte etmek için fotoçoğaltıcı tüp (R6872) ve NIR bölgeyi dedekte etmek için Peltier soğutucuya sahip PbS detektör mevcuttur. Sistemde soğutma aparatı da mevcuttur. Azot gazı (N₂) ile soğutma ortamı oluşturulduğunda 185 nm altında ölçüm alınabilmektedir.



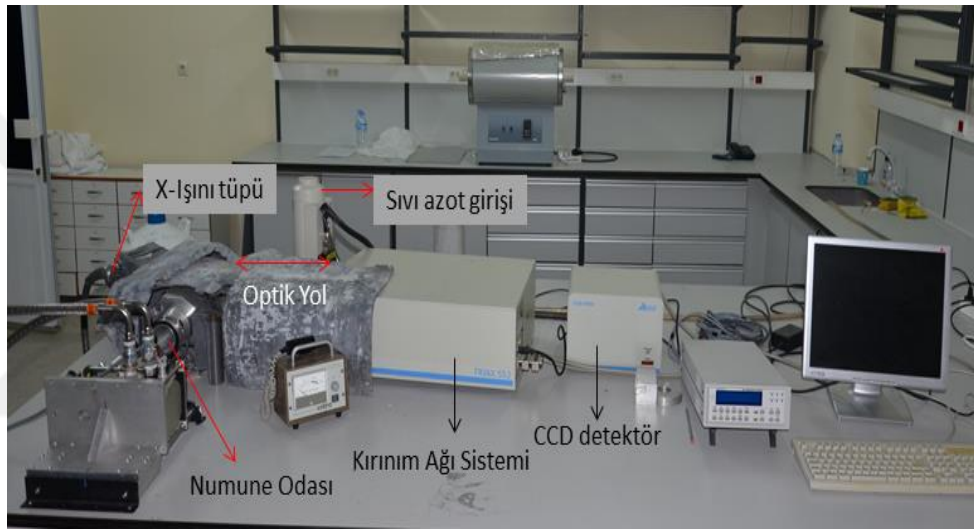
Şekil 3.15.Yansıma ölçümlerinin yapıldığı örnek odasının şematik gösterimi

3.3.8 Floresans Spektroskopisi

Kuantum nokta yapıların büyüme hızı ve kuantum verimliliğinin değerlendirilmesi için floresans spektroskopisi önemli bir analiz yöntemidir. Organik bir çözücü içerisinde çözdürülen nano kristallerden elde edilen spektrumlarda nano kristalin yüzeyinin bozuk olup olmadığı da anlaşılabilmektedir. Ana floresans pikinin yanında oluşan düşük şiddetli geniş band nano kristal yüzeyinde bozukluk olduğunu işaret etmektedir. Bu tarz geniş ve düşük şiddetli bandların olmaması yüksek kalitede kristal oluşumu sağlandığını göstermektedir [43].

3.3.9. Radyolüminesans (RL) Analiz

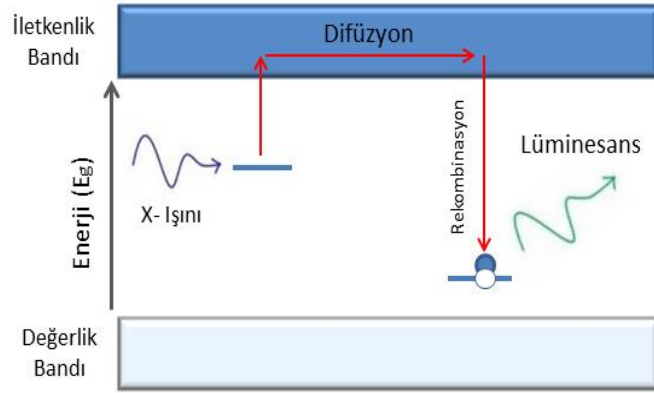
Toz haldeki CdS, CdSe ve CdSeS kuantum noktaların ve bu yapılar ile hazırlanan nanokompozitlerin radyolüminesans ölçümleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Laboratuvarında bulunan Jobin Yvon marka monokromatöre entegre edilmiş X-ışını ünitesi ile oluşturulmuş RL sistemi ile alınmıştır (Şekil 3.16). Elde edilen spektrumlarda genel olarak, kuantum nokta yapıların sentez süresine bağlı olarak boyut büyümesinin RL şiddetinde artışa neden olduğu gözlenmiştir. Ayrıca polimer yapı ve nanokristal arasındaki enerji transferi şiddet sönümlenmesine yol açmıştır.



Şekil 3.16. RL Spektrumlarının alınmasında kullanılan sistem

Radyolüminesans, gelen X-ışını demeti numuneye hacimsel olarak etki ettiği için numunenin tamamı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. X-ışınları ile ışınlamanın yanısıra Sr^{90} gibi bir radyoaktif kaynaktan yayınlanan betalar ile de radyolüminesans elde edilebilmektedir. RL sistemi X-ışını demetinin madde ile etkileşimi neticesinde malzemedeki kusurların belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Lüminesans spektrumları, optik soğurma spektrumlarına göre; numunenin uyarılmasında kullanılan ışığın dalgaboyunun fonksiyonu olarak yayılma şiddeti, yayınlanan ışığın dalgaboyunun fonksiyonu olarak uyarılma şiddeti, uyarılan halin yaşam süresi, yayınlamadaki kutuplanma ve kuantum verimliliği hakkında daha ayrıntılı bilgi edinilmesini sağlar.

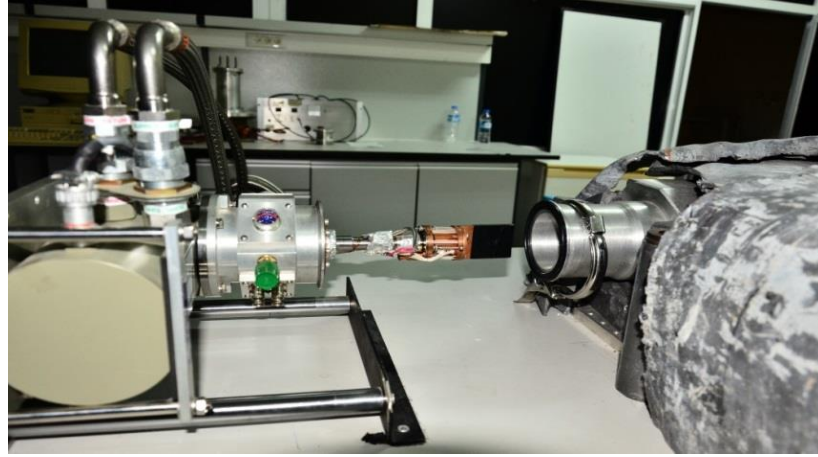
Şekil 3.17’de görüldüğü üzere, X-ışınları ile uyartılan bir malzemedeki değerlik elektronları, iletkenlik bandına geçer.



Şekil 3.17 Radyolüminesans olayının band diyagramındaki gösterimi

İletkenlik bandına geçen elektron, kararlı haline dönme eğilimiyle yeniden değerlik bandına geçişi sırasında almış olduğu enerjiyi foton yayınlamaya, yani ışıma yaparak verir. Bu ışıma olayı radyolüminesans olarak açıklanmaktadır. Lüminesansı oluşturan fotonlar sayesinde malzemenin kristal yapısı, yayınlanan dalgaboyuna bağlı olarak yasak bant aralığı, kristal karakteristiğine ait bilgiler elde edilebilir [21, 22, 27].

Jobin Yvon TRIAX 552 spektrometresinde numuneden gelen parıldamayı monokromatördeki aynalara yüksek şiddetle iletebilmek için monokromatör ve numune odası arasında, içi merceklerden oluşan tüp şeklinde bir optik sistem olarak dizayn edilmiştir. Monokromatördeki yarık aralıkları 0,1 mm ile 2 mm değerleri arasında ayarlanabilmektedir. Sistemde vakum ortamında ölçüm alınabilmesini sağlayan bir silika pencere de mevcuttur. RL sisteminde CCD detektör kullanılmaktadır. Dedektör, elektronik gürültüler ve karanlık akım gibi faktörlerden etkilenmesini en aza indirmek için sıvı azot ile soğutulmaktadır. Bu dedektör ile 200-1200 nm aralığında kısa sürede çok daha hızlı bir şekilde ölçüm alınabilmektedir.



Şekil 3.18. RL sisteminin örnek odasının genel görünümü

X-ışını tüpü, radyasyon numune üzerine 45° lik açıyla gelecek şekilde konumlandırılmıştır. Katı numuneler bir miktar gres yardımıyla, toz numuneler eppendorf ya da kilitli mini poşet ile numune tutucuya tutturulmaktadır. Örnekler ışınlama noktasına sürgülü bir aparat yardımıyla konumlandırılmaktadır. Numune üzerine düşen radyasyon neticesinde oluşan parılda, X-ışını tüpü 90° lik açıyla konumlandırılan optik yol ile monokromatöre iletilmektedir.

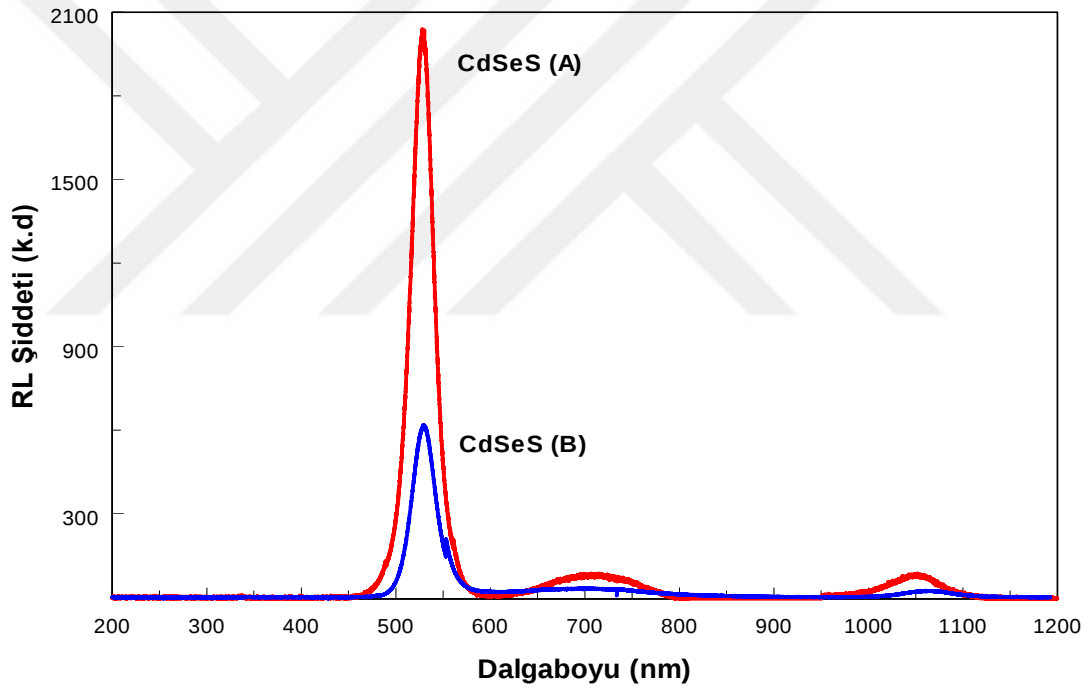
Machlett OEG-50 mA, su soğutmalı X-ışını tüpü 0,1 mm alüminyum filtreli 1 mm berilyum penceresidir ve tungsten hedeften oluşmaktadır. 50 kV luk gerilim ve 20 mA lik akım verilebilmektedir. Çalışmada güvenli doz seviyesinin aşılması ve tüpün uzun vadede zarar görmemesi amacıyla 30 kV voltaj ve 15 MA akım uygulanmıştır. Ölçümlere başlamadan önce sistem ile ilgili giriş- çıkış yarıklarının açılıkları, belirlenen dalga boyları arasında spektrum alınması sağlayan veri toplama zamanı (integration time), belirlenen zaman için depolama (binning) gibi parametreler programa girilir. CCD dedektörün maksimum verimli olduğu aralık dahilinde seçilen dalga boyu aralığına göre katı açılar ayarlanır. Çok daha sağlıklı ölçüm alabilmek için sistemin çalıştığı ortama herhangi bir ışık girmemesi için gerekli karanlık ortam sağlanır. Elde edilen RL spektrumu, dalga boyu ile lüminesans şiddeti arasındadır [21, 22, 27].

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Kuantum Noktaların Optik ve Yapısal Özelliklerinin Kıyaslanması

4.1.1 RL Spektrumları

Şekil 4.1’de RL spektrumları verilen oleik asit kaplı iki ayrı CdSeS numunesi 144 ve 96 saatlik sentezleme süreleri ile elde edilmiştir. Kuantum noktalarda sentez süresinin artması ile birlikte parçacık boyutu da artmaktadır. Aynı şartlarda ve Se/S konsantrasyonda hazırlanan CdSeS örneklerinde açıkça görülmektedir ki, sentez süresine bağlı olarak meydana gelen parçacık boyutu büyümesi RL spektrumu şiddetinin önemli oranda artmasına sebep olmuştur.

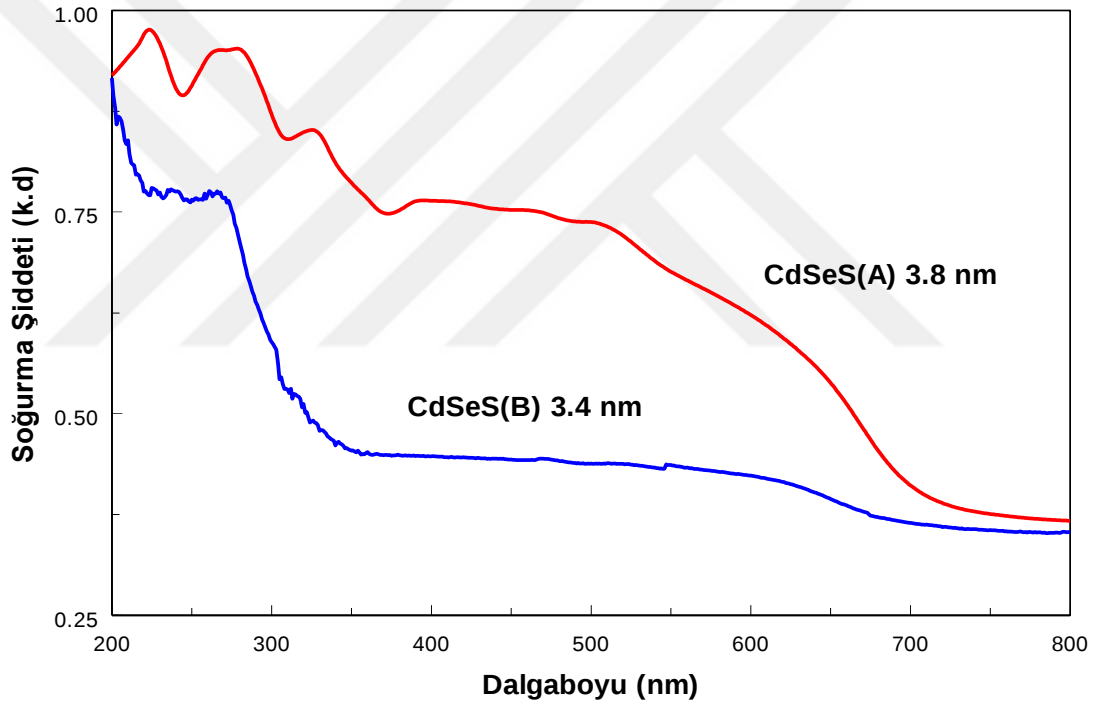


Şekil 4.1. Farklı sürelerde sentezlenen CdSeS kuantum noktalara ait RL grafiği CdSeS (A) 144 saat, CdSeS (B) 96 saat

Organik yapıya sahip olan oleik asit, nanokristal yüzeyinde atom boşlukları meydana getirebileceğinden RL spektrumu için önemli bir faktördür. Ayrıca buna bağlı olarak nano kristalin band boşluğunda yeni enerji seviyelerinin oluşmasına neden olmaktadır. Serbest elektronların yeniden birleşmesinden kaynaklandığı düşünülen 530 nm’de yakın band kıyı emisyonuna ait keskin bir parıldama eğrisi veren CdSeS için, 1050 nm civarında ana pikten kaynaklanan ikincil pik

görülmektedir. 710 nm civarında geniş ve zayıf bir şiddete sahip sarı bölge emisyon piki gözlenmiştir. Bu geniş pikin, kristaldeki yüzey bozukluklarından kaynaklanabilen derin seviye emisyonu ile oluştuğu düşünülmektedir [104, 105]. Bahsedilen bu bozukluklar, Cd, Se, S boşluk ve kırıklarından oluşabileceği gibi yukarıda da belirtildiği gibi oleik asitin neden olduğu katkıdan da kaynaklanabilir.

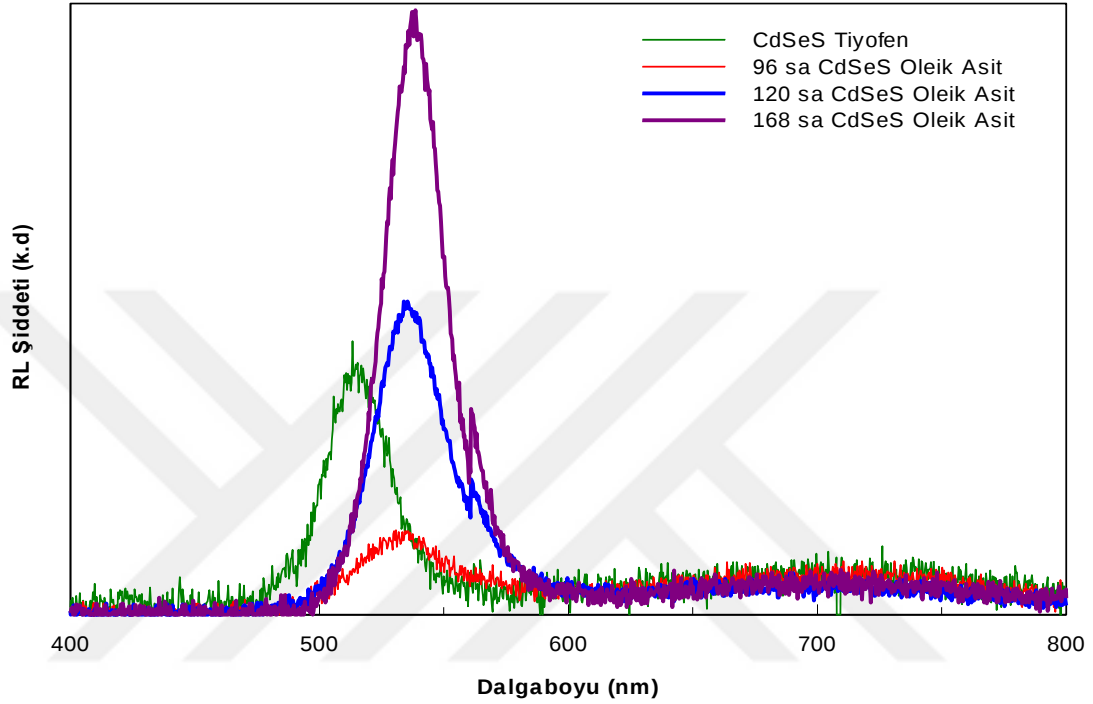
Kuantum nokta yapılarda boyut büyüdükçe soğurma spektrumunda kıvılcık bölgeye kayma gözlenmektedir [102, 103]. Şekil 4.1’de RL spektrumları verilen bu iki CdSeS yapıya ait soğurma spektrumlarından görülmektedir (Şekil 4.2). 3.8 nm parçacık boyutuna sahip olan CdSeS, 700 nm civarında soğurmaya başlarken, 3.4 nm parçacık boyutundaki CdSeS örneği 685 nm civarında soğurmaya başlamıştır.



Şekil 4.2 Farklı sürelerde sentezlenen CdSeS kuantum noktalara ait soğurma spektrumları

Şekil 4.3.’de görüldüğü üzere 96, 120 ve 168 saatlik sentez sürelerinde hazırlanmış oleik asit kaplı CdSeS numunelerinin RL şiddetleri sentez süresine bağlı olarak artış göstermektedir. Genellikle kuantum nokta yapıların büyüme kontrolü sentez sırasında belli sürelerde ortamdan alınan numunelerin floresans spektrumlarından yapılmaktadır. Ancak şimdiye kadar yapılan çalışmalarda parçacık büyümesinin RL sistemi ile takip edildiğine rastlanmamıştır. Floresans sistemi kolloid haldeki kuantum yapıların boyut tayini için pratik bir yöntemdir. Ancak

çözgen maddenin ortamdan uzaklaştırılmasından sonra toz hale getirilen kuantum nokta yapılarda, gerekli görüldüğünde tekrar floresans spektrumu alınabilmesi için yeniden çözündürme işlemi yapılması gerekmektedir. Bu, numunenin yeniden toz hale getirilmesi için hem zahmetli bir işlemdir, hem de kolloid halde muhafaza edilmesi kullanışlı değildir.

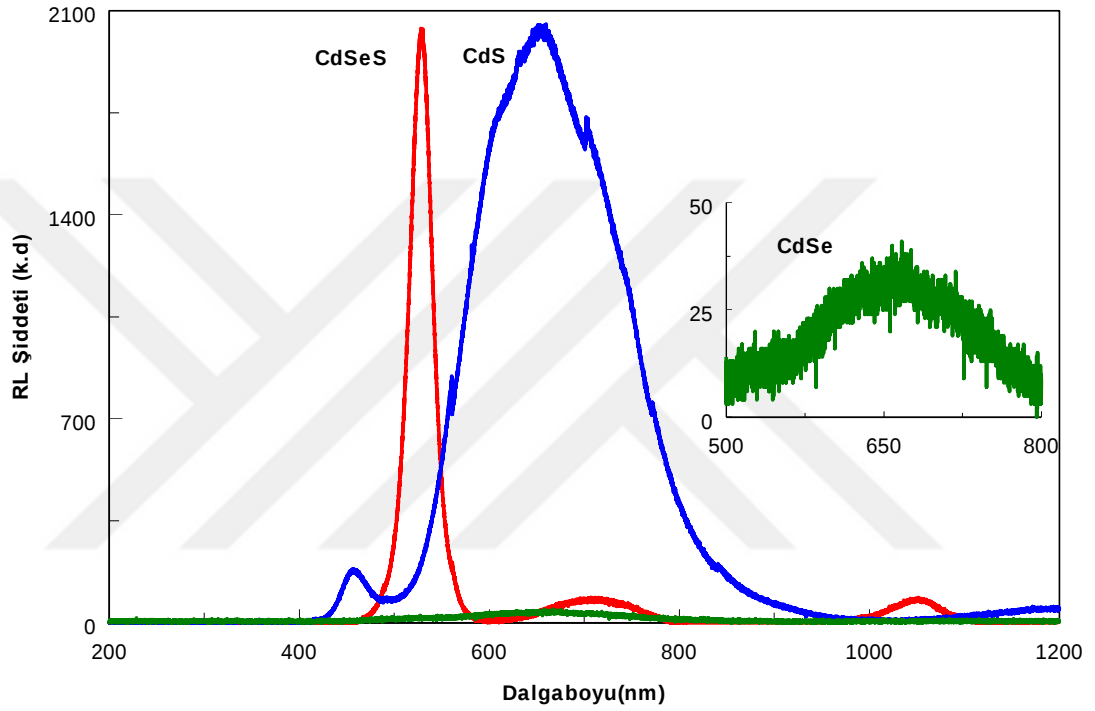


Şekil 4.3. Oleik asit ile kaplanarak farklı sürelerde sentezlenen ve tiyofen ile kaplanmış toz haldeki CdSeS örneklerine ait RL spektrumları

Ancak RL sistemi, numunenin kolloid, toz ya da kompozit hale getirilmiş olmasına bakılmaksızın parıldama spektrumu alınabilmesini sağlayan bir yöntemdir. Kuantum nokta yapıların floresans spektrumlarından malzemenin yüzey özelliklerine ait bilgi sahibi olunabilmektedir. Geniş ve zayıf pikler yüzey yapısında bozukluklar olduğunu gösterirken, düzgün yüzeye sahip yapılar keskin ve güçlü pikler vermektedir [104, 105]. Şekil 4.3’de görüldüğü üzere floresans spektroskopisinde olduğu gibi RL sisteminde de kuantum nokta için yeterli büyüme sağlanamadığı ve yüzey bozuklukları fazla olduğunda gürültülü ve geniş parıldama spektrumu elde edilmektedir. Ancak yüzey özelliklerindeki iyileşme ile birlikte spektrumlar daha keskin ve gürültüsüz bir hal almaktadır.

Boyut değişimine bağlı olarak hemen hemen aynı dalga boyunda şiddet artışı gösteren oleik asit kaplı CdSeS yapı dışında, yük taşıyıcı özelliğinin fazla

olmasından ötürü daha çok güneş pili hücrelerinde yüzey aktif olarak kullanılan tiyofen ile kaplanan CdSeS yapı, kırmızıya kayan bir spektrum sergilemiştir. Bu da farklı yüzey aktifler ile farklı dalgalıboylarında RL spektrumları elde edildiğini göstermektedir. Diğer yandan tiyofenin şiddetinin düşük olması da yük taşıma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Öyle ki tiyofen kaplı kuantum nokta yapıların, oleik asit kaplı olanlara kıyasla floresans spektrumlarının çok daha düşük şiddetlere sahip olduğu bilinmektedir [38, 48].



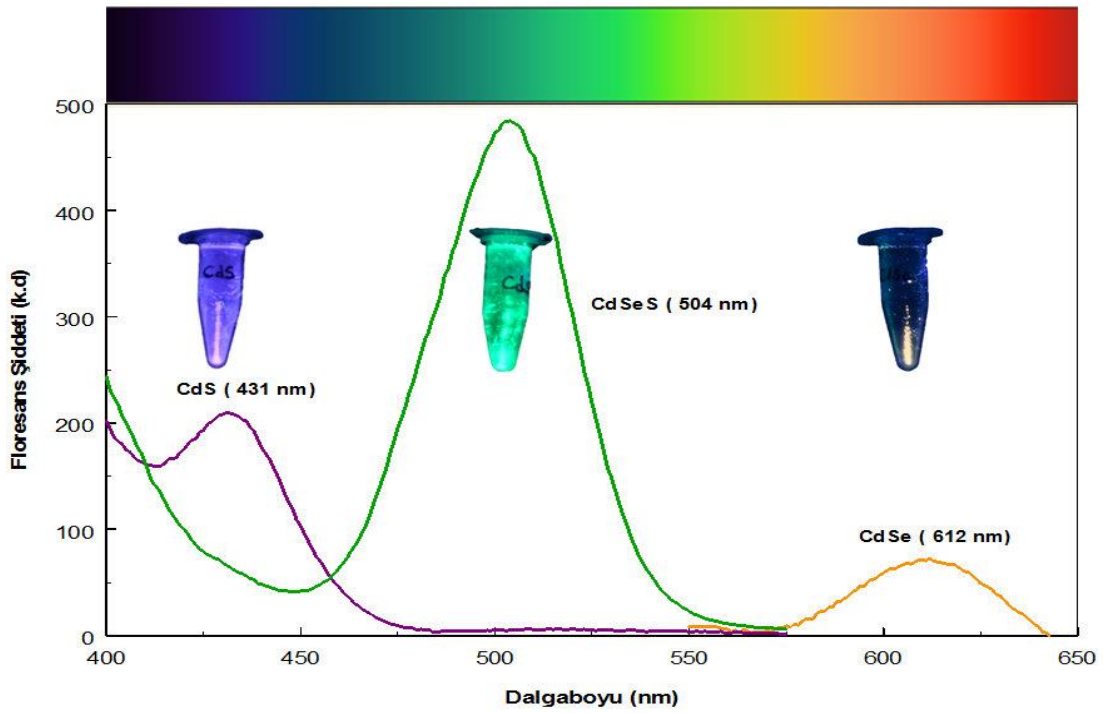
Şekil 4.4. Toz haldeki kuantum nokta yapıların RL Spektrumları

Tez çalışmasında kullanılan CdS, CdSe ve CdSeS örneklerinin RL spektrumları Şekil 4.4'te tek bir grafik halinde verilmiştir. CdSeS numunesi için, yukarıda da belirtildiği gibi, 530 nm civarında bir ana pik, 710 nm civarında geniş bir emisyon piki ve 1050 nm aralığında ikincil pik görülmektedir. CdSeS'in 530 nm'deki emisyonu karakteristik kuantum nokta RL emisyonu olarak değerlendirilebilir. Bu yapıları cazip kılan en önemli özellikleri dar bir spektrumda belirgin bir dalgalıboyunda emisyon vermeleridir. Bu özellik sayesinde kuantum noktaların yeni geliştirilen ekran teknolojileri ve güneş pillerinde tercih edilme sebebi olduğu teorik bilgilerde verilmiştir.

CdS kuantum nokta yapının RL spektrumunda 456 nm’de eksiton bağlanma piki olduğu düşünölen zayıf bir pik ve 650 nm civarında güçlü ve geniş bir ana parıldama piki görölmektedir. CdSe kuantum nokta için CdS ve CdSeS ile kıyaslandığında oldukça zayıf bir emisyon olarak değeriendirilebilecek 660 nm civarında geniş bir parıldama piki gözlenmiştir. CdSe örneği sentezleme sürecinde muhtemel yüzey bozukluklarının fazla olmasından ötürü lüminesans şiddeti oldukça düşük seviyede kalmış olabileceği düşünölmektedir.

4.1.2 Floresans

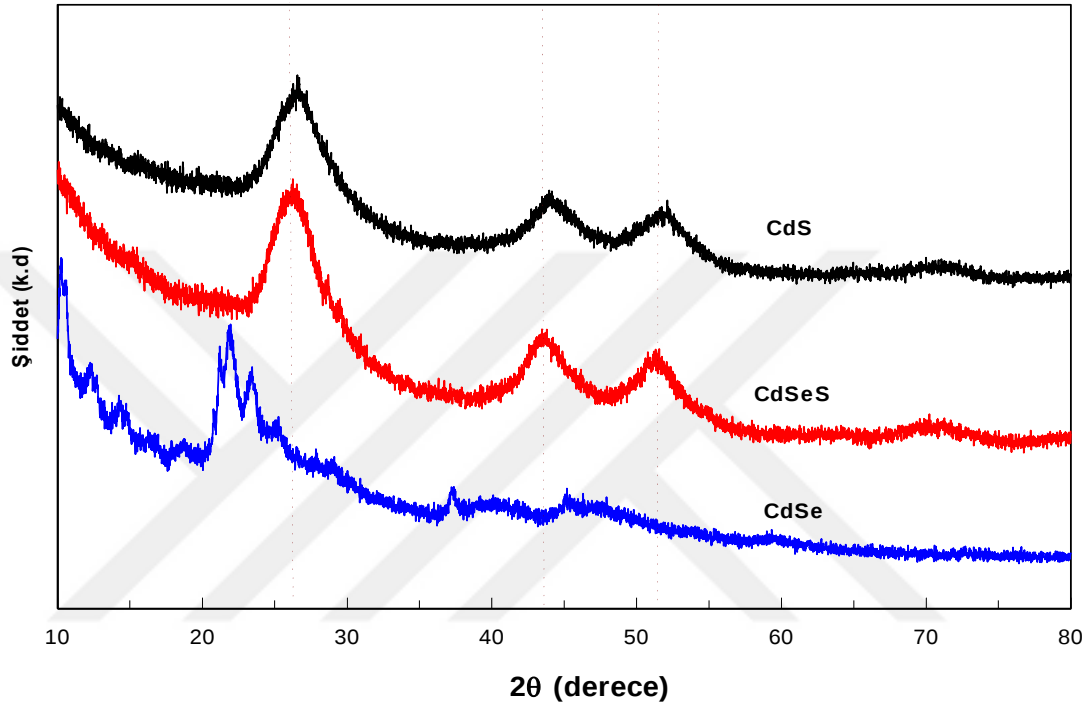
Şekil 4.5’te verilen, örneklere ait floresans spektrumlarına göre CdSeS yüksek kuantum verimine sahiptir ve onu CdS izlemektedir. Ancak CdSe en düşük verime sahip nanokristaldir. Floresans spektrumlarındaki genel emisyon eğrilerinden de RL spektrumunda olduğu gibi en yüksek verimin CdSeS yapısında olduğu ve en düşük verimin de CdSe yapısında olduğu dikkat çekmektedir. Toz halde 365 nm dalga boyuna sahip morötesi (UV) ışık kaynağı altında resimleri çekilen numunelerin, görönen renkleri ile floresans spektrumundan elde edilen piklere karşılık gelen dalga boylarının oldukça uyumlu olduğu görölmektedir.



Şekil 4.5. Kuantum nokta örneklere ait floresans spektrumları

4.1.3 XRD Analizleri

Oleik asit kaplı CdSeS kuantum nokta yapının XRD grafiğinde (Şekil 4.6) geniş pikler oluşması, numunenin oldukça küçük boyutlu kristal yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. TEM görüntüleri ve parçacık boyutu histogramı da bunu desteklemektedir.



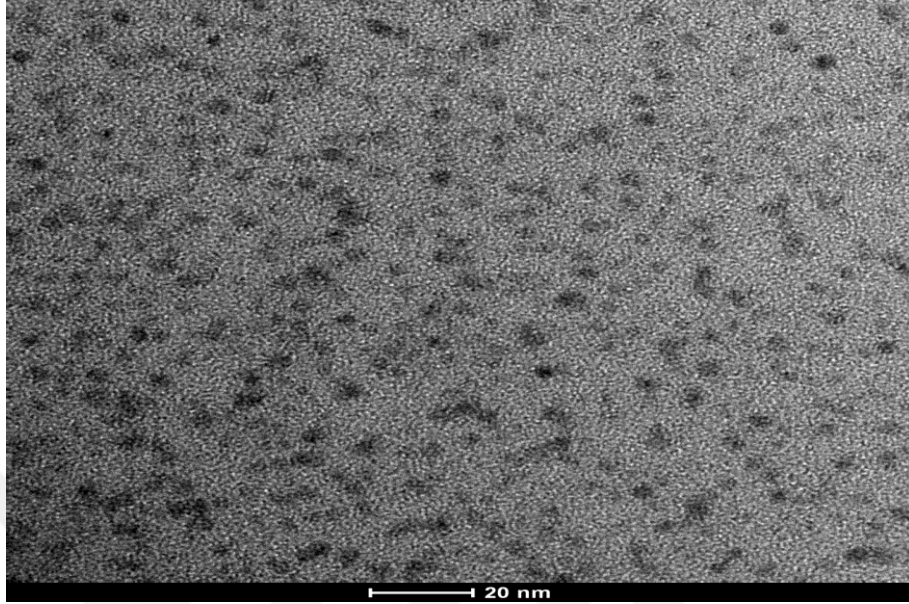
Şekil 4.6. Toz haldeki kuantum nokta yapılarına ait XRD grafiği

CdSeS kristali hegzagonal yapıdadır (JCPDS referans kodu: 98-004-4347). CdSeS'e ait fazlar (111), (220) ve (311) düzlem yansımalarına karşılık gelmektedir [55, 106, 107]. Belirlenen örgü parametreleri ($a = 4.18 \text{ \AA}$, $b = 4.18 \text{ \AA}$ ve $c = 6.85 \text{ \AA}$) literatürde karşılaşılan değerler ile uyum içerisindedir [106, 108], CdS kuantum nokta yapısı da literatürle uyumlu bir şekilde kırınım grafiği göstermiştir. Ancak kübik yapıdaki CdSe numunesinde XRD grafiğinde (JCPDS referans kodu: 98-005-2833) faz değişimleri göze çarpmaktadır. Bunun sebebinin sentezlenmede oluşabilecek yüzeydeki yapısal kusurlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

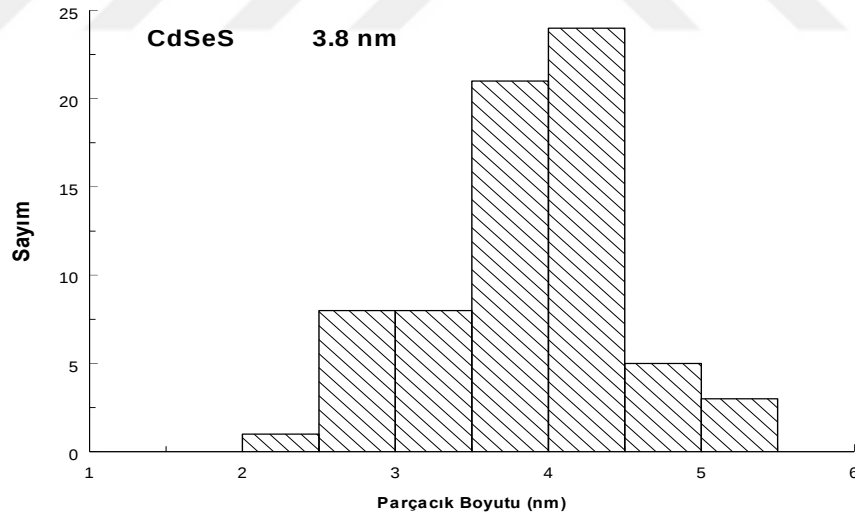
4.1.4. TEM Görüntüleri

Her üç numunenin de TEM görüntülerinden küresel yapıya sahip oldukları açıkça görülmektedir. Görüntüler üzerinde ImageJ programı kullanılarak

parçacıkların sahip olduğu çap değerlerinden elde edilen histogramlar aşağıda verilmektedir. Histogramlardaki ortalama parçacık değerlerine göre CdS 2.6 nm, CdSe 2.8 nm ve CdSeS numunesi de 3.8 nm aralığında parçacık boyutlarına sahiptir.



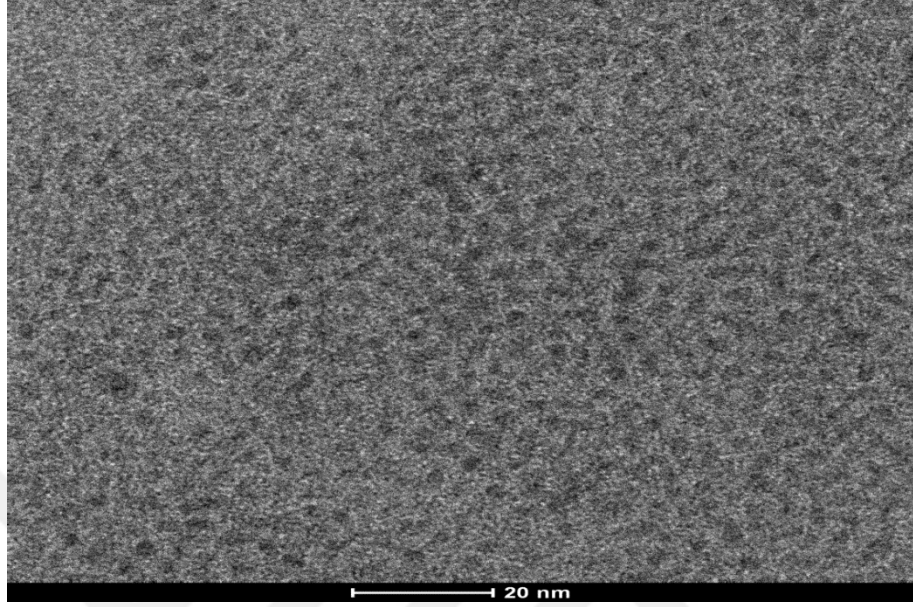
Şekil 4.7. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta yapısı TEM görüntüsü



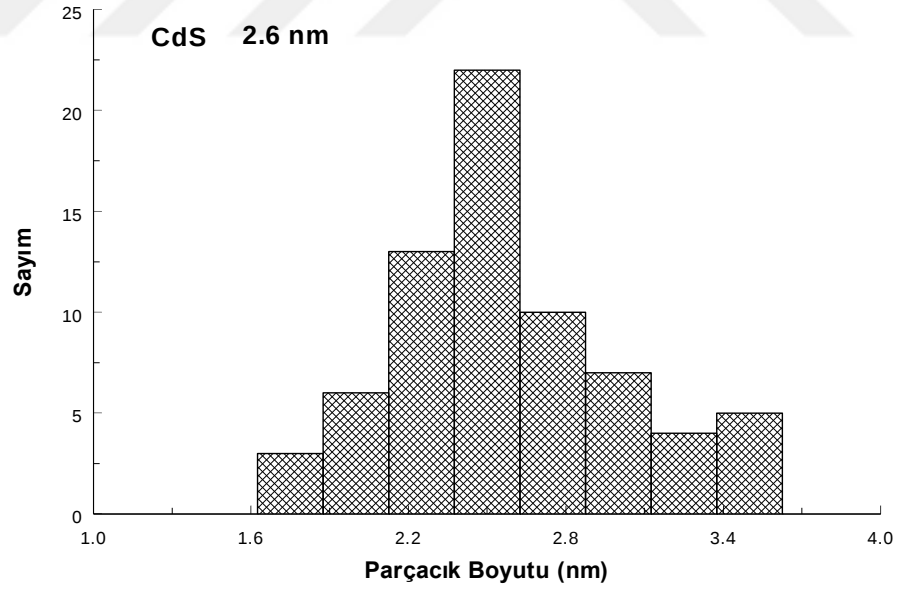
Şekil 4.8. CdSeS kuantum nokta yapısı için parçacık boyutu histogramı

CdSeS yapının sentez süresinin etkisi dışında nispeten büyük boyutlu olmasının altında yatan en önemli nedenlerden biri çekirdek/kabuk yapısına sahip olmasıdır. OA kaplı CdSeS için verilen TEM görüntüsü (Şekil 4.7) ve parçacık boyutu dağılımını (Şekil 4.8) gösteren histogram mevcuttur. CdSeS kuantum noktalarının ortalama 3.8 nm'lik büyüklüğe sahip oldukları söylenebilmektedir.

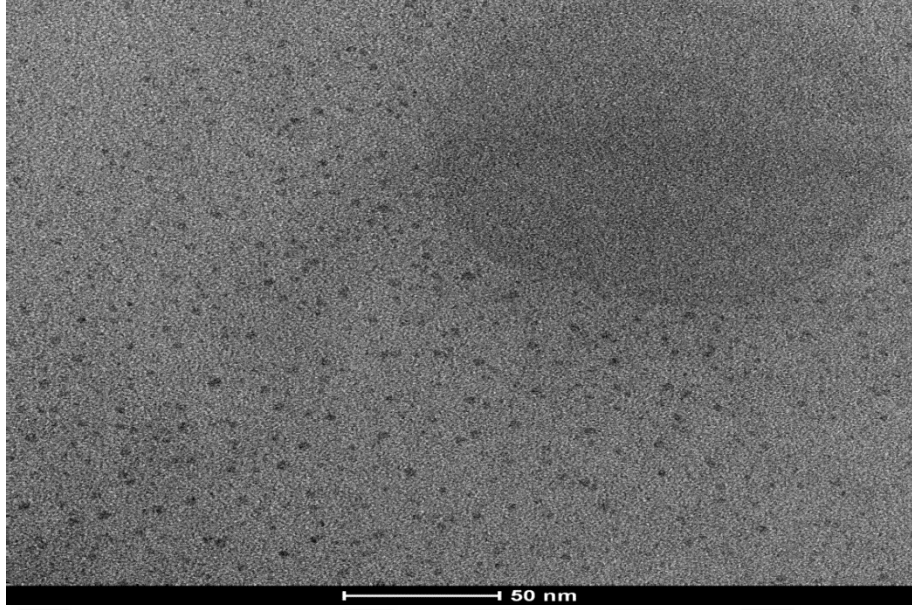
OA kaplı CdS kuantum nokta için verilen TEM görüntüsü (Şekil 4.9) ve parçacık boyutu dağılımını (Şekil 4.10) gösteren histogram mevcuttur. CdS kuantum noktaların ortalama 2.6 nm'lik büyüklüğe sahip oldukları söylenebilmektedir.



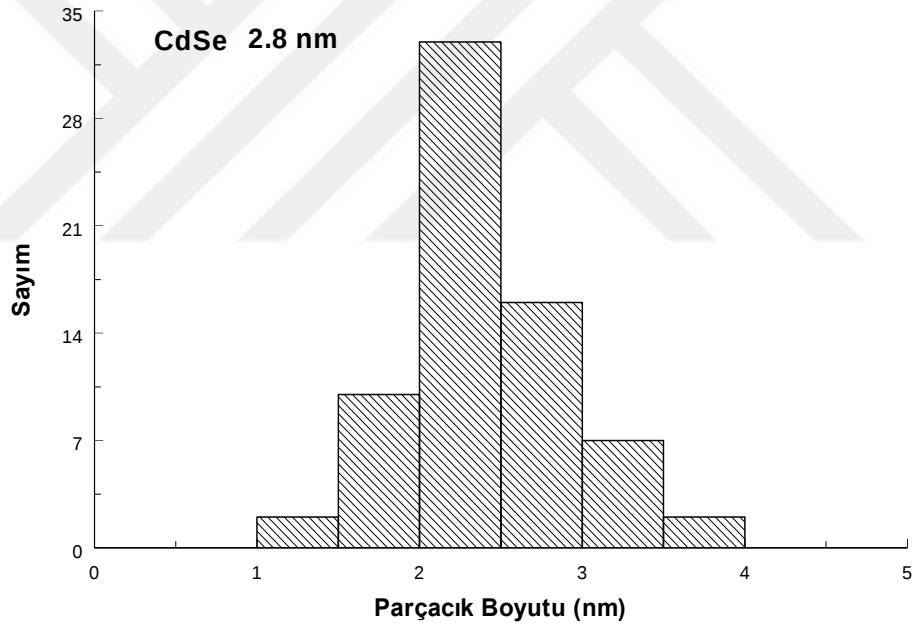
Şekil 4.9. OA kaplı toz haldeki CdS kuantum nokta yapısı TEM görüntüsü



Şekil 4.10. CdS kuantum nokta yapısı için parçacık boyutu histogramı



Şekil 4.11. OA kaplı toz haldeki CdSe kuantum nokta yapısı TEM görüntüsü



Şekil 4.12. CdSe kuantum nokta yapısı için parçacık boyutu histogramı

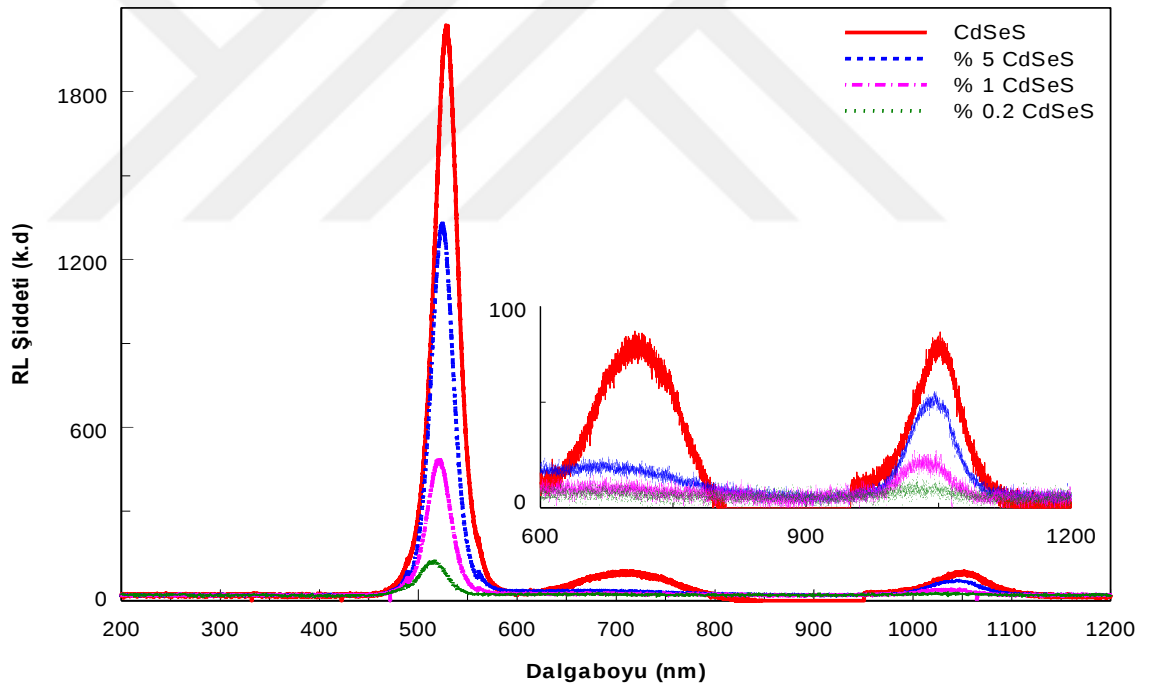
Şekil 4.11’de OA kaplı CdSe kuantum nokta için elde edilen TEM görüntüsü ve Şekil 4.12’de parçacık boyutu dağılımı görülmektedir. CdSe kuantum noktaların ortalama 2.8 nm’lik büyüklüğe sahip oldukları söylenebilmektedir.

4.2. Kuantum Nokta Katkılı Nanokompozitlerin Optik, Yapısal ve Termal Özellikleri

4.2.1 CdSeS Kuantum Nokta Katkılı Nanokompozitlere Ait Analizler

4.2.1.1. RL Spektrumları

Şekil 4.13'te görüldüğü üzere oda sıcaklığında RL spektrumları alınan toz haldeki CdSeS kuantum nokta ve bu kuantum noktanın % 0.2, % 1 ve % 5 oranında katkılandırılması ile elde edilen nanokompozitlerin RL spektrumları 530 nm, 710 nm ve 1050 nm civarında parıldama eğrileri mevcuttur. CdSeS' in karakteristik davranışını etkilemeyen polimer matris, toz haldeki numuneye kıyasla katkı oranına bağlı olarak RL şiddetinin düşmesine sebep olmuştur. Saf AYPE, RL spektrumu göstermemektedir. Bu nedenle grafikte kullanılmamıştır.



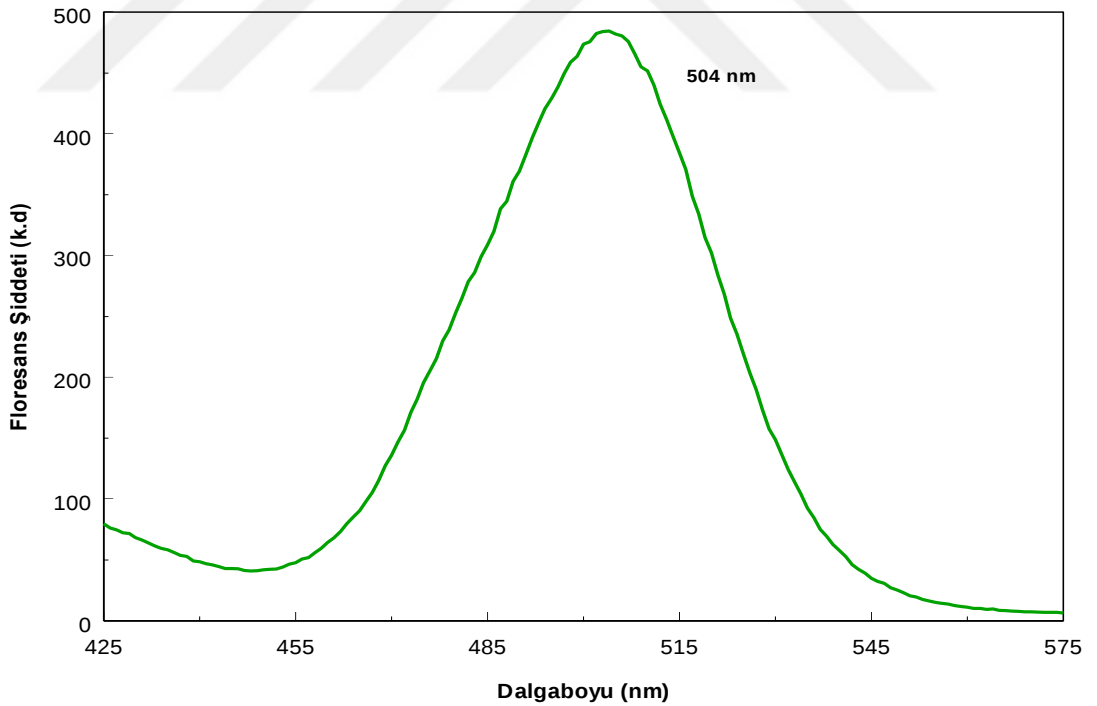
Şekil 4.13. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta ve CdSeS katkıli nanokompozit polimerlere ait radyölüminesans spektrumları

Katkının azalması ile birlikte RL şiddetindeki düşüşün polimerden CdSeS nanokristaline yük transferinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrılmış elektron-boşluk çiftinin ışımasız olarak yeniden birleşmesinden kaynaklanan bu yük transferi, nanokompozitlerin emisyon şiddetinin sönümlenmesine yol açmaktadır [14, 80, 109]. Diğer yandan, RL sisteminde malzemedeki hacimsel parıldamaların dedekte

edildiğinden bahsedilmiştir. Bu açıdan bakıldığında, nanokompozit içerisindeki nanokristallerin RL sisteminde X-ışınları ile uyarılması sonucu oluşan lüminesans fotonu, polimer matris ortamında ilerledikten sonra optik yol sayesinde dedektöre ulaşmaktadır. CdSeS'in polimere göre katkı oranının düşmesi ile –diğer bir ifadeyle polimer oranının artışı ile- nanokompozitteki lüminesans fotonları daha fazla polimer ile etkileşime girecek, bu da parıldama şiddetinde düşüşe sebep olacaktır.

4.2.1.2. Floresans Spektrumu ve UV Görüntüleri

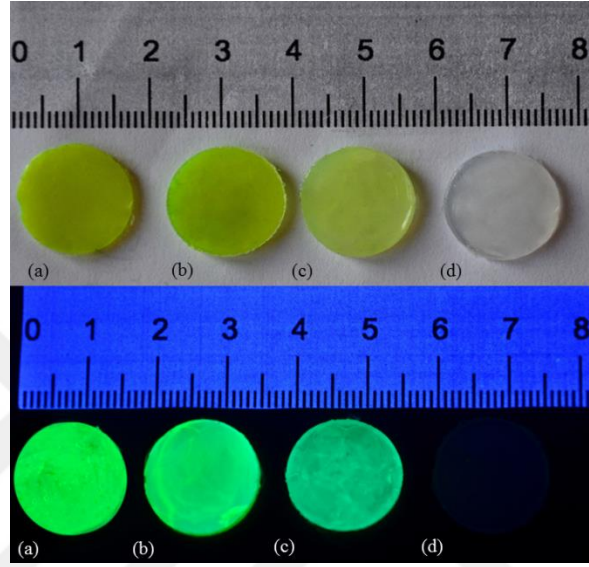
Oleik asit kaplı CdSeS örneğinin floresans spektrumunda görüldüğü gibi (Şekil 4.14) elektromanyetik spektrumda yeşil bölgede (503 nm) emisyon vermektedir. Kuantum noktaların kristal yüzeylerindeki atom boşluklarından kaynaklanan bozukluklar, floresans spektroskopisinde uzun dalgaboylarında geniş parılda pikleri oluşmasına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak, OA kaplı CdSeS'in floresans spektrumunda yüksek şiddetli tek bir parıldama eğrisi olması, kristal yüzeyinin düzgün bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. OA kaplı CdSeS kuantum nokta yapının floresans spektrumu

Şekil 4.15'te % 5 (a), % 1 (b), % 0.2 (c) CdSeS katkılı nanokompozitler ve katkısız saf AYPE (d) örneklerine ait görünür ışık altında ve 365 nm UV ışık altında çekilmiş fotoğrafları görülmektedir. Katkılı örnekler UV ışık uyarılması sayesinde

oldukça güçlü parıldaama yapmakta ve CdSeS'in floresans spektrumundaki dalgaboyu ile uyumlu bir görüntü sergilemektedirler. Ayrıca kuantum nokta yapının, polimer matris içerisinde oldukça homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. RL ölçümlerinde olduğu gibi X-ışını uyartması veya Şekil 4.15 (d)' de görüldüğü gibi saf AYPE'nin UV uyartması altında da parıldaama yapmamasından lüminesent bir madde olmadığı açıkça görülmüştür.

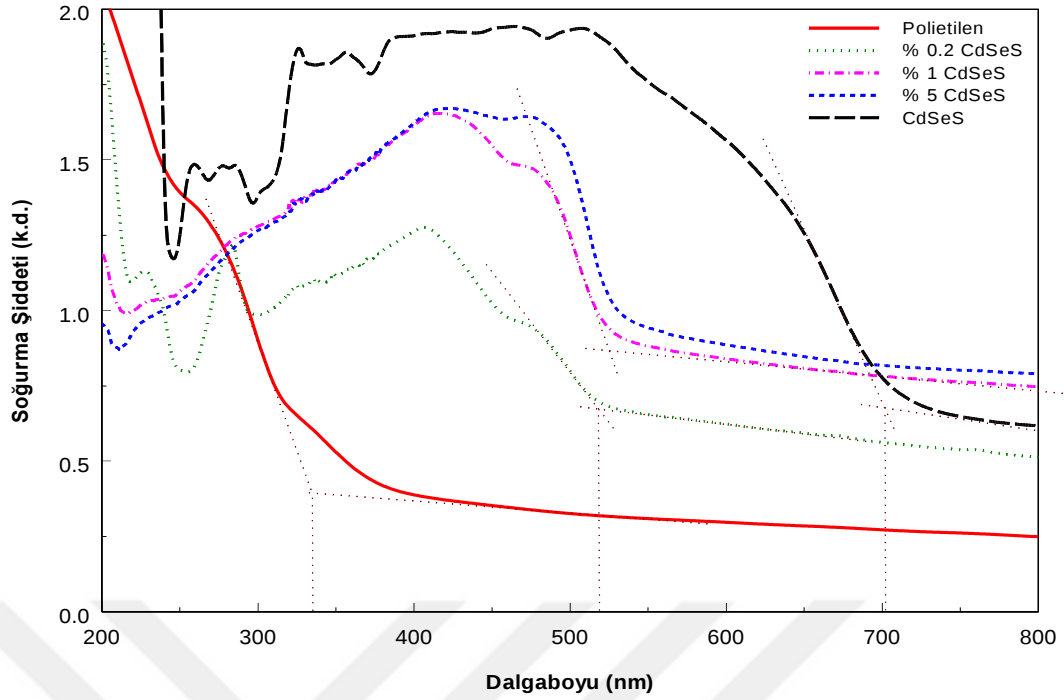


Şekil 4.15. CdSeS katkılı nanokompozitlerin UV ışık altındaki görüntüleri

4.2.1.3. Optik Soğurma Ölçümleri

Şekil 4.16 toz haldeki OA kaplı CdSeS ve nanokompozitlere ait optik soğurma spektrumlarında, saf polietilenin (AYPE) soğurma kıyısında kuantum nokta katkısı ile önemli şekilde kırmızı bölgeye kayma gözlenmiştir [115]. Katkı oranının artırılması ile yalıtkan olan polietilen daha iletken bir duruma geçmiştir. Bu durum, Tablo 4.1' de hesaplanan yasak enerji bandı değerlerindeki değişim incelendiğinde de görülmektedir. Spektrumlardan açıkça görülmektedir ki, katkı oranı değiştirilerek yasak enerji band aralığı dolaylı olarak istenilen değerlere getirilebilmektedir.

$E_g = hc/\lambda_{\text{başlangıç}}$ [116] eşitliğinde λ soğurma kıyılarındaki iki teğetinn kesişimi ile saptanabilen başlangıç dalgaboyudur. Ayrıca $\lambda_{\text{başlangıç}}$ elektronik geçiş başlangıç dalgaboyunu göstermektedir [112, 113].



Şekil 4.16. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta ve katkılı polimer nanokompozitlere ait optik soğurma grafiği

Tablo 4.1’ de görüldüğü üzere, CdSeS kuantum nokta yapının polietilen matris içerisindeki katkı oranının artırılması ile saf AYPE’nin 3.71 eV olan yasak enerji band aralığının, hazırlanan nanokompozitlerde 2.35 eV’a kadar düşebildiği görülmüştür.

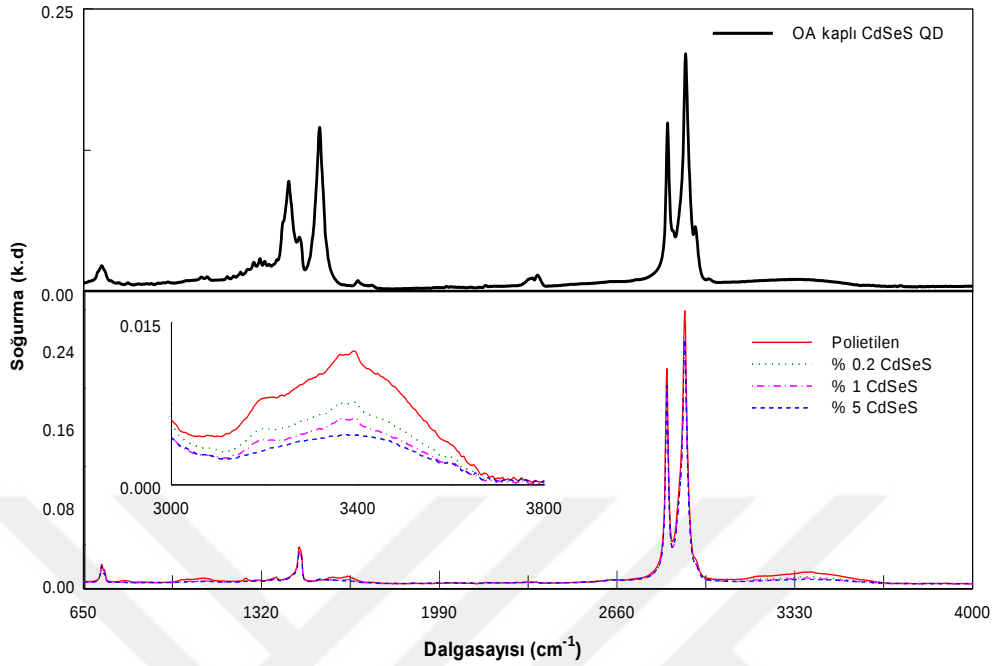
Tablo 4.1. CdSeS katkılı polimer nanokompozitlerin optik absorpsiyon grafiğine göre soğurma başlangıç noktasına karşılık dalga boyu ve yasak enerji aralığı değerleri

Kompozitler	AYPE	%0.2 Katkılı	% 1 Katkılı	% 5 Katkılı	CdSeS (Toz)
Dalgaboyu (nm)	334	518	524	528	702
Yasak Enerji Bandı (eV)	3.71	2.39	2.37	2.35	1.77

4.2.1.4. FTIR Analizi

Şekil 4.17’de gösterilen, yüzey aktif madde olarak kullanılan organik yapıları oleik asit ile kaplanmış olan CdSeS ve yine organik yapıları AYPE’ye katkılanması ile hazırlanan nanokompozitlere ait FTIR spektrumunda; 2850 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} $-\text{CH}_2$ simetrik gerilmeleri, 1420 cm^{-1} OH bükülmesi, 1460 cm^{-1} $-\text{CH}_2 / -\text{CH}_3$ bükülme

titreşimi, 720 cm^{-1} $-\text{CH}_2 / -\text{CH}_3$ sallanmalarından kaynaklandığı düşünülen pikler mevcuttur [107, 119].

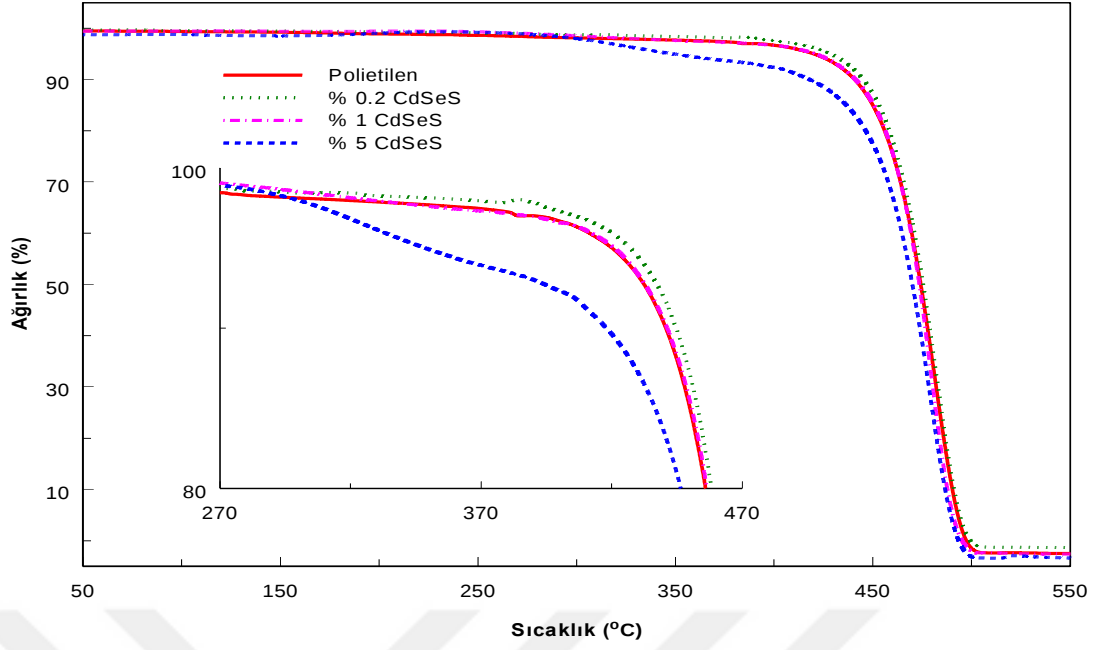


Şekil 4.17. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum nokta yapıya ait FTIR grafiği ve CdSeS katkılı nanokompozit polimerlere ait FTIR grafiği

Nanokompozitlere ait spektrumda da görülmektedir ki organik bir yapıya sahip olan polietilenin içerisine katılan CdSeS, bu organik yapıyı bozmuştur. 3000-3800 cm^{-1} aralığında çizdirilen grafikte saf polietilenin soğurma miktarının, katkı ile birlikte azalma gösterdiği belirlenmiştir. Bu da nano yapının, polimer içerisine uygun bir şekilde katılandığını ifade etmektedir.

4.2.1.5. TG-DTA Analizleri

Saf polimer ve kuantum nokta katkılı nanokompozitlerin termal kararlılıkları incelenmiş ve Şekil 4.18’de termogravimetrik eğrileri verilmiştir. Nanokompozitler ile saf polimer neredeyse aynı TG karakterini sergilemektedir [120]. TG analizde polietilene katılan nano kristallerin erime hızına etkisi görülmektedir. Düşük katkı oranlarında (% 0,2 ve %1) nanokompozitlerin, saf polimere yakın termal kararlılığı muhafaza etmektedirler. Ancak % 5 CdSeS katkılı numune diğerlerine göre daha hızlı bozunma göstermiştir.[116, 117].



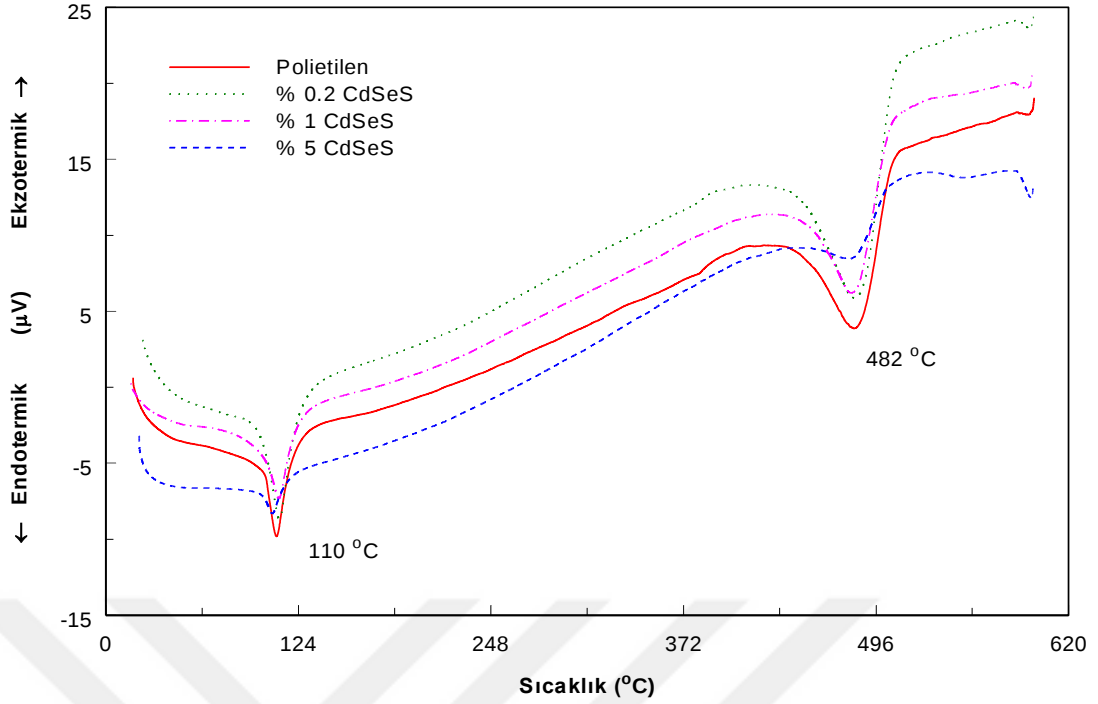
Şekil 4.18. CdSeS katkılı polimer nanokompozitlere ait termogravimetrik eğriler

Yaklaşık olarak oldukça benzer değerlere sahip eğrilerden, belli sıcaklıklarda (430 °C, 460 °C, 490 °C) kalan madde oranları ve %1, %50 ve %99'luk ağırlık kayıpları Tablo 4.2'de ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

Tablo 4.2 CdSeS katkılı polimer nanokompozitlerin termal bozunma değerleri. $T_{\text{başlangıç}}$: %1 ağırlık kaybının olduğu bozunmanın başladığı sıcaklık, T_{maks} : %50 ağırlık kaybının olduğu bozunma sıcaklığı, T_{son} : %99 ağırlık kaybının olduğu bozunma sıcaklığı

Kompozitler	Bozunma Sıcaklıkları (°C)			Kalıntı Ağırlık Yüzdesi		
	$T_{\text{başlangıç}}$	$T_{\text{maks.}}$	T_{son}			
				430 °C	460 °C	490 °C
AYPE	184	475	496	16.70	24.41	89.39
% 0.2	269	476	498	5.28	21.81	87.57
% 1	274	474	494	6.61	24.21	94.14
% 5	265	470	493	12.72	32.80	95.87

Şekil 4.19'da diferansiyel termal analizde 110 °C erime ve 482 °C' de bozunma noktalarını ifade eden egzotermik azalan eğriler olduğu görülmektedir. Bu eğrilerdeki sıcaklık değerlerinde gözlenen DTA eğrileri AYPE için literatür ile uyum içerisindedir [123]. 482° C'de gözlenen keskin eksotermik pik, TG grafiğinden elde edilen bozunma değerleri çizelgesinde (Tablo 4.2) kütle kaybının %96'ya vardığı 496 °C'ye oldukça yakın bir değerdir.

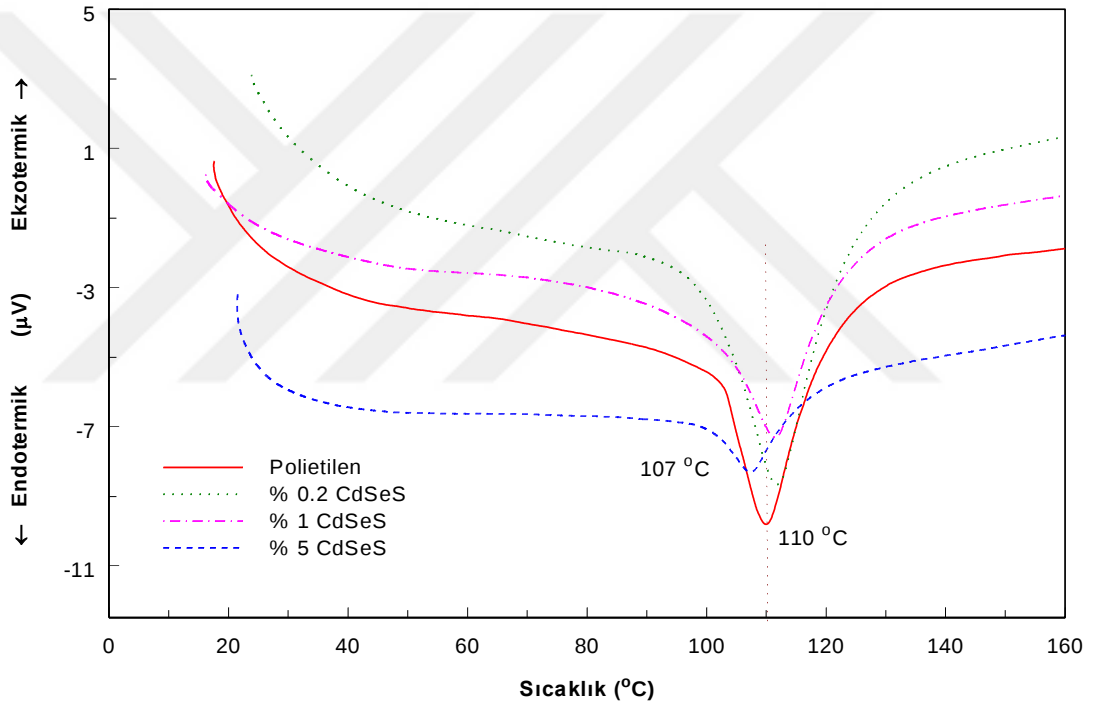


Şekil 4.19. CdSeS katkılı polimer nanokompozitlere ait diferansiyel termal analiz eğrileri

Erime olmadan önceki sıcaklıklarda, karakteristik hiçbir ekzotermik veya endotermik pik gözlenmeyişi, erime noktasının altında herhangi bir izomorfik dönüşüm bulunmadığını göstermektedir. Aynı zamanda erime noktasına kadar bir faz geçişi veya bozunum olmadığı görülmektedir. DTA grafiklerinde gözlenen endotermik pik noktalarının keskin oluşu, numune dağılımının iyi homojenliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Isıyı fazla soğuran malzemelerin ısı iletkenlik değerleri düşüktür. Bu bakımdan polimerler zincirlerindeki atom hareketleriyle fazla miktarda ısı soğurulması sağladıklarından ısı iletkenlikleri iyi değildir. Nano boyutlu katkı malzemeleri, mikron mertebesindekiler ile karşılaştırıldığında erime sıcaklığı ve erime süresi bakımından daha düşüktürler. Ancak daha yüksek erime torku gerektirirler [124]. Kompozitlerde kullanılan katkı malzemelerinin ısı iletimine olan katkıları göz önüne alındığında, kuantum nokta katkılar polimer matris içerisine katıldığında ısı iletkenlik özelliklerinde değişikliğe neden oldukları Şekil 4.20’de açıkça görülmektedir. Şekil 4.16’da optik soğurma grafiğinde CdSeS kuantum noktanın polimere göre iletkenliğinin çok daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Bu kuantum noktaların, polimere katılması ile oluşan nanokompozitlerin, saf polietilene

kıyasla katkı yüzdesi ile orantılı olarak, ısı iletkenliğinin daha yüksek olduğu malzemeler elde edilmiştir. Bu etki en fazla % 5 CdSeS katkıli örnekte görölmektedir. Saf polietilenin erime noktası 110 °C iken bu numunenin erime noktası 107 °C'ye inmiştir. Aynı numunenin Şekil 4.18'deki TG grafiğinde de CdSeS'in, polimerin erime hızına olan etkisi dikkat çekicidir. Nanopartiküller kompozitin daha düşük bir erime sıcaklığına sahip olmasını sağlamıştır. Düşük katkı oranlarının olduğu örneklerde bu etki, belirgin olarak görölmemektedir. Bunun nedeninin polimer yüzdesi ile karşılaştırıldığında katkının çok düşük olması ve polimerin baskın karakteristiğini bozacak bir etki oluşturamaması olarak ifade edilebilir.

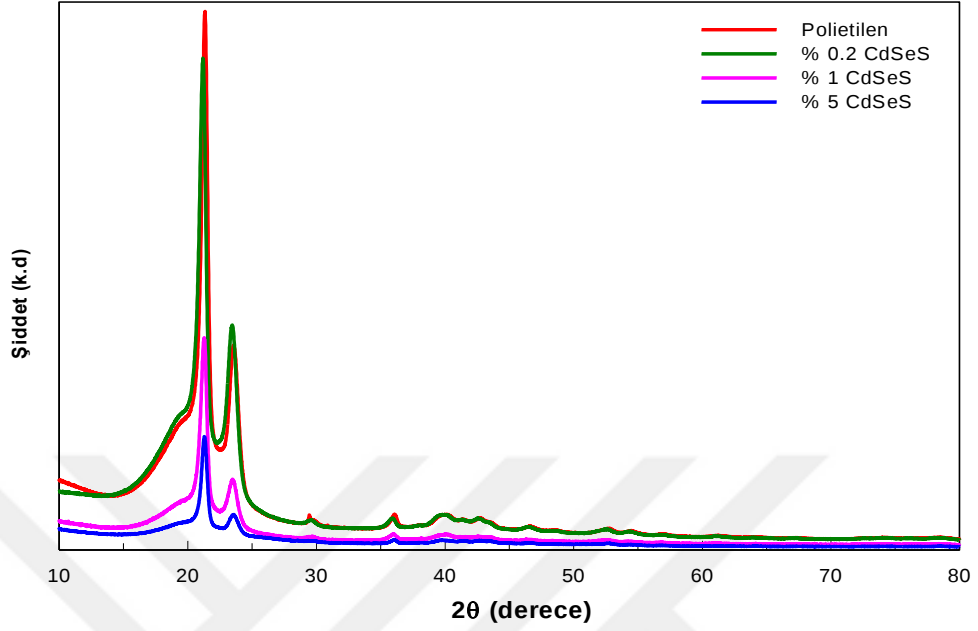


Şekil 4.20. CdSeS katkıli polimer nanokompozitlere ait erime noktası eğrileri

4.2.1.6. XRD Analizleri

% 0.2, % 1 ve %5 oranlarında CdSeS katkılanarak hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafiğinde, saf AYPE içerisindeki CdSeS oranının artışı ile birlikte AYPE içerisindeki safsızlıkların artmasından ötürü karakteristik piklerin şiddetlerinde düşüş olduğu görölmektedir. %5 ve altındaki katkı oranları, XRD analizlerinde matris içerisine katılan malzemenin karakteristik kırınım piklerinin gözlenebilmesi için oldukça düşük oranlardır. Toz haldeki saf CdSeS'e ait XRD piklerinin şiddeti, AYPE ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Bu nedenle

nanokompozitlerin XRD grafiğinde (Şekil 4.21) AYPE'nin karakteristik kırınım pikleri içerisinde nanokristalin XRD pikleri tespit edilemeyecek düzeydedir.

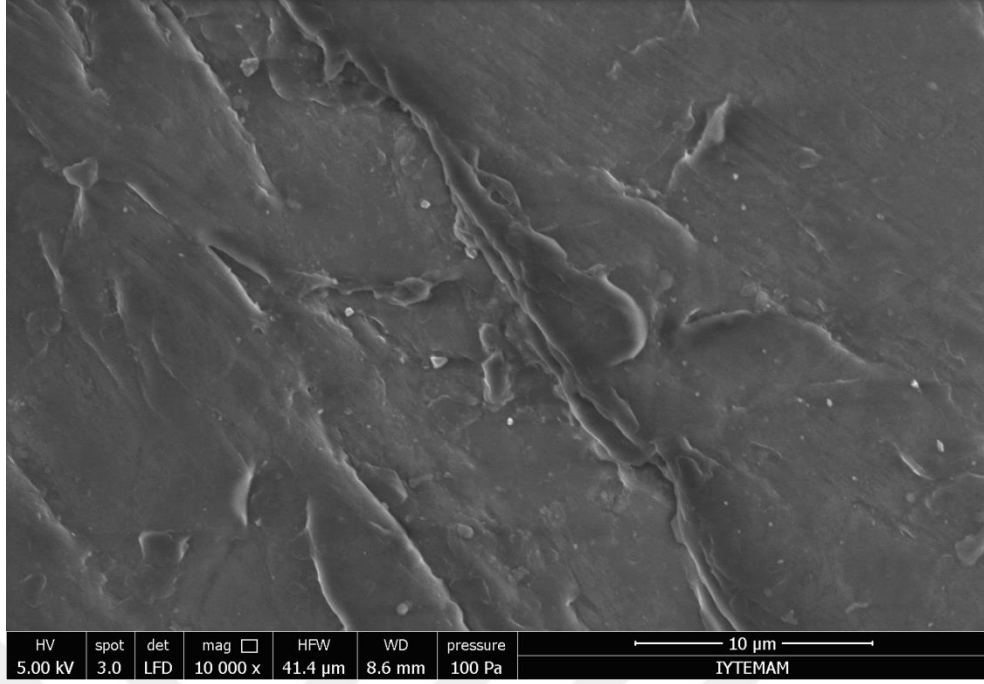


Şekil 4.21. Farklı oranlarda CdSeS kuantum nokta katkılı nanokompozitlere ait XRD grafiği

4.2.1.7. SEM Görüntüleri

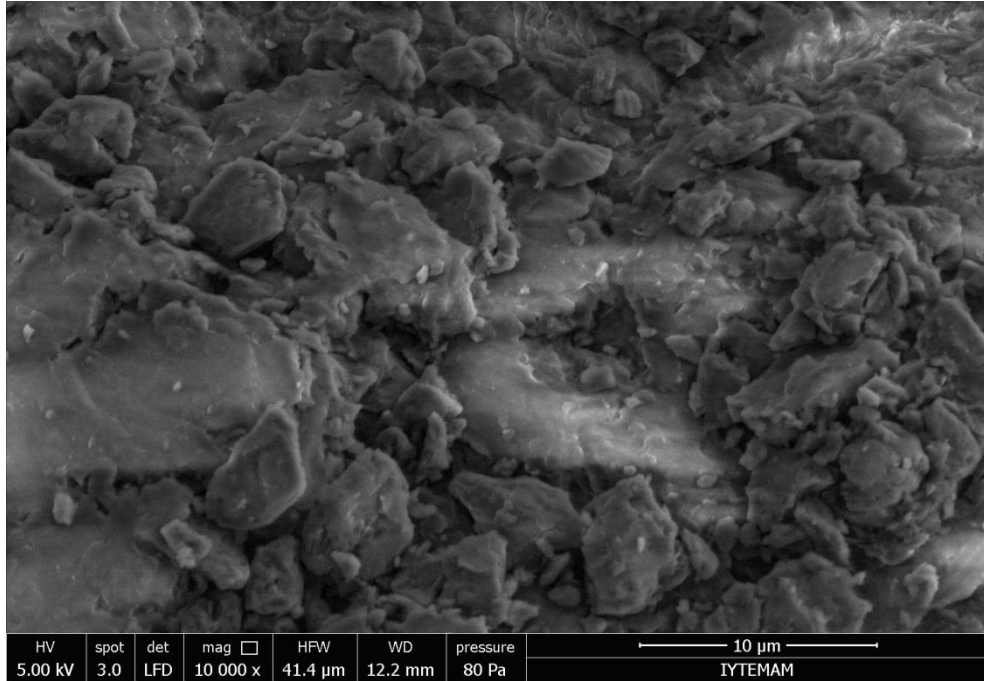
Kuantum nokta yapıların ve hazırlanan nanokompozitlerin morfolojik yapılarının incelenmesi için alınan SEM görüntüleri aşağıda verilmektedir. Genel olarak küresel şekle sahip taneciklerin nanokompozit yüzeye yayıldığı net bir şekilde görülmektedir.

Şekil 4.22'deki saf AYPE'ye ait görüntü literatürde karşılaşılan örnekler ile uyum içerisinde. Toz haldeki oleik asit kaplı CdSeS, sentez sırasında önce kolloid haldedir daha sonra süzme ve kurutma işlemleri ile toz bir numune elde edilmektedir. Bu toz numunede kurutma sırasında oluşan topaklanmalar söz konusudur.



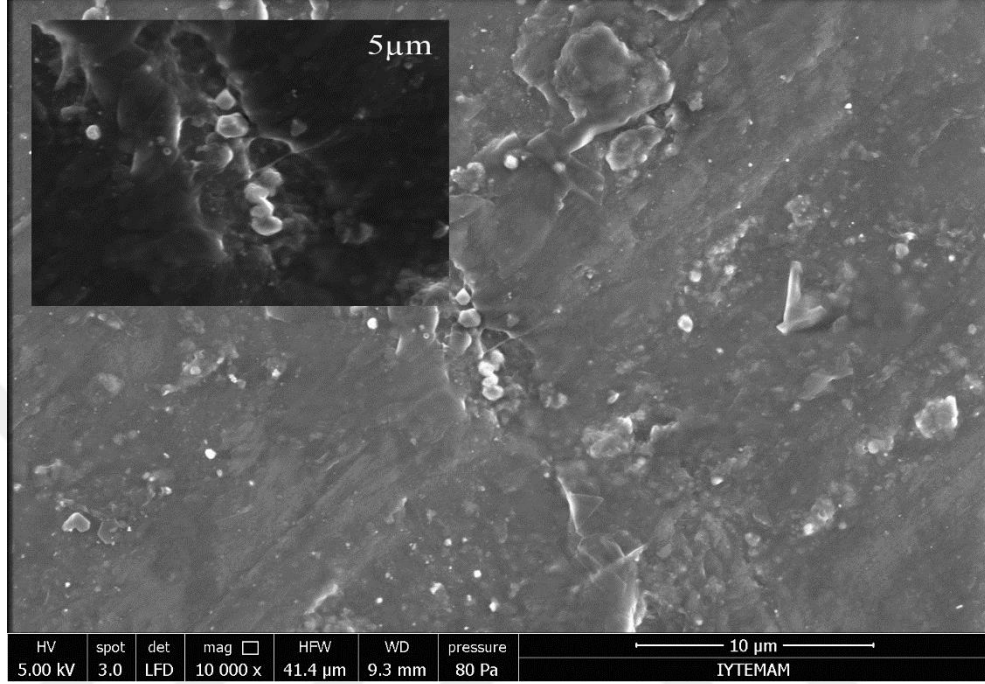
Şekil 4.22. Saf haldek AYPE'ye ait SEM görüntüsü

Şekil 4.23'teki SEM görüntüsünde de katmanlı kümelenmeler görülmektedir. Nanokompozitlerin hazırlanması sırasında toz numune, toluen içerisinde tekrar çözündürülüp homojen bir hal alması sağlanmaktadır. Bu nedenle bahsedilen topaklanma homojenlik açısından bir sorun teşkil etmemektedir.



Şekil 4.23. OA kaplı toz haldeki CdSeS kuantum noktaya ait SEM görüntüsü

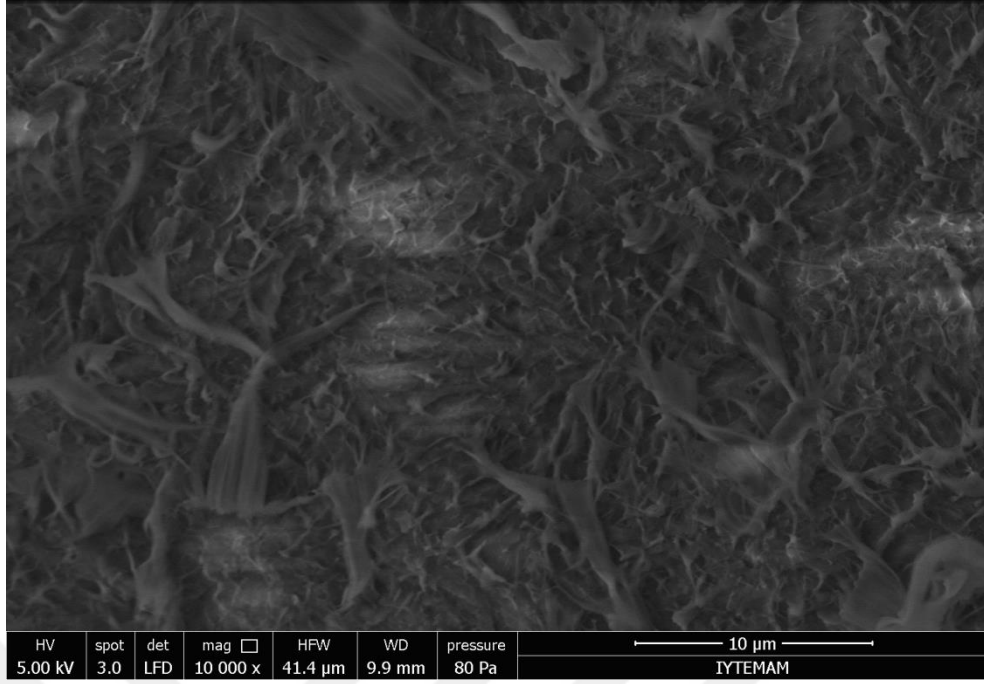
Şekil 4.24’de % 0.2 oranında katkılama yapılmış polimer nanokompozitte, kuantum noktalara ait noktasal görüntüler belirmeye başlamıştır. Ancak katkı oranının düşüklüğünden ötürü, saf AYPE’nin görüntüsüne yakın bir karaktere sahiptir.



Şekil 4.24. % 0.2 oranında CdSeS katkılı nanokompozite ait SEM görüntüsü

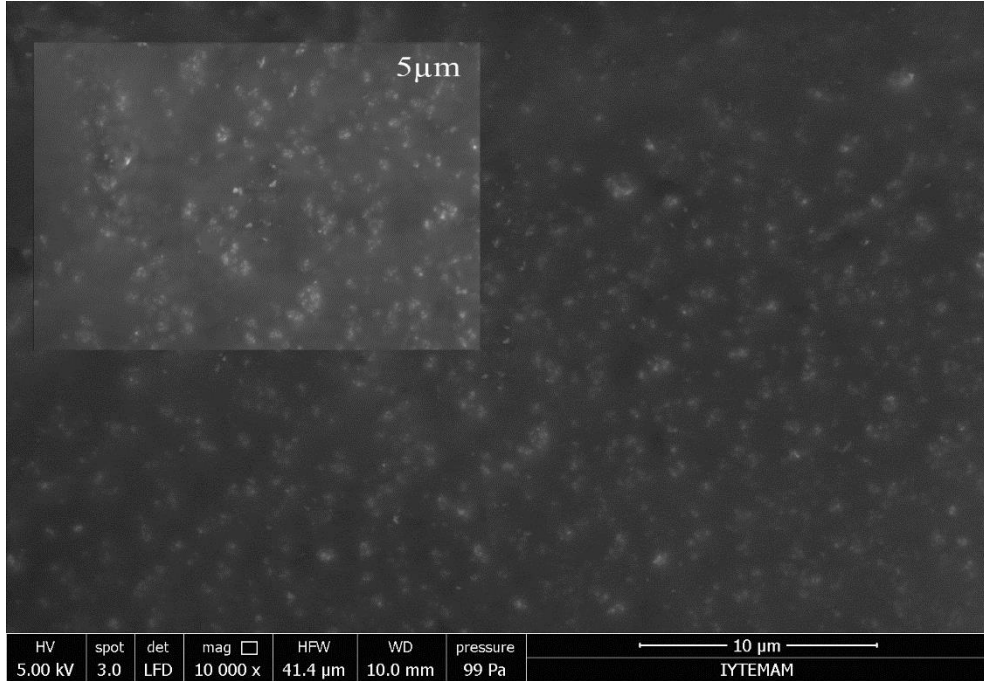
% 1 oranında CdSeS katkılı numuneye ait görüntüde belirgin bir özellik göze çarpmamaktadır (Şekil 4.25). Bu sebeple yüzey özellikleri hakkında yeterli bilgi vermemektedir. Kuantum nokta yapılar AYPE matris içerisinde gömülü bir hal almıştır ve polietilen tabaka ile kaplanmış gibi görünmektedir.

Bu görüntü, RL spektrumunda ışıma fotonlarının ilerleyişi sırasında etkileşime girdikleri polietilen tabakanın varlığından ötürü şiddet düşüşünün bir sebebi olarak değerlendirilebilir. Ayrıca soğurma spektrumlarında da geniş bir banda sahip olan toz kuantum noktanın, AYPE matrise katıldığında soğurma bandında UV bölgeye doğru kaymaya neden oluşunun bir göstergesidir.



Şekil 4.25. % 1 oranında CdSeS katkılı nanokompozite ait SEM görüntüsü

Şekil 4.26’da görüldüğü üzere % 5 katkılı numunede kuantum nokta varlığı yoğunlaşarak daha düzgün bir dağılım sergilemiştir [125] Ayrıca aynı görüntü içerisinde 5 µm’lik kesitte kuantum noktanın AYPE içerisindeki dağılımı daha net görülmektedir.

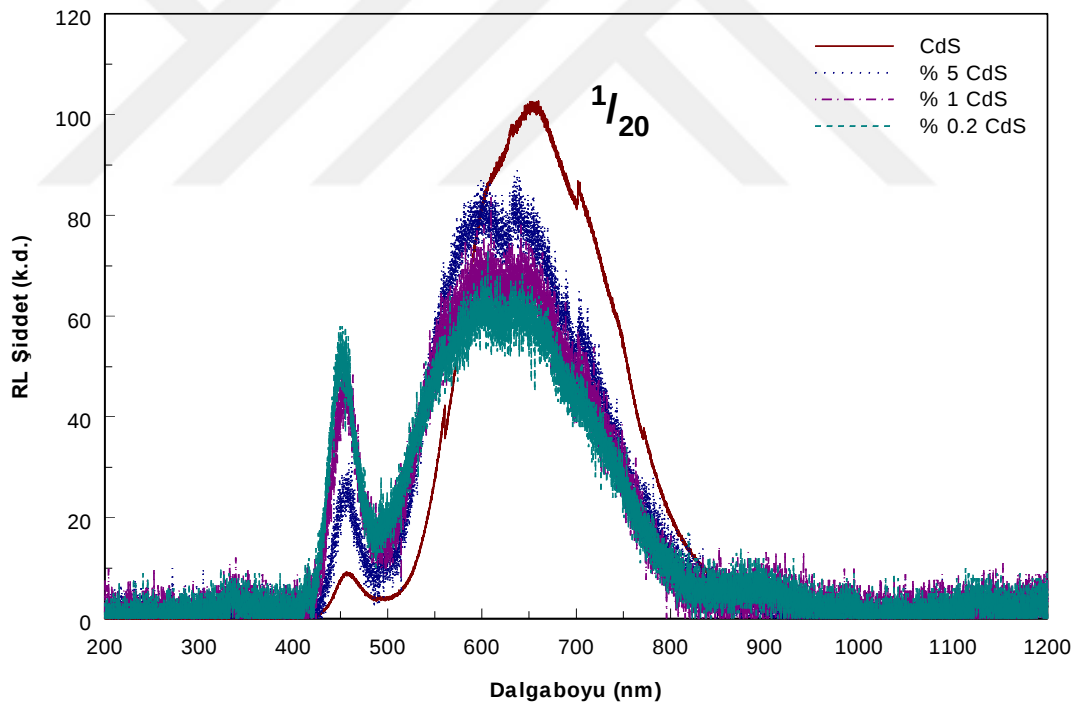


Şekil 4.26. % 5 oranında CdSeS katkılı nanokompozite ait SEM görüntüsü

4.2.2. CdS Kuantum Nokta Katkılı Nanokompozitlere Ait Analizler

4.2.2.1. RL Analizleri

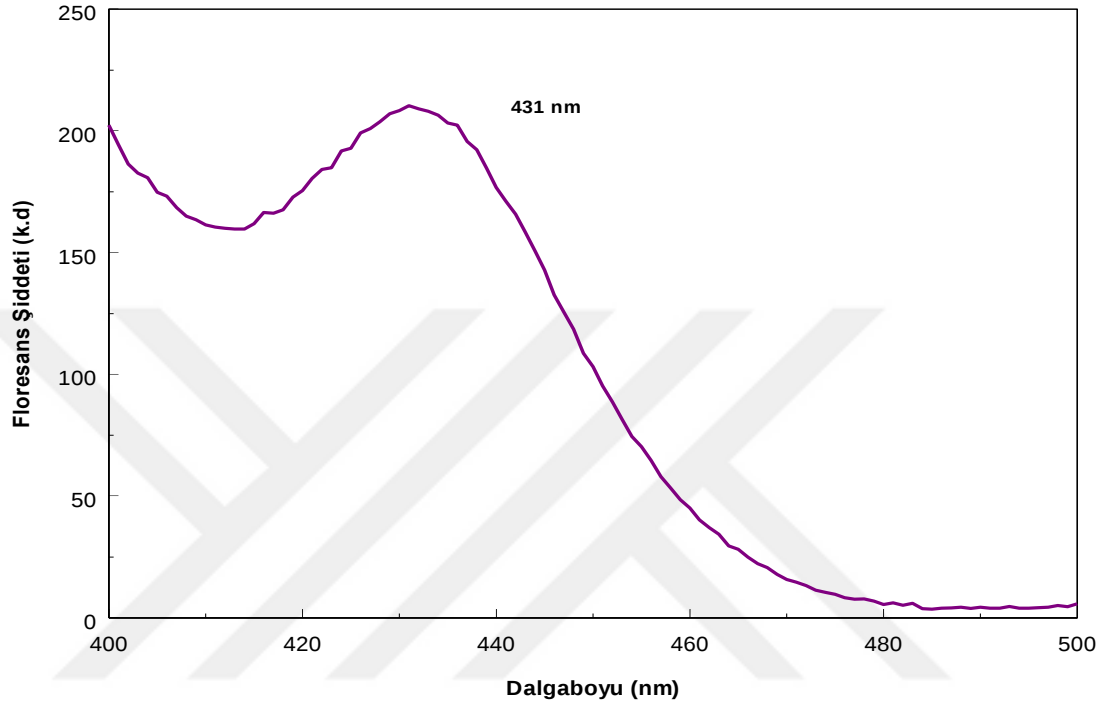
Şekil 4.27’de oda sıcaklığında RL spektrumu alınan toz haldeki CdS kuantum nokta yapı 456 nm’de eksiton bağlanma piki olduğu düşünülen zayıf bir pik, 650 nm civarında güçlü ve geniş bir pik görülmektedir. CdS’nin RL şiddeti nanokompozitlere kıyasla çok yüksek olduğu için 1/20 oranında şiddeti düşürülerek grafik çizdirilmiştir. % 0.2, % 1 ve % 5 oranında katkılandırılmış nanokompozitler de yaklaşık olarak aynı dalgaboyunda RL spektrumları göstermişlerdir. 650 nm civarındaki pikin kayma göstermesinin şiddete bağlı bir durum olduğu düşünülmektedir. Polietilen ve nano yapılar arasındaki yük transferinden kaynaklanan lüminesans şiddetindeki düşüş CdS örneğinde çok daha belirgin bir şekildedir.



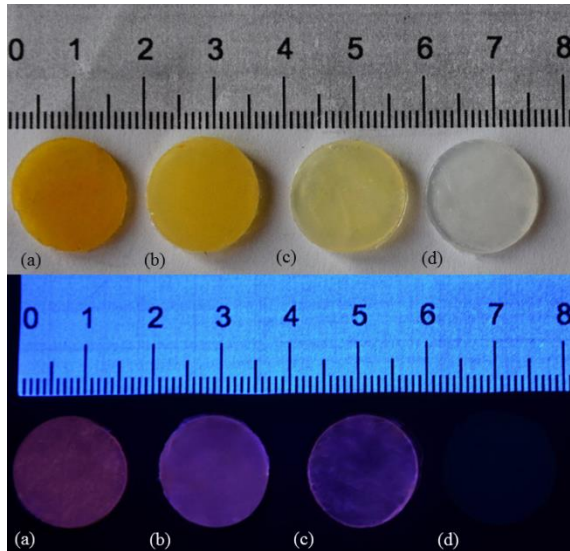
Şekil 4.27. OA kaplı toz haldeki CdS kuantum nokta ve CdS katkılı polimer nanokompozitlere ait radyolüminesans spektrumları

4.2.2.2. Floresans Spektrumu ve UV Görüntüleri

CdS kuantum nokta yaklaşık 430 nm’de floresans spektrumu vermiştir (Şekil 4.28). Nanokompozitlerin UV ışık altında alınan görüntülerinde de (Şekil 4.29) CdS’nin elektromanyetik spektrumda mor bölgede emisyon verdiği görülmektedir.



Şekil 4.28. OA kaplı CdS kuantum nokta yapının floresans spektrumu

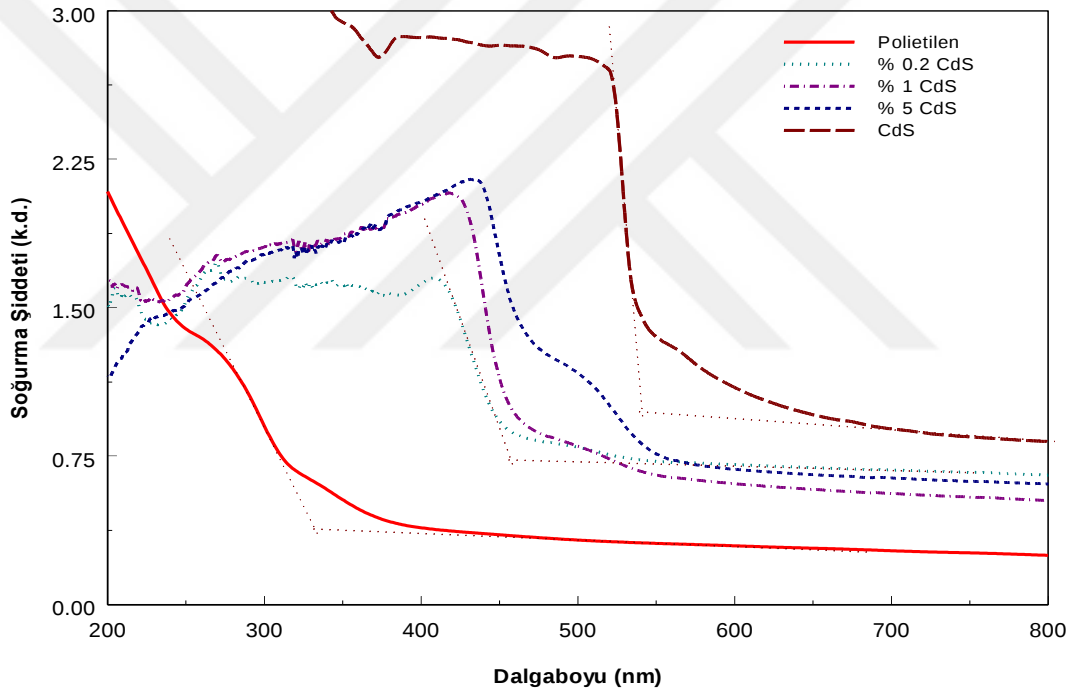


Şekil 4.29. CdS katkılı nanokompozitlerin UV ışık altındaki görüntüleri

Şekil 4.29’da % 5 (a), % 1 (b), % 0.2 (c) CdS katkılı nanokompozitler ve katkısız saf AYPE (d) örneklerine ait görünür ışık ve UV ışık altında çekilmiş fotoğrafları görülmektedir. CdS, floresans spektrumundaki dalgaboyu ile uyumlu bir görüntü sergilemektedirler. CdS kuantum nokta yapının, polimer matris içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir.

4.2.2.3. Optik Soğurma Ölçümleri

Şekil 4.30’da CdS ve nanokompozitler, optik soğurma spektrumlarında CdSeS örneklerinde olduğu gibi, saf polietilen (AYPE) kuantum nokta katkısı ile önemli şekilde kırmızı bölgeye kayma göstermiştir.



Şekil 4.30. OA kaplı toz haldeki CdS kuantum nokta ve katkılı polimer nanokompozitlere ait optik soğurma grafiği

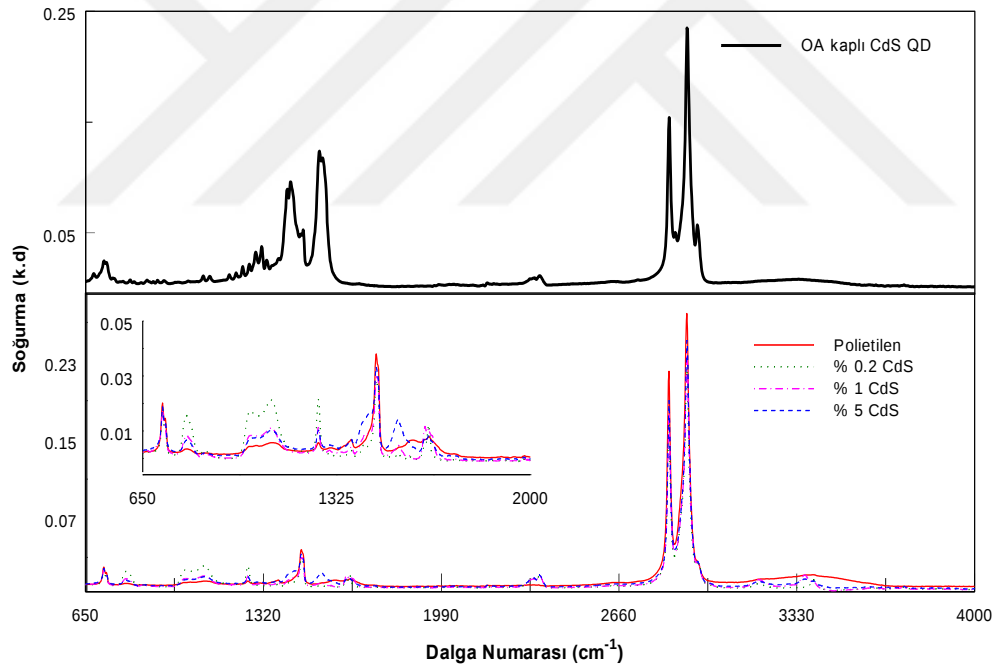
Tablo 4.3 CdS katkılı polimer nanokompozitlerin optik absorpsiyon grafiğine göre soğurma başlangıç noktasına karşılık dalga boyu ve yasak enerji aralığı değerleri

Kompozitler	AYPE	%0.2 Katkılı	% 1 Katkılı	% 5 Katkılı	CdS (Toz)
Dalgaboyu (nm)	334	457	459	481	540
Yasak Enerji Bandı (eV)	3.71	2.71	2.70	2.58	2.29

Tablo 4.3'te görüldüğü üzere, CdS kuantum nokta yapının polietilen matris içerisindeki katkı oranının artırılması ile saf AYPE'nin 3.71 eV olan yasak enerji band aralığının, hazırlanan nanokompozitlerde 2.58 eV'a kadar düşebildiği görülmüştür.

4.2.2.4. FTIR Analizleri

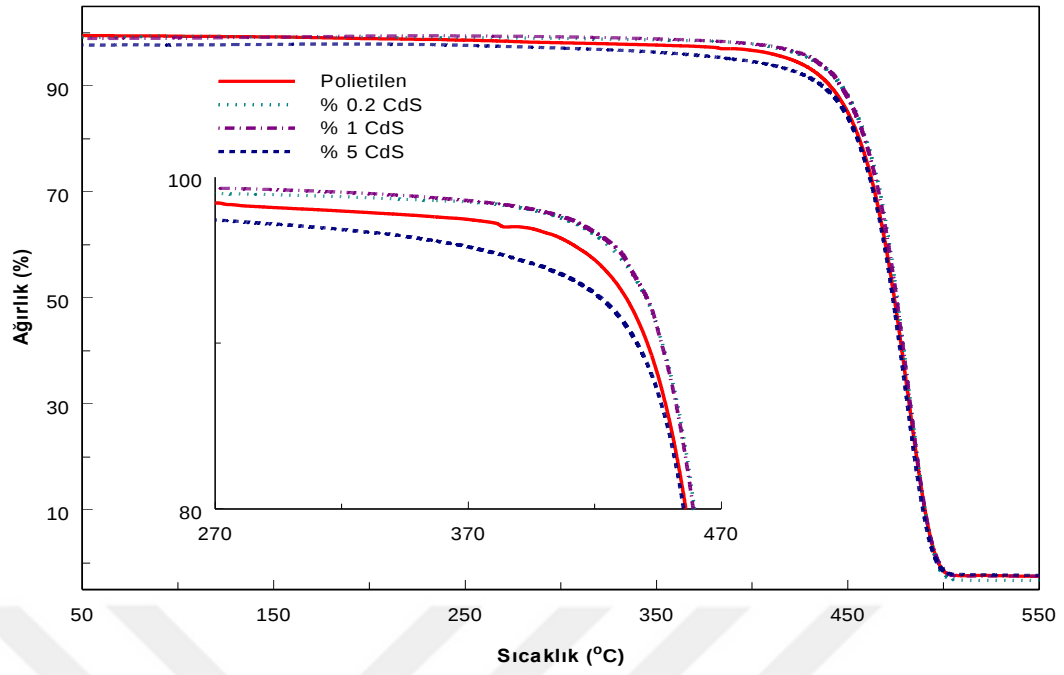
Şekil 4.31'de CdS kuantum nokta ve katkılı nanokompozitlere ait FTIR spektrumları görülmektedir. CdS numunesi de CdSeS kuantum nokta ile aynı davranışı göstermiştir. Nanokompozitlere ait spektrumda, 650-2000 cm^{-1} aralığında çizdirilen grafikte saf polietilenin soğurma miktarının, genel olarak katkı ile birlikte azalma gösterdiği belirlenmiştir. Özellikle 2850 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} $-\text{CH}_2$ simetrik gerilmelerinin olduğu maksimum piklerde, soğurma şiddetindeki düşüş net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.31. OA kaplı toz haldeki CdS kuantum nokta yapıya ait FTIR grafiği ve CdS katkılı polimer nanokompozitlere ait FTIR grafiği

4.2.2.5. TG-DTA Analizleri

Saf polimer ve kuantum nokta katkılı nanokompozitlerin termal kararlılıklarının incelendiği Şekil 4.32'deki termogravimetrik eğrilerde nanokompozitler, saf polimer ile oldukça benzer TG karakteri sergilemektedir [120].

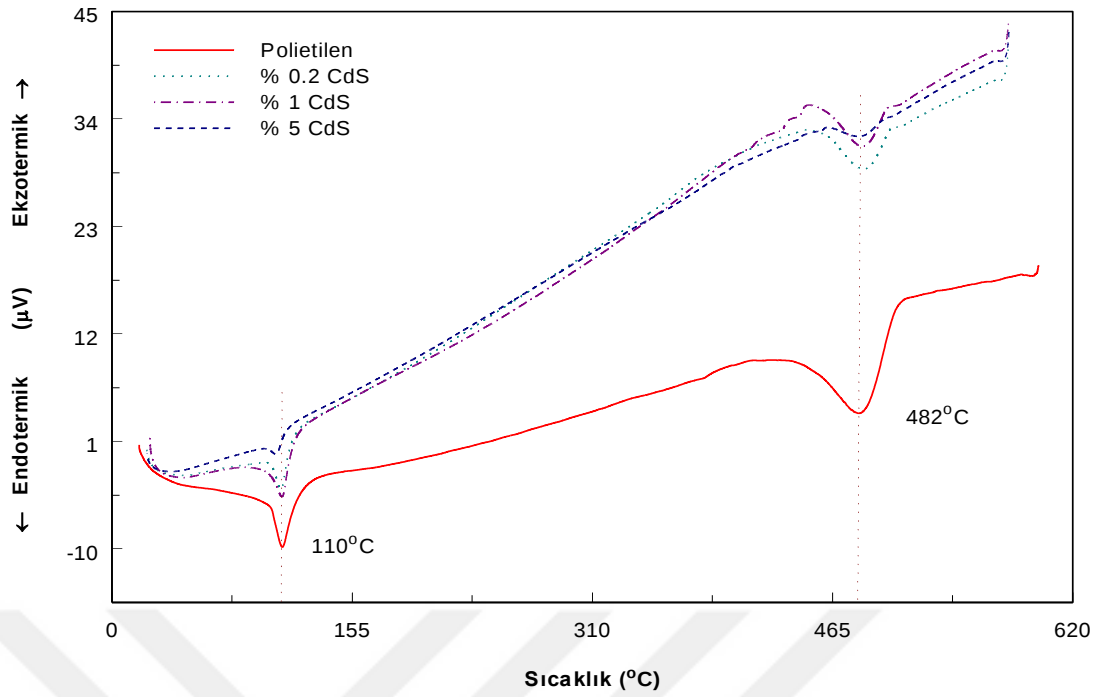


Şekil 4.32. CdS katkılı polimer nanokompozitlere ait termogravimetrik eğriler

TG analizde polietilene katılan nanokristallerin erime hızına etkisi CdS numunesi için de görülmektedir. Düşük katkı oranlarında (% 0.2 ve %1) nanokompozitlerin, saf polimere yakın termal kararlılığını muhafaza ederken, % 5 CdS katkılı numune diğerlerine göre daha fazla bozunma göstermiştir. Sıcaklık değişimine bağlı olarak nanokompozitlerin ağırlık kayıpları Tablo 4.4'te verilmiştir.

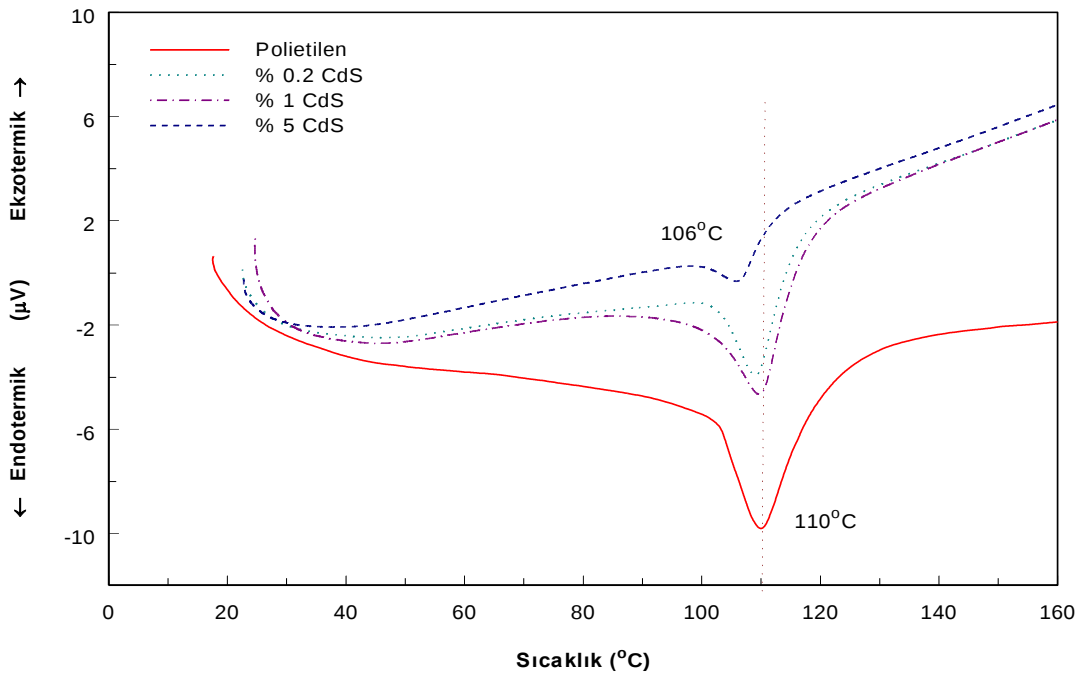
Tablo 4.4 CdS katkılı polimer nanokompozitlerin termal bozunma değerleri. $T_{\text{başlangıç}}$: %1 ağırlık kaybının olduğu bozunmanın başladığı sıcaklık, T_{maks} : %50 ağırlık kaybının olduğu bağlı bozunma sıcaklığı, T_{son} : %99 ağırlık kaybının olduğu bozunma sıcaklığı

Kompozitler	$T_{\text{başlangıç}}$	$T_{\text{maks.}}$	T_{son}	Bozunma Sıcaklıkları (°C)		
				Kalıntı Ağırlık Yüzdesi		
				430 °C	460 °C	490 °C
AYPE	184	475	496	16.70	24.41	89.39
% 0.2	277	476	496	4.80	20.72	89.22
% 1	333	475	497	4.48	21.33	89.47
% 5	215	473	496	8.46	25.37	91.51



Şekil 4.33. CdS katkılı polimer nanokompozitlere ait diferansiyel termal analiz eğrileri

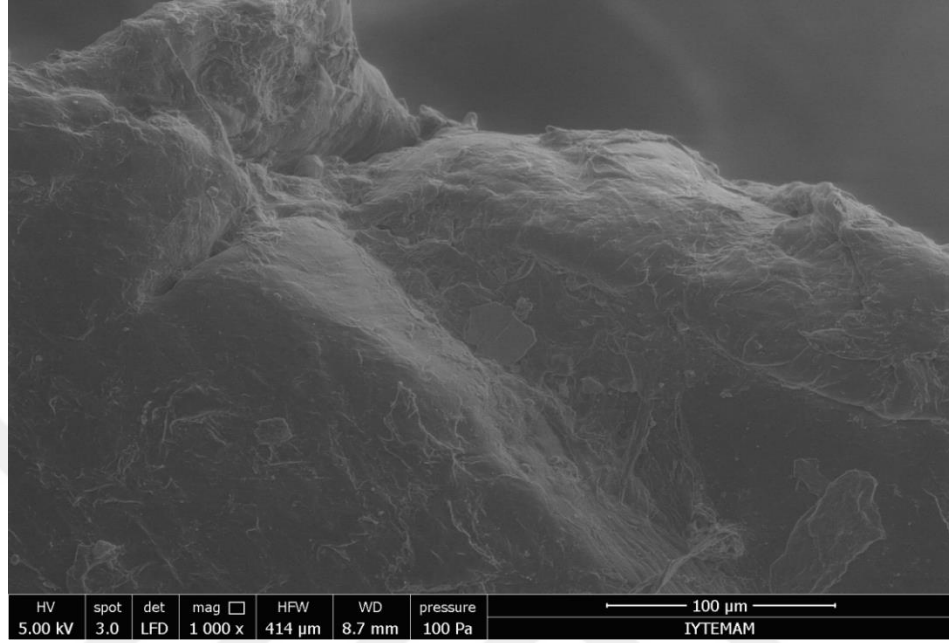
CdS katkılı örneklerinde de 110 °C’de erime ve 482 °C’de bozunma eğrileri görülmektedir (Şekil 4.33). CdS, polimer matrisin ısı iletkenliğine katkıda bulunmuş ve en fazla etki % 5 CdS katkılı örnekte öne çıkmıştır. Saf polietilenin erime noktası 110 °C iken bu numunenin erime noktası 106 °C’ye inmiştir (Şekil 4.34).



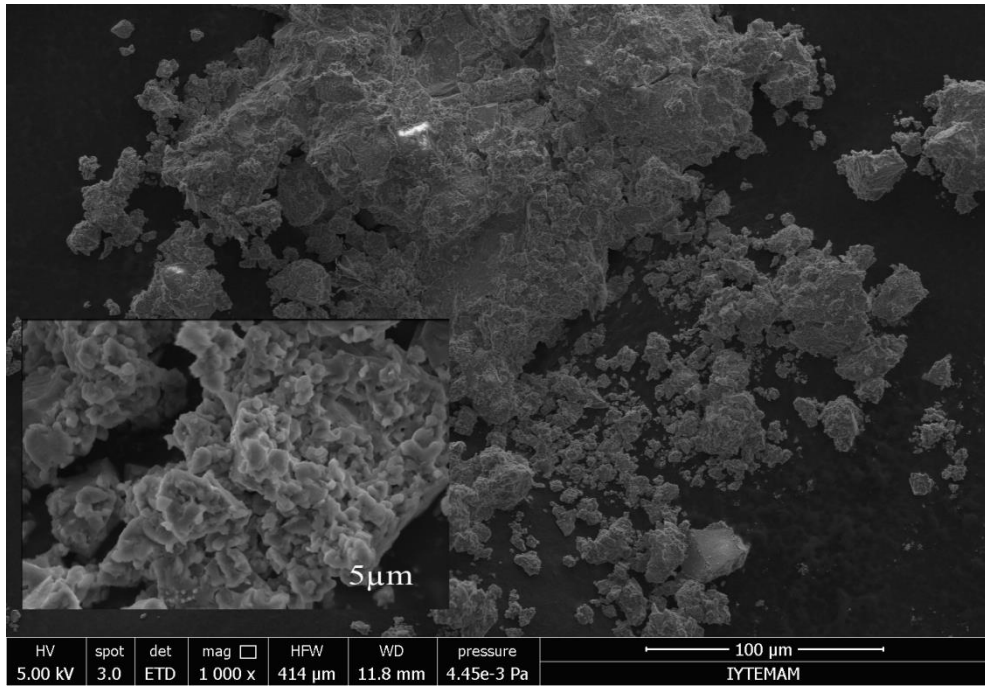
Şekil 4.34 CdS katkılı polimer nanokompozitlere ait erime noktası eğrileri

4.2.2.6. SEM Görüntüleri

CdS kuantum noktanın ve katkılı nanokompozitlerin morfolojik yapılarının incelendiği SEM görüntüleri aşağıda verilmektedir.

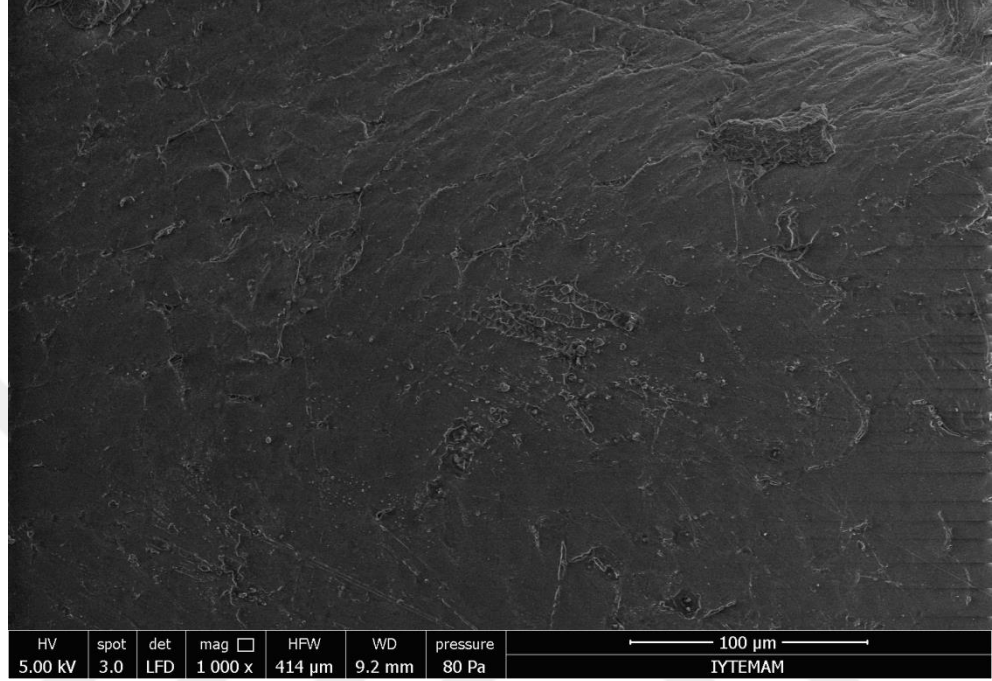


Şekil 4.35. Saf haldek AYPE'ye ait SEM görüntüsü

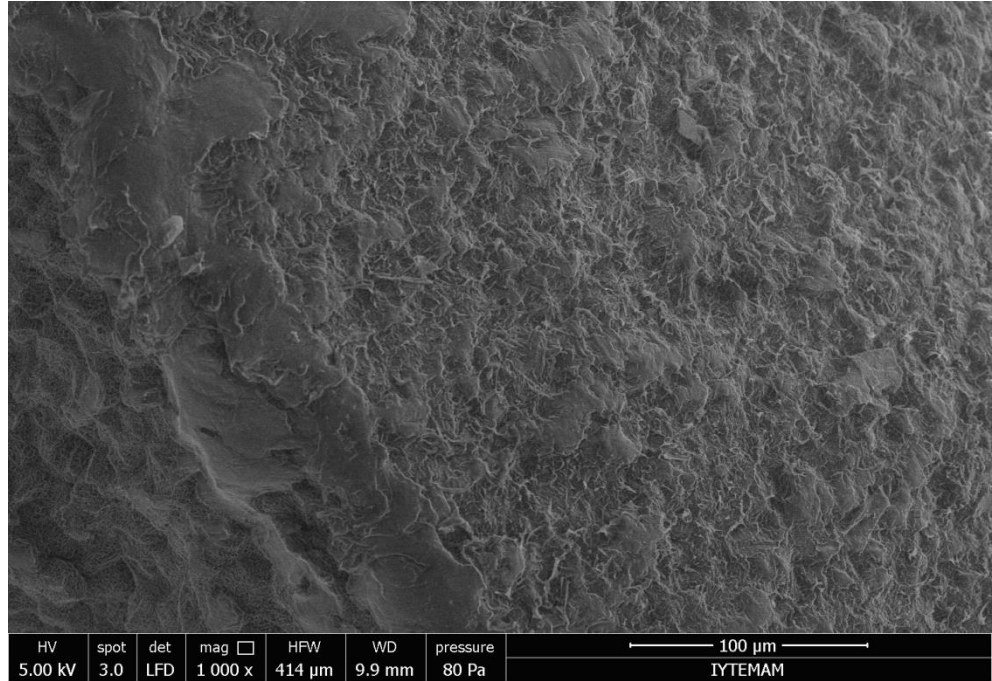


Şekil 4.36. OA kaplı toz haldeki CdS kuantum noktaya ait SEM görüntüsü

Şekil 4.35'deki saf AYPE'ye ait görüntü, polimer nanokompozitlerin görüntüleri ile uyumlu olması açısından 1000 büyütmede alınan görüntüler seçilmiştir. Şekil 4.37'de, % 0.2 oranında katkı yapılmış polimer nanokompozitte, CdS kuantum noktalara ait noktasal görüntüler belirgin değildir.

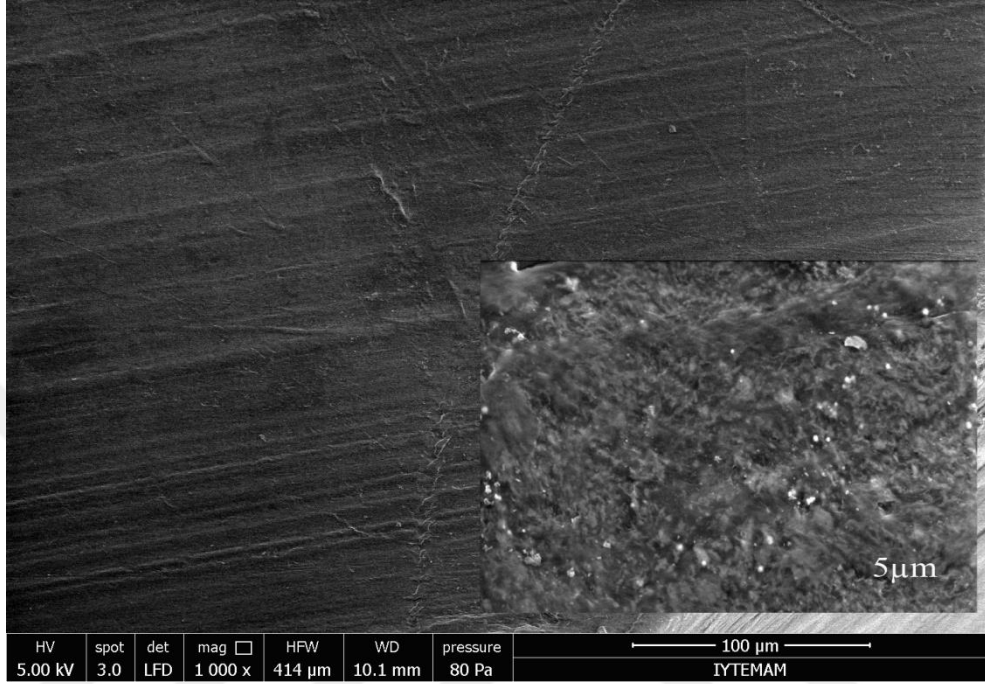


Şekil 4.37. % 0.2 oranında CdS katkılı nanokompozite ait SEM görüntüsü



Şekil 4.38. % 1 oranında CdS katkılı nanokompozite ait SEM görüntüsü

Şekil 4.39’da görüldüğü üzere % 5 oranında CdS katkılı numunede kuantum nokta varlığı, 5 µm’lik görüntüde de kuantum noktanın AYPE içerisinde parlayan noktasal yapılar halinde görülmektedir. Aynı zamanda nanokompozit oldukça düzgün bir yüzeye sahiptir.

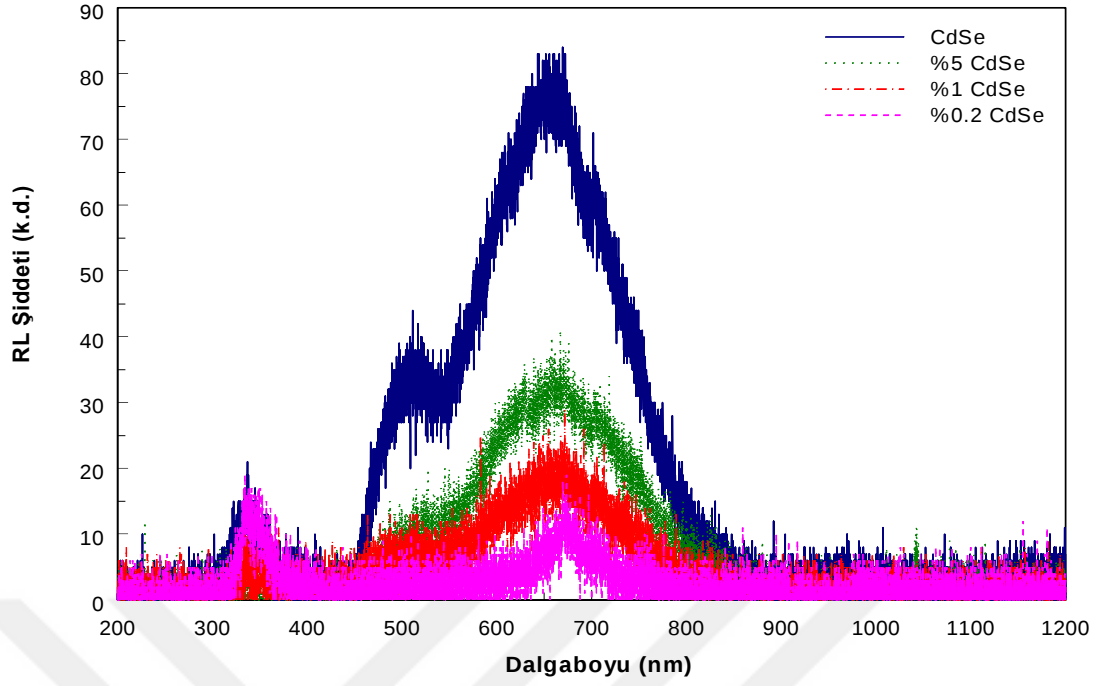


Şekil 4.39. % 5 oranında CdS katkılı nanokompozite ait SEM görüntüsü

4.2.3. CdSe Kuantum Nokta Katkılı Nanokompozitlere Ait Analizler

4.2.3.1. RL Spektrumları

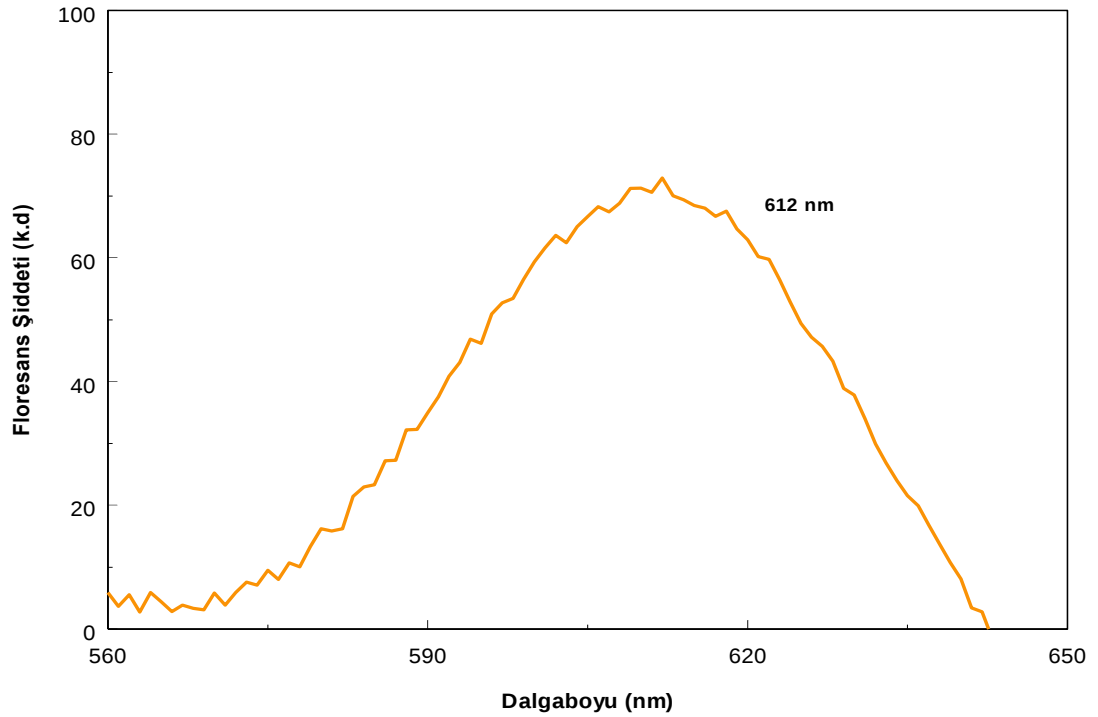
Şekil 4.40’da toz haldeki CdSe ve bu kuantum nokta ile katkılanmış polimer nanokompozitlere ait RL spektrumları verilmiştir. CdSe kuantum nokta yapı CdSeS ve CdS ile kıyaslandığında en düşük lüminesans verimine sahip örnektir. Bunun yüzey bozukluklarından ve yüzey aktif madde etkilerine bağlı kusurlardan kaynaklanabileceği daha önce belirtilmiştir. CdSe toz numunesi tek başına incelendiğinde 335 nm, 500 nm ve 655 nm civarında RL pikleri vermektedir. Nanokompozitler de aynı noktalarda parıldama yaparken, polimer yapı RL şiddetini düşürmektedir.



Şekil 4.40. OA kaplı toz haldeki CdSe kuantum nokta ve CdSe katkılı polimer nanokompozitlere ait radyolüminesans spektrumları

4.2.3.2. Floresans Spektrumu ve UV Görüntüleri

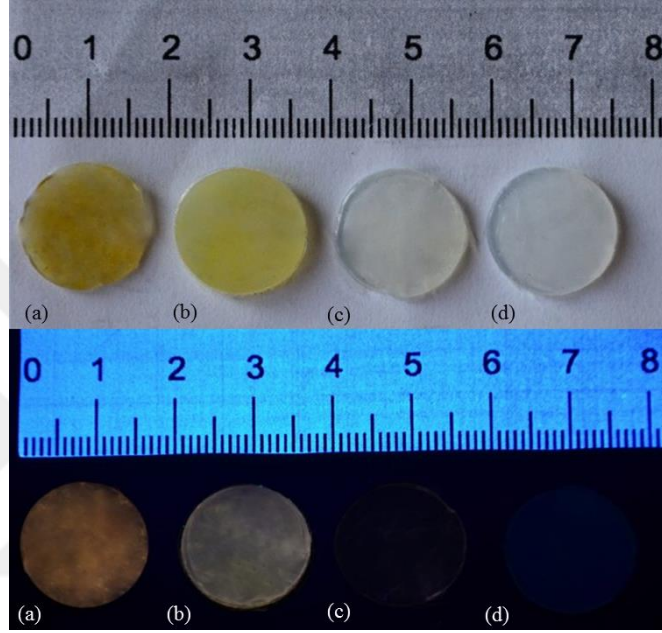
Geniş bir floresans spektrumuna (Şekil 4.41) sahip olan CdSe, yapısındaki bozukluklardan ötürü diğer kuantum nokta örneklerine göre düşük şiddettedir.



Şekil 4.41. OA kaplı CdSe kuantum nokta yapının floresans spektrumu

Floresans spektroskopisinde 610 nm civarında emisyon veren CdSe, nanokompozitlerin UV ışık altındaki görüntülerinden (Şekil 4.42) de belli olduğu üzere elektromanyetik spektrumda sarı-turuncu bir renge sahiptir.

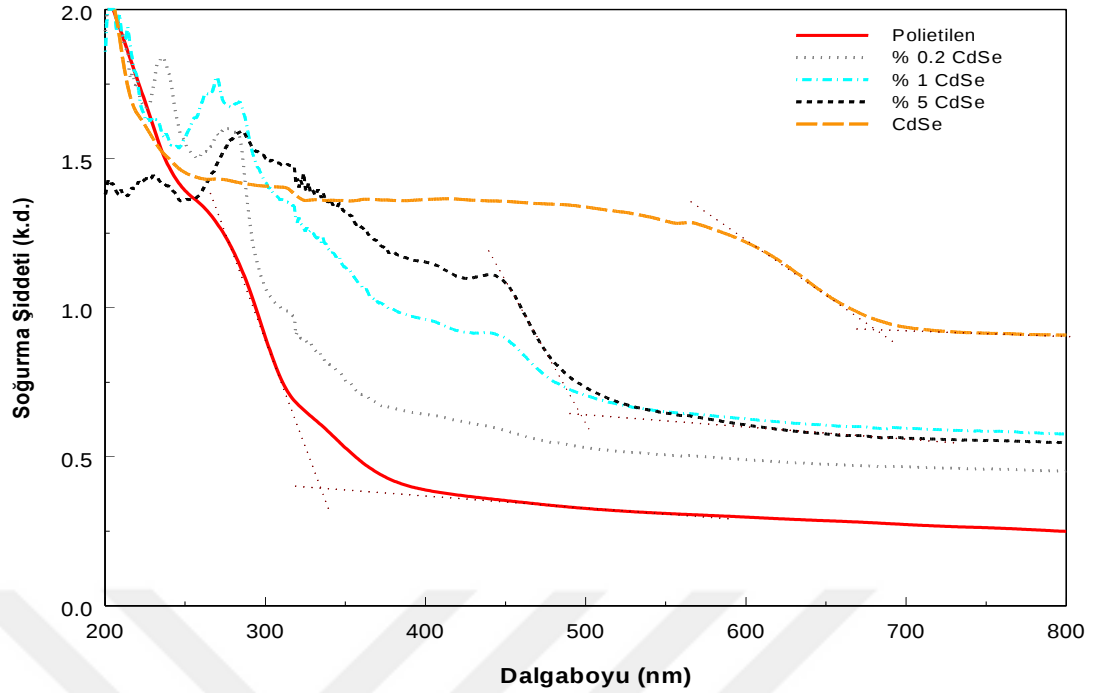
Şekil 4.42 (a)'da % 5 katkılı numunede belirgin olan renk, Şekil 4.42 (b)'de %1'lik numunede soluklaşırken Şekil 4.42 (c)'de % 0.2'lik numunede ancak kenar bölgelerde görülebilen belirsiz bir hal almıştır.



Şekil 4.42. CdSe katkılı nanokompozitlerin UV ışık altındaki görüntüleri

4.2.3.3. Optik Soğurma Spektrumları

Şekil 4.43'te CdSe ve nanokompozitler, optik soğurma spektrumlarında CdSeS ve CdS örneklerinde olduğu gibi, saf polietilen (AYPE) kuantum nokta katkısı ile önemli şekilde kırmızı bölgeye kayma göstermiştir. Katkı oranının artırılması ile yasak enerji bandı değerleri 3.71 eV'tan 2.50 eV'a kadar düşebildiği görülmüştür (Tablo 4.5).



Şekil 4.43. OA kaplı toz haldeki CdSe kuantum nokta ve katkılı polimer nanokompozitlere ait optik soğurma grafiği

Tablo 4.5’ de, CdSe kuantum nokta yapının polietilen matris içerisindeki katkı oranının artırılması ile hazırlanan nanokompozitlerin yasak enerji bandı değerlerinin 3.23 eV - 2.50 eV aralığında değiştiği görülmektedir.

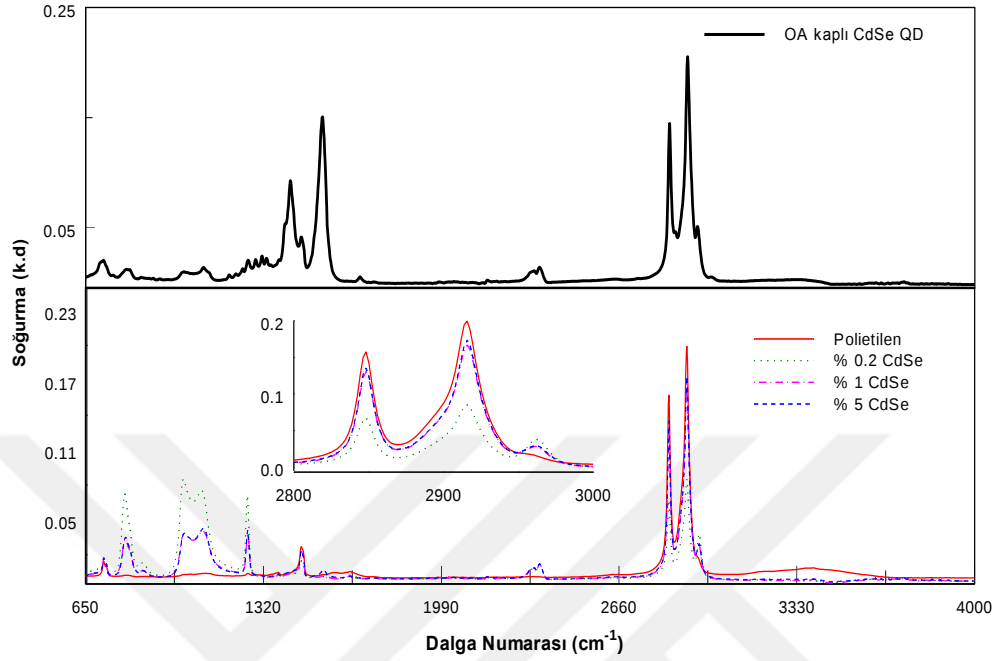
Tablo 4.5. CdSe katkılı polimer nanokompozitlerin optik absorpsiyon grafiğine göre soğurma başlangıç noktasına karşılık dalga boyu ve yasak enerji aralığı değerleri

Kompozitler	AYPE	%0.2 Katkılı	% 1 Katkılı	% 5 Katkılı	CdSe (Toz)
Dalgaboyu (nm)	334	384	492	496	681
Yasak Enerji Bandı (eV)	3.71	3.23	2.52	2.50	1.82

4.2.3.4. FTIR Analizleri

Şekil 4.44’de CdSe kuantum nokta ve katkılı nanokompozitlere ait FTIR spektrumları görülmektedir. CdSe numunesi için de CdSeS ve CdS ile aynı grafik elde edilmiştir. Nanokompozitlere ait spektrumda 2800-3000 cm^{-1} aralığında çizdirilen grafikte saf polietilenin soğurma miktarının, genel olarak katkı ile birlikte azalma gösterdiği belirlenmiştir. Ancak özellikle % 0.2 oranında katkılı örneğin,

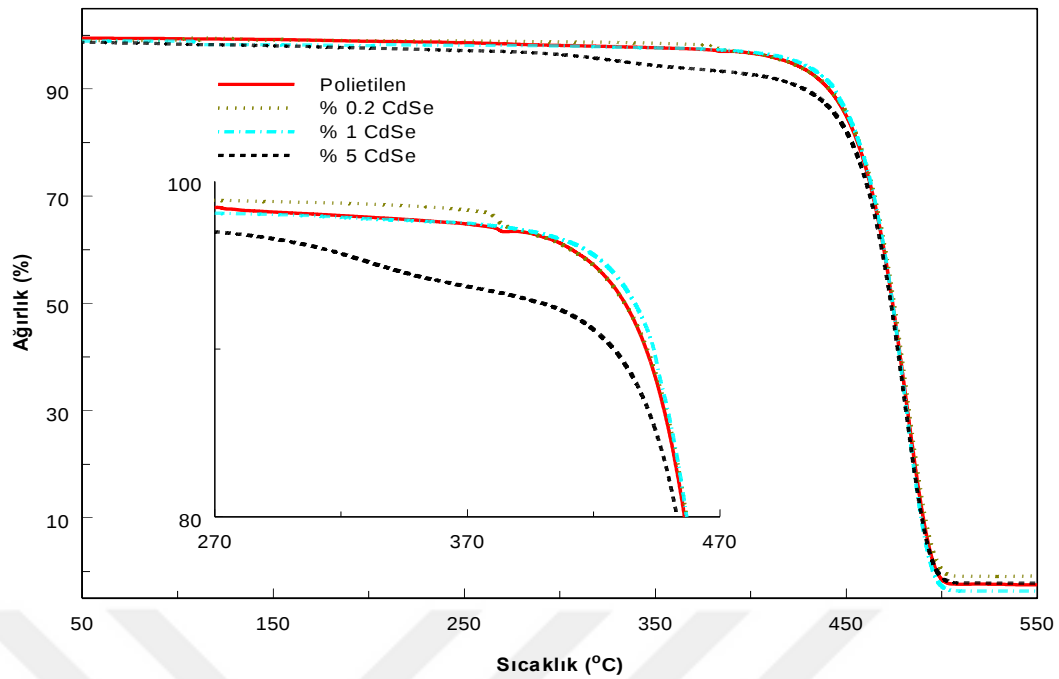
700 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} arasındaki değerlerde şiddet artışı ile karakteristik bir spektrum verdiği görülmektedir.



Şekil 4.44. OA kaplı toz haldeki CdSe kuantum nokta yapıya ait FTIR grafiği ve CdSe katkılı polimer nanokompozitlere ait FTIR grafiği

4.2.3.5. TG-DTA Analizleri

Şekil 4.45'teki saf polimer ve kuantum nokta katkılı nanokompozitlerin termal kararlılıkları incelendiğinde nanokompozitlerin, saf polimer ile oldukça benzer TG karakteri sergilediği görülmektedir. TG analizde polietilene katılan nano kristallerin erime hızına etkisi CdSe numunesi için de görülmektedir. Düşük katkı oranlarında (% 0.2 ve %1) nanokompozitlerin, saf polimere yakın termal kararlılığı muhafaza ederken, % 5 CdSe katkılı numune diğerlerine göre daha fazla bozunma göstermiştir

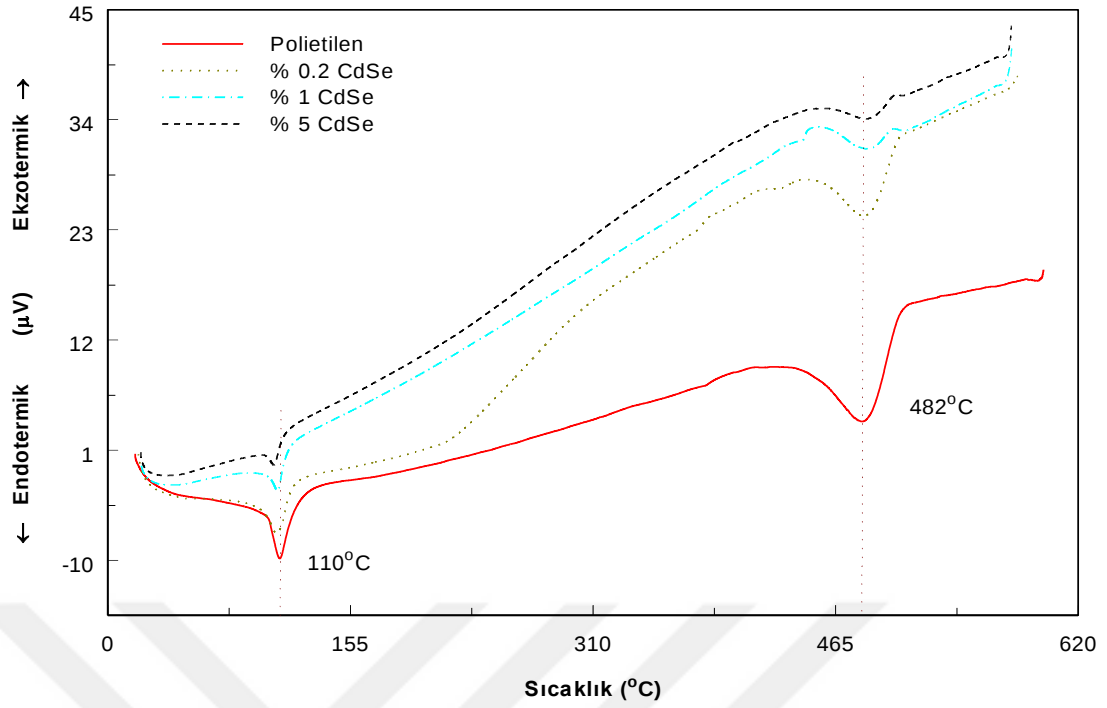


Şekil 4.45. CdSe katkılı polimer nanokompozitlere ait termogravimetrik eğriler

Tablo 4.6. CdSe katkılı polimer nanokompozitlerin termal bozunma değerleri. $T_{başlangıç}$: %1 ağırlık kaybının olduğu bozunmanın başladığı sıcaklık, T_{maks} : %50 ağırlık kaybının olduğu bağlı bozunma sıcaklığı, T_{son} : %99 ağırlık kaybının olduğu bozunma sıcaklığı

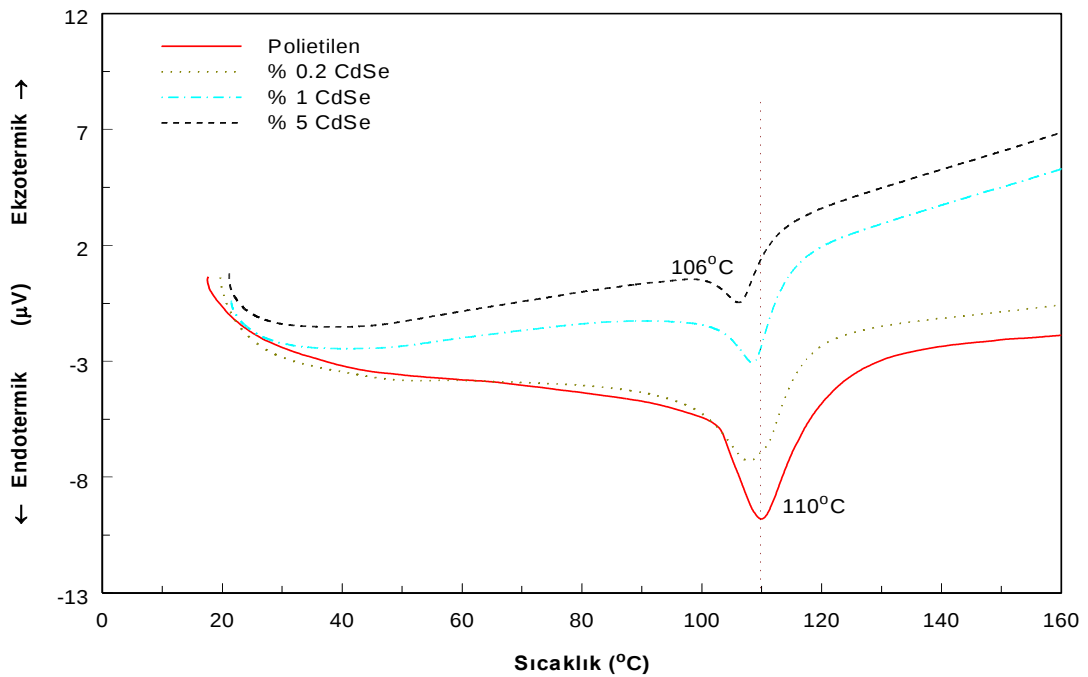
Bozunma Sıcaklıkları (°C)						
Kompozitler	$T_{başlangıç}$	$T_{maks.}$	T_{son}	Kalıntı Ağırlık Yüzdesi		
				430 °C	460 °C	490 °C
AYPE	184	475	496	16.70	24.41	89.39
% 0.2	172	475	499	6.71	23.44	87.19
% 1	108	474	494	5.84	23.67	91.85
% 5	106	473	496	10.37	26.92	90.84

Şekil 4.46'da diferansiyel termal analizde 110 °C erime ve 482 °C' de bozunma noktalarını ifade eden egzotermik azalan eğriler olduğu görülmektedir. 482° C'de gözlenen keskin eksotermik pik, TG grafiğinden elde edilen bozunma değerleri çizelgesinde (Tablo 4.6) özellikle % 5 katkılı nanokompozitte % 90.84 maksimum kütle kaybının olduğu 496 °C'ye oldukça yakın bir değerdir.



Şekil 4.46. CdSe katkılı polimer nanokompozitlere ait diferansiyel termal analiz eğrileri

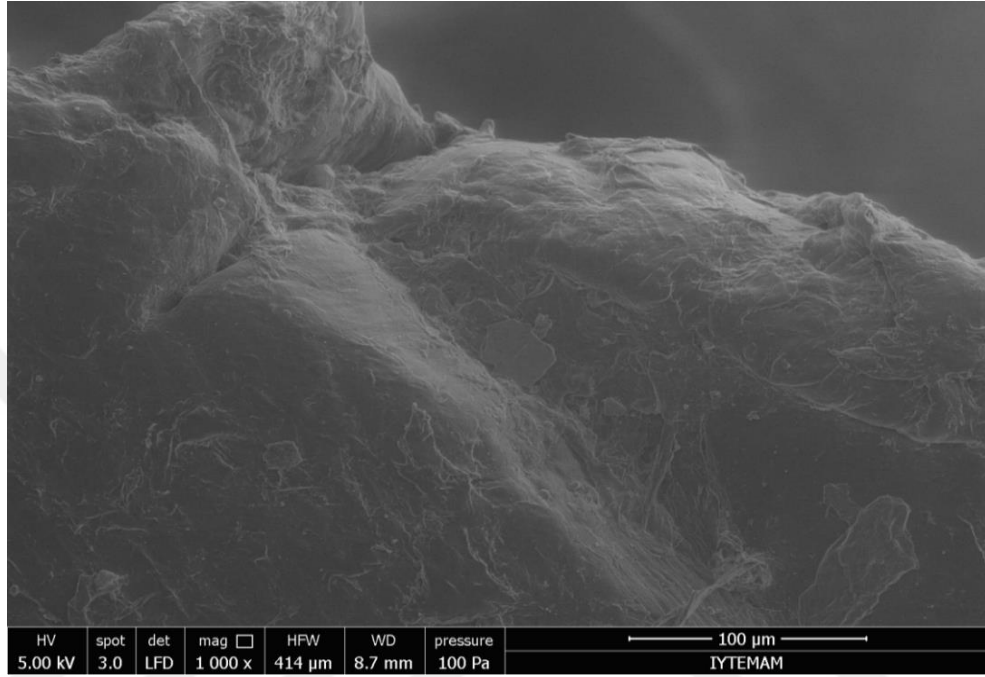
CdSe'nin de polimer matrisin ısı iletkenliğine katkıda bulunarak en fazla etkinin % 5 CdSe katkılı örnekte öne çıktığı görülmektedir. Şekil 4.47'de saf polietilenin erime noktası 110 °C iken bu numunenin erime noktası 106 °C'ye indiği görülmüştür.



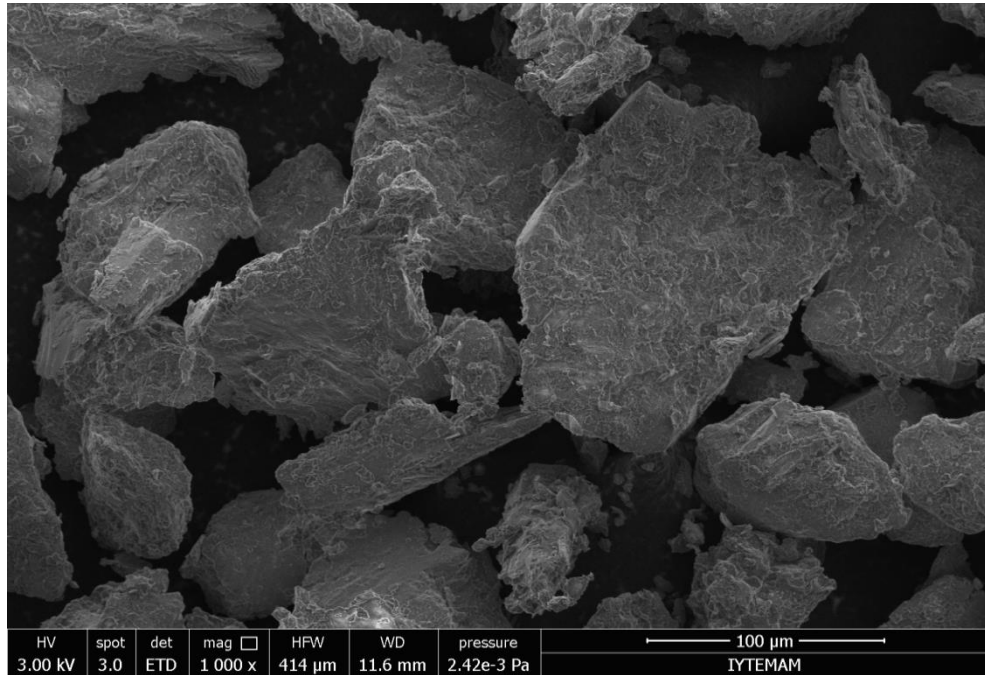
Şekil 4.47. CdSe katkılı polimer nanokompozitlere ait erime noktası eğrileri

4.2.3.6. SEM Görüntüleri

CdSe katkılı nanokompozitlerin morfolojik yapılarının incelendiği SEM görüntülerinde, Şekil 4.48'deki saf AYPE'ye ait görüntü polimer nanokompozitlerin görüntüleri ile uyumlu olması için 1000 büyütmedeki görüntüler seçilmiştir.

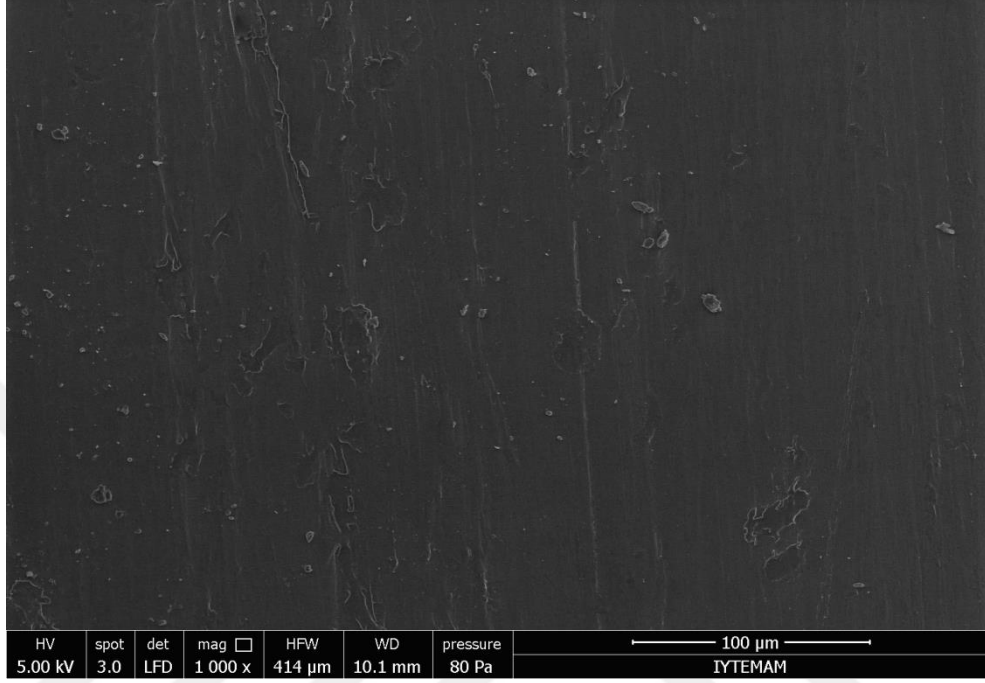


Şekil 4.48. Saf haldek AYPE'ye ait SEM görüntüsü

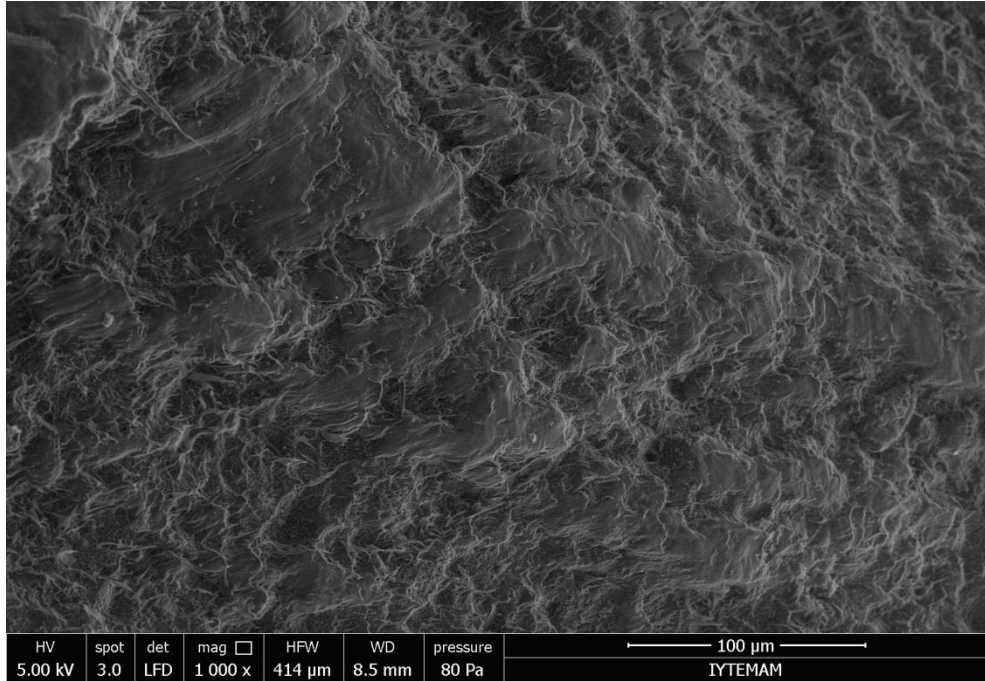


Şekil 4.49. OA kaplı toz haldeki CdSe kuantum noktaya ait SEM görüntüsü

% 0.2 oranında katkılama yapılmış polimer nanokompozitte, kuantum noktalara ait noktasal görüntüler belirmeye başlamıştır. Ancak katkı oranının düşüklüğüne bağlı olarak saf AYPE'nin görüntüsüne yakın bir karaktere sahiptir (Şekil 4.50).

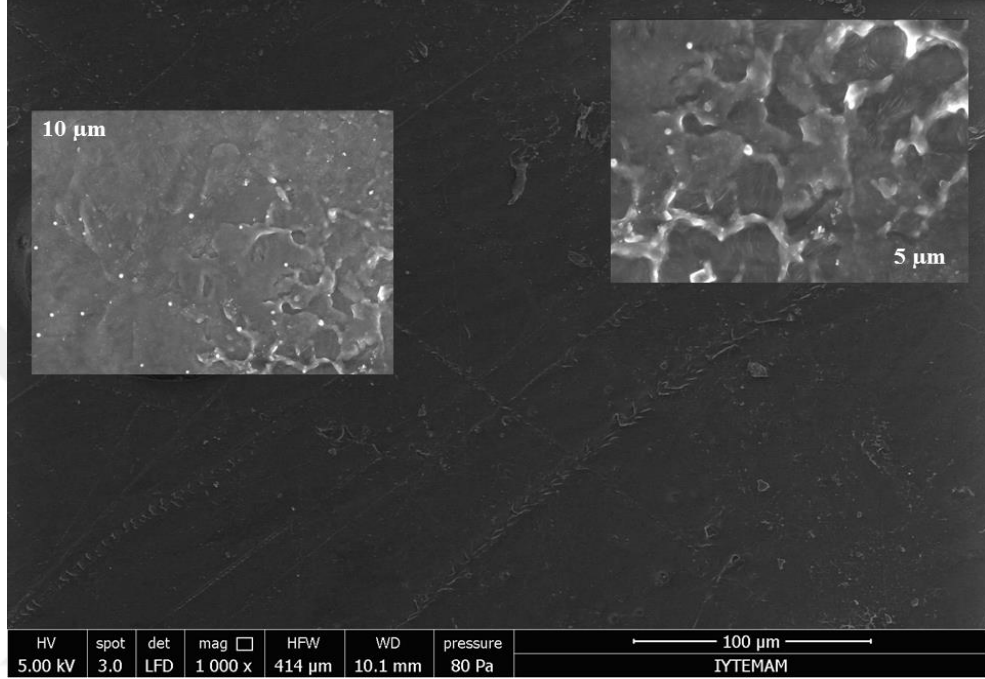


Şekil 4.50. % 0.2 oranında CdSe katkılı nanokompozite ait SEM görüntüsü



Şekil 4.51. % 1 oranında CdSe katkılı nanokompozite ait SEM görüntüsü

Şekil 4.52’de % 5 katkılı numunenin 100 µm’luk görüntüsü kuantum nokta yapıların tespit edilebilmesi için yeterli yakınlaştırmaya sahip değildir. Ancak nanokompozitin yüzeyinin oldukça düzgün olduğu görülmektedir. Kuantum nokta varlığı 5 µm ve 10 µm’lik görüntülerde daha belirgin şekildedir. AYPE matrisli nanokompozit yüzeyinde parlak dairesel yapılar yoğunlaşmıştır.



Şekil 4.52. % 5 oranında CdSe katkılı nanokompozite ait SEM görüntüsü

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Literatürde kuantum nokta yapılar üzerine lüminesans çalışmaları mevcut olmakla birlikte radyolüminesans ile ilgili detaylı çalışmaya rastlanmamıştır. Bu anlamda, son zamanlarda optoelektronik cihazlar, LED teknolojileri, güneş pilleri ve biyomedikal alanda sıklıkla kullanılmaya başlanılan kuantum nokta yapıların RL davranışlarının bu tez çalışmasında incelenmesi bu alanda bir ilk olma niteliği taşımaktadır.

Tez çalışması, temelde üç ayrı çalışma başlığından oluşmaktadır. İlk aşamada farklı sentez sürelerinde hazırlanmış ve farklı yüzey aktifler ile kaplanmış örneklerin lüminesans davranışları incelenmiştir. İkinci aşamada oleik asit ile kaplanmış toz haldeki CdSeS, CdS ve CdSe örneklerin optik ve yapısal özellikleri tespit edilmiştir. Son aşamada ise kuantum nokta katkılı olarak hazırlanmış nanokompozitlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Tezde kullanılan kuantum nokta yapıların hazırlanmasında izlenen iki fazlı reaksiyon ortamında sentez metodu oldukça başarılı bir şekilde sonuç vermiştir. İlk olarak aynı kuantum noktaların farklı tanecik boyutuna sahip örneklerin RL davranışlarının incelenmesi amacıyla 144 ve 96 saatlik sentezleme sürelerine sahip oleik asit kaplı iki ayrı CdSeS numunesi için sentez süresinin artmasıyla birlikte parçacık boyutunun büyüdüğü ve RL şiddetinin önemli oranda arttığı görülmüştür.

Farklı değişkenlerin RL spektrumunda meydana getirebileceği değişikliklerin gözlenmesi amacıyla; CdSeS örnekler üzerine kaplanmış farklı yüzey aktiflerin RL spektrumları alınmıştır. Tiyofen kaplı örneğin RL piki, oleik asit kaplı örnek ile karşılaştırıldığında, tiyofenin yük taşıma özelliğinden kaynaklandığı düşünülen düşük şiddetteki pikin mavi bölgeye kaydığı görülmüştür. Yine farklı sentez sürelerinde (96, 120 ve 168 saat) hazırlanmış oleik asit kaplı CdSeS örneklerinin RL şiddetlerinin de sentez süresine bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir.

Kuantum nokta yapılarda parçacık boyutunun büyümesi ile soğurmanın kırmızı bölgeye kaydığı bilinmektedir. Optik soğurma spektrumları alınan 144 ve 96 saatlik sürelerde sentezlenmiş CdSeS TEM görüntüleri üzerinden yapılan boyut

analizinden, 3.8 nm parçacık boyutuna sahip olan CdSeS'in soğurma başlangıcı 700 nm civarında, 3.6 nm parçacık boyutundaki CdSeS'in ise 685nm civarında olduğu görülmüştür. İki CdSeS örneğin boyutları arasındaki 0.2 nm'lik değişim, RL şiddetinde oldukça büyük bir fark oluşturmuştur. Bu da RL spektrumları, kuantum nokta yapıların boyutlarındaki küçük değişimlerin dahi belirlenmesi için alternatif bir yöntem olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca sentez süreci bittikten sonra toz hale getirilen kuantum nokta yapının floresans spektrumu alınabilmesi için bir çözücü içinde tekrar çözündürülmesi ya da hazırlanan örneğin, eğer polimer tabanlı bir kompozit ise mikron seviyesinde kalınlığa sahip film haline getirilmesi gerekmektedir. Ancak RL sistemi numuneye hacimsel olarak nüfuz eden bir sistem olduğu için katı veya sıvı farkı olmaksızın istenilen kalınlıkta malzeme üzerinden spektrum alınmasına olanak sağlamaktadır.

Her bir CdSeS, CdS ve CdSe kuantum nokta yapının RL ve floresans spektrumları alınmış, XRD analizlerinin yanında TEM görüntüleri üzerinden boyut analizi yapılmıştır. CdSeS kuantum nokta için 530 nm' de serbest elektronların yeniden birleşmesinden kaynaklandığı düşünülen yakın bant kıyı emisyonuna ait keskin bir pik, 710 nm civarında geniş ve zayıf şiddette, kristalin yüzey bozukluklarının sebep olduğu düşünülen derin seviye emisyon piki ve 1050 nm civarında ise ana pikten kaynaklanan ikincil RL piki görülmüştür.

CdS kuantum nokta yapının RL spektrumunda 456 nm' de eksiton bağlanma pikinden ileri geldiği düşünülen zayıf bir pik ve 650 nm civarında güçlü ve geniş bir ana parıldama piki görülmüştür. CdSe kuantum nokta yapıya ait 335 nm, 500 nm ve 655 nm civarında RL pikleri verdiği görülmüştür. CdSe örneği, diğer kuantum nokta yapılar ile kıyaslandığında düşük şiddette parıldama pikine sahiptir. CdSe' nin luminesans şiddetinin düşük olmasının nedeni, sentezleme sürecinde oluşabilecek yüzey bozukluklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Floresans spektrumları incelenen kuantum nokta örneklerden CdSeS 504 nm' de, CdS 431 nm' de ve CdSe 612 nm' de emisyon pikine sahiptir. Bunlar arasında CdSeS, en yüksek şiddete sahipken CdSe ise en düşük şiddete sahiptir. Emisyon şiddeti açısından bakıldığında kuantum noktaların floresans şiddetlerinin, RL şiddetleri ile benzer karakterde olduğu görülmüştür.

FTIR spektrumları alınan kuantum nokta yapılardan CdSeS için, 2850 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} $-\text{CH}_2$ simetrik gerilmeleri, 1420 cm^{-1} OH bükülmesi, 1460 cm^{-1} $-\text{CH}_2/ -\text{CH}_3$ bükülme titreşimi, 720 cm^{-1} $-\text{CH}_2 / -\text{CH}_3$ sallanmalarının neden olduğu düşünülen pikler tespit edilmiştir.

Oleik asit kaplı CdSeS, CdS ve CdSe kuantum nokta yapıların XRD analizleri incelendiğinde, elde edilen geniş piklerin numunelerin oldukça küçük boyutlu kristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. CdSeS ve CdS benzer grafikler gösterirken CdSe numunesinde faz değişimleri tespit edilmiştir. CdSeS kristalinin literatür ile uyumlu olan hegzagonal yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.

TEM görüntüleri alınan toz haldeki kuantum noktaların küresel yapıya sahip oldukları açıkça görülmektedir. Görüntülerden elde edilen histogramlardan; CdS 2.6 nm, CdSe 2.8 nm ve CdSeS de 3.8 nm aralığında parçacık boyutlarına sahip oldukları görülmüştür.

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) içerisine CdSeS, CdS ve CdSe kuantum noktaların, ayrı ayrı % 0,2, %1 ve %5 oranlarında karıştırılması ile hazırlanan nanokompozitlerin yapısal, optik ve lüminesans özelliklerine ait analizler yapılmış ve sonuçların birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. TEM ve SEM görüntülerinden malzeme sentezlemesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği belirlenmiştir. Sentezlenen numunelerin optik soğurma spektrumlarından yasak enerji bant aralıkları hesaplanmıştır. Termal analizlerden elde edilen eğrilerden bozunma sıcaklıkları ve kalan madde miktarı hesaplamaları yapılmıştır. Nanokompozitlerde kuantum nokta katkısı ile oluşan optik ve yapısal değişiklikler değerlendirilmiştir.

AYPE içerisine, kuantum noktaların % 0,2, % 1 ve % 5 oranında katkılandırılması ile elde edilen nanokompozitlerde CdSeS, CdS ve CdSe'nin RL spektrumlarında gözlenenler ile aynı noktalarda pikler verdiği görülmüştür. Polimer matris, karışım yüzdesine bağlı olarak RL şiddetinde düşüşe neden olmuştur. RL şiddetindeki bu düşüşün polimerden nanokristale yük transferinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu yük transferi ışımsız olarak yeniden birleşen elektron-boşluk çiftinin oluşumundan kaynaklanır. Bu ışımsız geçişin de RL şiddetinin düşmesine yol açtığı literatürdeki çalışmalarda da tespit edilmiştir.

Kuantum nokta yapılar ve nanokompozitlere ait optik soğurma spektrumları incelenmiştir. $E_g = hc/\lambda_{\text{başlangıç}}$ eşitliğinde λ soğurma kıyılarındaki iki teğetin kesişimi ile belirlenen başlangıç dalgaboyu değerlerine bakılarak örneklerin yasak enerji bant aralıkları hesaplanmıştır. Elde edilen değerlere bakıldığında; AYPE 3.71 eV, CdSeS 1.77 eV, CdS 2.29 eV ve CdSe 1.82 eV olarak belirlenmiştir. Optik soğurma spektrumlarından yalıtkan olan polietilenin kuantum nokta çeşidi ve katkı oranlarının değişimine bağlı olarak yasak enerji bandı değerlerinin 3.23 eV – 2.35 eV aralığında değiştiği görülmüştür.

Kuantum nokta katkılı nanokompozitler ve katkısız saf AYPE örneğin görünür ışık altında ve 365 nm UV ışık altında çekilmiş fotoğraflarında AYPE parıldama yapmazken CdSeS katkılı nanokompozitler yeşil bölgede, CdSe katkılı nanokompozitler mor bölgede ve CdS katkılı nanokompozitler turuncu bölgede parıldama yapmıştır. Fotoğraflarda kuantum nokta yapılarının, polimer matris içerisinde oldukça homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür.

FT-IR spektrumları alınan nanokompozitlerden özellikle CdSeS katkılı örneklerde saf polietilenin soğurma miktarı, katkı ile birlikte azalma göstermiştir. Bu da nano yapının, polimer içerisine uygun bir şekilde dop edildiğini göstermektedir.

Saf polimer ve kuantum nokta katkılı nanokompozitlerin termal kararlılıkları incelenmiş ve termogravimetrik eğrileri verilmiştir. Nanokompozitler ile saf polimerin yaklaşık olarak aynı TG eğrileri göstermiştir. TG analizde polietilene katılan nano kristallerin erime hızını etkilediği belirlenmiştir. Düşük katkı oranlarına sahip (% 0,2 ve %1) nanokompozitler, saf polimere yakın termal kararlılık gösterirken, % 5 kuantum nokta katkılı örnekler daha hızlı bozunum göstermiştir. Nanokompozitlerin diferansiyel termal analizde AYPE'ye ait 110 °C ve 482 °C' ta egzotermik azalan eğriler olduğu tespit edilmiştir. DTA grafiklerinde gözlemlenen keskin endotermik pikler, numune dağılımındaki homojenliğin iyi olduğunu göstermiştir. Polimere bu kuantum noktaların katılması ile hazırlanan nanokompozitlerin saf polietilene kıyasla katkı yüzdesi ile orantılı olarak ısı iletkenliklerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

CdSeS katkılılandırılarak hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafiğinde, polimer matris içerisindeki nanokristal oranının artışı ile birlikte AYPE içerisindeki safsızlıkların artmasından ötürü karakteristik XRD piklerin şiddetlerinde azalma

görülmüştür. AYPE'nin kırınım piklerinin, nano kristale göre çok yüksek olması nedeni ile nanokompozitlerde CdSeS' e ait XRD pikleri görülememiştir.

Kuantum nokta yapıların ve hazırlanan nanokompozitlerin morfolojik yapılarının incelenmesi için alınan SEM görüntülerinde. AYPE'ye ait görüntü literatürde karşılaşılan örnekler ile uyum içerisindedir. Toz haldeki oleik asit kaplı kuantum nokta yapıların SEM görüntülerinde katmanlı kümelenmeler mevcuttur. Polimer matris içerisinde de kuantum nokta yapılar tespit edilmiş ve düzgün bir dağılım sergilediği görülmüştür.

Tez çalışmasında elde edilen numuneler ile fotoluminesans (PL) ve optik uyarımlı lüminesans (OSL) çalışmaları yapılabilir. Polimer gibi yüksek sıcaklıklara dayanımı az olan numunelerde tercih edilen düşük sıcaklıkta termoluminesans ölçümleri alınarak farklı teknikler ile de inceleme yapmak mümkün olabilir. Ayrıca farklı çekirdek / kabuk yapısına sahip kuantum noktalar sentezlenerek, kabuğun ya da çekirdeğin değiştirilmesi ile oluşabilecek optik ve yapısal özellikler üzerine çalışmalar yapılabilir. Diğer taraftan kuantum nokta yapıların farklı yüzey aktifler ile kaplanması doğuracağı sonuçlar ilgi çekici olacaktır. Son olarak da, elde edilen nanokompozitler dışında farklı polimerler ile numuneler hazırlanarak meydana gelecek değişiklikler incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Mansur, H.S.: Quantum dots and nanocomposites. Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology. 2010, 2, 113–129 .
- [2] Mansur, H.S., Vasconcelos, W.L., Grieser, F., Caruso, F.: Photoelectrochemical behaviour of CdS “Q-state” semiconductor particles in 10,12-nonacosadiynoic acid polymer langmuir-blodgett films. J. Mater. Sci. 1999, 34, 5285–5291.
- [3] Dai, G., Gou, G., Wu, Z., Chen, Y., Li, H., Wan, Q., Zou, B.: Fabrication and micro-photoluminescence property of CdSe/CdS core/shell nanowires. Appl. Phys. A. 2015, 119, 343–349.
- [4] Lei, Y., Fang, C., Xu, J., He, Y.: Enhanced photoelectric properties of CdSe/graphene composites with various contents of graphene. Ceram. Int. 2016, 42, 5326–5330.
- [5] Keskin, İ.Ç., Türemiş, M., Katı, M.İ., Kibar, R., Şirin, K., Çipiloğlu, M.A., Kuş, M., Büyükçelebi, S., Çetin, A.: The radioluminescence and optical behaviour of nanocomposites with CdSeS quantum dot. J. Lumin. 2017, 185, 48–54.
- [6] Efros, A.F., Rosen, M.: Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. Phys. Rev. Lett. 1997, 78, 1110–1113.
- [7] Norris, D.J., Bawendi, M.G.: Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. Phys. Rev. B. 1996, 53, 16338–16346.
- [8] Fogg, D.E., Radzilowski, L.H., Dabbousi, B.O., Schrock, R.R., Thomas, E.L., Bawendi, M.G.: Fabrication of Quantum Dot-Polymer Composites: Semiconductor Nanoclusters in Dual-Function Polymer Matrices with Electron-Transporting and Cluster-Passivating Properties. Macromolecules. 1997, 30, 8433–8439.
- [9] Spanhel, L., Haase, M., Weller, H., Henglein, A.: Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 5649–5655.
- [10] Kortan, A.R., Hull, R., Opila, R.L., Bawendi, M.G., Steigerwald, M.L., Carroll, P.J., Brus, L.E.: Nucleation and growth of cadmium selenide on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1327–1332.
- [11] Eychmüller, A., Mews, A., Weller, H.: A quantum dot quantum well: CdS/HgS/CdS. Chem. Phys. Lett. 1993, 208, 59–62.
- [12] Ivanov, S.A., Nanda, J., Piryatinski, A., Achermann, M., Balet, L.P., Bezel, I. V., Anikeeva, P.O., Tretiak, S., Klimov, V.I.: Light Amplification Using Inverted Core/Shell Nanocrystals: Towards Lasing in the Single-Exciton Regime. J. Phys. Chem. B. 2004, 108, 10625–10630.
- [13] Little, R.B., El-Sayed, M.A., Bryant, G.W., Burke, S.: Formation of quantum-dot quantum-well heteronanostructures with large lattice mismatch: ZnS/CdS/ZnS. J. Chem. Phys. 2001, 114, 1813–1822.
- [14] Wang, Q., Pan, D., Jiang, S., Ji, X., An, L., Jiang, B.: A new two-phase route to high-quality CdS nanocrystals. Chem. - A Eur. J. 2005, 11, 3843–3848.
- [15] Singha, A., Roy, A.: Quantitative analysis of thermal stability of CdSe/CdS core-shell nanocrystals under infrared radiation. J. Mater. Res. 2006, 21, 1385–1389.
- [16] Ying, E., Li, D., Guo, S., Dong, S., Wang, J.: Synthesis and Bio-Imaging

- Application of Highly Luminescent Mercaptosuccinic Acid-Coated CdTe Nanocrystals. PLoS One. 3, 2008,e2222.
- [17] Talapin, D. V, Mekis, I., Go, S., Kornowski, A., Benson, O., Weller, H.: CdSe / CdS / ZnS and CdSe / ZnSe / ZnS Core - Shell - Shell Nanocrystals.2004,18826–18831.
- [18] M.J. Li, H. Zhang, J.H. Zhang, C.L. Wang, K. Han, B. Yang, J. 2006, 300, 564. Colloid Interface Sci. 2006, 300, 564.
- [19] Firth, A. V., Haggata, S.W., Khanna, P.K., Williams, S.J., Allen, J.W., Magennis, S.W., Samuel, I.D.W., Cole-Hamilton, D.J.: Production and luminescent properties of CdSe and CdS nanoparticle-polymer composites. J. Lumin. 109, 163–172 (2004).
- [20] Rodriguez-Viejo, J., Jensen, K.F., Mattoussi, H., Michel, J., Dabbousi, B.O., Bawendi, M.G.: Cathodoluminescence and photoluminescence of highly luminescent CdSe/ZnS quantum dot composites. Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 2132–2134.
- [21] Kibar, R. Farklı Metal İyonları İle Bombalanan SrTiO₃ Kristalinin ve Bazı Minerallerin Nükleer ve Diğer Yöntemlerle İncelenmesi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İzmir, 2007, 223s.(Doktora Tezi)
- [22] Çetin, A. Farklı Metalik İyonlarla Bombalanan ZnO Örneklerinin Fiziksel ve Yapısal Özelliklerinin Nükleer, Lüminesans ve Diğer Teknikler Kullanılarak İncelenmesi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İzmir, 2007, 189s.(Doktora Tezi)
- [23] Keskin, İ. Ç. Kemenerit'in Karakterizasyonu ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Manisa, 2012, 57s . (Yüksek Lisans Tezi)
- [24] Durukan, M., Minerallerin Optiksel Soğurma ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Manisa, 2008, 65s . (Yüksek Lisans Tezi)
- [25] Fox, M. Optical Properties of Solids. Oxford University Press, New York, Amerika, 2001, 305s.
- [26] Singh, A.K., Tiwari, J., Yadav, A., Jha, R.K.: MATLAB User Interface for Simulation of Silicon Germanium Solar Cell. 2015, (2015).
- [27] Arslanlar, Y. T. Doğal Taşların Ve Sentetiklerinin Karakteristik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Manisa, 2011, 101s . (Doktora Tezi)
- [28] Türemiş, M. Nanoparçacık İçeren Polimerlerin Optiksel ve Yapısal Karakterizasyonlarının İncelenmesi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Manisa, 2016, 103s. (Doktora Tezi)
- [29] Aydoğan, Ş.: Katıhal Fiziği, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara ,2011, 616s.
- [30] Chan, W.C.W., Maxwell, D.J., Gao, X., Bailey, R.E., Han, M., Nie, S.: Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging. Curr. Opin. Biotechnol. 2002, 13, 40–46.
- [31] Jean- Pierre Colinge, C.A.C.: Physics of Semiconductor Devices. Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara (2011).
- [32] <https://www.renesas.com/en-us/support/technical-resources/engineer-school/electronic-circuits-02-diodes-transistors-fets.html>.
- [33] Jamieson, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M., Seifalian, A.M.: Biological applications of quantum dots. Biomaterials. 2007, 28, 4717–4732.
- [34] Alivisatos, a P., Gu, W., Larabell, C.: Quantum dots as cellular probes. Annu.

- Rev. Biomed. Eng. 2005, 7, 55–76.
- [35] Brus, L.E.: Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* 1984, 80, 4403.
- [36] Üstün, T., Kuantum Nokta Temelli Bellek Yapılarda Kuantum Noktalarının Elektronik Yapısının Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi İle Belirlenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2011, 65s, (Yüksek Lisans Tezi).
- [37] Günes, S., Sarıçiftci, N.S.: Hybrid solar cells. *Inorganica Chim. Acta.* 2008, 361, 581–588.
- [38] Yenel, E. Kuantum Noktacık Temelli Hibrit Güneş Pillerine Yönelik Kuantum Nokta Yapılarının Eldesi ve Karakterizasyonu, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 2012, 91s. (Yüksek Lisans Tezi)
- [39] <http://www.wichlab.com/research/>.
- [40] Murray, C.B., Norris, D., Bawendi, M.G.: Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8706–8715.
- [41] Submitted, T., Development of Semiconductor Nanocrystals for Biotechnological Applications. (2008).
- [42] Chou, K., Dennis, A.: Förster Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors. *Sensors.* 2015, 15, 13288–13325.
- [43] Carrillo-Carrión, C., Cárdenas, S., Simonet, B.M., Valcárcel, M.: Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light. *Chem. Commun. (Camb).* 2009, 5214–26.
- [44] Asselin, J., Viger, M.L., Boudreau, D.: Metal-Enhanced Fluorescence and FRET in Multilayer Core-Shell Nanoparticles. *Adv. Chem.* 2014, 1–16.
- [45] <http://en.rusnano.com/>, <http://en.rusnano.com/>.
- [46] Drbohlavova, J., Adam, V., Kizek, R., Hubalek, J.: Quantum dots - characterization, preparation and usage in biological systems. *Int. J. Mol. Sci.* 10, 656–673 (2009).
- [47] Qu, L., Peng, Z.A., Peng, X.: Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals. 2001, 1–5.
- [48] Tilki S., Flüoresans Nanokrsital Yapıların Sentezi, Kristal Yapılarının İncelenmesi ve Polimer Hibrid Işık Veren Diyodlarda Uygulamalar, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 2012, 73s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [49] Adreus D. L., Biomedical Photonics, Spectroscopy, and Microscopy, Wiley Science Wise Co-Publication, 2015, 576s.
- [50] Mansur, H.S., Grieser, F., Urquhart, R.S., Furlong, D.N.: Photoelectrochemical Behaviour of Q-state CdS,Se(- Arachidic Acid Langmuir-Blodgett Films Particles in. *J.Chem.Soc.* 1995, 91, 3399–3404.
- [51] Crouch, D., Norager, S., Brien, P.O., Park, J., Pickett, N., Crouch, B.Y.D., Norager, S., Brien, P.O.: New Synthetic Routes for Quantum Dots New synthetic routes for quantum dots. 2016, 361, 297–310.
- [52] Pan, D., Zhao, N., Wang, Q., Jiang, S., Ji, X., An, L.: Facile synthesis and characterization of luminescent TiO₂ nanocrystals. *Adv. Mater.* 17, 1991–1995 (2005).
- [53] She, X., Zhang, Q., Wang, C., Chen, S.: RSC Advances New insights into the phosphine-free synthesis of ultrasmall Cu_{2-x}Se nanocrystals at the liquid –

- liquid interface. RSC Adv. 2015, 5, 90705–90711.
- [54] Tetyana Torchynska and Yuri Vorobiev: World ' s largest Science , Technology & Medicine Open Access book publisher Semiconductor II-VI Quantum Dots with Interface States and Their Biomedical Applications.
- [55] Schulz-Drost, C., Sgobba, V., Guldi, D.M.: Zero- Versus one-dimensional water-soluble CdTe nanocrystals - Synthesis and photophysical characterization. J. Phys. Chem. C. 2007, 111, 9694–9703.
- [56] Jana, N.R., Earhart, C., Ying, J.Y.: Synthesis of water-soluble and functionalized nanoparticles by silica coating. Chem. Mater. 2007, 19, 5074–5082.
- [57] Lan, G.-Y., Lin, Y.-W., Huang, Y.-F., Chang, H.-T.: Photo-assisted synthesis of highly fluorescent ZnSe(S) quantum dots in aqueous solution. J. Mater. Chem. 2007, 17, 266.
- [58] Wu, W., Ye, H.A., Gao, Y., Chang, Q., Zheng, Z., Yang, Y.: Evolution of fluorescence resonance energy transfer between close-packed CdSeS quantum dots under two-photon excitation. J. Colloid Interface Sci. 2011, 357, 331–335.
- [59] Parak, W.J., Pellegrino, T., Plank, C.: Labelling of cells with quantum dots. Nanotechnology. 2005, 16, R9–R25.
- [60] Nguyen, H.Q.: Synthesis and optical properties of CdSe nanocrystals and CdSe/ZnS core/shell nanostructures in non-coordinating solvents. Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2010, 1, 25004.
- [61] Erdogan, A., Karakaya, C., Gonce, M.K., Buyukcelebi, S., Yenel, E., Kara, K., Ozcivan, A.N., Can, M., Kus, M., Demic, S.: Surface modification of CdSeS nanocrystals for polymer hybrid solar cells. RSC Adv. 2016, 6, 27627–27631.
- [62] M. Kırak, Küresel Kuantum Noktalarında Dış Elektrik Ve Manyetik Alanda Hidrojenik Safsızlık Problemi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2011, (Doktora Tezi).
- [63] <https://news.samsung.com/global/why-are-quantum-dot-displays-so-good>.
- [64] <https://www.photonics.com/Article.aspx?AID=14668>.
- [65] Farias, P.M.A., Santos, B.S., Fontes, A.: Semiconductor Fluorescent Quantum Dots: Efficient Biolabels in Cancer Diagnostics. In: Mohamed Henine (ed.) Micro and Nano Technologies in Bioanalysis. pp. 407–419. Elsevier Inc., Amsterdam (2009).
- [66] Saçak, M., Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara, 2014, 461s.
- [67] <http://www.nkfu.com/etilen-nedir/>.
- [68] <http://www.bbc.co.uk/school68>http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/ocr_gateway/carbon_chemistry/designer_polymersrev1.shtml.
- [69] Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N., Akovalı, G. Plastikler ve Plastik Teknolojisi. Çantay Kitabevi, İstanbul, 1998, 506s.
- [70] Callister, D. W., Rethwisch, D.D., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Nobel Yayınevi, Ankara, 2013, 992s.
- [71] Açıkgoz, M., Termoplastik Polimerler Üzerine Peroksit Etkisi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Manisa, 2014, 54s . (Yüksek Lisans Tezi)
- [72] Goodship, V., Practical Guide to Injection Moulding. Rapra Technology Limited and Arburg Limited, Shropshire, 2004, 278s.
- [73] <http://www.petkim.com.tr/Sayfa/1/228/URETIM-FABRIKALAR-AYPE-FABRIKASI.aspx>.

- [74] Orefice, R.L., Hench, L.L., Brennan, A.B.: Effect of particle morphology on the mechanical and thermo-mechanical behavior of polymer composites. J. Brazilian Soc. Mech. Sci. 23, (2001).
- [75] Jang-K. Kim Y., Wing M., Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites, Elsevier Science, 1998, 416s.
- [76] Akdoğan Eker, A., Plastik Matrisli Kompozitler Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2008.
- [77] <http://everlight-uva.com/>.
- [78] Yurdakul, K., Kalsiyum Karbonat (CaCO_3) Dolgulu Polietilen Filmlerin Hazırlanması ve Geçirgenlik Özelliklerinin İncelenmesi,” İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2015, 114s. (Yüksek Lisans Tezi)
- [79] Sepet, H., “Nano-Partikül Takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen Nanokompozitlerin Üretimi Ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması,” Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 2014, 139s. (Yüksek Lisans Tezi)
- [80] Albayrak Arı, G., Polimer Nanokompozitlerin Özelliklerine Değişik Nanopartiküllerin Etkisinin İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2009, 183s. (Doktora Tezi)
- [81] Du, F., Scogna, R.C., Zhou, W., Brand, S., Fischer, J.E., Winey, K.I.: Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity. *Macromolecules*. 2004, 37, 9048–9055.
- [82] Roy, M., Nelson, J.K., Maccrone, R.K., Schadler, L.S., Reed, C.W., Keefe, R.: Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface. *Dielectr. Electr. Insul. IEEE Trans.* 2005, 12, 629–643.
- [83] Holister, P., Weener, J.-W., Vas, C.R., Harper, T., Cientifica: Nanoparticles: Technology White Paper No.3. Cientifica. 11 (2003).
- [84] Sharma, S.N., Vats, T., Dhenadhayalan, N., Ramamurthy, P., Narula, A.K.: Ligand-dependent transient absorption studies of hybrid polymer: CdSe quantum dot composites. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2012, 100, 6–15.
- [85] Alexandre, M., Dubois, P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 2000, 28, 1–63.
- [86] Liu, X., Wu, Q.: PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer (Guildf)*. 2001, 42, 10013–10019.
- [87] Vaia, R.A., Giannelis, E.P.: Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules*. 1997, 30, 8000–8009.
- [88] Çengel, Ö., Peroksitlerin Alçak Yoğunluklu Polietilen (Aype) Üzerine Etkisi , Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü : Kimya Anabilim Dalı Manisa, 2013, 70s. (Yüksek Lisans Tezi)
- [89] https://app.petkim.com.tr/web/files/urunler/tr/UR.13-BF-U1333_1.pdf.
- [90] Cengiz, İ., Polietilen ve Polipropilen Esaslı Ürünlerin, Plastik Enjeksiyon İşlem Parametreleri ve Termodinamik Yöntemlerle Isı Yayıllımının İncelenmesi, Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Kstamonu, 2012, 125s. (Yüksek Lisans Tezi)
- [91] Li, M., Zhang, H., Zhang, J., Wang, C., Han, K., Yang, B.: Easy preparation and characterization of highly fluorescent polymer composite microspheres

- from aqueous CdTe nanocrystals. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 300, 564–568.
- [92] <http://defam.cbu.edu.tr/pageLaboratuvarlar.aspx?ID=15>.
- [93] mehmet yüksel. (2008).
- [94] <http://mam.iyte.edu.tr/sem/>.
- [95] <http://binoculars.net/principle-electron-microscope/>.
- [96] <https://medicine.yale.edu/ccmi/em/instruments/microscopes.aspx#modal-gallery>.
- [97] <http://merlab.metu.edu.tr/yuksek-kontrastli-transmisyon-elektron-mikroskobu-ctem>.
- [98] https://www.uni-arburg.de/fb13/researchgroups/of/surface_spectroscopy/iras.
- [99] Le Caër, S., Pin, S., Esnouf, S., Raffy, Q., Renault, J.P., Brubach, J.-B., Creff, G., Roy, P.: A trapped water network in nanoporous material: the role of interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 17658.
- [100] Skoog, D.A., Holler, F.J., ve Nieman, T.A.: Skoog, D.A., Holler, F.J., ve Nieman, T.A. (2007). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Çev. Ed.: Esmâ Kılıç, Hamza Yılmaz, Fitnat Köseoğlu, Bilim Yayıncılık, Ankara. 1.Baskı - 940 Sayfa. (2007).
- [101] <http://defam.cbu.edu.tr/pageCihazlar.aspx?ID=1038>
- [102] Çanlı, M., Zeolitin Modifiye Edilmesi ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri enstitüsü, Manisa, 2013, 114s. (Doktora Tezi)
- [103] <http://defam.cbu.edu.tr/pageLaboratuvarlar.aspx?ID=24>.
- [104] Şirin, K., Preparation of Polymer Blends and Their Composites, and Determination of Their Properties, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İzmir, 2008, 147s, (Doktora Tezi)
- [105] Husham, M., Hassan, Z., Selman, A.M., Allam, N.K.: Microwave-assisted chemical bath deposition of nanocrystalline CdS thin films with superior photodetection characteristics. *Sensors Actuators, A Phys.* 2015, 230, 9–16.
- [106] Shen, Q., Xue, J., Liu, J., Jia, H., Liu, X., Xu, B.: Shape-controlled synthesis of three-dimensional branched CdS nanostructure arrays: structural characteristics and formation mechanism. *CrystEngComm.* 2013, 15, 1007.
- [107] Yu, W.W., Qu, L., Guo, W., Peng, X.: Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem. Mater.* 2003, 15, 2854–2860.
- [108] Gao, B., Shen, C., Yuan, S., Zhang, B., Zhang, M., Yang, Y., Chen, G.: Influence of nanocrystal size on the quantum dots sensitized solar cells' performance with low temperature synthesized CdSe quantum dots. *J. Alloys Compd.* 2014, 612, 323–329.
- [109] Quinlan, F.T., Kuther, J., Tremel, W., Knoll, W., Risbud, S., Stroeve, P.: Reverse Micelle Synthesis and Characterization of ZnSe Nanoparticles. *Langmuir.* 2000, 16, 4049–4051.
- [110] Pinna, N., Weiss, K., Sack-Kongehl, H., Vogel, W., Urban, J., Pileni, M.P.: Triangular CdS Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Stability. *Langmuir.* 2001, 17, 7982–7987.
- [111] Adegoke, O., Nyokong, T., Forbes, P.B.C.: Optical properties of water-soluble L-cysteine-capped alloyed CdSeS quantum dot passivated with ZnSeTe and ZnSeTe/ZnS shells. *Opt. Mater. (Amst).* 2015, 46, 548–554.
- [112] Chen, X., Hutchison, J.L., Dobson, P.J., Wakefield, G.: Tuning the internal

- structures of CdSeS nanoparticles by using different selenium and sulphur precursors. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2010, 166, 14–18.
- [113] Kandasamy, K., Singh, H.B., Kulshreshtha, S.K.: Synthesis and characterization of CdS and CdSe nanoparticles prepared from novel intramolecularly stabilized single-source precursors. *J. Chem. Sci.* 2009, 121, 293–296.
- [114] Kumar, U., Kumari, K., Sharma, S.N., Kumar, M., Vankar, V.D., Kakkar, R., Kumar, V.: Role of surface modification of colloidal CdSe quantum dots on the properties of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Colloid Polym. Sci.* 2010, 288, 841–849.
- [115] Sehgal, P., Narula, A.: Quantum dot sensitized solar cell based on poly (3-hexyl thiophene)/ CdSe nanocomposites. *Opt. Mater. (Amst).* 2015, 48, 44–50.
- [116] Wang, H.M., Hsiao, S.H.: Electrochemically and electrochromically stable polyimides bearing tert-butyl-blocked N,N,N',N'-tetraphenyl-1,4-phenylenediamine units. *Polymer (Guildf).* 2009, 50, 1692–1699.
- [117] Avci, A., Şirin, K.: Fluorescence, Thermal, Electrochemical, and Morphological Properties of New Poly(Urethane-İmide)s: Synthesis and Characterization. *J. Macromol. Sci. Part A.* 2014, 51, 488–498.
- [118] Fang, Y., Chen, L.I., Wang, C., Chen, S.U.: Facile Synthesis of Fluorescent Quantum Dot-Polymer Nanocomposites via Frontal Polymerization. 2010, 48, 2170–2177.
- [119] Mohan, S., Oluwafemi, O.S.: Simple synthesis of orange fluorescent CdSe-polycaprolactone nanofiber via a completely non-phosphine based route. *Mater. Lett.* 2016, 174, 157–161.
- [120] Liu, B., Lü, X., Wang, C., Tong, C., He, Y., Lü, C.: White light emission transparent polymer nanocomposites with novel poly(p-phenylene vinylene) derivatives and surface functionalized CdSe/ZnS NCs. *Dye. Pigment.* 2013, 99, 192–200.
- [121] Ma, Y., Zhang, B., Gu, M., Huang, S., Liu, X., Liu, B., Ni, C.: Bulk Synthesis of Homogeneous and Transparent Bulk Core / Multishell Quantum Dots / PMMA Nanocomposites with Bright Luminescence. 2013, 1548–1553.
- [122] Li, Z., Wan, S., Xu, W., Wang, Y., Shah, B.R., Jin, W., Chen, Y., Li, B.: Highly luminescent film functionalized with CdTe quantum dots by layer-by-layer assembly. 2015, 41893, 4–9.
- [123] Suthan, T., Rajesh, N.P., Mahadevan, C.K., Sajan, D., Bhagavannarayana, G.: Growth and characterization of organic material 2-hydroxypyridine single crystal by modified vertical Bridgman technique. *Mater. Chem. Phys.* 2011, 130, 915–920.
- [124] Cowie, J.M.: *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*. CRC Pres, Newyork (2007).
- [125] Kaur, J., Tripathi, S.K.: Thermally and optical-induced effect on optical and electrical parameters of Ag-doped CdSe thin films. *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* 2015, 28, 591–599.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İlker Çetin KESKİN
Doğum Yeri ve Yılı : Keşan / Edirne, 1985
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ilkercetinkeskin@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Keşan Anadolu Lisesi, 2003.
Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2009
Tezsiz Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Orta Öğretim Alan Öğr. Fen ve Matematik Alanl. Eğt.,2010
Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012

Mesleki Deneyim

M.C.B.Ü. Akhisar MYO 2017- (Halen)

Yayınları

A. Uluslararası hakemli dergilerde (SCI ve SCI Expanded) yayımlanan makaleler

A1. İ.Ç. Keskin, M.Türemiş, M.İ. Katı, R.Kibar, K. Şirin, M.A.Çipiloğlu, M.Kuş, S. Büyükçelebi, A.Çetin. “The radioluminescence and optical behaviour of nanocomposites with CdSeS quantum dot” Journal of Luminescence. 2017, 185, 48-54.

A2. Türemiş M., Keskin I.C., Katı M. I., Kibar R., Şirin K., Çanlı M., Çorumlu V., Çetin A. Optimizing optical and structural Properties of Nanocomposites by ZnO and BP-3, Journal of Russian Physical Chemistry A. 2016 (Accepted)

A3. Katı, M. İ., Türemiş, M., **Keskin, İ.C.**, Tastekin, B., Kibar, R., Çetin A., Can, N. Luminescence behaviour of beryl (aquamarine variety) from Turkey. Journal of Luminescence. 2012, 132, 2599-2602.

B. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

B1. Katı, M. İ., Kadiroğulları, K., Türemiş, M., **Keskin, İ.Ç.**, Çetin A., Kibar, R. The Investigation of Thermoluminescence Properties of Tooth Enamel. El-Cezerî Journal of Science and Engineering. 2016, 3, 297-303.

B2. Katı, M. İ., Sam, G., **Keskin, İ.Ç.**, Türemiş, M., Çetin A., Kibar, R. Pembe Spodümenin Termoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması. El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi. 2016, 3, 258-271.

C. Uluslararası bildiriler

C1. Altuğ, C., Türemiş, M., **Keskin, İ.Ç.**, Katı, M.İ., Çorumlu, V., Üstün, S., Kibar, R., Çetin, A. Examining with Different Techniques Physical and Optical Properties of the Olivine Mineral in Turkey. 5TH International Vocational Schools Symposium (UMYOS), Prizren/ KOSOVO, 18-20 May 2016. (Sözlü sunum)

C2. Sam, G., Türemiş, M., **Keskin, İ.Ç.**, Arslanlar, Y., Çetin, A., Kibar, R. Spodümenin Lüminesans ve Optik Soğurma Özelliklerinin İncelenmesi. International Conference on Luminescence and ESR Dosimetry, LUMIDOZ-8, Ankara-TÜRKİYE, 27-29 August 2014.

C3. Türemiş, M., Tastekin, B., Katı, M.İ., **Keskin, İ.C.**, Kibar, R., Çetin, A., Can, N. The Influence of Annealing on Thermoluminescence Behaviour in ZnO. Conference on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, CORALS II, Madrid/SPAIN, 18-20 May 2011.

C4. Katı, M.İ., Türemiş, M., **Keskin, İ.C.**, Tastekin, B., Hatipoğlu, M., Kibar, R., Çetin, A., Can, N. Optical Absorption, Cathodo- And Radioluminescence In Diaspore. Conference on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, CORALS II, Madrid/SPAIN, 18-20 May 2011.

C5. Tastekin, B., Turemis, M., Katı, M.İ., **Keskin, I.C.**, Kibar, R., Çetin, A., Can, N. Effects of thermal annealing on the thermoluminescence properties of ion-implanted SrTiO₃. Conference on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, CORALS II, Madrid/SPAIN, 18-20 May 2011.

C6. Keskin, I.C., Katı, M.İ., Turemis, M., Tastekin, B., Kibar, R., Çetin, A., Can, N. Thermoluminescence Of The Blue And White Chalcedony From Turkey. Conference on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, CORALS II, Madrid/SPAIN, 18-20 May 2011.

C7. Kibar, R., Katı, M.İ., Çetin, A., Turemis, M., **Keskin, I.C.**, Tastekin, B., Hatipooglu, M., Can, N. Structure and Luminescence Characteristics of Aquamarine from TURKEY. Conference on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, CORALS II, Madrid/SPAIN, 18-20 May 2011. (Sözlü sunum)

D. Ulusal bildiriler

D1. Türemiş, M., Katı, M. İ., Taştekin, B., Keskin, İ. Ç., Çetin, A., Kibar, R., Can, N. Ametist Mineralinin Termolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi. Lüminesans Dozimetri Kongresi, LUMIDOZ-IV, Gaziantep-TÜRKİYE, 20-22 Eylül, 2010.

D2. Katı, M. İ., Türemiş, M., Taştekin, B., Keskin, İ. Ç., Çetin, A., Kibar, R., Can, N. Kütahya Yöresinden Çıkarılan Kalsit Mineralinin Termolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi. Lüminesans Dozimetri Kongresi, LUMIDOZ-IV, Gaziantep-TÜRKİYE, 20-22 Eylül, 2010.

D3. Taştekin, B., Katı, M. İ., Türemiş, M., Keskin, İ. Ç., Çetin, A., Kibar, R., Can, N. Deniz Tuzunun Kinetik Karakterizasyonunun İncelenmesi. Lüminesans Dozimetri Kongresi, LUMIDOZ-IV, Gaziantep-TÜRKİYE, 20-22 Eylül, 2010.

D4. Türemiş, M., Katı, M. İ., Keskin, İ.Ç., Taştekin, B., Kibar, R., Çetin, A., Can, N. Cu Aşılannmış ZnO Kristalinin Termolüminesans ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Lüminesans Dozimetri Kongresi, LUMIDOZ-V, Mersin-TÜRKİYE, 8-9 Eylül 2011.

D5. Katı, M. İ., Türemiş, M., Keskin, İ.Ç., Taştekin, B., Kibar, R., Çetin, A., Can, N. Ege Bölgesinden Çıkarılan Bazı Süstaşlarının Termoluminesans ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Lüminesans Dozimetri Kongresi, LUMİDOZ-V, Mersin-TÜRKİYE, 8-9 Eylül 2011.

D6. Keskin, İ.Ç., Türemiş, M., Katı, M. İ., Taştekin, B., Kibar, R., Çetin, A., Can, N. Kemenerit'in Karakterizasyonu ve Lüminesans Özellikleri. Lüminesans Dozimetri Kongresi, LUMİDOZ-V, Mersin-TÜRKİYE, 8-9 Eylül 2011.

D7. Ertik, T., Aydemir, H. Türemiş, M., Katı, M. İ., Keskin, İ.Ç., Taştekin, B., Kibar, R., Çetin, A., Can, N. Sitrinin Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi. Lüminesans Dozimetri Kongresi, LUMİDOZ-V, Mersin-TÜRKİYE, 8-9 Eylül 2011.

D8. Taştekin, B., Katı, M. İ., Keskin, İ.Ç., Türemiş, M., Kibar, R., Çetin, A., Can, N. Cu ve Tb Aşıl原因 STO Kristalinin Termoluminesans ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Lüminesans Dozimetri Kongresi, LUMİDOZ-V, Mersin-TÜRKİYE, 8-9 Eylül 2011.

Projeler

Proje Numarası : CBÜ BAP FEF 2015-126

Proje Başlığı : Türkiye'deki Olivin Mineralinin Fiziksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi

Proje Desteği : 4.760,17 TL

Proje Yürütücüsü : Doç. Dr. Ahmet ÇETİN (Araştırmacı: İlker Çetin KESKİN)