

CdSe NANOKRİSTALLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Neslihan AKÇAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2011

ANKARA

CdSe NANOKRİSTALLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Neslihan AKÇAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2011

ANKARA

Neslihan AKÇAY tarafından hazırlanan “CdSe NANOKRİSTALLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Abdullah GÜNEN

.....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK

.....

Fizik, Muğla Üniversitesi

Prof. Dr. Abdullah GÜNEN

.....

Fizik, Gazi Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR

.....

Fizik, Gazi Üniversitesi

Tarih: 14/01/2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Neslihan AKÇAY

CdSe NANOKRİSTALLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**(Yüksek Lisans Tezi)****Neslihan AKÇAY****GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ****Ocak 2011****ÖZET**

Bu tez çalışmasında sulu çözeltiler içerisinde CdS, CdSe ve CdSe/CdS nanoparçacıkları sentezlenmiştir. İlk olarak su banyosunda 75°C sıcaklıkta Se kaynağı olarak toz selenyum kullanılmış ve Se, Cd⁺² iyonları ile sıvı-gaz reaksiyonu yoluyla birleşerek CdSe nanoparçacıkların üretimi yapılmıştır. İkinci olarak Na₂S-H₂SO₄'ün reaksiyonundan oluşan H₂S gazı bir kükürt kaynağı olarak kullanılmış ve 75°C sıcaklıkta S, Cd⁺² iyonları ile sıvı-gaz reaksiyonu yoluyla birleşerek CdS nanoparçacıkların elde edilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir sentez basamağı, yaklaşık 20 dk sürmüştür. Son olarakta bu iki basamak sırayla aynı çözelti içerisinde oluşturulmuş ve CdSe/CdS nanoparçacıklarının ve çekirdek/kabuk yapısının olabileceği gösterilmiştir. Elde edilen sonuçların TEM ve UV-görünür spektrometresi analizleri yapılarak literatürle karşılaştırılmıştır.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : CdS, CdSe, Nanokristal, Kuantum noktacıklar
Sayfa Adedi : 68
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Abdullah GÜNEN

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CdSe NANOPARTICLES**(M. Sc. Thesis)****Neslihan AKÇAY****GAZI UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****January 2010****ABSTRACT**

In this study, CdS, CdSe, and CdSe/CdS nanoparticles were synthesized in aqueous solutions. First of all, CdSe nanoparticles were produced under water-bath, using Se powder as a selenium source and by Se combined with Cd^{+2} ions by water-gas reaction at 75°C. Secondly, CdS nanoparticles were obtained at 75°C, using H_2S generated by the reaction of $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{SO}_4$ as a sulfur source and by S combined with Cd^{+2} ions by water-gas reaction. The synthesis time of every step was about 20 min. Lastly, these two steps were generated in the same solution respectively and the possibility of generating of CdSe/CdS nanoparticles and core/shell structure was showed. The obtained results were characterized by using TEM and UV-visible spectrophotometry and compared with literature.

Science Code : 202.1.147**Key Words : CdS, CdSe, Nanocrystal, Quantum Dots****Page number : 68****Adviser : Prof. Dr. Abdullah GÜNEN**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca gösterdiği destek ve yardımlarından dolayı değerli danışman hocam Prof. Dr. Abdullah GÜNEN'e çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, büyük yardımlarını gördüğüm hocalarım Yrd. Doç Dr. Şükrü ÇAVDAR'a, Yrd. Doç. Dr. Haluk KORALAY'a ve Yrd. Doç. Dr. Haydar DİŞBUDAK'a, TEM analizlerinde büyük emeği geçen hocam Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK'e ve imkanlarını kullandığımız Muğla Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Merkezi'ne çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana maddi, manevi en büyük desteği veren aileme, özellikle annem, teyzem ve ablam Asena AKÇAY'a, çalışmalarım süresince bana destek olan arkadaşlarım Celil SEYFİ ve Ayten ARSLAN'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1.Nanobilim	3
2.2.Nanoyapılar	4
2.2.1.Nanoyapılarda boyut	4
2.2.2.Nanoparçacıklar	5
2.2.3.Kuantum noktacıklar	8
2.3.Yarıileken Malzemeler	9
2.3.1.Karbon elementi ve karbon nanoyapılar	11
2.3.2.II-VI grubu yarıiletkenler	15
2.3.3.Kadmiyum selenür	16
2.3.4.Kadmiyum sülfür	17
2.3.5.Yarıiletken nanokristaller	18
2.3.6.Çekirdek /kabuk nanokristaller	21
2.4.Nanomalzemelerin Üretim Yöntemleri	22
2.4.1.Kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition-CVD)	25

Sayfa

2.4.2.Fiziksel buhar biriktirme (PVD).....	26
2.4.3.Elektrodepolama yöntemi.....	28
2.4.4.Sol-jel yöntemi.....	30
2.4.5.Mikro emülsiyon/ters misel yöntemi	33
2.4.6.Poliol yöntemi.....	35
3.DENEYSEL MATERYAL VE METOD	37
3.1.Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM).....	37
3.2.UV-Görünür Spektrofotometresi (UV-Vis).....	38
4.DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
4.1.CdSe ve CdSe/CdS Nanoparçacıkların Sentezlenmesi	41
4.1.1.NaHSe'in ethanol çözeltisinin hazırlanması	41
4.1.2.CdSe nanoparçacıklarının çözeltisinin hazırlanması	42
4.1.3.CdSe/CdS nanoparçacıklarının çözeltisinin hazırlanması.....	44
4.2.TEM Ölçümleri	46
4.3.UV-Görünür Ölçümleri.....	54
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	57
ÖZGEÇMİŞ.....	68

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Farklı Nanoparçacık Örnekleri.....	6
Çizelge 2.2. Bilinen bazı yarıiletken malzemeler a)yarıiletkenlerin elde edildiği elementlerin bir bölümü b) element ve bileşik bazı yarıiletkenler	10
Çizelge 2.3. II-VI bileşik yarıiletkenlerinin oda sıcaklığındaki bant aralık değerleri	15
Çizelge 2.4. Yukarıdan aşağıya üretim yöntemleri örnekleri.....	23
Çizelge 2.5. Aşağıdan yukarıya üretim yöntemleri örnekleri.....	24
Çizelge 2.6. Poliol yöntemi.....	36

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. a) 0B, b) 1B, c) 2B ve d) 3B yapılar	5
Şekil 2.2. Nanoparçacıkların farklı şekilleri: a) nanoküre, b) nanoküp, c) nanoprizma, d) dallanmış nanoyapı, e) çekirdek/kabuk, f) içi boş küre, g) tetrapod yapı, h) nanofiber ve ı) nanoçubuk.....	7
Şekil 2.3. Farklı nanoparçacık oluşumları: a) meşe palamudu tipi, b) çekirdek/kabuk ve c) alternatif tip.....	8
Şekil 2.4. Karbon atomunun hibritleşmesi	11
Şekil 2.5. Karbon atomunun bazı allotropları: a) elmas, b) grafit, c) altıgen elmas, d-f) fullerenler (C_{60} , C_{540} , C_{70}), g) amorf karbon ve h) karbon nanotüp	12
Şekil 2.6. Karbon nanotüp modelleri: a) Koltuk, b) Zikzak ve c) Çapraz	14
Şekil 2.7. Kübik ZnS ve hekzagonal ZnS kristal yapı	16
Şekil 2.8. CdSe'nin kübik kristal yapısı [28]	17
Şekil 2.9. CdSe allotropları: hekzitetraherdal ve hekzagonal kristal yapı.....	18
Şekil 2.10. Morötesi ışığa tabi tutulmuş farklı boyutlardaki (1,7-4,0 nm) CdSe kuantum noktalarından kaynaklanan füoresan ışımaya	20
Şekil 2.11. Merkaptoasetik asitle bir proteinin bağlı olduğu ZnS kaplı CdSe QD'ın şematik gösterimi [36]	22
Şekil 2.12. CVD yönteminin aşamaları [53]	26
Şekil 2.13. Elektron demeti buharlaştırma PVD yönteminin şematik gösterimi	27
Şekil 2.14. Sol-jel yöntemi.....	32
Şekil 2.15. Yüzey aktif monomerler ve miselin şematik gösterimi.....	34
Şekil 2.16. Ters miselin şematik gösterimi	35
Şekil 3.1. Geçirmeli elektron mikroskobunun şematik yapısı.....	37
Şekil 3.2. Tek demet UV-Görünür spektrofotometresi düzeneği [72]	39

Şekil	Sayfa
Şekil 3.3. Çift demet UV-Görünür spektrometresi düzeneği [73].....	40
Şekil 4.1. a) 1. adım; H_2Se gazının oluşumu, b) 2. adım; CdSe nanoparçacıkların oluşumu ve büyümesi	43
Şekil 4.2. a) 1. ve 2. adımlar CdSe nanoparçacıkların sentezinin aynısı b) 3. adım: H_2S gazının oluşumu ve 4.adım; çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıkların oluşumu ve büyümesi.....	45
Şekil 4.3. CdSe nanoparçacıkların UV-Görünür spektrumu.....	55
Şekil 4.4. Çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıklarınUV-Görünür spektrumu.....	56
Şekil 5.1. a) Da-Wei Deng ve arkadaşlarının elde ettiği CdSE nanoparçacıkların, b) Bu tez çalışmasında elde edilen CdSe nanoparçacıkların UV-Görünür spektrumu [74]	59

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Deneyde kullanılan geçirmeli elektron mikroskobunun genel görünümü	38
Resim 4.1. NaHSe'in etanolik çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan deney düzeneği.....	42
Resim 4.2. CdSe nanoparçacık çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan deney düzeneği.....	44
Resim 4.3. Çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıkların çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan deney düzeneği	46
Resim 4.4. a) CdSe nanoparçacıkların, b), c), d), e), f), g), h), ı), i), j), k), l), m), n) ve o) çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıkların TEM görüntüleri.....	47
Resim 4.5. CdSe nanoparçacıkların TEM görüntüsü	57
Resim 4.6. a) Da-Wei Deng ve arkadaşlarının elde ettiği CdSe/CdS nanoparçacıkların b) Bu tez çalışmasında elde edilen CdSe/CdS nanoparçacıkların TEM görüntüleri	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$\text{\AA}$	angstrom
a_{ex}	eksiton Bohr yarıçapı
e	elektron yükü
E_c	iletkenlik Bandı
E_g	yasak enerji bandı
E_v	valans bandı
Nm	nanometre
K	kelvin
K	dielektrik sabiti
3B	üç boyutlu
2B	iki boyutlu
1B	bir boyutlu
0B	sıfır boyutlu

Kısaltmalar**AFM****CVD****LED****PVD****STM****QDs****TEM****UV****UV-Vis****au****Açıklama**

Atomik kuvvet mikroskobu

Kimyasal buhar biriktirme

Işık yayan diyot

Fiziksel buhar biriktirme

Taramalı tünelleme mikroskobu

Kuantum noktacıklar

Geçirmeli elektron mikroskobu

Ultraviyole

Ultraviyole-görünür ışık

Keyfi birim

1. GİRİŞ

Nano kelimesi Yunanca “cüce” anlamına gelmektedir. Nano ile tanımlanan ifadeler herhangi bir ölçünün milyarda birini gösterir. Yani 1 nanometre (nm) 10^{-9} metre (m) ‘dir. Bir nanoyapının büyüklüğünün 1-100 nm olduğu dikkate alınırsa nanoteknolojinin uğraş alanlarının atomlar ve moleküller düzeyinde olduğu görülür. Nanoteknoloji, genel anlamda atom ve moleküllerin bir araya getirilmesi ile nanometre ölçeklerde işlevli yapıların oluşturulması olarak düşünülebilir.

Nobel ödüllü, ünlü fizikçi Richard Feynman’ın 26 Aralık 1959 yılında Amerikan Fizik Topluluğu’nun Kaliforniya Enstitüsü’nde gerçekleştirilen yıllık toplantısında yaptığı “There is plenty of room at the bottom” (Aşağıda daha çok yer var) başlıklı konuşması, nanobilim ve nanoteknolojinin başlangıcı kabul edilmektedir [1,2]. Feynman, bu konuşmasında dikkatleri atom ve molekül boyutlarında üretim konusuna çekmiştir. Ayrıca öncelikli hedefin nanoölçekte özel ölçme ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesinin olması gerektiğini de belirtmiştir. Ancak 1980’li yıllara kadar Feynman’ın düşünceleri gerçekleşmedi. 1980’li yılların başlarında Feynman’ın da istediği gibi ilk önce nanoölçekte yapı ölçümü ve üretimi amacıyla bazı yöntemler ve aygıtlar geliştirilmeye başlandı [1-3]. Nanoölçekte ölçme ve inceleme yapabilen mikroskopların, 1985’te karbon nanokürelerin ve 1991’de karbon nanotüplerin keşfi, nanobilim ve nanoteknolojinin yapıtaşlarını oluşturan ve gelişmelerini hızlandıran en önemli keşiflerdir [4-6]. Atomları tek tek görüntüleyebilmek için icat edilen Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM), ilk moleküler elektronik aygıt, ilk defa DNA molekülü kullanılarak bulunan nanomekanik aygıt ve C_{60} gibi keşifler ise nanobilime hız kazandıran diğer keşiflere örneklerdir [2,7].

Nanoölçek ebatlarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri değişen malzeme ve sistemlerle ilgilenen nanoteknoloji, fizik, kimya, biyoloji ve mühendislik gibi pek çok disiplin alanını etkilemektedir. Bu nedenle nanoteknolojinin endüstri, havacılık

ve uzay, elektronik, bilgisayar, tıp, eczacılık, kozmetik, tekstil, savunma, gıda, tarım, çevre ve enerji gibi geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır.

Bütün bunların yanında nanoteknolojinin muhtemel uygulama alanları olarak düşünülen bazı alanlar da bulunmaktadır. Nanoölçekte elektronik devre elemanları ile daha küçük, daha hızlı, daha az enerji harcayan bilgisayarlar, mikro ölçekteki uzay araçlarında kullanılabilecek nanoölçekte aletler, nanoelektronik ile desteklenen uçuş sistemleri, bilgisayar ve elektronik alanındaki muhtemel uygulamalara örnek olarak verilebilir. İlaçların vücutta sadece gerekli olduğu bölgede kullanımını sağlayan sistemler, tehlikeli hastalıkları haber veren algılayıcılar ise tıp alanında düşünülen muhtemel uygulamalardır [2].

Sahip olduğu optik özelliklerden dolayı II-VI grubu yarıiletkenlerden olan CdSe bu tez çalışmasının konusu olarak seçilmiştir. CdSe nanokristaller, görünür bölgede dalga boyu ayarlanabilir ışık elde edilebildiği için çok tercih edilir. Bu tez çalışmasında ışık yayan diyotlar (LED), biyolojik tanı ve görüntüleme, ilaç taşınımı, güneş pilleri, lazerler, nanoboya gibi çok geniş bir kullanım alanı olan CdSe nanoparçacıklar ve çekirdek-kabuk (core-shell) CdSe/CdS nanoparçacıklar sentezlendi. Deneyler buz banyosunda ve 75 °C sıcaklıkta su banyosunda, düşük zehirli kimyasal maddeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yapılar, UV-görünür soğurma spektroskopisi (UV-Visible absorption spectra) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri aracılığıyla karakterize edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nanobilim

Nanobilim, maddeyi atomsal ve moleküler yapılar düzeyinde ele alarak denetlenmesini ve yeni malzemeler üretilmesini konu alan bir bilim dalıdır. Malzemelerde makroskobik boyutlardan nanoboyutlara doğru geçildikçe farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler ortaya çıkmaktadır. Bu özelliklere; iletim, optik, manyetik, elektronik vb. özellikler örnek olarak verilebilir. Örneğin; bizmut, kristal yapıda yarımetal özellik gösterirken bizmut nanoteli, yarıiletken özellik gösterir. Maddenin elektronik özellikleri, boyuta bağlı olarak değişmiştir. Altın elementinin makroskobik boyutlarda sarı renkli, nanoboyutlarda kırmızı renkli oluşu da maddenin optik özelliklerinin değişimine bir örnektir [2]. Malzemeler, makroskobik boyuttada nanoboyuttada aynı atomlardan oluşur ancak atomların geometrik dizilişleri değiştiği için malzemelerin elektronik ve optik özelliklerinde bu farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Malzeme nanoboyutlarda artık klasik değil, kuantum davranışlar sergiler.

Nanobilim, nanoboyutlarda işlevi olabilecek yapıları sentezlemek yanında yapıların bu boyutlardaki yeni özelliklerini ortaya çıkarmayı ve bu özellikleri belirleyebilecek aygıtlar yapabilmeyi de amaç edinmiştir. Nanoteknolojinin gelişim sürecinde de nanoyapıların sentezinden önce onları karakterize edebilecek cihazlar üretilmiştir. Nanoboyutlarda malzemelerin özelliklerini klasik ölçme yöntemleri ile tam olarak ölçmek mümkün olmadığı için nanobilimde karakterizasyon cihazları büyük önem taşımaktadır. Taramalı elektron mikroskobu, geçirmeli elektron mikroskobu, taramalı tünellemeli mikroskop ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) karakterizasyon cihazlarına örnek olarak verilebilir.

Nanoboyutta malzeme üretiminde yukarıdan aşağıya ya da aşağıdan yukarıya yöntemi kullanılır. Yukarıdan aşağıya yöntemi; bir malzemeyi küçültürerek

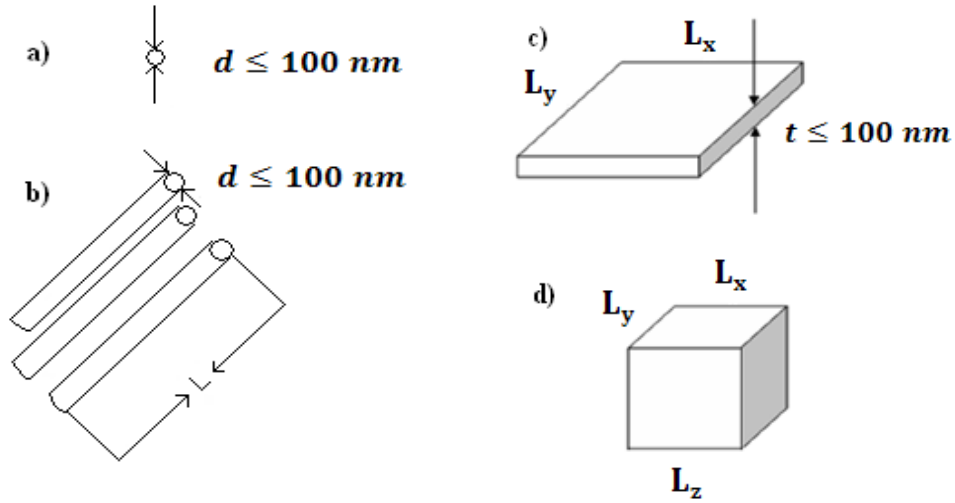
nanoboyuta getirmektir. Aşağıdan yukarıya yöntemi ise atomların veya moleküllerin bilinçli bir şekilde dizilmesiyle nanoyapıların oluşturulmasıdır.

2.2. Nanoyapılar

Nanomalzemeler, boyutları 1-100 nm arasında değişen ve metal, seramik, organik moleküler topluluk, polimerik ya da kompozit yapıda olabilen malzemelerdir. Atomik olarak düşünürsek nanoyapılar 10-10000 atomdan oluşan yapılardır. Nanotüp, nanotel, nanoçubuk, nanodışlı, nanoküre, topak, nanolif, nanokristaller ve kuantum noktalar (QDs) başlıca nanoyapı örnekleridir.

2.2.1. Nanoyapılarda boyut

Nanoyapıların sınıflandırılmasında boyutlarına göre sınıflandırma, en yaygın sınıflandırma biçimlerinden biridir. Malzemeler, üç boyutlu (3B), iki boyutlu (2B), bir boyutlu (1B) ve sıfır boyutlu (0B) olarak sınıflandırılırlar (Şekil 2.1). 0B yapılarda (x,y,z) bütün boyutlar nanometrik ölçekte. 1B yapıların (x,y) iki boyutu nanometrik ölçekte, diğer boyutu "L", uzunluk boyutu nanometrik ölçekte değildir. 2B yapılarda bir boyut "t", kalınlık boyutu nanometrik ölçekte, diğer iki "L_x", "L_y" nanometrik ölçekte değildir. 3B yapılarda üç boyutun üçüde "L_x", "L_y" ve "L_z" nanometrik ölçeklerde değildir [8].



Şekil 2.1. a) 0B, b) 1B, c) 2B ve d) 3B yapılar

Boyut kavramını, malzemelerin bulundurdıkları elektronların hareket serbestlikleri olarakta düşünebiliriz. Hareket serbestliğinden elektron akımının olabileceği anlaşılır. Eğer serbest elektronlar üç yönde de hareket edebiliyorlarsa o zaman malzeme 3B yapı olarak adlandırılır, bütün kristal yapılar bu gruba girer. Eğer serbest elektronlar sadece iki yönde hareket edebiliyorlarsa o zaman malzeme 2B yapıya sahip demektir. Hemen hemen bütün katmanlı yapılar bu sınıfa girer. Serbest elektronları tek yönde hareket kabiliyetine sahip olan malzemeler de 1B yapılar olarak adlandırılır. Nanotel, nanotüp gibi yapılar bu gruba girer. Ayrıca serbest elektronların bulunduğu, ama yapının üç boyutla sınırlı olması sebebi ile hareket kabiliyeti olmadığı yapılarda vardır; bunlara da 0B yapılar denir. Nanoküre, kuantum nokta, topaklar bu sınıftadır [2].

2.2.2. Nanoparçacıklar

Nanoparçacıkların (nanopartiküllerin), metal, yarıiletken veya oksitlerden oluşan farklı örnekleri vardır (Çizelge 2.1) . Elektronik, fotonik, optik, eczacılık ve çevre gibi birçok alanda kullanılırlar [9].

Çizelge 2.1. Farklı nanoparçacık örnekleri [9]

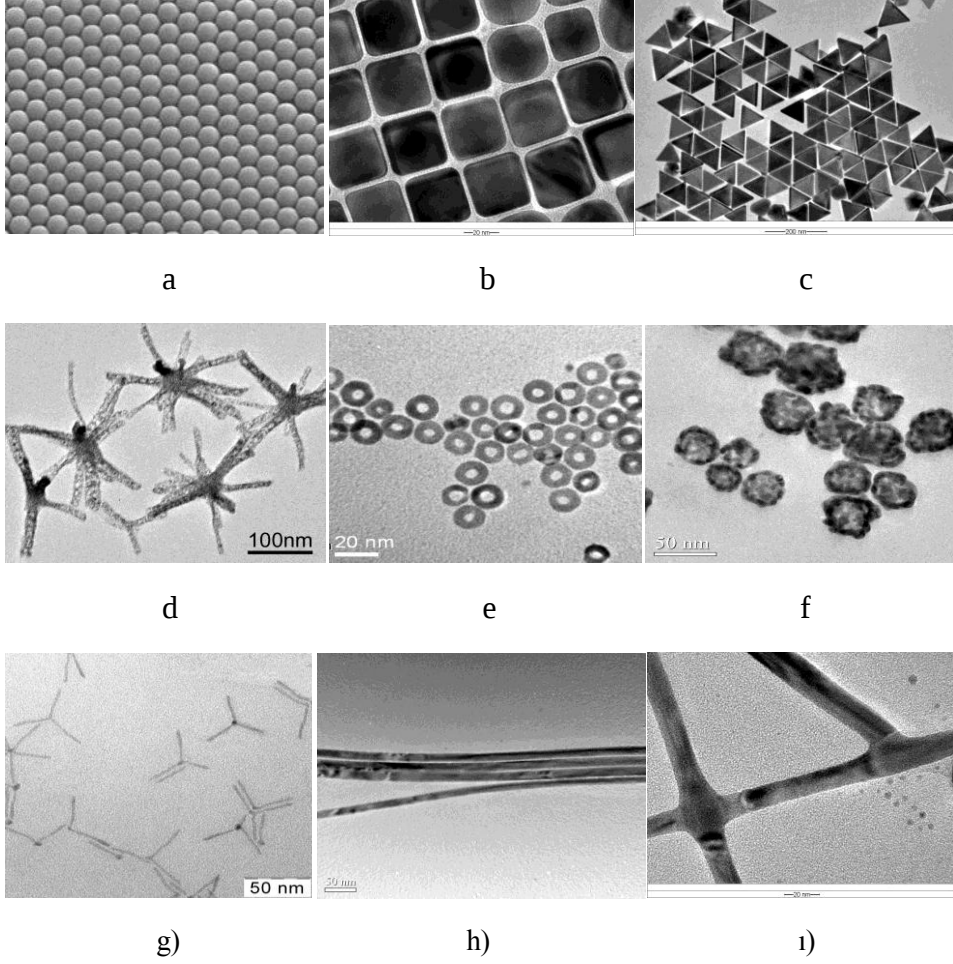
Yapı	Nanoparçacıklar
Saf Metal	Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Co, Ni, Ru gibi
Bimetal	Fe-Co, Co-Ni, Pd-Au gibi
Alaşım	FePt, CoPt, PdNi, PtRu gibi
Yarıiletken	GaAs, CdTe, CdSe, CdS, ZnSe, AgBr gibi
Oksit	Si ₂ O, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , CeO ₂ , Fe ₃ O ₄ , ZrO ₂ , ZnO, SnO ₂ gibi

Nanoparçacıklar, 3 boyutundan en az birisi 1- ~ 100 nm aralığında olan parçacıklar olarak tanımlanabilirler. Bu boyut aralığı içinde, genellikle 10-10000 atomdan oluşabilirler [9].

Literatürde nanoboyutlu parçacıkları tanımlayan farklı terimler kabul edilmiştir. Terimler, bazen sadece boyuta, bazen parçacıkların fiziksel özelliklerine ve bazen de parçacıkların şekillerine dayandırılarak oluşturulur. Dolayısıyla nanoparçacık terimi, en yaygın olarak kullanılanlardan birisidir ve bu terimin nanoboyutlu parçacıkların çoğunu onların fiziksel özellik, boyut ve şekline bakılmaksızın kapsadığını söylemek doğru olur. Ayrıca nanoparçacıklar, hem amorf hem de kristal yapıda olabilirler. Nanoparçacıklar, kristal yapıda olduğunda nanokristal olarak adlandırılırlar. Küme "cluster" veya nanoküme terimleri de sık sık kullanılır [9]. Nanokümeler ve nanokristaller, atom ve moleküllerin sayılabilir dizileri olarak düşünülebilirler. Bu yapılar yığın sistemlerinden oldukça farklı yapı ve özellikler sergilerler [10].

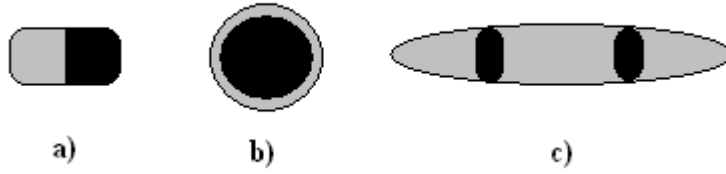
Nanoparçacıkların optik özellikleri boyutlarındaki değişime bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi nanoparçacıklar, küre, prizma, küp,

tetrapot, dallanmış, üçgen, altıgen, beşgen, tüp, çubuk, iğne, içi boş küre gibi farklı şekillerde bulunabilirler.



Şekil 2.2. Nanoparçacıkların farklı şekilleri: a) nanoküre, b) nanoküp, c) nanoprizma, d) dallanmış nanoyapı, e) çekirdek/kabuk, f) içi boş küre, g) tetrapod yapı, h) nanofiber ve i) nanoçubuk

Meşe palamudu (acorn) tipi, çekirdek/kabuk tipi ve alternatif tipte oluşumları da bulunmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Farklı nanoparçacık oluşumları: a) meşe palamudu tipi, b) çekirdek/kabuk ve c) alternatif tip

Bir nanoparçacık, hacimine göre çok yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Bu büyük yüzey alanı/hacim oranı, geniş ölçüde yüzey atomlarına sahip oldukları anlamına gelmektedir ve difüzyon için büyük bir güç demektir. Nanoparçacıklar, çok kararlı yapılardır. Basit organik bileşiklerden oluşan nanoparçacıklar kimyasal olarak inerttir, dış kabukları fotokimyasal hasara karşı dayanıklıdır. Kolloidal süspansiyonları çok kararlıdır ve zamanla çökmezler. Ligandlar ile kaplanmaları durumunda çevresel şartlara bağlı olarak değişime duyarsızdırlar. Organik boyalar ile kıyaslandığında emisyon spektrumları dardır. Nanoparçacıkların emisyon dalga boyu, büyüklüğüne bağlıdır, bu nedenle ayarlanabilirler. Uyarılma spektrumu çok geniş olduğu için nanoparçacıklar, emisyon pikinden daha düşük herhangi bir dalga boyunda uyarılabilirler. Çok parlak floresans yayarlar [11].

2.2.3. Kuantum noktacıklar

Kolloidal yarıiletken nanokristal olarakta bilinen kuantum noktacıklar, eşsiz optik ve elektronik özellikleri nedeniyle temel araştırma ve endüstriyel gelişme için çok ilgi çekici bir alan olmaktadır [12]. Optoelektronikte LED'ler, fotovoltailer, foto algılayıcılar, optik hafızalar gibi geniş bir uygulama alanına sahiptirler ve ayrıca biyoteknoloji alanında da kullanılmaktadırlar [13].

Her üç boyuttada (x,y,z) elektronun hareketinin sınırlandırıldığı 0B kuantum noktacıklar, II-VI, III-V veya IV-VI periyodik gruplarının bileşiklerinden oluşmuş

nanoboyutlu kristal malzemelerdir. Bu tür nanokristallerde atomlar, 2-10 nm aralığında yarıçapı olan küresel bir yapıya bezer bir şekilde bir araya gelirler [4,12].

Noktacık boyutu ve bileşimi yapının özelliklerinin değişimine neden olabilir. Yığın durumunda valans ve iletkenlik bantlarındaki enerji seviyeleri sürekli dir. Bununla birlikte kristal boyutu azalırken sürekli enerji seviyeleri ayrıklaşmaya başlar. Bir başka deyişle nanokristaller, Bohr yarıçapından daha küçük boyutlarda sentezlenmeye başladığında kuantum boyut etkisi, gözlenmeye başlar. Boyut etkisi kullanılarak nanokristal ışı nım piki ayarlanabilir [14]. Eğer bu bant aralığı enerjisi, görünür bölgedeki fotonlara karşılık gelirse gözle görülen nanokristallerin yayılım rengi ayarlanabilir. Örneğin; 4,2 nm yarıçapa sahip CdSe/ZnS çekirdek/kabuk nanokristaller yeşil renkte lüminesansa, 5,7 nm yarıçapında aynı nanokristal çeşidi kırmızıda lüminesansa sahiptir [14]. Bu eşsiz özelliklere sahip olması bakımından yarıiletken nanokristaller ilgi çekici bir araştırma alanı olmuştur.

2.3. Yarıiletken Malzemeler

Yarıiletkenler, elektrik iletkenlikleri metallerle yalıtkanlar arasında olan malzeme grubudur. Elektrik iletkenliklerinin, sıcaklık değişimiyle, optik uyarılmayla ve katkılama işlemleri ile değiştirilebilir olması, bu malzemeleri önemli kılar. Elektriksel özelliklerinin bu değişebilirliği nedeniyle yarıiletken malzemeler, elektriksel aygıt araştırmaları için tercih edilen malzemelerdir [15].

Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi yarıiletkenler, IV. Grup elementlerinden Si ve Ge gibi elementel ya da II. ve VI. grup elementlerinin oluşturduğu CdSe gibi bileşik yapıda olabilirler.

Çizelge 2.2. Bilinen bazı yarıiletken malzemeler: a) yarıiletkenlerin elde edildiği elementlerin bir bölümü, b) element ve bileşik bazı yarıiletkenler [15]

a) II	III	IV	V	VI
	B	C		
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
b) Elementel	IV. Grup bileşikler	III-V bileşikleri	II-VI bileşikleri	
Si	SiC	AlP	ZnS	
Ge		AlAs	ZnSe	
		AlSb	ZnTe	
		GaP	CdS	
		GaAs	CdSe	
		GaSb	CdTe	
		InP		
		InAs		
		InSb		

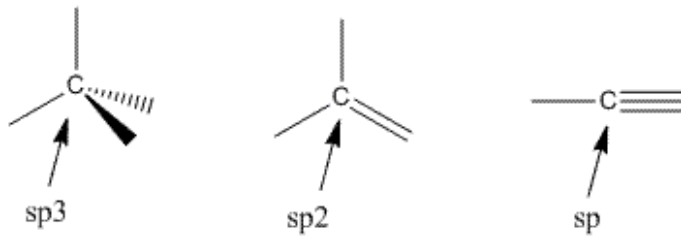
Bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı, birbirlerinden belirli bir enerji aralığı ile ayrılmış valans ve iletkenlik bantlarından oluşur. Elektronlar, mutlak sıfırda en düşük enerji seviyesinden başlayarak üst seviyelere doğru Pauli ilkesine uygun bir şekilde enerji seviyelerini doldururlar. $T=0\text{ K}$ ' de en yüksek dolu banda valans bant (E_v) adı verilir. Valans bandındaki elektronlar ilettime katılmazlar. $T=0\text{ K}$ ' de valans bandın üstündeki ilk boş banda ise iletkenlik bandı (E_c) adı verilir. Elektriksel iletim, bu bantta gerçekleşir [16].

Yarıiletkenler, metallerde olmayan, yalıtkanlarda ise çok geniş olan, bir bant aralığına sahiptirler. İletkenlik ve valans bantları arasında kalan elektronların yasaklı olduğu bu bant aralığına yasak enerji aralığı (E_g) denir [4]. Yarıiletkenlerin böyle bir yasak enerji aralığına sahip olması ve elektriksel iletkenliğinin sıcaklık, katkılama ve optik uyarılma gibi dışarıdan uygulanan bazı etkilere bağlı olarak değiştirilebilmesi onları çok önemli malzemeler haline getirmiştir.

2.3.1. Karbon elementi ve karbon nanoyapılar

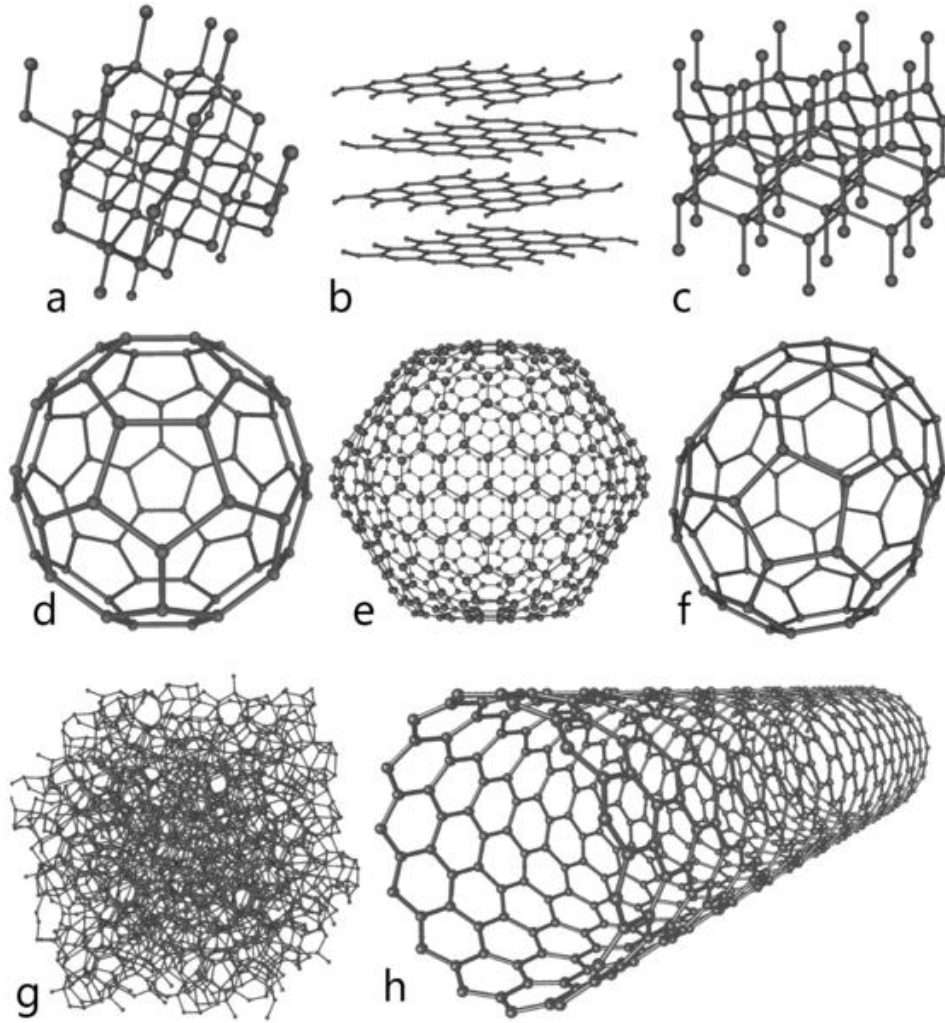
Nanobilimin başlamasında ve ilerlemesinde karbon elementi önemli bir yere sahiptir. IV A grubu elementi olan karbonun, atomları kovalent bağlarla bir arada tutulur. Karbon atomlarının başka karbon atomlarıyla veya gruplarla bağ yaparak kararlı uzun zincirler veya çok sayıda halka yapıda kovalent bağlı bileşikler oluşturabilmesi, karbonu, diğer elementlerden ayıran en önemli özelliğidir. Karbon atomlarının farklı dizilişleri, zincirlerdeki veya halkalardaki karbon atomları sayısının değişimi, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerde yapılar meydana getirmektedir [2,17].

Bir atomda değerlik elektronlarının bulunduğu orbitalerin örtüşerek özdeş yeni orbitaller oluşturması olayına hibritleşme denir. Hibritleşmeye; bir tane s bir tane p orbitali katılırsa hibritleşmeye sp , bir tane s iki tane p katılırsa sp^2 , bir tane s üç tane p katılırsa sp^3 hibritleşmesi denir. Karbon atomları, doğrusal bir geometri oluşturarak sp , grafitte üçgen bir geometri oluşturarak sp^2 , elmasta ise piramit bir geometri oluşturarak sp^3 hibritleşmelerinin üçünü de yaparlar (Şekil 2.4) [17, 18].



Şekil 2.4. Karbon atomunun hibritleşmesi

Karbon esaslı malzemelerin sp , sp^2 , sp^3 şeklinde bağ yapmaları, bu malzemelerin boyutu ile de ilişkilendirilebilir. Karbon 3B yarıiletken elmas yapıdan 2B yarımetalik grafitte, 1B iletken ve yarıiletken nanotüplere ve 0B nanotoplara kadar farklı kararlı yapıları, birçok ilginç özellikleri olan yegane elementtir (Şekil 2.5). Karbonun 0B ve 1B yapıları nanometre mertebesinde oldukları için bu yapılara genel olarak karbon nanoyapılar denir [2].



Şekil 2.5. Karbon atomunun bazı allotropları: a) elmas, b) grafit, c) altıgen elmas, d-f) fullerenler (C_{60} , C_{540} , C_{70}), g) amorf karbon ve h) karbon nanotüp

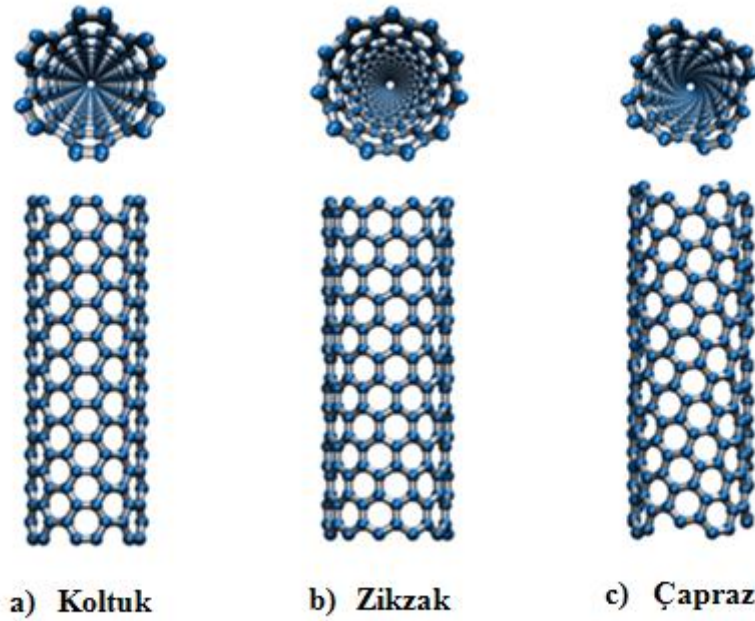
1980'li yıllara kadar sadece elementel karbonun ana allotropik şekli; elmas ve grafit biliniyordu. Fakat 1985 Eylül ayında bilim adamları uzaydaki büyük kırmızı yıldızlardan gelen küçük karbon parçalarıyla ilgilendiler ve daha yakın bir çalışma için dünyada aynı parçacıkları üretmeye uğraştılar. Bunun için grafiti yüksek enerjili lazer ışınlarına maruz bıraktılar ve buharlaştırılmış parçacıkları analiz için kütle spektroskopisi kullandılar. Araştırdıkları küçük parçacıkların bazılarını bulmalarına karşın, hiç beklemedikleri bir şekilde 720 akb de şiddetli kütle spektrum pikiyle karşılaştılar. Bu pik C_{60} 'a karşılık gelmektedir ($C=12 \times 60=720$). Bunun yanında şiddeti daha az belirli kütle spektrum pikleri de gözlediler (820 akb de C_{70}). Bu

dikkate değer olağanüstü kararlı C_{60} yapısı için bir yapı formülü önerdiler. Önerilen bu formülün beş yıl sonra geliştirilen yöntemlerle doğru olduğu belirlendi [6,19,20].

1985 yılında, 60 karbon atomunun birbirine bağlanarak futbol topu şeklinde bir kafes yapı oluşturması ve C_{60} molekülünün deneysel olarak elde edilmesi nanobilimin başlangıcı olarak sayılabilir [4,6]. C_{60} , her birinde bir karbon bulunan 60 köşeli bir çokgen yapıdan oluşmaktadır. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi C_{60} 'ın yapısı bir futbol topuna ve aynı zamanda belirli jeodezik kubbeler benzemektedir. Gerçekte bu benzerlikten dolayı ilk olarak “buckminsterfullerenler” (R. Buckminster Fuller: bu molekül yapısını andıran bir tür kubbeyi tasarlayan mimarın adı) ismi önerilmiştir. Daha sonra basitçe fullerenler ve son olarak konuşma dilinde “bucky topu” adı verilmiştir. 1985 ten beri C_{70} , C_{74} , C_{82} formüllerini içeren pek çok fulleren keşfedilmiştir [4,6,21].

Fullerenlerin keşfinin ardından bu alanda yapılan araştırmalar sonucunda nanotüpler bulunmuştur [5]. Karbonun tüp şeklinde yapı oluşturabileceği ilk defa 1991 yılında Iijima tarafından deneysel olarak keşfedilmiştir. Grafitten “ark-discharge” buharlaştırma yöntemi ile elde edilen tüpler grafit plakasının kıvrılarak silindir şekline gelmesi ile oluşan yapılardır. Farklı çap ve boyda olabilen bu yapıların uçları açık ya da kapalı olabilir. Bu yapılar, tek duvarlı ya da iç içe geçmiş silindirler şeklinde çok duvarlı da olabilirler [2,4].

Karbon nanotüpler, koltuk modeli (armchair), zikzak ya da çapraz (chiral) olmak üzere üç farklı yapıda şekillenebilirler (Şekil 2.6). Bu yapılar, grafit plakasının kıvrılma yönüne göre şekillenmekte ve kıvrılma geometrilerine bağlı olarak çok sağlam ya da esnek olmaları, elektrik iletkeni ya da yarıiletken olmaları gibi farklı mekanik ve elektronik özellikler gösterebilmektedirler. Nanotüpler, çok dayanıklı, sağlam yapılardır ve bu ilginç özellikleri makroskobik boyutlarda değil ancak nanometre boyutlarda gösterebilirler [22].



Şekil 2.6. Karbon nanotüp modelleri: a) Koltuk, b) Zikzak ve c) Çapraz

Karbon nanoyapılara verilebilecek bir diğer örnekte karbon nanoçubuklardır. Karbon nanoçubuklar iç içe geçmiş tüplerden oluşabileceği gibi kristal yapı örgüsünden de oluşabilir. İç içe geçmiş tüplerde tüplerin duvarları arasındaki mesafe karbon atomlarının bağ yapabileceği kadar yakın ise (0,15 nanometreden küçük) o zaman karbon atomları birbirleri ile sp^3 gibi bağlanmakta, başka bir deyişle, her karbon atomunun dört bağlı komşusu bulunmaktadır. Bu durumda oluşan çok duvarlı tüp yapısına çubuk denmektedir [2].

Karbon nanoyapılardan biri de nanotellerdir. Metal, yarıiletken, oksitler ya da organik malzemelerden yapılabilirler. Nanotellerin çapları birkaç nm den başlayıp yaklaşık 100 nm aralığına kadar ve uzunlukları birkaç mikrometreden başlayıp 100 mikrometrenin üstünde olabilecek şekilde değişmektedir [4]. Nanoteller, laboratuvar ortamlarında oluşturulabilen tek boyutlu yapılardır. Uzunlukları çaplarından binlerce kat daha fazladır.

2.3.2. II-VI grubu yarıiletkenler

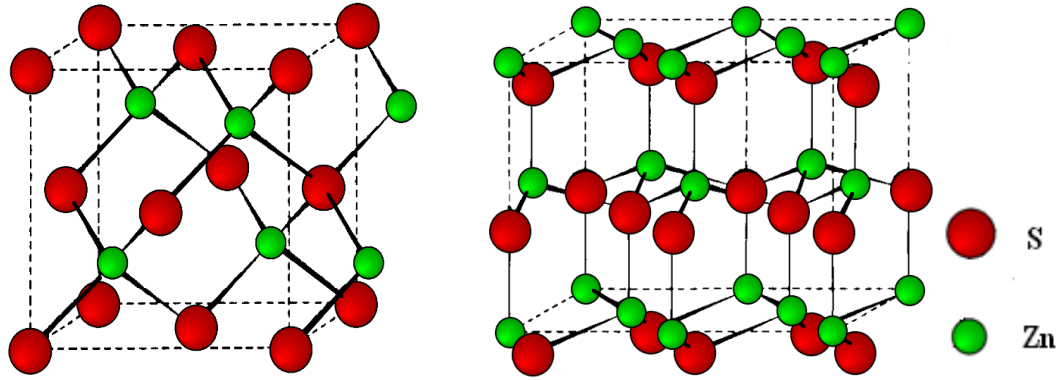
II-VI yarıiletken bileşikleri, II. grup elementlerinden kadmiyum, çinko ve cıvanın VI. grup elementlerinden kükürt, selenyum ve tellürle yaptığı bileşiklerdir. II-VI grubu bileşiklere ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, HgSe ve HgTe gibi bileşikler örnek verilebilir. Bu bileşikler, çeşitli elektro-optik aygıtlardaki uygulamalarından dolayı oldukça önemli bir yer teşkil etmektedirler. Yasak enerji aralıkları geniş bir bölgeyi kapsayan (1,8-4 eV aralığında değişmektedir.) II-VI yarıiletken bileşikleri, teknoloji ve bilimsel araştırmalarda çok fazla kullanılmaktadır. Kullanım alanlarına infrared dedektörlerin görüntü sistemleri, yüksek enerjili radyasyon dedektörleri, televizyon kamera tüplerindeki fotoiletken görüntü dedektörleri, güneş pilleri, lazerler ve elektrolüminesans diyotlar gibi pek çok örnek verilebilir [23].

Çizelge 2.3. II-VI bileşik yarıiletkenlerinin oda sıcaklığındaki bant aralık değerleri [24]

II-VI Bileşik yarıiletkenleri	Bant aralığı (eV)
ZnS	3,68
ZnSe	2,7
ZnTe	2,26
CdS	2,485
CdSe	1,75
CdTe	1,43

II-VI yarıiletken bileşikleri genelde kübik ve hekzagonal kristal yapıya sahiptirler. Genellikle ZnSe, CdTe, HgSe ve HgTe kübik yapıda kristalleşirken, CdSe ve MgTe

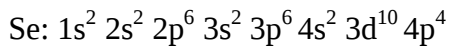
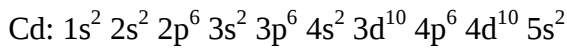
hekzagonal yapıda kristalleşir. CdS ve ZnS yarıiletkenleri ise her iki yapıda da kristalleşebilir (Şekil 2.7) [24-26].



Şekil 2.7. Kübik ZnS ve hekzagonal ZnS kristal yapı

2.3.3. Kadmiyum selenür

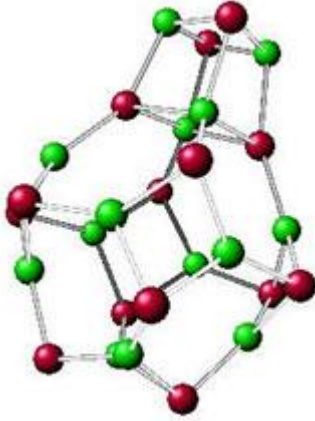
Kadmiyum selenür yarıiletkeninin yapısını oluşturan, atom numarası 48 olan kadmiyum ve atom numarası 34 olan selenyum elementlerinin elektron dizilişleri aşağıdaki gibidir:



Kadmiyum atomu +2 (Cd^{+2}), selenyum atomu ise -2 (Se^{-2}) değerliklidir. Cd ile Se reaksiyona girerse Se atomu, Cd atomundan 2 elektron kazanır ve iyonik yapılı bileşik olan kadmiyum selenür bileşiği oluşur [27].

Moleküler ağırlığı 191,37 g olan kadmiyum selenürün bilinen üç allotropu vardır. Foto korozyona karşı yüksek dayanıklılık gösteren hekzagonal CdSe, bunlardan ilkidir. Hekzagonal CdSe, 300 K'de $a=0,42977\pm0,00010$ nm ve $c=0,7002\pm0,00010$ nm örgü parametrelili hekzagonal bir kristal yapıya sahiptir. Yarı kararlı yapıda olan

ve bir tavlama işlemi ile hekzagonal yapıya dönüştürülebilen kübik CdSe ise ikinci allotroptur (Şekil 2.8). Kübik CdSe, 300 K’de $0,64805 \pm 0,00006$ nm örgü sabitine sahiptir. Üçüncü CdSe allotropu ise örgü parametresi 0,554 nm olan kaya tuzu yapılı bir yüksek basınç fazıdır [28,29].

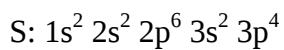
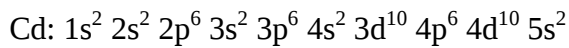


Şekil 2.8. CdSe’nin kübik kristal yapısı [28]

Kadmiyum selenürün 41 kPa basınç altında kaynama noktası 1512 K’dir. Hekzagonal CdSe’nin 300 K’de yoğunluğu, $5,6738 \pm 0,0028$ g/cm³’tür [29].

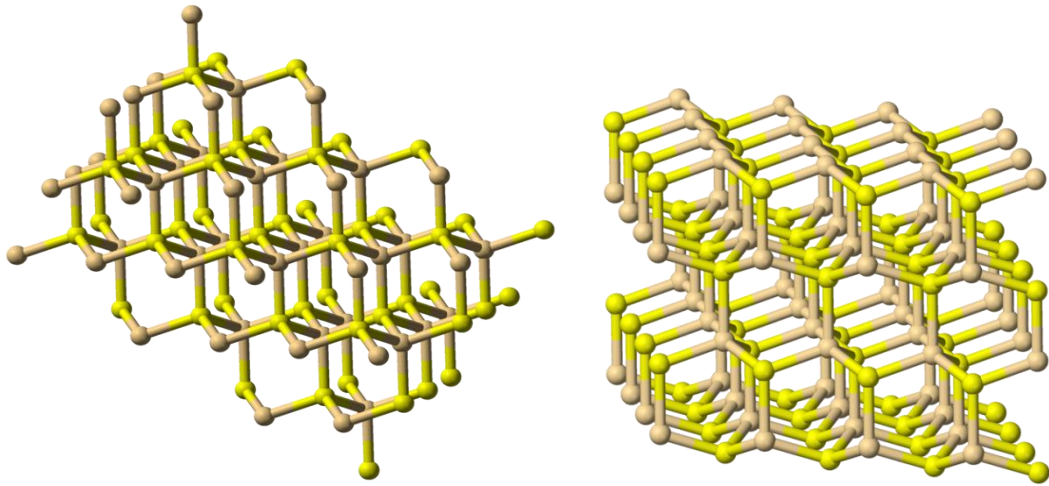
2.3.4. Kadmiyum sülfür

Kadmiyum sülfür yarıiletkeninin yapısını oluşturan, atom numarası 48 olan kadmiyum ve atom numarası 16 olan kükürt elementlerinin elektron dizilişleri aşağıdaki gibidir:



Kadmiyum atomu $+2$ (Cd^{+2}), kükürt atomu ise -2 (S^{-2}) değerliklidir. Cd ile S reaksiyona girerse S atomu, Cd atomundan 2 elektron kazanır ve iyonik yapılı bileşik olan kadmiyum sülfür bileşiği oluşur [27].

Moleküler ağırlığı 144,47 g olan CdS, hekzitetrahedral ve hekzagonal yapının her ikisine de sahip olabilir. Her iki allotropta doğada mineral olarak bulunur. Birinci allotrop, oda sıcaklığında örgü parametresi, $0,5833 \pm 0,0002$ nm ve X-ray yoğunluğu, $4,835 \pm 0,005$ g/cm³ olan hekzitetrahedral yapıdır. İkinci allotrop ise örgü parametreleri $a=0,41354 \pm 0,00010$ nm, $c=0,67120 \pm 0,0001$ nm ve yoğunluğu $4,8261 \pm 0,024$ g/cm³ olan hekzagonal kristal yapıdır (Şekil 2.9) [29].



Şekil 2.9. CdSe allotropları: hekzitetrahedral ve hekzagonal kristal yapı

2.3.5. Yarıiletken nanokristaller

Yarıiletken malzemeler, 0,5-3 eV arasında değişen bant aralıklarıyla karakterize edilirler. Bu özellikleri onları, birçok elektronik ve optik uygulamalar için ideal malzemeler haline getirir. Yarıiletkenler, ışık dedektörleri, ışık yayan ve fotovoltaiik aygıtlar gibi optoelektronik aygıtlarda ve mikroelettronik devrelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yığın yarıiletkenlerin bant aralıkları kolaylıkla değiştirilememesine rağmen, boyutları 1-100 nm aralığında olan yarıiletken nanokristallerin bant

aralıkları, kuantum hapsi olarak bilinen bir mekanizma esas alınarak çok çeşitli aralıklara ayarlanabilir [30].

Yığın yarıiletkenler, bir elektronu valans banttaki iletkenlik bandına uyarabilmek için gerekli, yasak enerji bant aralığı denilen minimum enerji değeri ile karakterize edilirler. Yasak enerji aralığından daha büyük enerjiye sahip olan bir fotonun soğurulması ile valans banttaki bir elektron iletkenlik bandına uyarılarak valans bantta bir boşluk bırakır. Elektrostatiksel olarak birbirine bağlı olan bu negatif yüklü elektron ve pozitif yüklü boşluk çiftine “eksiton” denir. Uyarılmış elektronun bir foton salınımı ile valans banda geri dönmesiyle eksiton yok olur. Eksiton, kristal içerisinde malzemeye bağlı olarak 1nm den 100 nm ye kadar değişebilen “eksiton bohr yarıçapı” olarak tanımlanan (a_{ex}) sınırlı bir boyuta sahiptir [31]. Eksiton Bohr yarıçapı, iletkenlik bandındaki elektron ile elektronun iletkenlik bandına çıktıktan sonra valans bandında geride bıraktığı hole arasındaki uzaklıktır. Eksiton bohr yarıçapı, Eş.2.1’deki gibi ifade edilir:

$$a_{ex} = \frac{\kappa \hbar^2}{m_{ex} e^2} \quad (2.1)$$

κ : yarıiletken dielektrik sabiti,

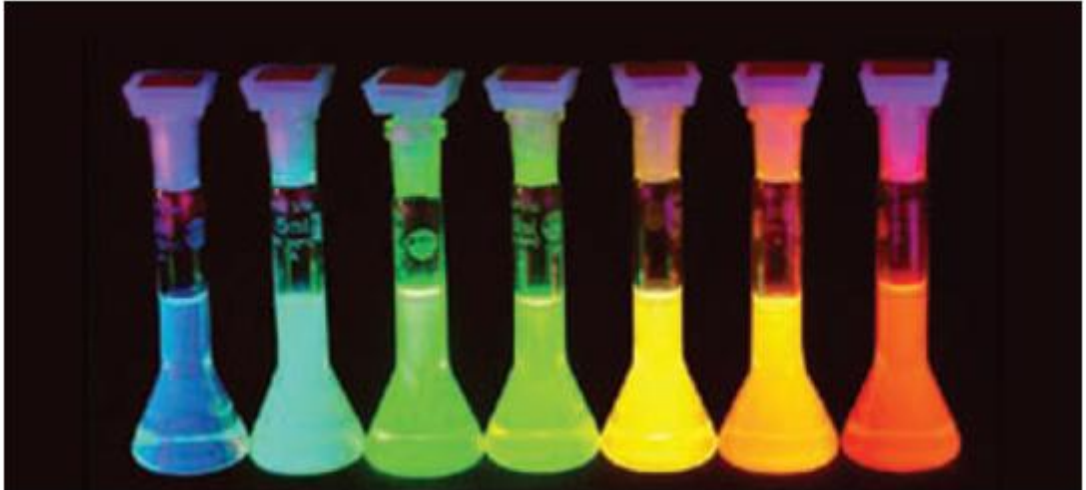
m_{ex} : eksiton kütlesi ve

e : elektron yüküdür.

Eğer bir nanokristalin boyutu eksiton boyutundan daha küçükse; yük taşıyıcıları boyutsal olarak hapsedilmiş olurlar. Kuantum hapis etkisi dediğimiz bu durumda yarıiletken malzemeler, yığın halde sahip oldukları özelliklerden farklı özellikler sergilemeye başlarlar [31]. Makroskobik boyutlarda sürekliymiş gibi görünen

elektronik enerji spektrumları, nanoboyutlarda kuantumlaşmanın belirgin hale gelmesiyle ayırık enerji spektrumu gösterirler.

Kuantum hapis etkisinin en önemli sonucu, yarıiletken nanokristallerin bant aralığının boyuta bağlı olarak değişebilir hale gelmesidir. Bant aralığı değiştirilerek aynı malzemenin farklı optik ve elektronik özelliklere sahip oluşumları elde edilebilir. Şekil 2.10'da değişik boyutlarda sentezlenmiş CdSe yarıiletken nanokristal çözeltileri gösterilmektedir. Çözeltilerin hepsi CdSe nanokristal çözeltileri olmasına rağmen, morötesi ışığa tutulduklarında farklı renklerde ışıma yapmışlardır [32].



Şekil 2.10. Morötesi ışığa tabi tutulmuş farklı boyutlardaki (1,7-4,0 nm) CdSe kuantum noktalarından kaynaklanan füoresan ışıma

Yarıiletkenlerdeki kuantum hapsin en açık ifadesi, boyutla optik soğurma ve ışıma spektrumundaki değişimdir. Bağlı elektron-hole çifti, kuantum mekanikteki kutu içinde parçacık modelinin gerçek dünyadaki güzel bir örneğidir ve L.E. Brus tarafından bu sistemin davranışı için temel bir model geliştirilmiştir. Bu sistemde elektron ve holün davranışı anlatılır. Brus'un modeli sistemin aşağıdaki yaklaşımlarını yapar.

- 1) R yarıçaplı nanokristal küreseldir.

- 2) Nanokristalin içi düzenli bir ortamdır ve uyarılmış elektron ve boşluktan başka işgal edilmiş yerler ve nokta yükler yoktur.
- 3) Nanokristalin dışındaki potansiyel enerji sonsuzdur, bu yüzden elektron ve hole daima nanokristalin içinde bulunur. (nanokristalin yüzeyi kutunun duvarlarını tanımlar.) [33]

Sahip oldukları bu eşsiz özellikleri nedeniyle tek elektron transistörü [34], ışık yayan diyotlar [35], biyolojik etiketleme [36-38] gibi pek çok uygulama alanları bulunmaktadır. II-VI yarıiletken malzemelerin farklı çeşitleri arasında en yaygın olarak çalışılan, görünür bölgedeki ayarlanabilir ışımlarından dolayı CdSe'dir.

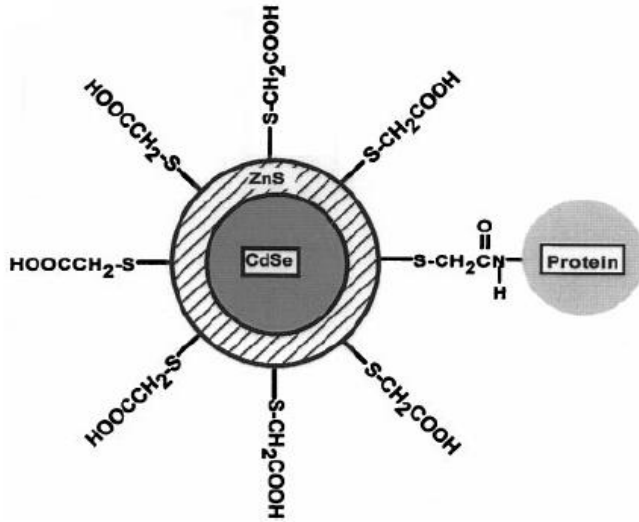
CdSe nanoparçacıkların çoğu organometalik ön maddeler kullanılarak standart havasız ortamlarda oldukça yüksek sıcaklıklarda sentezlenmiştir (200-300 °C) [38-40]. Bu yöntemle elde edilen CdSe nanoparçacıklar, ileri yüzey değişimi olmadıkça yalnızca polar olmayan organik çözücüler içinde çözülebilir. Bununla beraber yüzey özelliklerine aşırı duyarlı olmasından dolayı CdSe nanoparçacıkların fotolüminesansı, yüzey modifikasyonu azalır [41]. Bu nedenle sulu çözelti sentez yöntemleri, bazı uygulamalar için arzu edilen yöntemlerdir. Sulu ortamlarda thiols [42-44] ve ya citrate [45-49] dengeleyicileri kullanılarak CdSe nanopartiküllerinin sentezi denenmiştir. Genellikle çıplak CdSe nanoparçacıkların fotolüminesansı zayıf çıkmıştır ama bir veya iki kabukla kaplandıktan sonra nanoparçacıklar, nanoparçacıkların içerisine elektron-hole çiftinin hapsedilmesi ve ışımasız yeniden birleşmenin azalması nedeniyle oldukça uygun optik özelliklere sahip olmuşlardır [50].

2.3.6. Çekirdek /kabuk nanokristaller

Kolloidal çekirdek/kabuk nanokristaller, en az iki yarıiletken malzeme içerirler. Çekirdek/kabuk nanokristallerde kabuk, optiksel olarak aktif olan çekirdek ve onu çevreleyen ortam arasında fiziksel bir bariyer oluşturur. Bu sayede nanokristallerin

foto oksidasyona, yüzey kimyasına ve çevresel değişikliklere karşı duyarlılığı azalır. Kabuk, bundan başka yüzey tuzak seviyelerinin etkin geçişlerinde ve fülöresan kuantum verimliliğinde güçlü bir artış sağlar. Bu etki, nanokristallerin ışıyım özelliklerine dayanan biyolojik etiketleme, ışıyık yayan aygıtlar gibi alanlarda kullanımının temel bir ön koşuludur [51].

Çekirdek/kabuk kuantum noktacıklarda çekirdek, kabuğa göre daha düşük bant aralığı değerine sahiptir ve kabuk tarafından hiçbir soğurma olmaksızın ışıyık yayılır. Kabuk, çekirdekten yayılan ışıyım sal olmayan yüzey radyasyonunu pasifleştirir. Bundan dolayı fotolüminesans şiddetini artırır ve doğal bozunumu önler [52]. Şekil 2.11'de merkaptasetik asitle bir proteinin bağılı olduğı CdSe/ZnS kuantum noktacığının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.11. Merkaptasetik asitle bir proteinin bağılı olduğı ZnS kaplı CdSe QD'ın şematik gösterimi [36]

2.4. Nanomalzemelerin Üretim Yöntemleri

Nanomalzemelerin üretim yöntemleri daha önce de bahsedildiğı gibi yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemleri olarak iki ana başlık altında toplanılabilir.

Bu metotlara örnekler, Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5 'te verilmiştir. Yukarıdan aşağıya yöntemler;

- 1) Mekaniksel-enerji üretim yöntemleri,
- 2) Termal üretim yöntemleri,
- 3) Yüksek enerji ve parçacık üretim yöntemleri,
- 4) Kimyasal üretim yöntemleri,
- 5) Litografik üretim yöntemleri,
- 6) Doğal üretim yöntemleridir.

Çizelge 2.4. Yukarıdan aşağıya üretim yöntemleri örnekleri [4]

Yöntemler	Örnekler
Mekaniksel enerji ile üretim	Bilyeli Öğütme, Silindirme/Dövme, Mekaniksel İşleme-Cilalama-Öğütme ve Ultramikrotom, Püskürtme
Termal üretim	Tavlama, Soğutucu Bloklı Eriyik Spinlendirme, Elektrohıdrodinamik Püskürtme (EHDA), Elektroğırme, Gaz Püskürtme, Buharlaştırma, Isıl Ayrışım, Isıl Bozunma
Yüksek enerji ve parçacık üretim	Ark Buharlaştırma, Lazer Ablasyon, Güneş Enerjili Buharlaştırma, RF Püskürtme, Elektron Bombardımanlı Buharlaştırma, Reaktif İyon Dağlama, Yüksek Enerji Sonikasyonu
Kimyasal üretim	Kimyasal Aşındırma, Kimyasal-Mekaniksel Cilalama, Elektrocilalama, Anotlama, Yanma
Litografik üretim	LIGA Teknikleri, Fotolitografi, Daldırmaı Litografi, Derin Ultraviyole Litografisi (DUV), Ekstrem Ultraviyole Litografisi (EUVL), X-ışını Litografisi (XRL), Elektron Demet Litografisi (EBL), Elektron Demet Fırlatma Litografisi (EPL)
Doğal üretim	Aşınma, Dağlama, Hidroliz, Volkanik Etkinlik, Orman ve Çalı Yangınları, Güneş Aktiviteleri, Basınç ve Sıcaklık

Aşağıdan yukarıya yöntemler;

- 1) Gaz fazı üretim yöntemleri,
- 2) Biyolojik olmayan sıvı faz üretim yöntemleri,
- 3) Litografik üretim yöntemleri,
- 4) Biyolojik ve inorganik üretim yöntemleridir.

Çizelge 2.5. Aşağıdan yukarıya üretim yöntemleri örnekleri [4]

Yöntemler	Örnekler
Gaz fazı üretim	Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), Atomsal Katman Kaplama (ALD), Metal Oksit Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD), Organometalik Buhar Fazı Epitaksi (OMVPE), Moleküler Demet Epitaksi (MBE), Gaz Fazı Yoğuşması; Isıl Ayrışım
Biyolojik olmayan sıvı faz üretim	Moleküler Özbirleşme, Çekirdekleşme ve Sol-Jel İşlemi, Metal Tuzlarını İndirgenmesi, Tek-Kristal Büyütme, Elektrobiriktirme, Elektrokaplama, Anotlama, Erimiş Tuz Çözeltilerinin Elektrolizi, Sıvı Kalıp Sentezi, Süperkritik Akışkan Büyütme
Litografik üretim	Nanolitografi: Dip-pen Yöntemleri (DPNL), Nanoküre Kalıp Yöntemleri, Nanopor Kalıp Yöntemleri, Bölgesel Oksitlenme Nanolitografi
Biyolojik ve inorganik üretim	Protein Sentezi, Nükleik Asit Sentezi, Membran Sentezi, Inorganik Biyolojik Yapılar, Kristal Oluşumu Yöntemleri

2.4.1. Kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition-CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, ısıtılmış malzeme yüzeyinin, bir veya birkaç buharlaştırılmış bileşik veya reaktif gaza maruz bırakılmasıdır. Bu gaz veya bileşikler, biriktirilmek istenen malzemenin elemanlarını içerir. Kimyasal reaksiyonlar, alt tabaka yüzeyinde veya yakınında oluşturulur ve istenen malzeme katı fazda bir reaksiyon ürünü olarak elde edilip daha sonra bu malzeme alt tabaka üzerinde yoğunlaştırılır. CVD yöntemi, çok sayıda metal, seramik ve polimer kaplamalar üretmek için yaygın olarak kullanılan bir ince film biriktirme teknolojisidir [4,52]. CVD yönteminin, düşük basınçlı (LPCVD), atmosferik basınçlı (APCVD), plazma destekli (PACVD) ve metal-organik (MOCVD) gibi çok çeşitli reaktör ve işlem tipleri bulunmaktadır. Reaktör ya da işlem seçimini belirleyen, film kalınlığı, öncü maddelerin kullanılabilirliği, fiyat, alt tabaka, kaplama malzemesi ve şekli gibi birçok öge vardır.

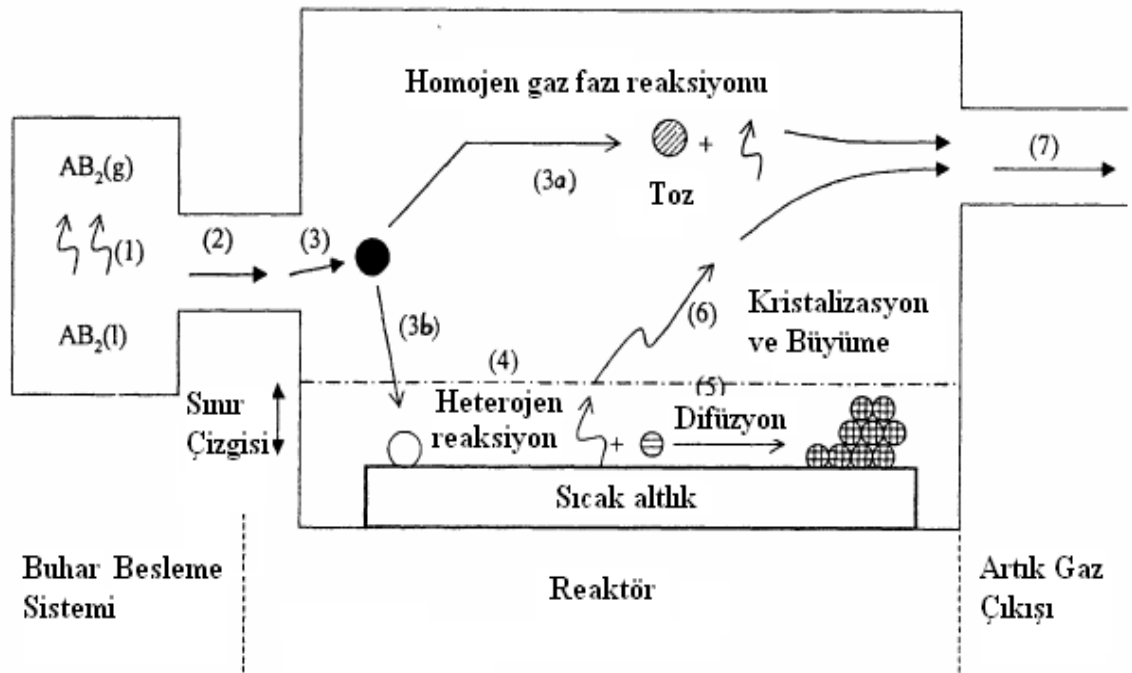
CVD yöntemi, nanobilimde genellikle yüksek sıcaklıklarda katı bir altlık veya katalizör üzerine gaz fazından nanomalzemelerin oluşumunu içerir. Karbon nanotüplerin, nanoçubukların ya da kristal oluşumlarında sıkça kullanılan bir yöntemdir. Örneğin; CVD ile tek duvarlı nanotüp üretimi [53], yüksek yüzey alanı altlık (alumina) üzerinde Mo aktivatör ve nanoölçekli Fe, Co veya Ni katalizörler gerektirir, karbon kaynağı olarakta metan gazı verilir [4].

Bu yöntem, buhar halindeki reaksiyonları besleyen kısım, CVD reaktörü (taban ısıtıcı sistem) ve egzoz gazlarını atan kısım olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır [53].

CVD yöntemi, aşağıdaki adımlarla gerçekleşir:

- 1) Prokürsörden aktif gaz reaktan üretilmesi,
- 2) Reaktan gazın, reaksiyon çemberine (reaktöre) taşınması,

- 3) Yüksek sıcaklıkta gaz fazı ayrışım reaksiyonları ve homojen gaz fazı reaksiyonları oluşması, (bu reaksiyonda oluşan ürünler toz veya uçucu formdadır) bu sıcaklıkta oluşan gaz fazı reaksiyonları faz dönüşümü ve difüzyon yoluyla altlık üzerinde ince film tabakası oluşturulması,
- 4) Gaz fazındaki reaktanların sıcak altlık üzerine soğurulması ve gaz-sıvı heterojen reaksiyonların gerçekleşmesi ile kaplamanın biriktirilmesi,
- 5) Sıcak altlık üzerinde ince filmin kristalizasyonu ve büyümesi,
- 6) Gaz fazı ürünlerinin ayrılması ve reaksiyon bölgesinin dışına çıkması,
- 7) Kimyasal reaksiyon sonucu gaz fazı ürünlerinin sistemi terk etmesi (Şekil 2.12) [54].



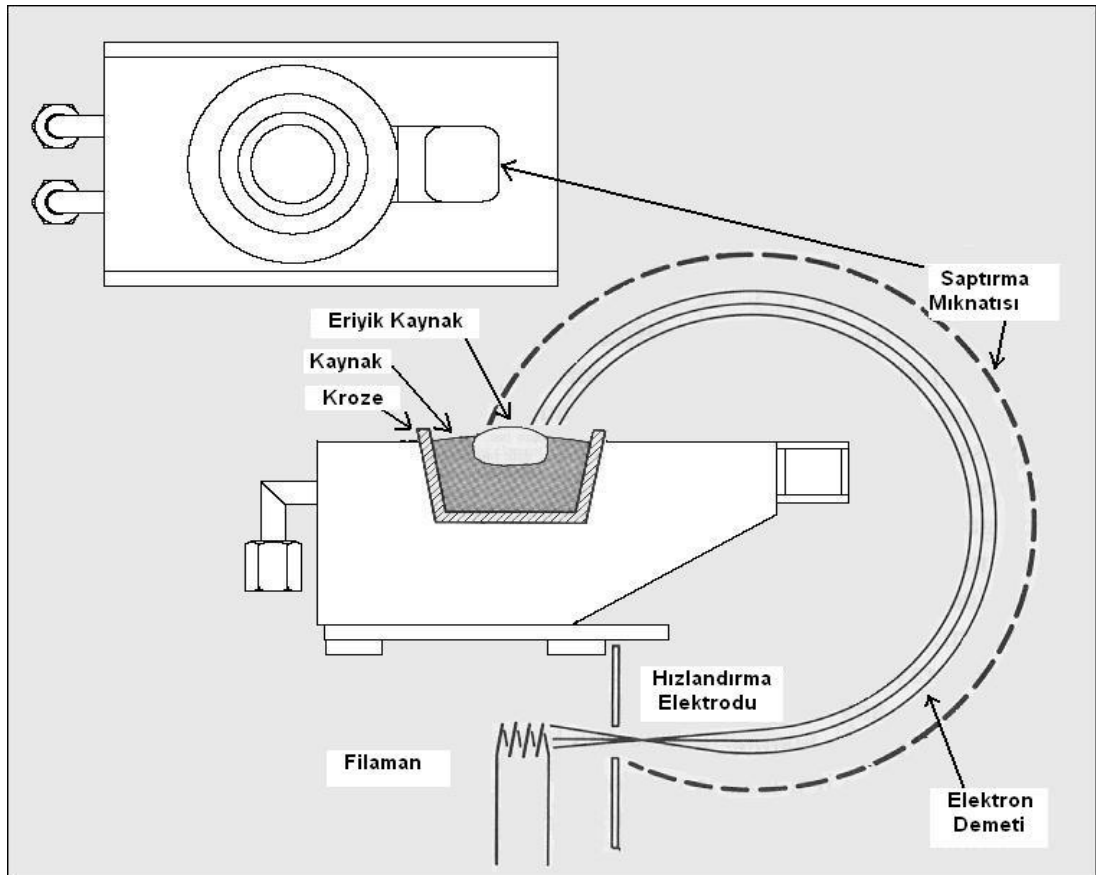
Şekil 2.12. CVD yönteminin aşamaları [53]

2.4.2. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme ile kaplama, katı haldeki bir kaynağın vakum altında buharlaştırılması veya atomal hale dönüştürülmesi ve bir malzeme üzerine

biriktirilmesi ile gerçekleştirilir. PVD teknikleri kullanılarak seramik nitelikli, aşınmaya dayanıklı sert nitrürler, karbonitrürler, oksitler, borürler ve karbürler üretilmektedir [55].

Fiziksel buhar biriktirme yönteminde biriktirilecek malzeme, termal buharlaştırma veya çarpma işlemi gibi fiziksel bir işlem yoluyla bir gaz hali biçimine dönüştürülür. PVD yöntemleri, buharlaştırma ve püskürtme olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir. Elektron demeti buharlaştırma (Şekil 2.13), katodik ark buharlaştırma (CAE), sinyalli lazer biriktirme (PLD), termal plazma yöntemleri buharlaştırmaya dayalı olan; iyon demeti sıçratma (IBS), magnetron püskürtme, RF püskürtme, moleküler ışın epitaksi (MBE) ise püskürtmeye dayalı olan PVD yöntemlerine örnek olarak verilebilir [4,56].



Şekil 2.13. Elektron demeti buharlaştırma PVD yönteminin şematik gösterimi

PVD sistem donanımları; vakum odası, vakum pompaları, vakum ölçüm sistemleri ve taşıyıcılarıdır. Vakum kaplama odası önemli ölçüde iyonize olmuş haldedir. Kaplanacak malzemeler, negatif olarak yüklendirilir ve dolayısıyla kaplama esnasında yoğun pozitif bombardımana maruz kalır [57].

PVD kaplama yönteminde; kaplama malzemesinin tipi, kaynağı ve atomlarının kinetik enerjisi, taban malzemesi tipi ile kaplama sıcaklığı, kalınlığı ve hızı etkin parametrelerdir. Bu parametreler içerisinde en önemlisi kaplama kalınlığıdır. Kaplama kalınlığı arttıkça yapışmanın azaldığı ve kohezif bozulmanın ortaya çıktığı görülmüştür [58].

Yüksek sıcaklıklarda yapısı değişen malzemelerin CVD yöntemiyle kaplanması sakıncalıdır. PVD yönteminde ise böyle bir sorun söz konusu değildir ve özellikle yüksek devirli ve sıcak işlem takım çeliklerinde geniş ölçüde kullanılmaktadır [57].

CVD yöntemiyle kıyaslanırsa PVD, korozyon ürünleri olmaksızın ve daha düşük biriktirme sıcaklıklarında gerçekleştirilebilir. PVD yönteminde altlık seçim aralığını çok fazla sınırlandırdığı için malzeme biriktirme sıcaklığı, 150-550 °C aralığındadır ve bu yöntemde hemen hemen bütün takım çeliği çeşitleri, örneğin; sıcak imalat çeliği ve yüksek hız takım çeliği altlık olarak kullanılabilir. Ayrıca düşük işlem sıcaklığı yüzünden kaplama birikiminden sonra hiçbir ısıtma işlemi gerekmez [4]. PVD kaplamalar daha düşük sıcaklıklarda yapıldığı için altta bulunan malzemenin mekanik özellikleri ve mikro yapısı etkilenmez [58].

2.4.3. Elektrodepolama yöntemi

Elektrodepolama yöntemi, metalik kaplama üretmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Metallerin elektrodepolama yöntemi ile kaplanmaları 19. yüzyılın başlarından beri bilinmektedir. Elektrodepolama yöntemi, metal kaplama işlemlerinden başka kimyasal sensör uygulamaları için ince filmleri, katı oksit yakıt

pilleri için malzemeleri, biyouyumlu kaplamaları, nanoçubukları ve başka birçok nanoyapılı malzemeleri üretmek için kullanılmaktadır [59].

Kaplama işlemi, elektrokimyasaldır ve elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrokimyasal hücre adı verilen kaplarda gerçekleşir. Bu hücreler elektrolit, anot ve katot olmak üzere iki elektrot ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Elektrolit, kaplanacak maddenin iyonlarını içeren sulu çözeltidir. Örneğin; bir metalin elektrodepolaması, metal iyonlarını içeren elektrohücrenin katodunda metallerin indirgenmesiyle olur [60].

Elektrodepolama yöntemi ile yapıların üretilmesi 1960'lı yılların sonlarından beri gelişmektedir [61]. Şimdiye kadar metaller, alaşımlar, yarıiletkenler, polimerler ve seramikler içeren çok çeşitli nanoyapılı malzemeler başarılı bir şekilde üretilmiştir [10].

Farklı elektrodepolama yöntemleri bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın olanları polimerler içinde nanoparçacıkların oluşumu, elektrokimyasal olarak kendiliğinden özbirleşme, küçük gözenekli elektrotlar, nanoparçacıklardan meydana gelen kompozit elektrotlar ve toz mikroeletrot gibi yöntemlerdir. Örneğin; polimerler içinde nanoparçacıkların oluşumu iki adımdır. Birinci adım, metal iyonlarından meydana gelen sulu bir çözelti içine bir polimerin daldırılmasıyla bir polimer matris içine metal iyonunun katılmasıdır. İkinci adım, uygun bir indirgeyici madde ile indirgenen metal iyonlarıyla polimer matris içinde parçacıkların oluşumudur [10].

Elektrodepolama yöntemi, diğer fiziksel depolama yöntemleriyle kıyaslandığında bazı avantajları vardır. Bu avantajları şöyle sıralandırabiliriz:

- 1) Kaplama, hızlıdır,
- 2) Yöntem, fazla araç-gereç gerektirmez,

- 3) Bu yöntem genellikle oda sıcaklığında yapıldığından interdifüzyonu veya kimyasal reaksiyonu azaltır,
- 4) Film kalınlığı, aktarılan yükün gözlenmesi ile tamamen kontrollü olabilir,
- 5) Kimyasal bileşim ve kusurlu madde yapısı kontrol edilebilir;
- 6) Filmler karmaşık şekiller üzerine kaplanabilir;
- 7) İtme kuvveti, uygulanan potansiyelin ayarlanması ile tamamen kontrol edilebilir [10].

2.4.4. Sol-jel yöntemi

Nanoyapılı malzemelerin elde edilmesinde sol-jel yöntemi önemli bir yer teşkil etmektedir. Sol-jel yönteminde, başlangıç maddesi olarak genellikle metal tuzları veya alkoksitler kullanılarak solüsyonlar hazırlanır. Hazırlanan bu solüsyonların içerisindeki mevcut monomerler aralıklı ağ oluşturarak kimyasal bağ yaparlar. Sol-jel yöntemi, yapılan bu kimyasal bağ sonucunda monomerlerin, daha büyük moleküller oluşturması (polimerizasyon) ve bu ağın gitgide büyüyerek sistem içerisinde bütün noktalara ulaşp jel bir yapı meydana getirmesidir [62].

Sol-jel yöntemini anlamak kolloidal sistemleri anlamaktan geçer. Kolloidal sistemler, ana faz ile dağılan fazın, katı, sıvı ve gaz oluşuna göre çeşitli gruplara ayrılırlar. Bunların başlıca üç türü;

- 1) Sıvı içinde katı: Kolloidal çözeltiler
- 2) Sıvı içinde sıvı: Emülsiyonlar
- 3) Katı içinde sıvı: Jellerdir.

Kolloidal çözeltiler, birbiri içerisinde çözünmeyen farklı iki faz içerirler. Bu fazlardan çoğunlukta olanı ana faz, diğeri ise çok ince taneciklerden oluşan ve ana faz içerisinde homojen bir dağılım gösteren dağılan fazdır. Kolloidal parçacıkların boyutu 1-100 nm arasında değişmektedir. Kolloidal tanecikler, iyonları

soğurduklarından dolayı elektrikle yüklüdürler ve taneciklerin yüzey alanı fazla olduğundan soğurma özellikleri yüksektir [57].

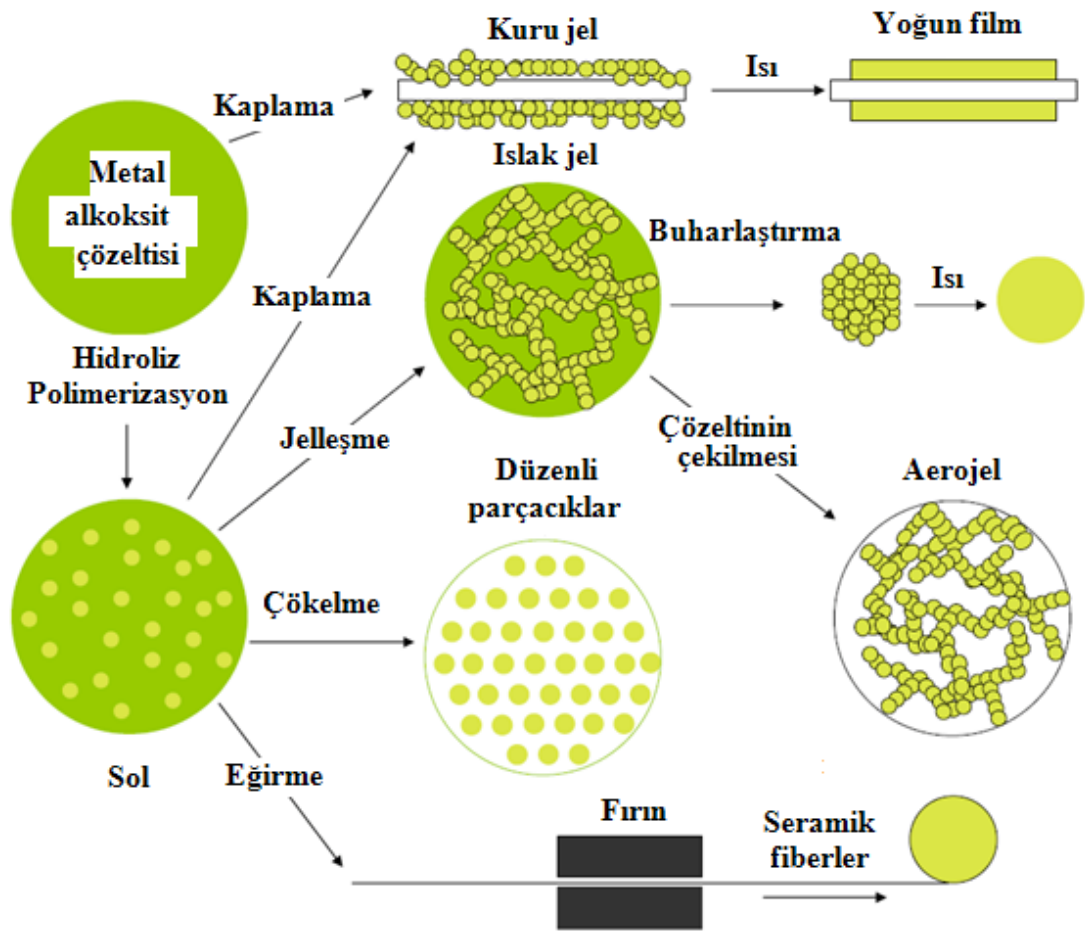
Bir katının, sıvı, katı veya gaz içerisindeki dağılımı “sol” olarak tanımlanır. Ortam gaz olduğunda sol’a “aerosol” adı verilir. Kolloidal sistem katılaştığında jel meydana gelir. Jel malzemenin sıvı ile katı arasında bir şeklidir. Jeller amorf ya da amorfya yakın olup katı görünümündedir [57,63].

Sıvı içerisinde dağılmış olan kolloidal parçacıklar, Brown hareketi olarak tanımlanan zikzak biçiminde hareket ederler. Parçacıkların miktar ve boyutunun artması ile Brown Hareketi azalır. Brown hareketi, parçacıkları yerçekimine karşı tutar fakat bu hareket esnasında parçacıklar arasında çarpışmalar meydana gelir. Bu çarpışmalar sonunda, parçacıklar birbirine yapışır ve çöker. İtme kuvveti ise koloidal parçacıklar tarafından taşınan elektrik yükünden kaynaklanır [57,63].

Sol-jel yönteminde ilk olarak çeşitli başlangıç maddelerinin uygun çözücülerle reaksiyonundan homojen çözeltiler hazırlanır, gerekli maddeler eklenerek çözelti sol durumuna getirilir. Sol üzerinde kimyasal reaksiyonlar oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesi sağlanır ve elde edilen jelin uygun işlemlere tabi tutulmasıyla (ısı gibi) tasarlanan malzemeye ulaşılır [62,64].

Kullanılan başlangıç maddeleri arasında metal tuzları ve alkoksitler öne çıkan iki gruptur. Su, alkol ve formadid gibi çözücüler, sıvı-sıvı faz ayrışmasını önlemek ve jelasyon kinetiğini kontrol etmek için hidroliz işleminin başlangıç safhasında çözeltiye ilave edilir. Metal alkoksit çözeltisine su ilavesiyle metal hidroksit oluşarak hidroliz olayı gerçekleşmektedir. İki metal hidroksit birbiriyle bir metal oksit oluşturur ve bu tepkime kondenzasyon, bu reaksiyonlara uğramış çözelti de sol olarak adlandırılır. Çözeltideki polimerler, kondenzasyon reaksiyonları boyunca büyür ve bütün çözeltiyi kapsar. Böylece hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jelleşme meydana gelir. Bu durum çözeltinin viskozitesindeki ani artışla

anlaşılabilir. Jel, katı görünümünde olmasına rağmen, kurutma gerçekleşene kadar hidroliz ve kondenzasyon devam eder. Oluşan sol'un jel formuna dönüşmesi esnasında üç boyutlu ağ içinde zincir oluşturularak metal oksit jeli elde edilir. Oluşan ıslak jelin (alkojel) kurutma ile suyu uzaklaştırılır ve xerojel (kuru jel) elde edilir [62,64]. Şekil 2.14'te sol-jel yönteminin farklı amaçlara yönelik kullanımının akış şeması verilmiştir.



Şekil 2.14. Sol-jel yöntemi

Sol-jel işleminde jelleşme derecesinin polimerleşme derecesine oranı kontrol edilerek, malzemelerde yoğunluk, kırılma indisi/sertlik, esneklik/sıkıştırılabilirlik derecesi/aşınmaya karşı direnç ve kopma eğilimi tasarlandığı gibi değiştirilebilir. Sol-jel yöntemi ayrıca kaplama malzemeleri, camlar, cam-seramikler, filmler,

fiberler ve nano boyutlu tozlar gibi birçok malzemenin üretiminde de kullanılır [65,66].

2.4.5. Mikro emülsiyon/ters misel yöntemi

Emülsiyon, su ve yağ gibi iki sıvının oluşturduğu mikron boyutlu damlacıkların bulanık kolloidal bir sistemidir. Biri diğeri içinde dağılmış durumda olan karışmayan iki sıvının karışımından oluşur. Emülsiyon şiddetli karıştırma ile oluşur ve termodinamik olarak damlacıkların boyutu, zamanla büyüme eğiliminde olduğundan dolayı sabit değildir [67].

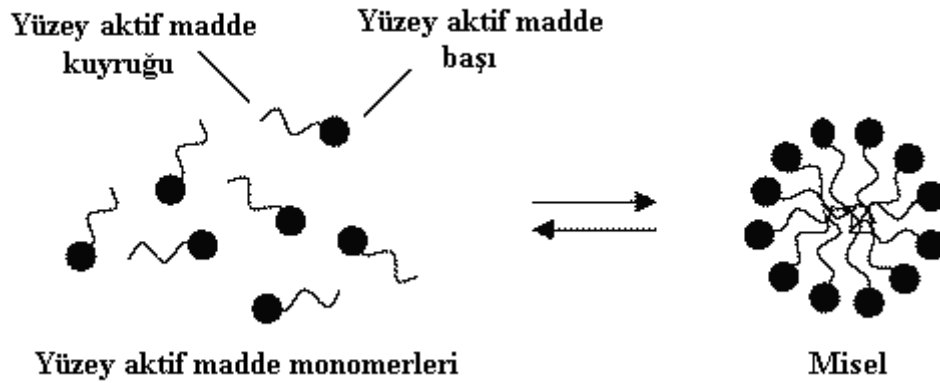
Suyun yağ fazına oranına dayanan iki çeşit emülsiyon olabilir. Eğer su damlacıkları, yağ içinde dağılan faz halindeyse yağ içinde su emülsiyonu; bu durumun tersi olarak yağ damlacıkları, su içinde dağılan faz halindeyse su içinde yağ emülsiyonu olarak adlandırılır. Emülsiyon makro emülsiyon ve mikro emülsiyon olarak sınıflandırılır. Her ikisi de yağ/su ya da su/yağ emülsiyonu olarak oluşabilir [9].

Mikro emülsiyon, termodinamik olarak kararlıdır, berraktır, düşük viskozlu, izotropik emülsiyondur. Literatürde ilk ortaya çıkışından beri tüketici ürünleri, tıbbi ürünler, tarım ürünleri gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Nanoteknoloji alanında nanoyapılı malzemeler ve parçacıkların sentezi için kontrol edilebilir hapsedilmiş ortam için kullanımı, mikro emülsiyonun önemini tazelemiştir [9]. Mikro emülsiyonlar genellikle yağ fazı, su fazı ve yüzey aktif madde içerirler [65].

Yüzey aktif molekülleri, çeşitli yüzeylerde özellikle hava-sıvı ve sıvı-sıvı ara yüzlerde aktif olan moleküllerdir. Bir yüzey aktif madde molekülü, bir ucunda suyu seven baş grubu diğ er ucunda suyu sevmeyen kuyruk grubu içeren suda çözünen ve çözünmeyen fonksiyonel grupları birlikte içeren (amfifilik) bir kimyasal bileşiktir. Amfifil malzemelerin molekülleri iki kısımdan, polar baş ve polar olmayan (hidrokarbon) kuyruktan oluşmuştur. Amfifil molekülün polar kısmı hidrofil

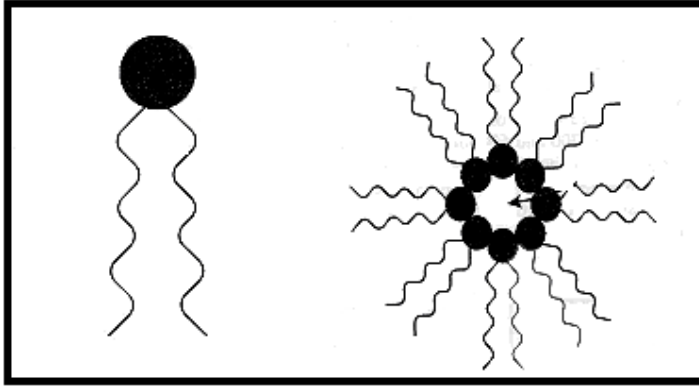
(lipofobik), polar olmayan kısmı ise hidrofobik (lipofilik) olmaktadır. Amfifiller iyonik (katyonik veya anyonik) ve iyonik olmayan (zwitteriyonik) olarak ayrılmaktadır. Yüzey aktif maddeler, bir yağ-su veya hava-su ara yüzünde çabucak yüze tutunabilirler ve orada yüzey gerilimini azaltırlar [9,66,67].

Yüzey aktif moleküllerin kendiliğinden birleşmesiyle oluşan 2-20 nm yarıçaplı kolloidal boyutlu madde misel olarak adlandırılır (Şekil 2.15). Bir misel, çoğunlukla sulu çözelti içerisinde oluşur fakat susuz çözeltiler ve sulu/susuz çözelti karışımları içinde oluşan miseller de vardır [9].



Şekil 2.15. Yüzey aktif monomerler ve miselin şematik gösterimi

Normal misel ve ters misel olmak üzere iki türlü misel oluşabilir. Amfifil malzemenin moleküllerinin kutuplu kısımları, su çözeltisinde küresel normal misellerin yüzeylerini, kutuplu olmayan kısımları ise misellerin çekirdeğini oluşturmaktadır. Amfifil moleküllerin kutuplu olmayan kısımları, kutuplu olmayan çözeltilerde (örneğin yağda), küresel ters misellerin yüzeylerini; kutuplu olan kısımları ise ters misellerin çekirdeğini oluşturmaktadır (Şekil 2.16) [66].



Şekil 2.16. Ters miselin şematik gösterimi

Ters misellerin kararlılıklarını, yüzey aktif maddeler tarafından oluşturulan yağ içindeki su damlacıkları sağlar. Suyun yüzey aktif madde derişimine oranı ($w = [H_2O]/[Yüzey\ aktif\ madde]$), damlacık boyutunu kontrol eder. Ters miseller Brownian hareketi yaparlar ve bu çarpışmalar boyunca damlacıkların su içeriğinin değişimi ile damlacıklar bir dimer oluşturmak için birleşirler. Daha sonra dimer, ters misellerin tekrar oluşumu için ayrılır. Bu iki özellik (damlacık boyutunun kontrolü ve değişim işlemi), bir nanoreaktör olarak ters misellerin kullanımına olanak sağlamaktadır. Her biri reaktanların birisini içeren iki misel çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltilerin karıştırılması ile kimyasal bir reaksiyon meydana getirilir ve nanomalzemeler üretilir. Suyun yüzey aktif maddeye oranı ile kontrol edilen damlacık boyutu, parçacık boyutunu kontrol eder. Bu yöntem, yarıiletkenler, metaller ve oksitler gibi malzemelerin elde edilmesinde kullanılmaktadır [68].

2.4.6. Poliol yöntemi

Poliol yöntemi, iyi tanımlanmış şekilli ve kontrollü boyutlu nano ve mikro parçacıkların sentezi için çok yönlü bir kimyasal yaklaşımdır. Poliol gibi çözeltiler (örneğin; polietilen glikol) yüksek dielektrik sabitlerinden dolayı ilgi çekici özellikler gösterirler. İnorganik bileşikler içinde çözülebilen çözeltiler gibi davranırlar. Yüksek kaynama noktalarından dolayı, inorganik bileşikler hazırlamak için ($25^{\circ}C$ 'den kaynama noktasına kadar) geniş bir işlem sıcaklığı aralığı gösterirler. Poliol ayrıca

parçacık gelişimini kontrol etmek ve parçacıklar arası toplanmayı engellemekle beraber indirgeyen madde olarakta görev yapar [69].

Poliol yönteminde çözülebilir metal türleri bir polihidroksilik alkol çözeltisinde çözülür. Genel olarak reaksiyonu ele aldığımızda reaksiyon inorganik katı bileşenin çözünmesi, çözelti içinde indirgenmesi, homojen çekirdeklenme ve metalik fazın büyümesi kademelerini içermektedir. Başlangıç maddesi bir hidroksit Co(OH)_2 , Ni(OH)_2 , bir oksit CuO , CuO_2 veya metal asetat olabilir. Metalin indirgenmesi birçok polioli içinde olabilir ama etilen glikol veya dietilen glikol ya da her ikisinin karışımı en çok kullanılanlardandır. Reaksiyon mekanizması katı halden çok sıvı faz içerisinde gelişir. Metal parçacıkların oluşumu ise bir çekirdeklenme ve büyüme safhasından geçer. Mekanizmaya göre polioli çözeltisi öncelikle başlangıç metal tuzu için bir çözücü görevindedir. Etilen glikolun indirgen özelliği oksidasyon ile ortaya çıkan uçucu bileşenlerin incelenmesi ile anlaşılmıştır. En belirgin oksidasyon ürünü diasetilendir. Etilen glikolun dehidrasyonu ile ortaya çıkan diasetaldehitin oksidasyonu ile ortaya çıktığı açıklanabilir. Polioli çözeltisi kendisi okside olurken ortamdaki metali de kademeli olarak indirger. Örneğin; bakır oksit (CuO), metalik bakıra indirgenirken CuO_2 ara ürün olarak görülür (Çizelge 2.6). Polioli yönteminde parçacık büyüklüğüne etki eden parametrelerden en önemlileri reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon pH'ı, polioli ve metal konsantrasyonudur [70].

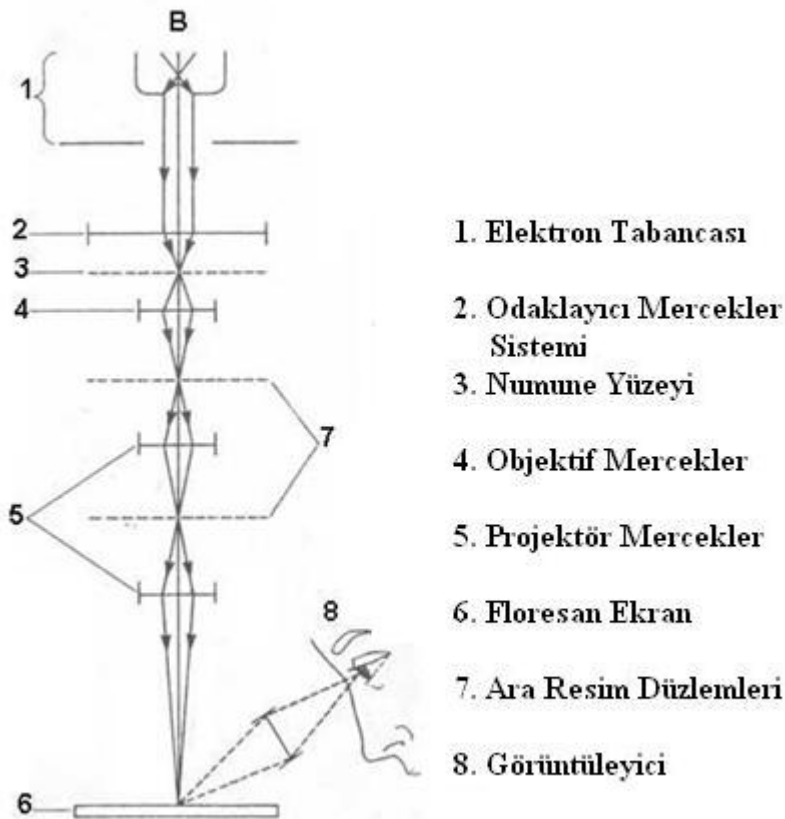
Çizelge 2.6. Polioli Yöntemi [70]

Birinci Basamak	İkinci Basamak
Kristallenmiş Hidroksit Yapısı → Ara geçiş fazı	Ara geçiş fazı → Metal
- Başlangıç hidroksitin kademeli çözünmesi - Ara fazın çökmesi - Reaksiyonda oluşan suyun ayrılması	- Ara fazın çökmesi - Çökelti içinde indirgenmesi - Çekirdeklenme, metal fazın büyümesi

3. DENEYSEL MATERYAL VE METOD

3.1. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirmeli elektron mikroskobu, elektron demetinin numune malzemenin içinden geçerek yol almasıyla atom seviyesinde görüntü elde edilebilen hassas bir tekniktir. Malzemenin içinden geçen elektronlar, bir ekranda izlenerek malzemenin yapısı ile ilgili görüntü oluştururlar. Bu teknik numunenin morfolojisi, kristal yapıları ve eksiklikleri, kristal safhaları ve oluşumları hakkında bilgi almamızı sağlar. TEM’ de görüntüsü alınmak istenen malzemenin çok ince olması gerekir (100-1000 Å). Çünkü malzeme içerisinden elektronlar geçip gideceklerdir. Yüksek enerjili (200 keV), kısa dalga boylu elektron demeti, mercekle sistemlerinden geçirilerek numune üzerine odaklanır ve sonra tekrar mercekle sistemlerinden geçirilerek ekrana yansıtılır.



Şekil 3.1. Geçirmeli elektron mikroskobunun şematik yapısı

TEM tekniği, ışık mikroskobu ile aynı temele dayanır. Ancak ışık mikroskobundan farklı olarak TEM’ de fotonlar yerine elektronlar, cam lenslerin yerinede elektromanyetik lensler kullanılmaktadır [2,71]. Şekil 3.1’de TEM’in şematik yapısı ve Resim 3.1’de de deneyde kullanılan geçirmeli elektron mikroskobu verilmiştir.



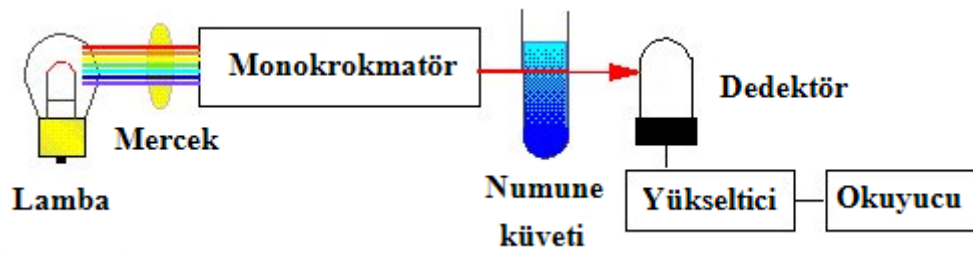
Resim 3.1. Deneyde kullanılan geçirmeli elektron mikroskobunun genel görünümü

3.2. UV-Görünür Spektrofotometresi (UV-Vis)

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) soğurma spektroskopisi, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir numune üzerinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddeti azalıyorsa, bu soğurmanın arttığını anlamına gelir. Numunenin derişimi, belirli bir dalga boyundaki soğurması ölçülerek bulunur. UV-

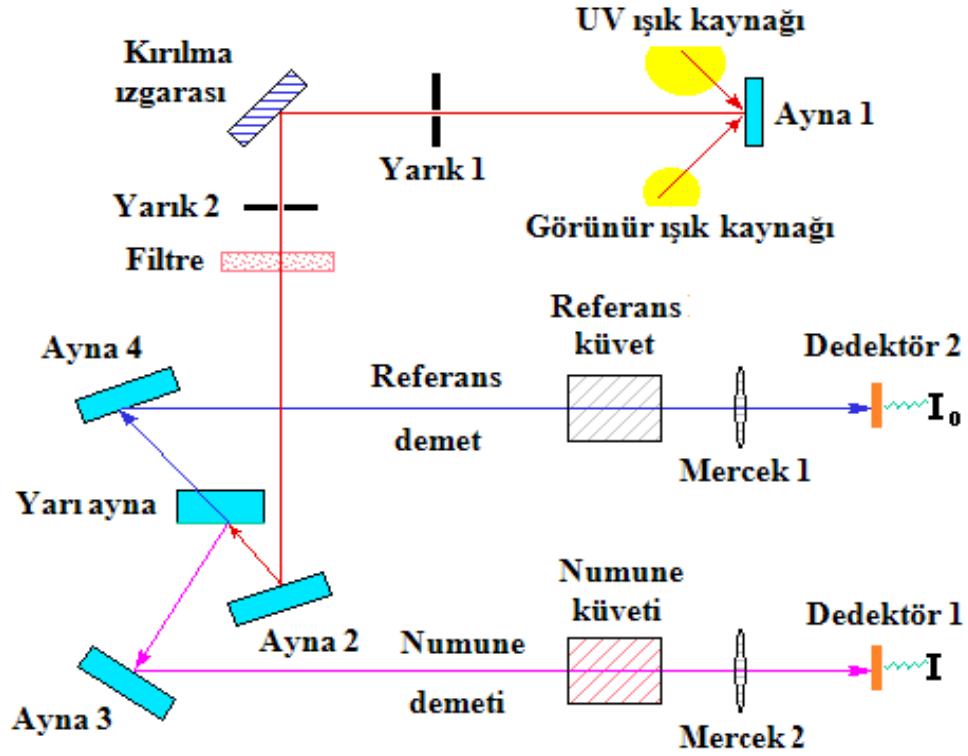
görünür spektroskopi genellikle çözeltildeki moleküler ya da inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır [72].

Şekil 3.3 ve 3.4'te görüldüğü gibi UV-görünür spektrofotometre ölçümü, tek demet ya da çift demet kullanılarak iki farklı şekilde yapılabilir. Tek demet yönteminde ışık, numune üzerinden geçirilir ve dedektöre gönderilir [72,73].



Şekil 3.2. Tek demet UV-Görünür spektrofotometresi düzeneği [72]

Çift demet yönteminde ise iki ışık demeti bulunmaktadır. Bir ışık demeti, numunenin içinde bulunduğu odaya gönderilirken diğer demet, boş odaya gönderilir ve referans olarak kullanılır [72,73].



Şekil 3.3. Çift demet UV-Görünür spektrometresi düzeneği [73]

UV-Vis ölçüm düzeneğinin temel bileşenleri ışık kaynağı, dalga boyu seçici, numune küveti ve dedektördür. Bunlara ek olarak ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve numune üzerine belirli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri ve yarıklar da bulunmaktadır.

UV ölçümleri için genellikle hidrojen ve döteryum lambaları, görünür ölçümler için tungsten lambalar kullanılır. Bu ışık kaynaklarından gelen demetler bir prizmaya gönderilir ve burada ışık demeti, prizma yardımıyla tek bir dalga boyundaki ışına (monokromatik ışın) dönüştürülür. Monokromatik ışın, numunenin içinde bulunduğu odaya girer ve numuneden geçen ışığın şiddeti dedektör tarafından algılanarak kaydedici ya da yazıcıya elektrik sinyali şeklinde gönderilir [72,73].

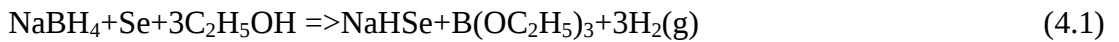
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. CdSe ve CdSe/CdS Nanoparçacıkların Sentezlenmesi

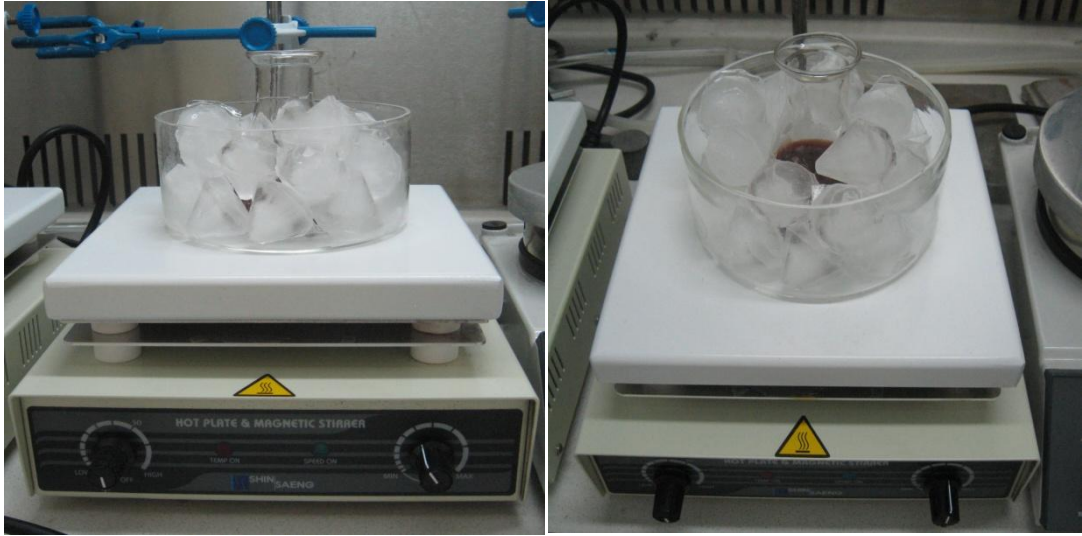
Bu tez çalışmasında, su banyosunda CdSe ve çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıklarının sulu çözeltisi sentezlenmiştir. CdSe nanoparçacıkları sentezlemek için selenyum kaynağı olarak selenyum (Se) tozu ve CdSe/CdS çekirdek/kabuk nanoparçacıkları sentezlemek için kükürt kaynağı olarak Na₂S-H₂SO₄'in reaksiyonundan oluşan H₂S gazı kullanılmıştır. Deneyimiz üç ana aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada NaHSe'in ethanol çözeltisi, daha sonraki aşamada CdSe nanoparçacıklarının sulu çözeltisi, son olarakta çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıklarının sulu çözeltisi hazırlanmıştır.

4.1.1. NaHSe'in ethanol çözeltisinin hazırlanması

Buz banyosu içinde soğutulmuş 0,6 g toz selenyum ve 0,32 g sodyum bor hidrür (NaBH₄) üzerine manyetik karıştırıcı altında 25 ml saf ethanol (C₂H₅OH) damla damla eklenmiştir. 15 dakika sonra buz banyosu kaldırılmıştır ve NaHSe'in ethanolik çözeltisi kullanıma hazır hale gelmiştir. Reaksiyon denklemi Eş. 4.1'de verilmiştir.



Resim 4.1'de NaHSe'in ethanolik çözeltisinin hazırlanmasında kurulan deneysel düzenek verilmiştir.



Resim 4.1 NaHSe'in etanolik çözeltisinin hazırlanmasında kurulan deney düzeneği

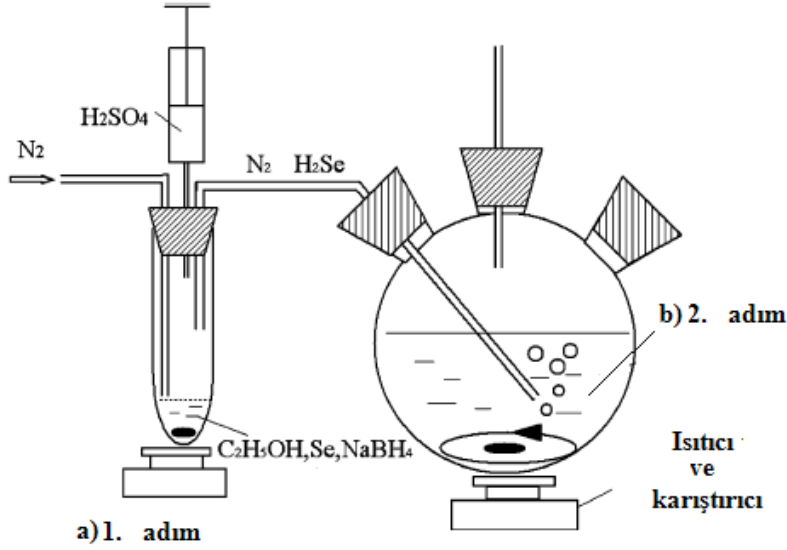
4.1.2. CdSe nanoparçacıklarının çözeltisinin hazırlanması

İlk olarak 5 g Tris (hydroxymethyl) aminomethane, 50 ml saf suda çözüldükten sonra üzerine pH'ı 9,1 olana kadar 0,01 M seyreltilmiş HCl damlatılarak Tris-HCl tampon çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra 0,2824 g trisodium citrate dihydrate, PH'ı 9,1 olan Tris-HCl tampon çözeltisinin içine eklenmiştir ve 50ml su içerisinde 0,0934 g kadmiyum klorür çözülerek hazırlanan kadmiyum klorür çözeltisi, manyetik karıştırıcıda damlama yöntemiyle içerisine trisodium citrate dihydrate katılmış Tris-HCl çözeltisine eklenmiştir. Damlatılan kadmiyum klorür çözeltisinin hacmi, 360 mikrolitredir. Cd/Se/citrate'ın ilk molar oranı yaklaşık olarak; 0,003:1:9,6'dır.

Çözeltilerimizi hazırladıktan sonra deneyimizin ilk adımıda; karıştırıcı altında, 0,05 M seyreltilmiş H_2SO_4 ile NaHSe'in etanol çözeltisinin reaksiyonundan oluşan H_2Se gazı, 20 dk düşük hızlı sürükleyici azot akışıyla birlikte su banyosunda $2^\circ C$ 'lik bir sapmayla $75^\circ C$ 'lik sentez sıcaklığında oksijensiz ilk çözelti arasından geçirilmiştir. H_2SO_4 , NaHSe etanol çözeltisi üzerine damla damla eklenmiştir.



İkinci adım ise bu ilk çözelti içerisinde CdSe nanoparçacıklarının oluşumu ve büyümesidir (Şekil 4.1). Reaksiyon denklemi, Eş.4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.1. a) 1. adım; H_2Se gazının oluşumu, b) 2. adım; CdSe nanoparçacıklarının oluşumu ve büyümesi

Reaksiyon, sıvı-gaz reaksiyonu olarak gerçekleşmiş ve gerçekleşme anında sıvının renksiz durumdan bakır rengine dönüşümü izlenmiştir. Resim 4.2’de CdSe nanoparçacık çözeltisinin hazırlanmasında kurulan deney düzeneği verilmiştir.



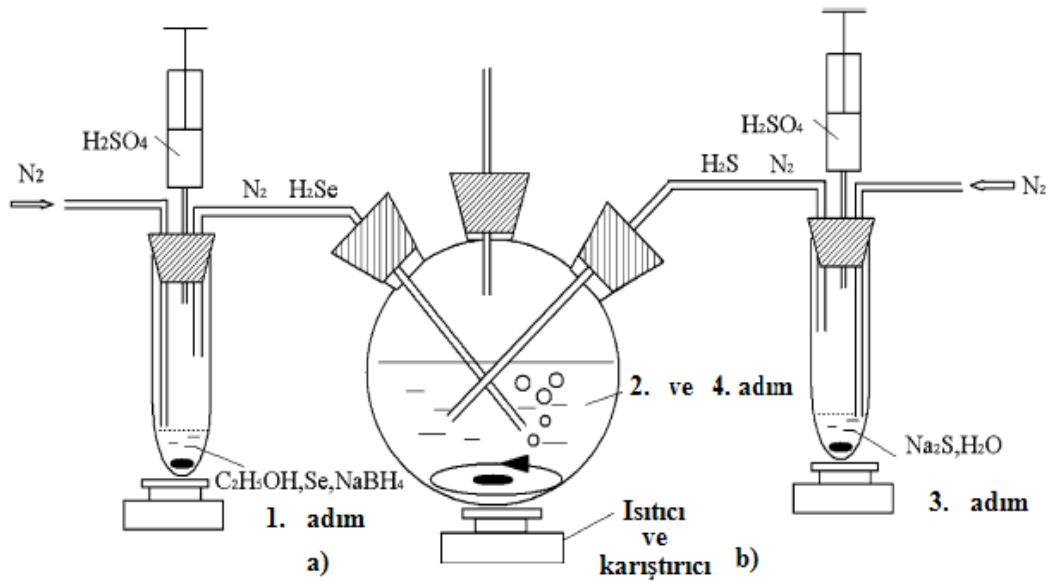
Resim 4.2. CdSe nanoparçacık çözeltisinin hazırlanmasında kurulan deney düzeneği

4.1.3. CdSe/CdS nanoparçacıklarının çözeltisinin hazırlanması

Deneyimizin son aşamasında, Cd/Se/S molar oranı, 0,003:1:1 olacak şekilde 18,254 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzu 150 ml saf su içerisinde çözülerek hazırlanan çözeltiden 50 ml alınarak içerisine seyreltilmiş 0,05 M H_2SO_4 damlatılmıştır.

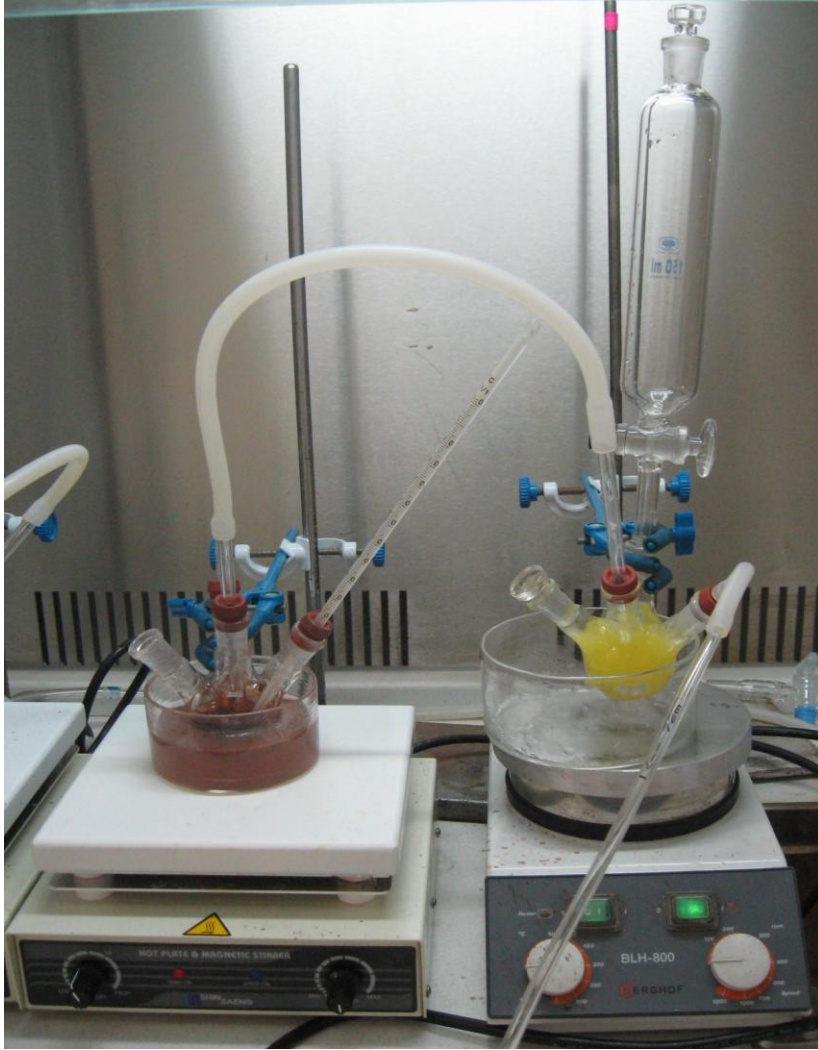


H_2SO_4 ile Na_2S 'nin reaksiyonundan oluşan H_2S gazı, CdSe çekirdek çözeltisi içerisine 75°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı altında 20 dk yavaş bir azot akışıyla uçurulmuştur. Reaksiyon, sıvı-gaz reaksiyonu olarak gerçekleşmiş ve gerçekleşme anında sıvının renksiz durumda sarı renge dönüşümü izlenmiştir. Böylece çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıklarının çözeltisi sentezlenmiştir (Şekil 4.2). Reaksiyon denklemi Eş.4.3'te verilmektedir. Deneyimizin bu aşamasında CdSe çekirdek çözeltisi içerisine H_2S gazı uçurulmadan önce çözelti içerisine 360 mikrolitre kadmiyum klorür çözeltisi daha damlatılmıştır.



Şekil 4.2. a) 1. ve 2. adımlar CdSe nanoparçacıkların sentezinin aynısı b) 3. adım: H_2S gazının oluşumu ve 4.adım; çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıkların oluşumu ve büyümesi

CdSe core nanoparçacıkların sentezi (1. ve 2. adımlar), CdSe nanoparçacıklarının sentezinin aynısıdır. 3. ve 4. adımlarda ise $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 'ün reaksiyonundan oluşan H_2S gazı bir sülfür kaynağı olarak çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıkların hazırlanmasında kullanılmıştır. Resim 4.3'te çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıkların çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan deney düzeneği verilmiştir.



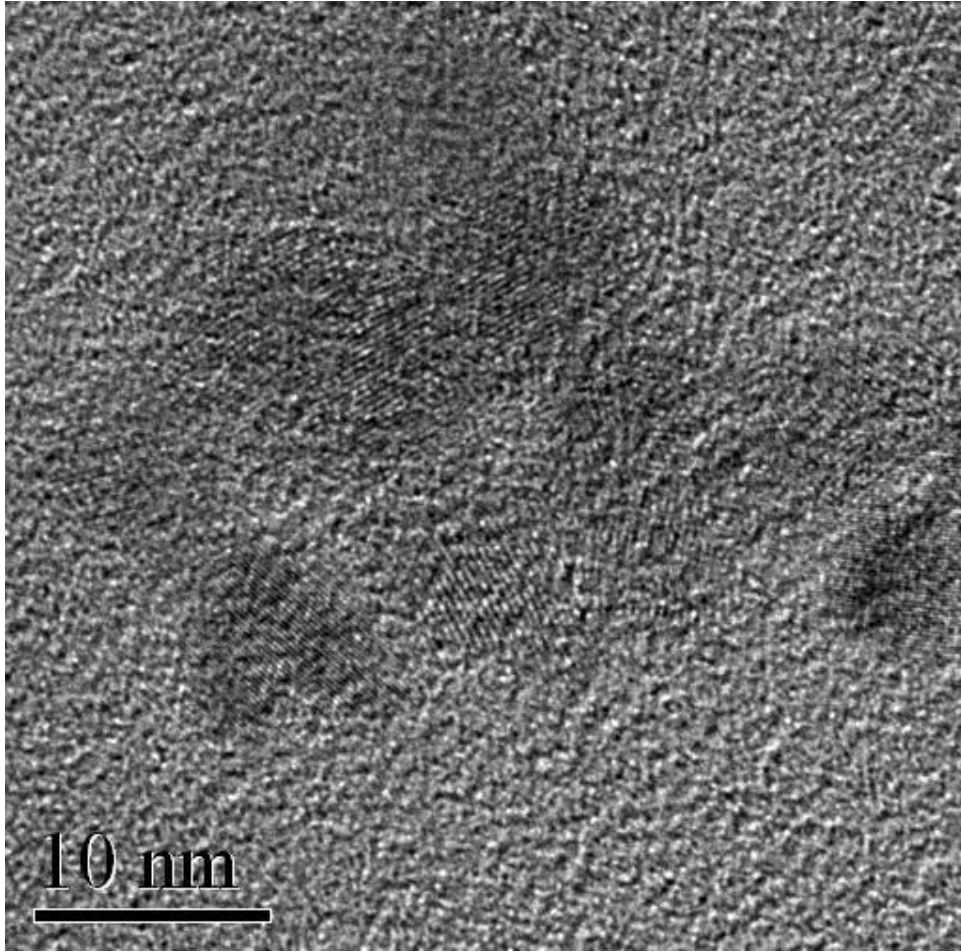
Resim 4.3. Çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıklarının çözeltisinin hazırlanmasında kurulan deney düzeneği

4.2. TEM Ölçümleri

Ürettiğimiz CdSe ve CdSe/ CdS nanoparçacık çözeltilerinden aldığımız numunelerin analizi için JEOL JEM-2100F geçirimli elektron mikroskobu kullanılmıştır. Her bir analiz için sulu çözeltiler ayrı ayrı bakır elekler üzerine dökülerek oda sıcaklığında buharlaşması için 5dk beklenmiştir. Daha sonra bakır elek, numune tutucuya yerleştirilmiş ve mikroskopta çeşitli optik ayarlar yapılarak görüntüler elde edilmiştir. Çekimler yapılırken $\times 1\,000\,000$ büyötmeye kadar çıkılmıştır. Numune

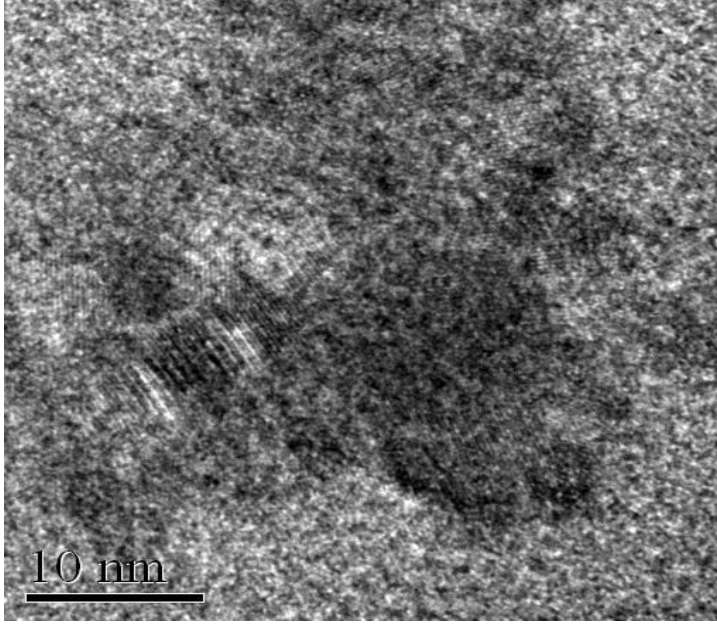
üzerinden geçirilen elektron demetleri, 200 kV gerilim uygulanarak hızlandırılmıştır. Resim 4.4’de çekilen geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.

Resim 4.4 incelendiğinde CdSe ve çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıklarının boyutlarının 2-5 nm civarında olduğu görülmüştür. Oluşan nanoparçacıkların iç içe geçerek kümelenmiş halde bulundukları ve bu kümelerin farklı boyutlarda nanoparçacıkları içerdiği belirlenmiştir. Kümelenmelerin homojen bir dağılım sergilemediği görülmüştür ve nanoparçacıkların küresel ve hekzagonal yapılarda olabileceği düşünülmektedir.

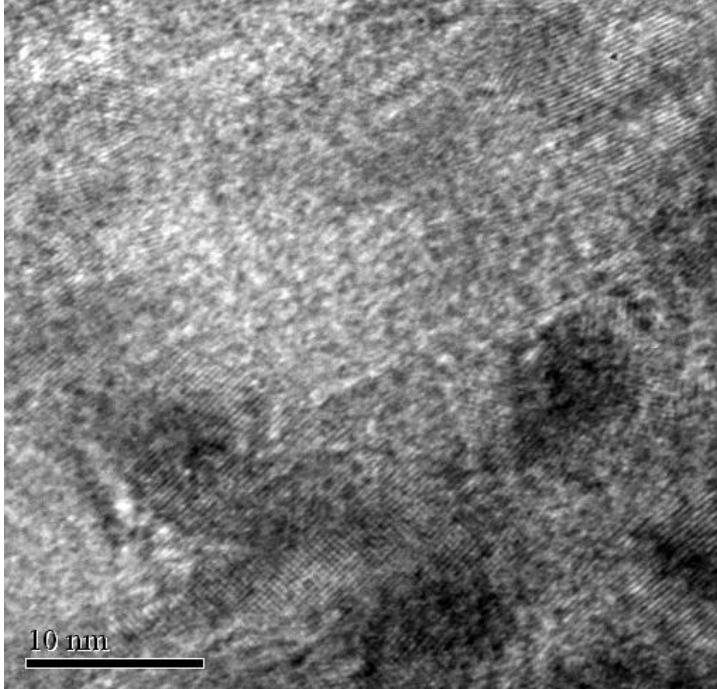


a)

Resim 4.4. a) CdSe nanoparçacıkların, b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), l), m), n) ve o) CdSe/CdS çekirdek/kabuk nanoparçacıkların TEM görüntüleri

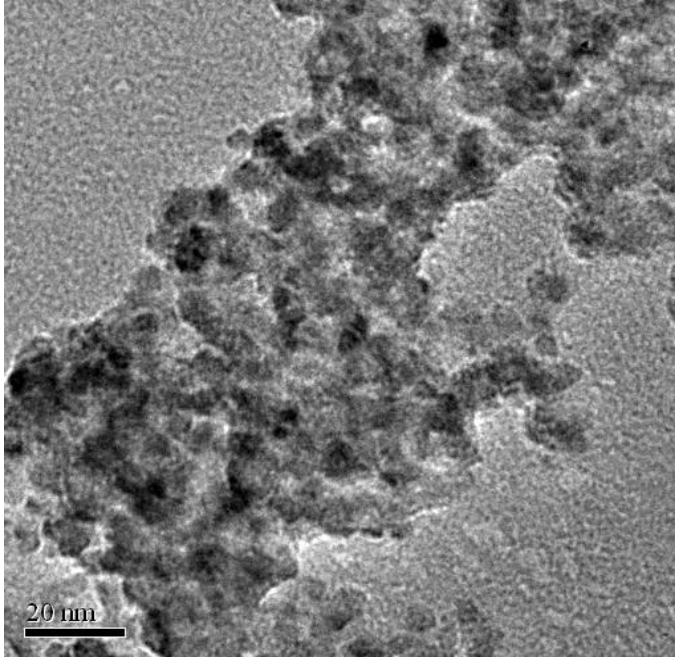


b)

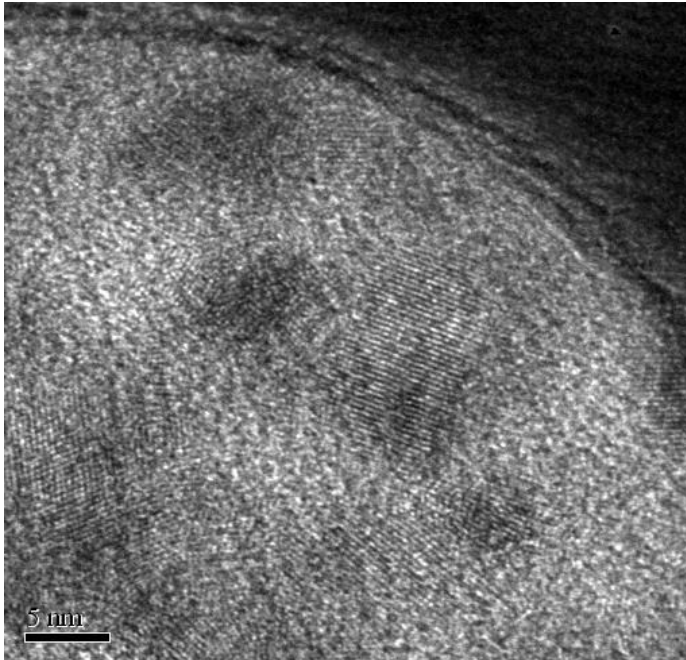


c)

Resim 4.4. (Devam) a) CdSe nanoparçacıkların, b), c), d), e), f), g), h), ı), i), j), k), l), m), n) ve o) CdSe/CdS çekirdek/kabuk nanoparçacıkların TEM görüntüleri

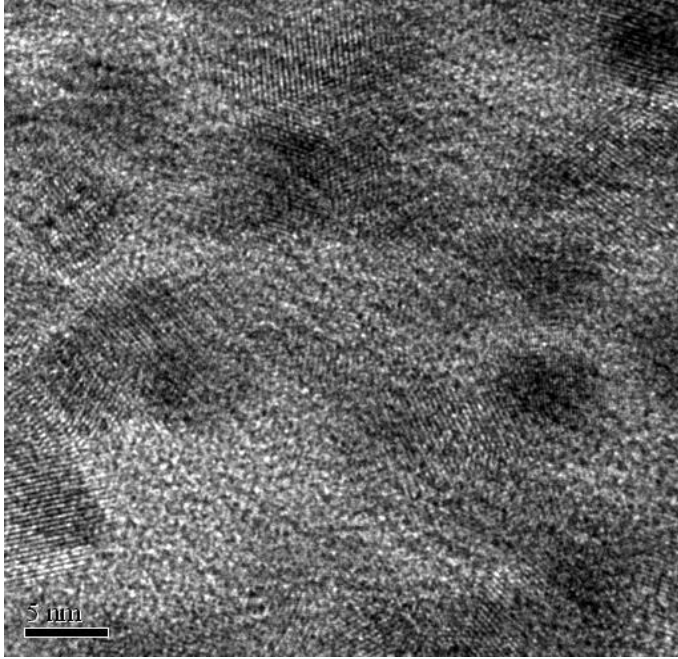


d)

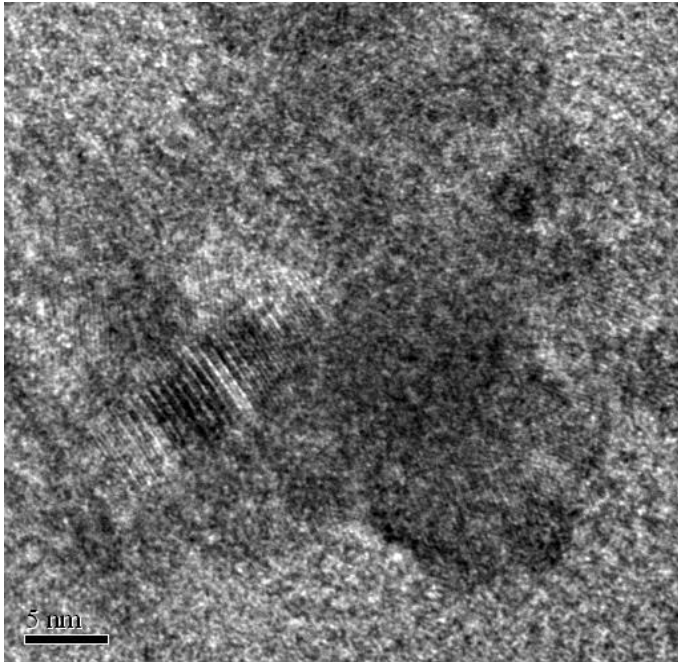


e)

Resim 4.4. (Devam) a) CdSe nanoparçacıkların, b), c), d), e), f), g), h), ı), i), j), k), l), m), n) ve o) CdSe/CdS çekirdek/kabuk nanoparçacıkların TEM görüntüleri

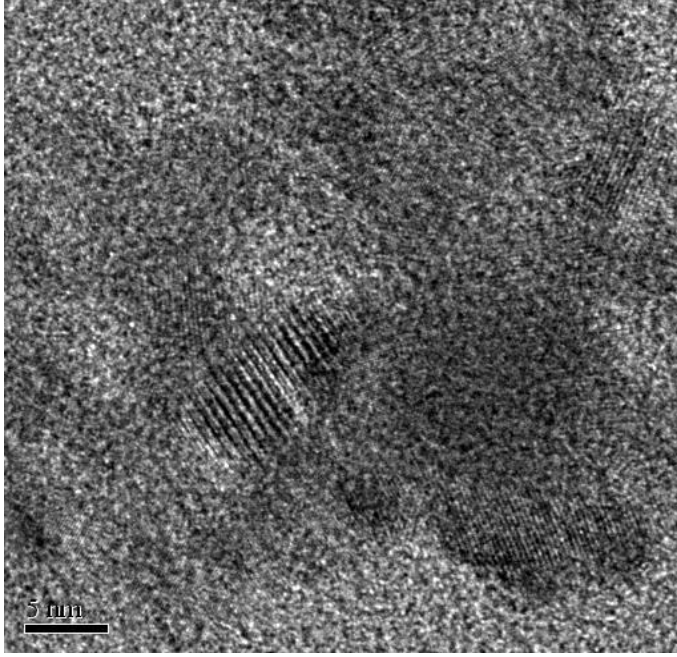


f)

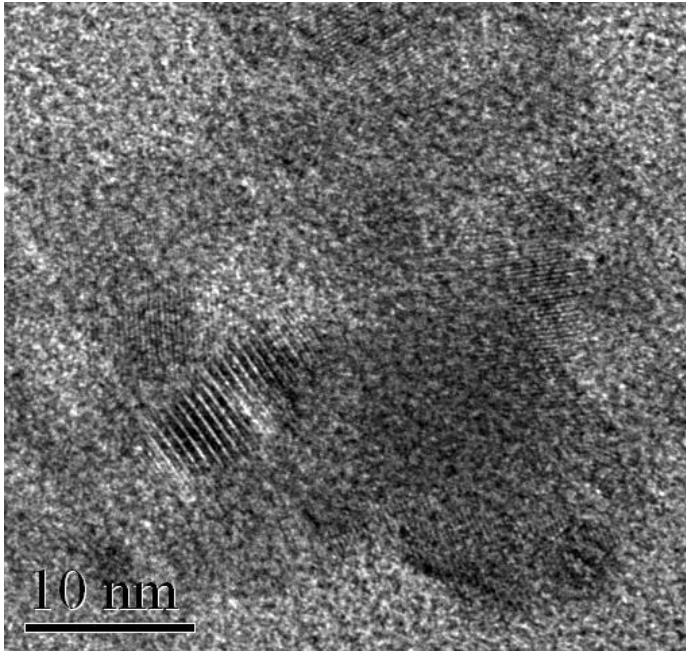


g)

Resim 4.4. (Devam) a) CdSe nanoparçacıkların, b), c), d), e), f), g), h), ı), i), j), k), l), m), n) ve o) CdSe/CdS çekirdek/kabuk nanoparçacıkların TEM görüntüleri

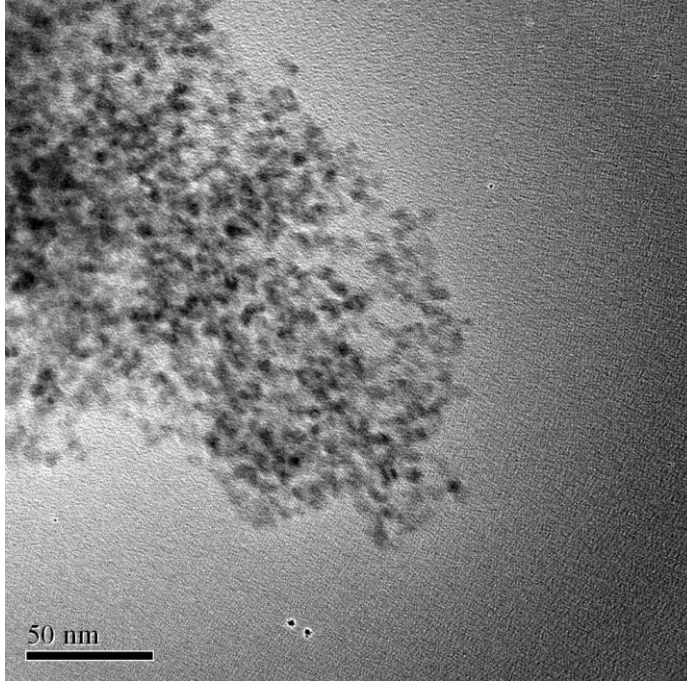


1)

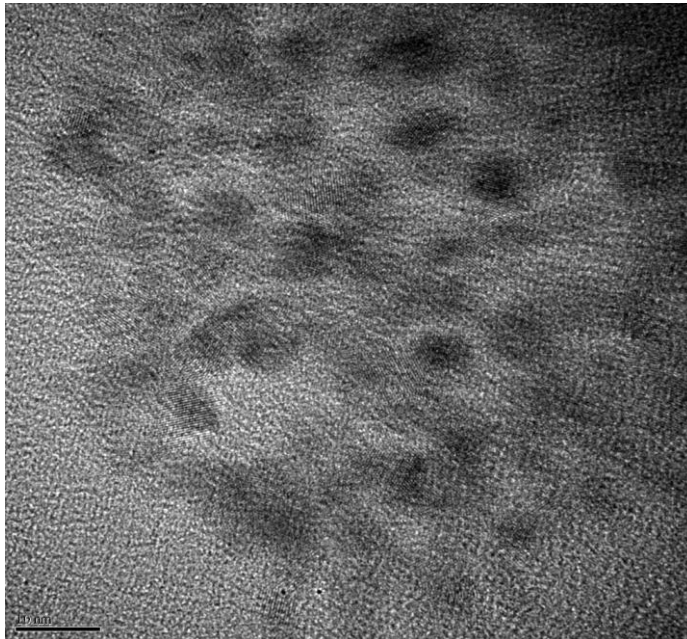


i)

Resim 4.4. (Devam) a) CdSe nanoparçacıkların, b), c), d), e), f), g), h), ı), i), j), k), l), m), n) ve o) CdSe/CdS çekirdek/kabuk nanoparçacıkların TEM görüntüleri

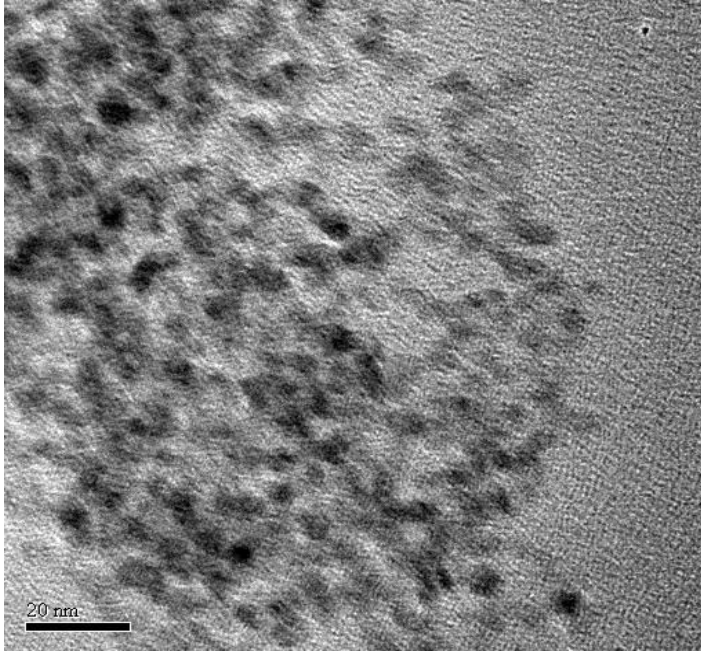


j)

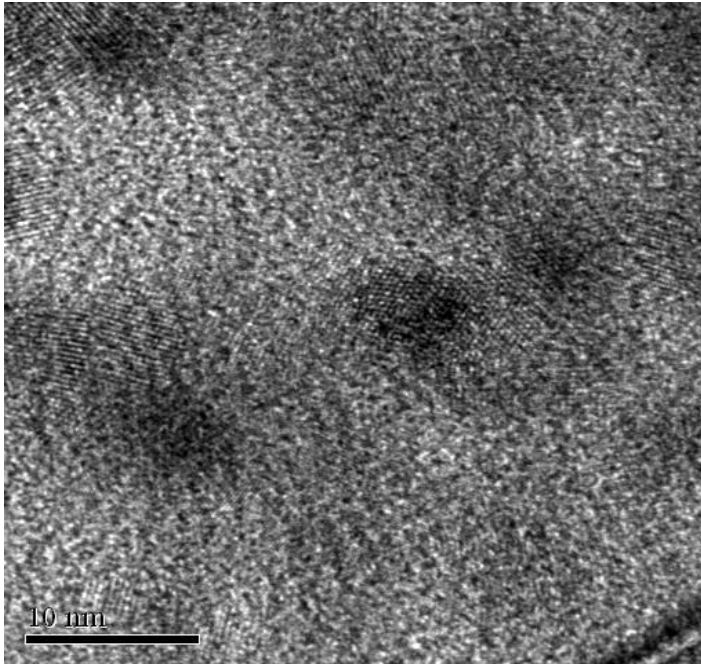


k)

Resim 4.4. (Devam) a) CdSe nanoparçacıkların, b), c), d), e), f), g), h), ı), i), j), k), l), m), n) ve o) CdSe/CdS çekirdek/kabuk nanoparçacıkların TEM görüntüleri

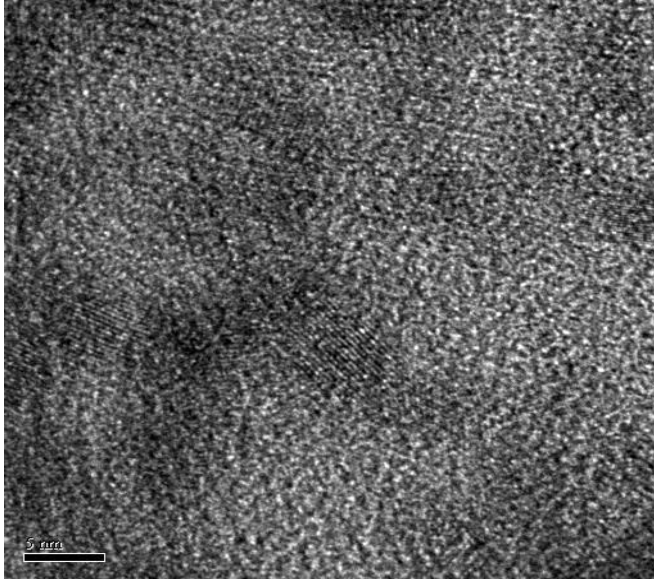


l)

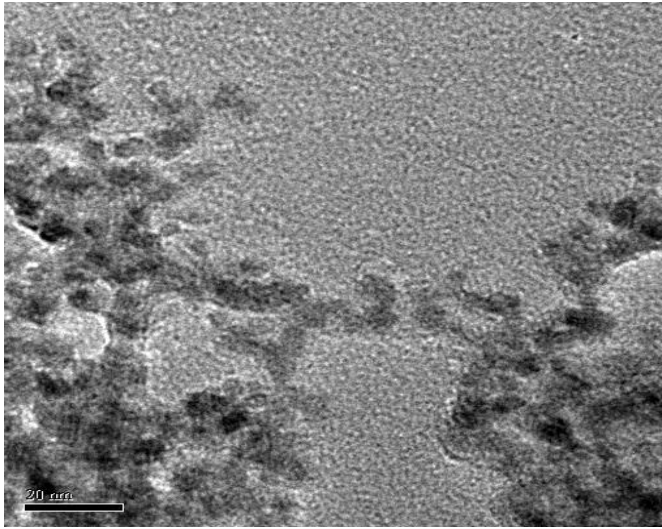


m)

Resim 4.4. (Devam) a) CdSe nanoparçacıkların, b), c), d), e), f), g), h), ı), i), j), k), l), m), n) ve o) CdSe/CdS çekirdek/kabuk nanoparçacıkların TEM görüntüleri



n)



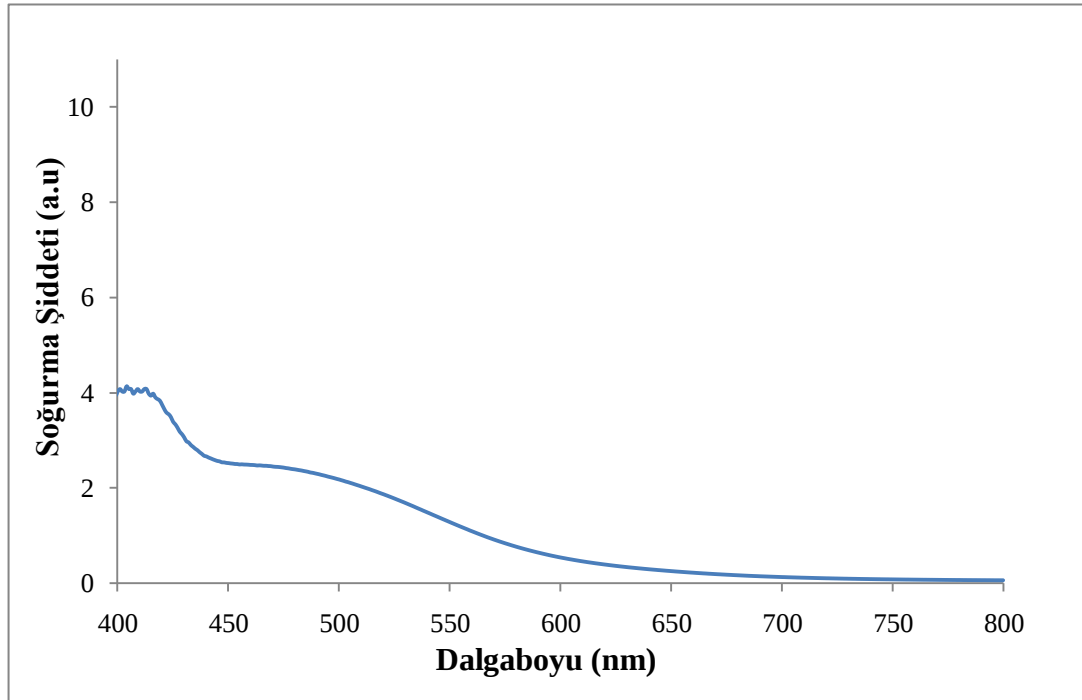
o)

Resim 4.4. (Devam) a) CdSe nanoparçacıkların, b), c), d), e), f), g), h), ı), i), j), k), l), m), n) ve o) CdSe/CdS çekirdek/kabuk nanoparçacıkların TEM görüntüleri

4.3. UV-Görünür Ölçümleri

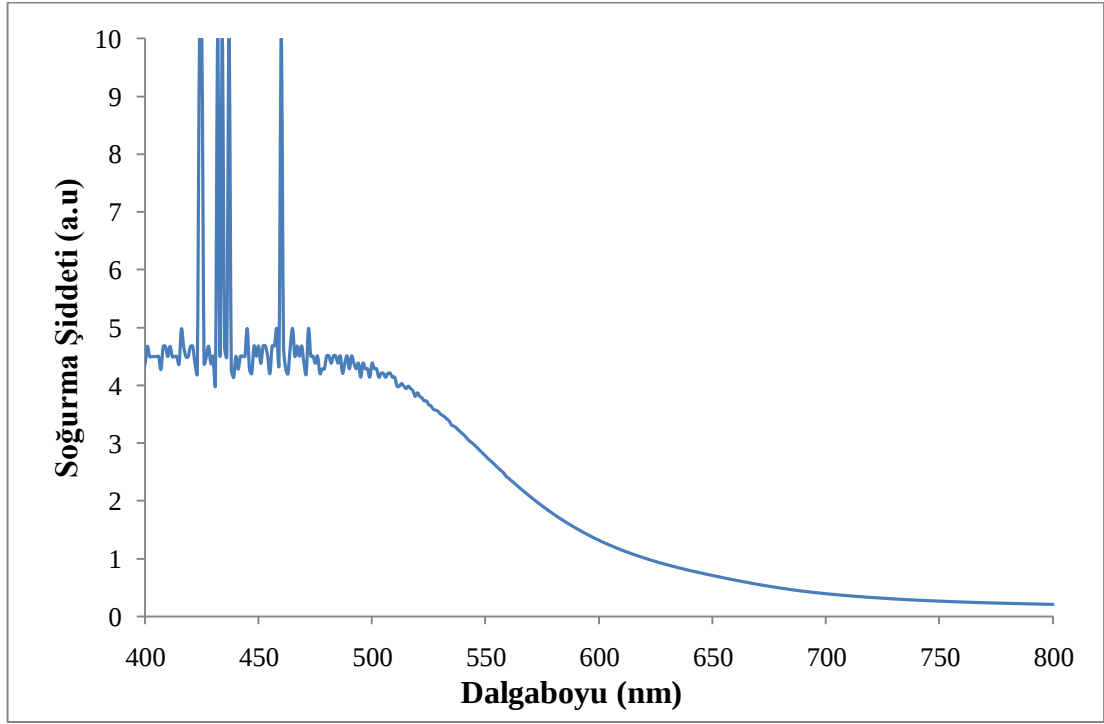
CdSe ve CdSe/CdS nanoparçacıkları için Perkin Elmer precisely Lambda 35 marka UV-görünür Spektrometresi kullanılarak soğurma spektrumları ölçülmüştür. Bütün

ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Çift demetli bir spektrometre ve spektrometrenin ışık kaynağı olarak döteryum ve tungsten lambalar kullanılmıştır. Dalga boyu aralığı 190-1100 nm olan spektrometrede ölçümler 200-800 nm arasında yapılmıştır. Şekil 4.3 ve 4.4'te CdSe ve çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıklarının 400-800 nm dalgaboyu aralığındaki UV-görünür spektrum ölçüm sonuçları verilmiştir. Spektrumların hepsinin oldukça açık bir soğurma maksimumuna sahip olduğu, CdSe nanoparçacıkların spektrumunda soğurmanın 800 nm dalga boyunda başladığı ve soğurma şiddetinin 400 nm dalga boyunda 4 birim olduğu görülmüştür.



Şekil 4.3. CdSe nanoparçacıkların UV-Görünür spektrumu

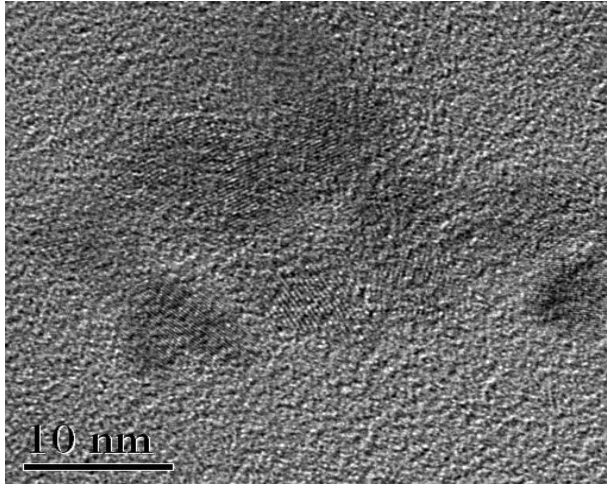
Çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıkların spektrumu incelendiğinde ise spektrumun 800 nm dalga boyunda başladığı ve soğurma şiddetinin 400 nm dalga boyunda 4,5 birim civarında CdSe nanoparçacıkların soğurma şiddetinden daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 4.4. Çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıkların UV-Görünür spektrumu

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

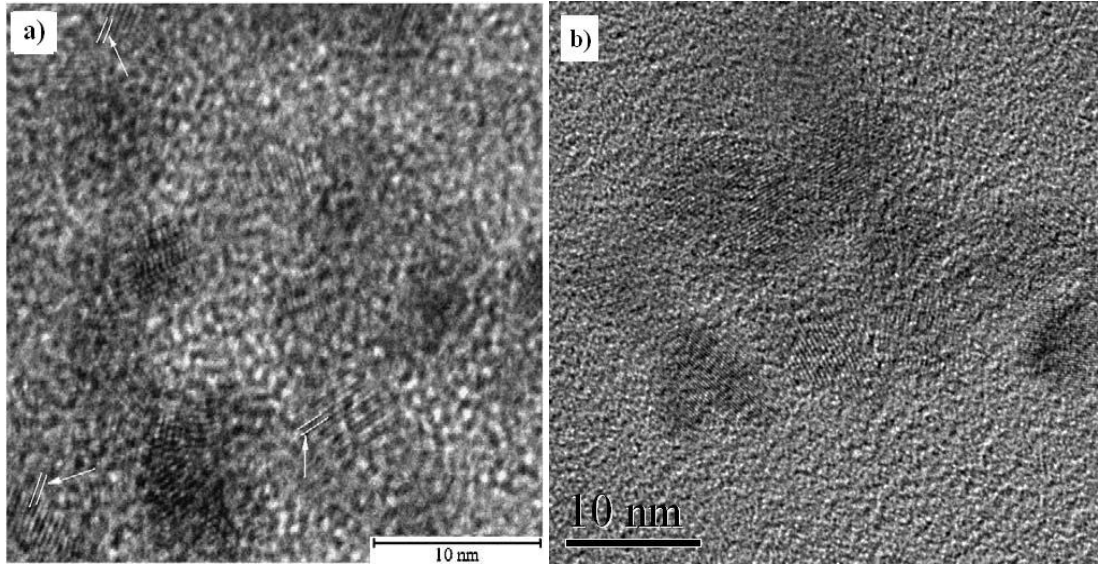
Bu tez çalışmasında suda çözülebilir CdSe ve çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıkları sulu çözeltiler içerisinde ön madde olarak zehirsiz veya düşük zehirli kimyasallar kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntemin tercih edilmesinin nedeni, yöntemin kolay olması, 100°C'nin altında su banyosunda gerçekleştirilebilmesi, reaksiyon sürelerinin 20 dk gibi çok kısa bir süre olması ve deneyde oldukça basit araç-gereçlerin kullanılmasıdır. Elde ettiğimiz nanoparçacıkların morfolojilerini karakterize etmek için TEM analizleri yapılmış ve optik özelliklerini belirlemek için de UV-görünür spektroskopisi kullanılmıştır. Resim 4.4'de verilen TEM görüntüleri incelendiğinde CdSe ve çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıkların iç içe geçerek kümelenmiş halde bulundukları ve bu kümelerin farklı boyutlarda nanoparçacıkları içerdiği görülmüştür. Kümelenmeler homojen bir dağılım sergilememiştir. Nanoparçacıkların boyutlarının 2-5 nm civarında olduğu görülmüştür. Nanoparçacıkların küresel, hekzagonal yapılarda olduğu düşünülmektedir.



Resim 4.5. CdSe nanoparçacıkların TEM görüntüsü

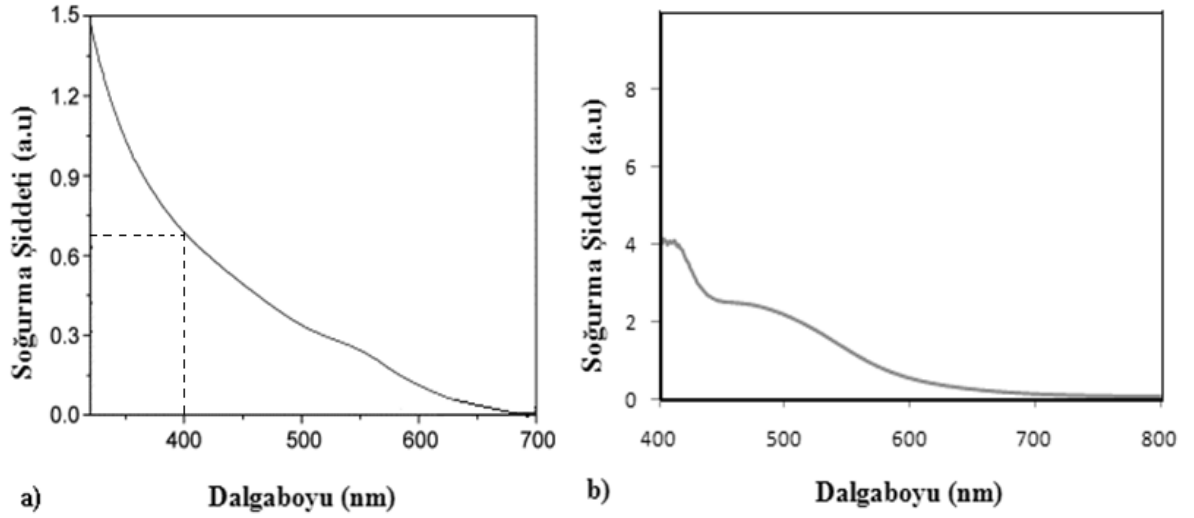
Resim 4.5'te tez çalışmasında elde edilen CdSe nanoparçacıkların ve Resim 4.6 a)'da ise Da-Wei Deng ve arkadaşlarının elde ettiği, Resim 4.6 b)'de bu tez çalışmasında

elde edilen ve CdSe/CdS nanoparçacıkların TEM görüntüleri verilmiştir [74]. Bu görüntüler incelendiğinde sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu ve elde edilen görüntülerin Da-Wei Deng ve arkadaşlarının elde ettiği görüntülerden daha iyi netice verdiği görülmüştür.



Resim 4.6. a) Da-Wei Deng ve arkadaşlarının elde ettiği CdSe/CdS nanoparçacıklarının, b) Bu tez çalışmasında elde edilen CdSe/CdS nanoparçacıklarının TEM görüntüleri [74]

Şekil 5.3 a)'da Da-Wei Deng ve arkadaşlarının elde ettiği ve Şekil 5.3 b)'de tez çalışmasında elde edilen CdSe nanoparçacıkların UV-görünür spektrumu verilmiştir. Bu iki şekil karşılaştırılırsa tez çalışmasında elde edilen spektrumun soğurma şiddetinin 400 nm dalga boyunda 4 birim iken Da-Wei Deng ve arkadaşlarının sonuçlarında yaklaşık 0,75 birim olduğu görülmektedir. Spektrumun soğurma şiddetinin yüksek olması, nanoparçacıkların soğurma kapasitesinin yüksek olmasından kaynaklanır.



Şekil 5.1. a) Da-Wei Deng ve arkadaşlarının elde ettiği CdSE nanoparçacıkların, b) Bu tez çalışmasında elde edilen CdSe nanoparçacıkların UV-Görünür spektrumu [74]

Bu tez çalışmasında dengeleyici olarak tri sodium citrate dihydrate kullanılmıştır. Asit-baz dengesi teorisine göre; orijinal çözeltinin başlama pH değeri, citrate'ın ayrışmasını ve Cd^{+2} iyonu ile dengeleyici arasındaki koordinasyonu belirlemektedir. Bu nedenle başlama pH değeri önem arz etmektedir. Başlama pH değeri 10'dan büyük olursa; çok az $\text{Cd}(\text{OH})_2$ çökeltisi oluşacaktır, 8'den küçük olursa da citrate ile Cd^{+2} iyonlarının bağlanma kabiliyeti zayıf olacaktır. Bu tez çalışmasında başlama pH değerini 9.1 olarak seçilmesinin nedeni budur. Citrate, Cd^{+2} iyonları ile $\text{Se}(\text{II})$ 'nin birlikte çökme reaksiyonunu da etkilemektedir. CdSe nanoparçacıklarının çekirdeklenmesi ve büyümesi en çok citrate molekülleri ile $\text{Se}(\text{II})$ arasındaki etkileşim ile kontrol edilmektedir [74].

Nanokristallerin yüzey atomları, yüksek yüzey-hacim oranı nedeniyle dengeleyici tarafından tam olarak koordine edilemediği için ışık yayan yükler için tuzak seviyeleri olarak oldukça aktiftirler. Bu aktif alanları kaldırmak için yüksek kaliteli II-VI homojen nanoparçacıklar, daha geniş bant aralıklı epitaksiyel olarak büyütülmüş bir organik malzeme ile yüzeyden geçirilerek sentezlenmişlerdir. Seçilen

kabuk malzemesi küçük örgü kusuruna sahip olan CdS'dür. CdS, CdSe için ideal bir kabuktur [74].

Bunlardan başka elde edilen CdSe ve çekirdek/kabuk CdSe/CdS nanoparçacıkların Da-Wei Deng ve arkadaşları tarafından yapıldığı gibi X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile elementel bileşimlerinin, fotolüminesans spektroskopisi (PL) ile ışıyım şiddetlerinin ve nanoparçacıkların çöktürölmüş kısımlarından alınan numuneler ile XRD analizleri yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Feynman, R.P., "There is plenty room of at the bottom", *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1 (1):60-66 (1992).
2. Erkoç, Ş., "Nanobilim ve Nanoteknoloji", 3. Baskı, *Ödüt Yayıncılık*, Ankara, 10-43 (2008).
3. Kirkland, A.I., Hutchison, J.L., "Nanocharacterisation", *RSC Publishing*, Oxford, v (2007).
4. Hornyak, G.L., Tibbals, H.F., Dutta, J., Moore, J.J., "Introduction to Nanoscience & Nanotechnology", *CRC Press*, Boca Raton, 4-50, 177-224, 246, 352-357, 984-990, 1237-1251 (2009).
5. S.Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354: 56-58 (1991).
6. Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Smalley, R.F. Curl & R.E., "C₆₀: Bucminsterfullerene", *Letters to Nature*, 318: 162-163 (1985).
7. İnternet: "Discover Nano Timeline" <http://www.discovernano.northwestern.edu/whatis/History/HistoryPopup> (2010).
8. Aliofkhazraei, M., Roughaghdam, A.S., "Fabrication of Nanostructures by Plasma Electrolysis", *Wiley-VCH*, Weinheim, 4-6 (2010).
9. Lee, Y.S., "Self-Assembly and Nanotechnology", *Wiley*, Canada, 221-224, 50-52, 92-96 (2008).
10. Wang, Z.L., Liu, Y., Zhang, Z., "Handbooks of Nanophase and Nanostructured Materials", *Tsinghua University Press*, New York, 2: 173, 285, 286 (2003).
11. Gültekin, A., "Sentetik Reseptörlere Dayalı Nano Algılama Sistemleri", Doktora Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne, 36-39 (2009).
12. Yamasaki, Y., Asami, H., Isoshima, T., Kamiya, I., Hara, M., "Multi-wavelength intermittent photoluminescence of single CdSe quantum dots", *Science and Technology of Advanced Materials*, 4: 519-522 (2003).

13. Mutlugün, E., “Novel ultraviolet scintillators based on semiconductor quantum dot emitters for significantly enhanced photodetection and photovoltaics”, in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science, **Department of Physics and The Institute of Engineering and Sciences of Bilkent University**, Ankara, 10-20 (2007).
14. Nizamoğlu, S., “Novel Hybrid Light Emitting Diodes with Multiple Assemblies of Nanocrystals to Generate and Tune Wight Light”, **Department of Physics and the Institute of Engineering and Sciences of Bilkent University**, Ankara, 24 (2007).
15. Bedir, M., “ Growth of Semiconducting (CdS, CdSe and ZnSe) and Conducting Films (NiFe) and Investigation on Their Electrical, Magnetic and Optical Properties”, **Ph.D., Engineering Physics of Gaziantep**, Gaziantep, 14-20 (2002).
16. Özbaş, Ö., “Spray Pyrolysis Yöntemiyle Elde Edilen $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ Filmlerinin Bazı fiziksel Özellikleri”, Doktora Tezi, **Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı**, 1-15 (1993).
17. Mortimer, C.E., “Modern Üniversite Kimyası”, Cilt 2, 3. Baskı, **Çağlayan Kitabevi**, İstanbul, 30-36 (1999).
18. Peter, K., Vollhardt, C., Schore, N.E., “Organic Chemistry Structure and Function”, Fourth Edition, **W.H.Freeman**, 644 (2003).
19. Uyar, T., “Organik Kimya”, 9. Baskı, **Palme Yayıncılık**, Ankara, 138-140 (1998).
20. Ege, S., “Organic Chemistry, Sturcture and Reactivity”, Fourth Edition, Houghton **Mifflin Company**, New York, 766-767 (1999).
21. Uyar, T., Aksoy, S., “Genel Kimya, İlkeler ve Modern Uygulamalar”, 1, 8. Baskıdan Çeviri, 505-506 (2002).
22. Busnaina, A., “Nanomanufacturing Handbook”, **CRC Press**, Boca Raton, 54-104 (2007).
23. İlcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M., ”CdZnS ve ZnO Yarıiletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları”, **SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 9. Cilt, 1. Sayı, 48 (2005).
24. Yu, P.Y., Cardona M., “Fundamentals of Semiconductors”, Third Edition, **Springer**, New York, 1-3 (2005).

25. Ma, C., Moore, D., Ding, Y., Li, J., Wang, Z. L., “Nanobelt and Nanosaw Structures of II-VI Semiconductors”, *Int. J. Nanotechnology*, 1(4): 431-451 (2004).
26. Adachi, S., “Properties of Group-IV, III-V, II-VI Semiconductors”, *Wiley, Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications*, England, 4-10 (2005).
27. Cobb, A.B., “The Elements Cadmium”, *Marshall Cavendish Benchmark*, 1.Title, New York, 5, 15,16 (2007).
28. Athanassopoulou, M.D., Argyropoulos, T., Mergos, J.A., Novakovic, J., Dervos, C.T., “Formation and Characterization of CdSe Thin Films on Ni Substrate”, *IEEE*, 374-377 (2010).
29. Berger, L.I., “Semiconductor Materials”, *CRC Press*, 1. Title, USA, 198-203 (1997).
30. Kortshagen, U., “Nonthermal Plasma Synthesis of Semiconductor Nanocrystals”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42: 1-22 (2009).
31. Smith, A.M., Nie, S., “Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Bandgap Engineering”, *Accounts of Chemical Research*, 13(2): 190-200 (2010).
32. Dağ, Ö., “Çok Fonksiyonlu Nanomalzemeler Nano Tabanlı Tekstiller”, *Bilim ve Teknik*, Aralık, 36-39 (2006).
33. Kippeny, T., Swafford, L.A., Rosenthal, S.J., “Semiconductors Nanocrystals: A Powerful Visual Aid for Introducing the Particle in a Box”, *Journal of Chemical Education*, 79(9): 1094-1100 (2002).
34. Klein, D.L., Roth, R., Lim, A.K.L, Alivisatos, A.P., McEuen, P.L., “A single-electron transistor made from cadmium selenide nanocrystal”, *Nature*, October, 389: 699-701 (1997).
35. Colvin, V.L., Schlamp, M.C., Alivisatos, A.P., “Light emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polimer”, *Nature*, August, 370: 354-356 (1994).
36. Chan, W.C.W., Nie, S., “Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection”, *Science*, September, 281: 2016-2018 (1998).
37. Bruchez, M.J., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S., Alivisatos, A.P., “Semiconductor Nanocrystals Fluorescent Biological Labels”, *Science*, September, 281: 2013-2015 (1998).

38. Peng, X., Wickham, J., Alivisatos, A.P., "Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions", *Journal of the American Chemical Society*, 120 (21): 5343-5344 (1998).
39. Murray, C.B., Norris, D.J., Bawendi, M.G., "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites", *Journal of American Chemical Society*, 115: 8706-8715 (1993).
40. Talapin, D.V., Rogach, A.L., Shevchenko, E.V., Kornowski, A., Haase, M., Weller, H., "Dynamic Distribution of Growth Rates within the Ensembles of Colloidal II-VI and III-V Semiconductor Nanocrystals as a Factor Governing Their Photoluminescence Efficiency", *Journal of American Chemical Society*, 124: 5782-5790 (2002).
41. Nazzal, A.Y., Qu, L., Peng, X., Xiao, M., "Photoactivated CdSe Nanocrystals as Nanosensors for Gases", *Nano Letters*, 3(6): 819-822 (2003).
42. Gaponik, N., Talapin, D., V., Rogach, A.L., Hoppe, K., Shevchenko E.V., Kornowski, A., Eychmüller, A., Weller, H., "Thiol-Capping of CdSe Nanocrystals: An Alternative Organometallic synthetic Routes", *Journal of Physical Chemistry B*, 106: 7177-7185 (2002).
43. Rogach, A.L., Kornowski, A., Gao, M., Eychmüller, A., Weller, H., "Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiols Stabilized CdSe Nanocrystals", *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (16): 3065-3069 (1999).
44. Xie, Y., Xu, J.J., Yu, J.S., Chen, H.Y., "Synthesis and characterization of water-soluble CdSe/ZnS core/shell nanoparticles", *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 20(6): 663-667 (2004).
45. Rogach, A.L., Nagesha, D., Ostrander, J.W., Giersig, M., Kotov, N.A., " "Raisin Bun"- Type Composite Spheres of Silica and Semiconductor Nanocrystals", *Chemistry of Materials*, 12: 2676-285 (2000).
46. Wang, Y., Tang, Z., Correa-Duarte, M., Liz-Marzn, L.M., Kotov, N.A., "Multicolor Luminescence Patterning by Photoactivation of Semiconductor Nanoparticle Films", *Journal of the American Chemical Society*, 125 (10): 2830-2831 (2003).

47. Lin, Y.W., Hsieh, M.M., Liu, C.P., Chang, H.T., "Photoassisted Synthesis of CdSe and Core-Shell CdSe/CdS Quantum Dots", **Langmuir**, 21 (2): 728-734 (2005).
48. Correa-Duarte, M.A., Giersig, M., Liz-Marzan, L.M., "Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure", **Chemical Physics Letters**, 286: 497-501 (1998).
49. Ni, T., Nagesha, D.K., Robles, J., Materer, N.F., Mssig, S., Kotov, N.A., "CdS Nanoparticles Modified to Chalcogen Sites: New Supramolecular Complexes, Butterfly Bridging, and Related Optical Effects", **Journal of the American Chemical Society**, 124 (15): 3980-3992 (2002).
50. Wang, Y., Tang, Z., Pastoriza-Santos, I., Correa-Duarte, M.A., Giersig, M., Kotov, N.A., Liz-Marzan, L.M., "Mechanism of Strong Luminescence Photoactivation of Citrate Stabilized Water Soluble Nanoparticles with CdSe Cores", **Journal of Physical Chemistry B**, 108: 15461-15469 (2004).
51. Reiss, P., Protiere, M., Li, L., "Core/Shell Semiconductor Nanocrystals", **Nano Micro Small**, 5(2): 154-168 (2009).
52. Klabunde, K., J., Ryan, M., R., "Nanoscale Materials in Chemistry", Second Edition, **Wiley**, New Jersey, 565 (2009).
53. Karşlıoğlu, R., "Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle SnO₂ Kaplamaların Üretilmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sakarya, 11-13 (2007).
54. Yang, P., "The Chemistry of Nanostructured Materials", **World Scientific Publishing**, Berkeley, 102-120 (2003).
55. Demirler, U., Taptık, Y., "FBB TiN kaplamalarda taban malzemenin kalıntı gerilme üzerine etkisi", **İTÜ Dergisi/d Mühendislik**, 4(1): 95-102 (2005).
56. Groza, J. R., Shackelford, J.F., Lavernia, E.J., Powers, M.T., "Materials Processing Handbook", **CRC Press**, USA, 8-3 - 8-13 (2007).
57. Geçkinli, A.E., "İleri Teknoloji Malzemeleri", 1. Baskı, **İTÜ Matbaası**, Gümüşsuyu, 11-21, 28-43 (1991).
58. Alsaran, A., Çelik, A., Karakan, M., Yetim, F., "Yüzey Mühendisliğinde Yeni Bir Yaklaşım Dupleks Yüzey İşlemi", **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 9(1): 1-7 (2003).

59. Collinson, M.M., "Electrochemistry: An Important Tool To Study and Create New Sol-Jel Derived Materials", ***Accounts of Chemical Research***, 40(9): 777-783 (2007).
60. Şahin, T., "Elektrodepozisyon Tekniğiyle Üretilen Co ve CoFe Filmlerin, Yapısal ve Manyetodirenç Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Balıkesir, 14 (2006).
61. Trahey, L., Becker, C.R., Stacy, A.M., "Electrodeposited Bismuth Telluride Nanowire Arrays with Uniform Growth Fronts", ***Nano Letters***, 7(8): 2535-2539 (2007).
62. Okuyucu, H., "Yiterbiyum-Bakır Oksit Süperiletken Şeritlerin Sol-Jel Metodu ile Üretimi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 20-39 (2002).
63. Brinker, C.J., Scherer, G.W., "The Physics and Chemistry of Sol-Jel Processing", ***Academic Press***, London, 2-4, 838-841 (1990).
64. Yüceer, S., B., "Gümüş-Kobalt Bazlı Katalizörlerin Sol-Jel Yöntemiyle Sentezi", ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 20-30 (2005).
65. Cushing, B.L., Kolesnichonke, V.L., O'Connor, C.J., "Recent Advances in the Liquid-Phase Synthesis of Inorganic Nanoparticles", ***Chemical Reviews***, 104 (9): 3893-3946 (2004).
66. Nesrullazade, A., "Liyotrofik Sıvı Kristaller: Amfifilik Sistemler", ***Muğla Üniversitesi Yayınları***, Muğla, 2-15 (2007).
67. Poole, C.P.Jr., Owens, F.J., "Introduction to Nanotechnology", ***Wiley***, New Jersey, 305, 326, 327 (2003).
68. Knauth, P., Schoonman, J., "Nanostructured materials, selected synthesis methods, properties and applications", ***Kluwer Academic Publishers***, Massachusetts, 5 (2002).
69. Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L., V., Muller, R.N., "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterization and Biological Applications", ***Chemical Reviews***, 108 (6): 2071 (2008).
70. Gürkaynak, T., Boz, İ., Gürkaynak, M.A., "Polyol yöntemi ile metal nanopartiküllerin hazırlanması", ***II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi MBGAK***, İstanbul, 685, 686 (2005).

71. Akkaya, U.,N., “Si Üzerine Büyütülmüş Au (111) Yüzeyinin Taramalı Tünellemeli Mikroskop ile İncelenmesi”, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 20 (2006).
72. İnternet: “Ultraviolet and Visible Absorbtion Spectroscopy (uv-vis)”, <http://www.chemistry.adelaide.edu.au/external/soc-rel/content/uv-vis.htm> (1999).
73. İnternet: “UV-Visible Spectroscopy”, <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/uvspec.htm#uv1> (2010).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKÇAY, Neslihan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 27.02.1983 Maden
Medeni hali : Bekar
e-mail : akcayneslihan@yahoo.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Öğretmenliği	2007
Lise	Gemlik Lisesi (Y.D.A)	2001

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Gezi, Fotoğraf, Yüzme, Fen ve Teknoloji