

**T.C.**

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ  
ENSTİTÜSÜ**

**POLİMERİK LİGANDLARLA ÇEVİRİLİ  
KOLLOİDAL KUANTUM DOT SENTEZİ VE  
FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**ALİ İHSAN ALTAN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**

**2012**



**T.C.**

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ  
ENSTİTÜSÜ**

**POLİMERİK LİGANDLARLA ÇEVİRİLİ  
KOLLOİDAL KUANTUM DOT SENTEZİ VE  
FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**ALİ İHSAN ALTAN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI  
Doç. Dr. FARUK YILMAZ**

**GEBZE**

**2012**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI**

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22.06.2012 tarih ve 2012/23 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01.08.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ali İhsan ALTAN' ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : DOÇ. DR. FARUK YILMAZ

ÜYE

: DOÇ. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: DOÇ. DR. YUSUF YERLİ

**ONAY**

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06.../...08.../2012 tarih ve 2012.../...23... sayılı kararı.



## ÖZET

**TEZ BAŞLIĞI: POLİMERİK LİGANDLARLA ÇEVİRİLİ KOLLOİDAL KUANTUM DOT SENTEZİ VE FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YAZAR ADI: ALİ İHSAN ALTAN**

Bu tez çalışmasında, vinil ferrosen (VFc), metil metakrilat (MMA) ve dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) monomerlerinin farklı besleme oranlarındaki terpolimerleri,  $\alpha,\alpha'$ -Azoizobutironitril (AIBN) başlatıcısı varlığında, 65°C'de, 1,4-Dioksan çözücüsünde, serbest radikalik polimerizasyonu yöntemi ile hazırlandı. Sentezlenen polimerler  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR, GPC, DSC, TGA, CV, UV-Vis ve Floresans Spektroskopisi teknikleri ile analiz edildi.

Daha sonra, kolloidal, trioktilfosfin oksit (TOPO) liganda sahip CdSe-TOPO kuantum dot (KD) sentezlendi ve hazırlanan polimerlerle ligand değişimi sağlanarak polimer-kuantum dot nanokompozit malzeme elde edildi. CdSe-TOPO ve polimer kaplı CdSe yapılarının yapı ve boyut analizi TEM tekniği ile gerçekleştirildi. UV-Vis, Floresans Spektroskopisi ile optik özellikleri incelendi. KD ve Ferrosen molekülleri arasındaki etkileşim CV tekniği ile araştırıldı. Son olarak, güneş pili uygulamaları gerçekleştirilerek, Ferrosen ve KD arasındaki etkileşim ayrıca ispat edildi.

## SUMMARY

**TITLE OF THESIS: SYNTHESIS OF COLLOIDAL QUANTUM DOTS COATED WITH POLYMERIC LIGANDS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOVOLTAIC PROPERTIES**

**AUTHOR: ALİ İHSAN ALTAN**

The terpolymers of vinyl ferrocene (VFc), methyl methacrylate (MMA) and dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) monomers, with various ratios in feed, were synthesized by free radical polymerization in the presence of  $\alpha,\alpha'$ -Azobutyronitrile (AIBN), in 1,4-Dioxane at 65°C. The synthesized polymers were characterized by  $^1\text{H-NMR}$ , ATR-IR, GPC, DSC, TGA, CV, UV-Vis and Florescence Spectroscopy techniques.

Later, colloidal CdSe quantum dot, having trioctylphosphine oxide (TOPO) ligands, was synthesized and polymer-quantum dot nanocomposites were obtained by ligand exchange reaction. The structural and dimensional properties of CdSe-TOPO and polymer coated CdSe were analyzed by TEM technique and its optical properties were examined by means of UV-Vis and Florescence Spectroscopy. The relationship between Quantum dot and ferrocene was investigated by using CV. Finally, the effect of ferrocene on the photovoltaic properties of the nanocomposites was further proved through performing solar cell applications.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanım olarak her konuda desteklerini gördüğüm, tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, sayın hocam Doç. Dr. Faruk YILMAZ'a ve güneş pili çalışmalarında gerekli imkânları sunan Doç. Dr. Yusuf YERLİ'ye,

Laboratuardaki yoğun deneysel çalışma sürecinde, yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Enis TAŞCI, Büşra ŞENGEZ, Muhammet AYDIN, Oktay EREN, Erdiñ DOĞANCI, Araş. Gör. Zeynep Münteħa ŞAHİN, Yard. Doç. Dr. Mesut GÖRÜR ve diğerk laboratuar arkadaşlarıma,

GYTE Fizik Bölümü'nde yapılan güneş pili uygulaması çalışmalarında yardımcı olan Selçuk BİRDOĞAN'a,

Çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman desteklerini gördüğüm sevgili anneme, babama, ablam Yüksel ve kardeşim İlhan'a gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca, tez çalışmamı “*Polimerik Ligandlarla Çevrili Kolloidal Kuantum Dot Sentezi ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi*” başlıklı 2011-A-01 numaralı proje kapsamında finanse eden GYTE Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
TEŞEKKÜR	X
İÇİNDEKİLER	XI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	XIV
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
TABLolar DİZİNİ	XVI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Nanoteknoloji	4
2.2 Kuantum Dot Nedir?	5
2.2.1 Kuantum Dotların Genel Özellikleri	5
2.2.2 Kuantum Dotların Sentezi	7
2.2.3 Yüzey Ligandları	8
2.2.4 Kaliteli Kuantum Dotların Özellikleri	9
2.3 Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP)	11
2.4 Kuantum Dot/Polimer Hibritleri	11
2.5 Kuantum Dot/Polimer Hibritlerinin Uygulama Alanları	13
2.5.1 Kuantum Dot/Fonksiyonel Polimer Nano-Kompozitlerin Güneş Pili Uygulamaları	13
3. MATERYAL VE METOD	14
3.1 Kullanılan Kimyasallar	14
3.1.1 Polimer Sentezinde Kullanılan Kimyasallar	14
3.1.2 Kuantum Dot Sentezinde Kullanılan Kimyasallar	14
3.1.3 Diğer Kimyasallar	15
3.2 Cihazlar	15
3.2.1 Manyetik Karıştırıcı ve Mantolu ısıtıcı	15
3.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	15
3.2.3 Infrared Spektrometresi (FT-IR)	15

3.2.4	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	15
3.2.5	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	15
3.2.6	Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	16
3.2.7	UV-Visible Spektrofotometresi (UV-Vis)	16
3.2.8	Dönüşümlü Voltametre (CV)	16
3.2.9	Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM)	16
3.2.10	Floresans Spektrometre	17
3.2.11	Yarı İletken Karakterizasyon Cihazı	17
3.2.12	Güneş Işığı Simülatörü	17
4.	DENEYSEL KISIM	18
4.1	Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Terpolimerinin Farklı Kompozisyonlarda Sentezi	18
4.2	CdSe-TOPO Kuantum Dot Sentezi	19
4.3	CdSe-Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Kuantum Dot Sentezi	21
4.4	Güneş Pili Hazırlanması	22
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA	23
5.1	Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Terpolimerinin Karakterizasyonu	23
5.1.1	Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Terpolimerlerin Termal Analizleri	25
5.1.2	Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Terpolimerlerinin Spektrofotometrik Analizleri	30
5.1.3	Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Terpolimerlerinin Molekül Ağırlık ve Kompozisyon Analizleri	31
5.1.4	Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Terpolimerlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	33
5.2	CdSe-TOPO Kuantum Dotların Karakterizasyonu	35
5.3	CdSe-Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Kuantum Dotların Karakterizasyonu	37
5.4	CdSe-Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Kuantum Dotların elektrokimyasal karakterizasyonu	39
5.5	CdSe-TOPO ve CdSe-Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Kuantum Dotların Güneş Pili Uygulaması	40
6.	SONUÇLAR	43

KAYNAKLAR

44

ÖZGEÇMİŞ

47

**SEMBOLLER ve KISALTMALAR**

VFc	Vinilferrosen
Fc	Ferrosen
MMA	Metil metakrilat
DMAEMA	Dimetilaminoetil metakrilat
DCM	Diklorometan
Ar	Argon
TBAPF <sub>6</sub>	Tetrabütül amonyum hegzaflorofosfat
C <sub>p</sub>	Siklopentadienil
FWHM	Emisyon spektrumunun maksimum değerin yarısındaki genişlik
QY	Lüminesans kuantum verimi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
UV-Vis	UV-Visible Spektrometresi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskop
CV	Dönüşümlü Voltametre
NK	Nanokristal
NP	Nanoparçacık
KD	Kuantum dot
UV	Ultra Viyole
FT-IR	Fourier Transform Kızıl ötesi Spektrometresi
dk	Dakika
PDI	Polidispersite indeksi
nm	Nanometre
I	Akım
J	Akım yoğunluğu
V	Volt

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1 CdSe/ZnS kuantum dot çözeltilerinin UV ışığı altında lüminesans emisyonları	5
2.2 Bohr yarıçapı, elektron-boşluk çiftinin karakteristik büyüklüğü	6
2.3 Nanokristalin bant boşluğunun büyük kütleli haline bağlı olarak değişimi	6
2.4 Fwhm değeri	10
4.1 Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) terpolimer sentezi	19
4.2 CdSe-TOPO KD sentez reaksiyonu	19
4.3 CdSe-TOPO KD sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği	20
4.4 CdSe-TOPO KD 'lerin P1-4 terpolimerleri ile ligand değişim reaksiyonu	21
5.1 Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Terpolimerlerinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu	24
5.2 Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) terpolimerlerine ait FT-IR spektrumu	25
5.3 Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) terpolimerlerine ait DSC grafiği	27
5.4 Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) terpolimerlerine ait TGA termogramı	29
5.5 Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) terpolimerlerinin UV spektrumu	31
5.6 VFc monomerinin CV voltamogramı	33
5.7 P2 terpolimerine ait CV voltamogramı	34
5.8 CdSe-TOPO KD 'lerin TEM görüntüsü	35
5.9 CdSe-TOPO KD 'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları	36
5.10 Polimer kaplı CdSe KD 'lerin TEM görüntüleri	37
5.11 CdSe-TOPO ve CdSe-Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) KD 'lerin fotolüminesans spektrumları	39
5.12 CdSe-TOPO KD'nin CV grafiği	39
5.13 CdSe-P4 KD 'nin CV grafiği	40
5.14 Hazırlanan güneş pillerinin I-J grafikleri	41

## TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4.1 Terpolimer sentezlerinde monomer besleme miktar ve oranları.	18
5.1 900 °C 'ye kadar ısıtma sonunda kalan kütle oranları	29
5.2 Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Terpolimerlerinin molekül ağırlıkları	32
5.3 Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) terpolimerlerindeki kütlece yüzde VFc monomeri oranları	32
5.4 Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) terpolimerlerinde ferrosene ait indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri	35
5.5 Elde edilen nanokompozit malzemelerin güneş pili verimleri (%)	42

# 1. GİRİŞ

Alternatif enerji kaynakları arayışının arttığı çağımızda güneş enerjisinden elektrik enerjisi eldesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Kuantum dotlar (KD 'ler), küçük boyutları nedeniyle modifiye optik ve elektronik özellikler gösteren yarı iletken nanokristallerdir. KD 'ler, yüzey ligandları denilen organik moleküllerle sarılı olarak kolloidal sentez metotlarıyla elde edilebilmektedir. Yüzey ligandlarının uygulama amacına uygun olarak değiştirilmesiyle farklı özelliklerin geliştirilebilmesi mümkündür.

Kuantum dotların fiziksel, kimyasal ve optik-elektronik özellikleri kritik bir büyüklüğün altına inildiğinde, kuantum sınırlandırma etkisi (quantum confinement effect) olarak adlandırılan, eksitonların uzaysal olarak sınırlandırılması etkisi nedeniyle ciddi ölçüde değişiklik gösterirler [Murray *ve ark.* 1993]; [Mansur 2010]; [Dorfs *ve ark.* 2011]. Dolayısı ile KD 'lerin optik absorpsiyon ve emisyonları, büyüklükleri ve elde edildikleri maddeler değiştirilerek ayarlanabilir. KD'ler, UV-görünür ve yakın IR bölgelerinde geniş absorpsiyon, boyuta bağlı optik emisyon, dar emisyon bandı, keskin fotoluminesans ve foto-degradasyona karşı dayanıklılık gibi özelliklere sahiptirler [Ishii *ve ark.* 2006]; [Peng *ve ark.* 2007]; [Zhang *ve ark.* 2009]. Bu özellikler biyo-etiketleme, lazerler, ışık yayan diyotlar (LED) ve güneş pilleri gibi geniş uygulama alanları için kuantum noktalarını cazip kılmaktadır [Kamat 2008]; [Freeman *ve ark.* 2012]; [Mattoussi *ve ark.* 2012].

Bawendi ve arkadaşlarının ufuk açan çalışmasından sonra, KD'lerin sentezinde pek çok gelişmeler yaşanmıştır [Murray *ve ark.* 1993]. Farklı çözücü sistemlerinde, farklı sıcaklıklar ve öncüllerle; daha tehlikesiz, düşük maliyetli ve daha kontrollü KD sentez yolları geliştirmek için çalışılmıştır [Qu *ve ark.* 2001]; [Qu *ve ark.* 2002]; [He *ve ark.* 2006] KD'lerin kalitesinin değerlendirilmesinde emisyon spektrumunun maksimum değerinin yarısındaki genişlik (FWHM) değeri ve luminesans kuantum verimi göz önüne alınmaktadır. Düşük FWHM değeri sentezlenen nanokristallerin yaklaşık olarak monodispers olduklarını, diğer bir deyişle taneciklerin hemen hemen eş büyüklükte olduklarını göstermektedir. Yüksek luminesans kuantum verimi KD'nin yüzey kusurlarının uygun şekilde muamele edildiğini gösterir [Tomczak *ve ark.* 2009]. KD'ler inorganik bir çekirdek ve onu çevreleyen bir organik ligand tabakasından oluşmaktadırlar. Nano-ölçekteki çok küçük boyutları nedeniyle, hacimlerine kıyasla çok daha yüksek yüzey alanına sahiptirler. Bunun sonucunda,

çok miktarda atom NK 'nin yüzeyinde yer almaktadır. Yüzey atomları, metal-ligand koordinasyonu ile yüzey ligandları olarak adlandırılan organik moleküller tarafından kısmen stabilize edilmişlerdir [Green *ve ark.* 1999]; [Wise 2000]; [Reiss *ve ark.* 2009]. Yüzey ligandları, yüzey atomları ile etkileşmektedirler ve bu etkileşim KD fotoluminesans özelliklerini de etkilemektedir. KD'nin yüzey pasifizasyonu, uygulanabilirlik, çözünürlük, işlenebilirlik, kararlılık ve optik özelliklerin korunması açısından önem arz etmektedir. Özet olarak, KD'nin yüzeylerinin uygunca muamele edilmesi temel bir gerekliliktir [Wang *ve ark.* 2004]; [Wang *ve ark.* 2006]; [Zhang *ve ark.* 2009].

Monodispers CdSe KD'ler, 1990'ların başından beri yaş kimyasal metodlarla sentezlenebilmektedir [Murray *ve ark.* 1993]. Klasik TOP/TOPO çözücü sisteminin yanısıra, çeşitli koordinasyon sağlayan ve sağlamayan çözücüler de KD sentezinde kullanılmıştır. Bununla beraber, Cd ve Se elementlerinin kimyasal reaktivitelerinin farklı olması nedeniyle, çeşitli sitokiyometrik oranlarda Cd ve Se öncül maddeleri kullanılarak da sentez çalışmaları yapılmıştır [Qu *ve ark.* 2002]; [Liu *ve ark.* 2006].

Ligand değişimi, kullanım amacına göre KD yüzeyinde modifikasyonlar yapmak için faydalı bir yoldur [Hezinger *ve ark.* 2008]. Örneğin, uzun süre kararlılık, biyo-uyumluluk ve suda çözünürlük gibi özellikler biyo-etiketleme gibi uygulamalar için gereklidir. TOPO kaplı KD'ler su ve metanol gibi protik çözücülerde çözünmediği için, çeşitli organik ve polimerik ligandlar ile ligand değişimi yapılarak istenen özellikler KD'lere kazandırılabilir [Mattoussi *ve ark.* 2012]. Polimerik ligandlar KD'lere, monodentat ligand olan, küçük organik moleküllere göre daha iyi kararlılık sağlarlar. Aslına bakıldığında, KD'lerin yüzeyine tutunmuş moleküller KD'nin kimyasal çevresi ile denge halindedirler. Dolayısı ile, KD'lerin kararlılığı önemli ölçüde yüzey ligandlarının KD üzerindeki kararlılığına bağlıdır. Küçük organik moleküllere kıyasla, multidentat polimerik yapıların KD yüzeyinden ayrılması daha zordur. O halde, polimer yüzey ligandlarına sahip KD'lerin daha kararlı ve sağlam yapılar olması beklenmektedir [Zhang *ve ark.* 2002].

Polimerler, kuantum dot yüzey pasifizasyonu sağlaması ve kuantum dot yüzeyine bağlandığında kararlı ve sağlam bir yapı oluşturması nedeniyle önemli bir yüzey ligand grubunu oluşturmaktadır. Hem kuantum dotların, hem de polimerlerin modifikasyonu daha yüksek verimli fotovoltaik malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Optoelektronik araçlarda, KD ile onu çevreleyen ortam arasında yük transfer prosesi oldukça önemlidir. Güneş pilleri gibi yük transfer proseslerinin

gerçekleştirdiği araçlarda, elektroaktif türlere sahip polimerik yüzey ligandları önem arz etmektedir [Tomczak *ve ark.* 2009]. Buna göre, ışık enerjisinin absorblanmasıyla oluşan elektron ve boşluk çiftleri yeniden birleşmeden önce KD'lerden uzaklaştırılmalıdır [Watson 2010]. Bu bağlamda ferrosen gruplarının, ışık yoluyla oluşan elektronların transferi ile, doğrudan rekombinasyonun önlenmesi gibi bir fonksiyonu yerine getirmeleri beklenmektedir [Denis *ve ark.* 2010].

Bu çalışmada, ilk olarak vinilferrosen, metil metakrilat ve dimetilaminoetil metakrilat monomerlerinden farklı konpozisyonlarda terpolimerler hazırlandı. Daha sonra, koloidal nanokristal CdSe-TOPO kuantum dotlar sentezlendi. Ardından hazırlanan polimerler ile kuantum dot ligand değişimi yapılarak güneş pili uygulaması gerçekleştirildi. Polimer sentezinde farklı oranlarda VFc besleme oranı kullanılarak, polimer içeriğindeki VFc miktarının güneş pili uygulamasındaki verim üzerine etkisi gözlemlendi. Böylece, KD ve Fc arasındaki etkileşim araştırıldı.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol etme bilimidir. Genel olarak 100 nm ve daha küçük boyutta malzeme ve aygıt geliştirmekle ilgilidir. Nanoteknoloji birçok alanı kapsayan bir bilim dalıdır. Aygıt fiziği, malzeme bilimi, elektronik, kimya, biyoloji gibi dallardan bilim araştırmacıları, nanoteknoloji çalışmaları yapmaktadır. Nanoteknolojinin tıp, elektronik ve enerji üretimi gibi alanlarda da uygulanma potansiyeli vardır. Nanoteknoloji kelimesini ilk defa kullanan Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Norio Taniguichi olmuştur. 1974'de yayınlanan bir makalede Taniguichi'nin tanımı şöyledir: 'Nano-teknoloji' genel olarak malzemelerin atom atom ya da molekül molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır." Nanoteknoloji kelimesinin ortaya çıkmasından önce, fikir olarak dile getirilmiştir. Bunlardan en erkeni Richard Feynman'ın "Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşmasıdır. Feynman bu konuşmasında atomları ve molekülleri kontrol etmeyi becerebileceğimizden, bunu yapabilmek için de yeni aletlere ihtiyacımız olduğundan bahsetmiştir. Atomik seviyede yer çekimi kuvvetinin öneminin azalacağına, Van der Waals gibi zayıf kuvvetlerin öneminin artacağını da belirtmiştir. Feynman'ın yanında bir başka bilim adamı ise Eric Drexler'dir. 1986'da yayınladığı "Yaratma Motorları: Nanoteknolojin Yaklaşan Devri" ve "Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama" kitaplarında istediğimiz maddeyi atom atom dizerek oluşturan nano robotların var olabileceğini ispat etmeye ve bu teknolojinin etkilerini ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Ayrıca "Yaratma Motorları: Nanoteknolojin Yaklaşan Devri" yayınlanan ilk nanoteknoloji kitabıdır. Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş ise Tarama Tünelleme Mikroskobu'nun keşfedilmesidir. Bu mikroskop sayesinde iletken bir yüzeydeki atomların yerleri değiştirilebiliyordu. Bu gelişmeyi 1986'da karbon nanotüplerin keşfi izledi. 2000'de ABD'nin nanoteknolojiye yatırım yapması sonucu dünya'nın birçok ülkesinde nanoteknoloji araştırmaları başlamış oldu [Kara 2011].

## 2.2 Kuantum Dot Nedir?

Yarı iletken nanokristaller, kuantum dotlar, küçük boyutları nedeniyle (1-20nm), büyük boyutlu yarı iletken maddeler ile izole atom veya moleküller arasında yer alabilecek modifiye optik ve elektronik özellikler gösterirler. Literatürde aynı zamanda sıfır boyutlu materyal (zero dimensional) olarak da adlandırılırlar. En yaygın kuantum dotlar, periyodik tablonun III ve V grup elementleri (örneğin, InAs, InSb, GaAs) yanı sıra II ve VI grup elementlerinin (örneğin, CdSe, CdS, ZnO) birleşmesinden oluşurlar [Tomczak *ve ark.* 2009].



Şekil 2.1 CdSe/ZnS kuantum dot çözeltilerinin UV ışığı altında lüminesans emisyonları. Kuantum dotların boyutu yaklaşık 2nm 'den, 6nm 'ye kadar artmaktadır (sağdan sola) [Tomczak *ve ark.* 2009].

KD'lerin boyutlarının deneysel olarak ayarlanabilmesi mümkündür ve bu sayede uygulamaya özgü spektral özellikler taşıyan KD'ler sentezlenebilir. KD'ler parçacık boyutuna bağlı olarak değişen, oldukça geniş absorpsiyon bandına sahiptirler (UV'den görünür bölgeye kadar). Geniş absorpsiyon, dar ve boyuta bağlı olarak ayarlanabilir emisyon spektrumları (20-70 nm bant genişliği), fotoağarma olmaması, yüksek fotokimyasal kararlılık, farklı fonksiyonel gruplar içeren ligandlar bağlanarak polaritenin ayarlanabilmesi, KD'lerin güncel araştırma konusu olan önemli özellikleridir [Oymak 2011].

### 2.2.1 Kuantum Dotların Genel Özellikleri

Yarı iletken nanokristaller, son yirmi yılda özellikle kolloidal sentez

metotlarının geliştirilmesinden sonra pek çok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Bunda, KD'lerin pek çok alanda uygulanabilir olmasının katkısı büyüktür. KD'ler sentezlendikleri elementler ve tanecik boyutlarına bağlı olarak farklı optik ve elektronik özellikler göstermektedirler. Dolayısıyla, KD sentezlenecek elementlerin seçimiyle, sentez sırasında reaksiyon koşulları ve süresinin ayarlanmasıyla istenen optik ve elektronik özelliklere sahip KD'ler elde edilebilmektedir. Kolloidal sentez metotlarında, KD'ler yüzey ligandları denilen organik moleküllerden oluşan bir tabaka ile sarılı olarak elde edilmektedirler. Yüzey ligandlarının, sonradan başka moleküllerle değiştirilmesiyle KD'lerin farklı ortamlarda çözünürlük, yük transferi, foto-lüminesans, kararlılık gibi özellikleri ayarlanabilmektedir.

### 2.2.1.1 Kuantum Sınırlandırma Etkisi

Nanokristallerin band boşluklarının üzerindeki bir enerji ile uyarılmaları, bir elektronun yarı iletkenin değerlik bandında bir boşluk bırakarak, iletkenlik bandına yükselmesine yol açar. Oluşan bu elektron ve boşluk çiftinin oluşturduğu bağlı durumun (eksiton) karakteristik büyüklüğü Bohr yarıçapı olarak adlandırılır. Bohr yarıçapı ( $\alpha_B$ ) NK 'yi oluşturan maddeye göre değişmektedir ve aşağıdaki eşitlikle verilir (Şekil 2.2)

$$\alpha_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

Şekil 2.2 Bohr yarıçapı, elektron-boşluk çiftinin karakteristik büyüklüğü

Burada,  $e$ ; elementer yük,  $m_e^*$  elektronun etkin kütlesi,  $m_h^*$  boşluğun etkin kütlesi ve  $\epsilon$  dielektrik sabitidir.

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8 e^2}{\epsilon R}$$

Şekil 2.3 Nanokristalin bant boşluğunun büyük kütleli haline bağlı olarak değişimi

Brus, nanokristalin bant boşluğundaki değişimi, büyük kütleli haline bağlı olarak yukarıdaki eşitlikle vermiştir (Şekil 2.3). Burada  $R$ , nanoparçacığın yarıçapıdır [Tomczak ve ark. 2009]. Buna göre Bohr ve Brus 'un sundukları eşitlikler dikkatle incelendiğinde, uygun madde ve tanecik boyutu seçimiyle nanokristallerin optik ve elektronik özelliklerinin ayarlanabileceği görülmektedir.

Nanokristallerin boyutlarının Bohr yarıçapının altında azaltılmasıyla, elektron ve boşlukların nanokristalde üç boyutlu sınırlandırılmaları artar. Bunun sonucunda, nanokristaller büyük kütleli yapılara göre farklı optik ve elektronik özellikler gösterirler [Tomczak *ve ark.* 2009]. Bu durumda nanokristalin enerji seviyeleri süreklilik göstermez kuantalaşır. Artık enerji seviyeleri arasında küçük ayrıklar vardır. Buna kuantum sınırlandırma etkisi denir. Bu koşullarda yarı-iletken malzeme artık büyük boyutlardaki halinden farklı optik ve fizikokimyasal özellikler gösterir ve kuantum dot olarak adlandırılır [Oymak 2011].

Yarı iletken nanokristallerin fiziksel özellikleri, uyarılmaların (elektronik ve titreşimsel) boyutsal sınırlandırılmalarıyla belirlenir. Kuantum sınırlandırmasının (Quantum Confinement), kristal boyutunun küçülmesiyle HOMO-LUMO boşluğunun büyümesinin, kristal fotofiziği ve elektronik yapısı için uygulamaları önemli ölçüde ilgi çekmiştir [Murray *ve ark.* 1993]. Yarı iletken kuantum dotların bant boşlukları, boyut ve şekillerinin kontrol edilmesiyle kolaylıkla ayarlanabilir ve bu durum, ışık absorblayan nano ölçüde malzemelerin dizaynı için harika bir araç olmalarını sağlar [Mora-Seró *ve ark.* 2010]. Yine, CdSe gibi yarı iletken kuantum dotların, tanecik boyutunun değiştirilmesi kuantum dotun floresans emisyonunun sürekli ve öngörülebilir olarak değişmesini sağlar [Skaff *ve ark.* 2004].

Kuantum sınırlaması etkisi nedeniyle, KD'lerin enerji değerleri tanecik boyutunun değiştirilmesiyle ayarlanabilir, bu durum, KD'ler ve diğer türler arasındaki yük transferinin optimizasyonu için bir metot sağlar [Selmarten *ve ark.* 2005].

### **2.2.1.2 Yüzey Alanı-Hacim İlişkisi**

NP 'lerde yüzeyin hacme oranı, büyük kütleli materyallerden çok daha yüksektir. NK boyutu küçüldükçe, yüzeyde yer alan atom yüzdesi artacaktır. Örneğin, yaklaşık 6 nm yarıçapa sahip CdSe NC 'de atomların %30'u KD yüzeyini oluşturacaktır. Yaklaşık 2 nm yarıçaplı KD'lerde ise atomların %90'ı yüzeyde yer alacaktır [Wise 2000]. Dolayısı ile KD 'lerin yüzey atomları uygun şekilde pasifize edilmelidirler.

### **2.2.2 Kuantum Dotların Sentezi**

KD 'lerin yüksek sıcaklıktaki kolloidal sentezleri, boyut, kimyasal bileşim, şekil ve yüzey kimyaları açısından eş özellikte NP 'lerin elde edilmesini sağlar. NP

'lerin boyutları ve bileşimleri, uygun ligand ve ligand miktarının seçimi ile ayarlanabilmektedir. Kristal büyümesi sırasında, ligandlar nanokristalin yüzeyine bağlanırlar ve çözeltideki NK 'lerin etrafında dinamik bir kabuk oluşturarak çözelti içinde stabilize edilmelerini sağlarlar. Aynı zamanda, NK etrafındaki bu dinamik ligand tabakası nükleasyondan sonra reaksiyon kinetiğini kontrol eder. NK yüzeyindeki ligandların meydana getirdiği sterik engellilik reaksiyon hızını ve dolayısı ile oluşmakta olan NK 'nin ortalama boyutunu belirler. Zayıf sterik engellilik, Van der Waals etkisine karşı koyan enerji bariyerini zayıflatır ve parçacıkların büyümesine neden olur. NP 'lerin sentez ortamındaki çözünürlüğü yüzey ligandlarının fonksiyonelliğine bağlıdır; hidrofilik, hidrofobik veya her ikisi de olabilir. Buna göre, NP 'lerin sentezinde iki metot vardır; organik solventler içinde ya da sulu ortamda [Öztürk 2008] .

En yoğun olarak çalışılan, periyodik tablonun II. ve VI. grup elementleri ile kolloidal yarı iletken NK 'lerin sentezi literatürde bazı çalışmalarda derlenmiştir [Green *ve ark.* 1999]; [Grieve *ve ark.* 2000]; [Trindade *ve ark.* 2001]. Emisyon dalga boyları NK 'lerin büyüklüğüne bağlı olması nedeniyle, dar boyut dağılımına sahip nanokristallerin elde edilmesi önemlidir. Bu durum, son 20 yılda yapılan II-VI yarı iletken NK sentezi çalışmalarında yoğun araştırma ve gayret gerektiren bir görev olarak belirlemiştir. Kontrollü yoğunlaşma ve belirli geometrilere sentez temelli kolloidal sentez metotları, pek çok araştırmacı tarafından yüksek kaliteli NK elde etmenin yolları olarak kabul edilmiştir. Kolloidal metotlar kullanarak bazı ilerlemeler kaydedilse de, bu konuda Murray, Norris ve Bawendi tarafından organometalik yollarla yapılan KD sentezi dönüm noktası olmuştur. Bawendi ve arkadaşları, CdE (E = S, Se, Te) KD 'leri, organometalik reaktiflerin koordine edici çözücüde yüksek sıcaklıkta pirolizi ile sentezlemişlerdir. Bu yaklaşımla, yavaş bir büyüme ve olgunlaşma tarafından izlenen bağımsız, homojen bir nükleasyonun gerçekleşmesini sağlanmıştır. Elde edilen KD 'lerin kuantum verimi görece yüksektir ve dar boyut dağılımına sahiptirler. Bununla beraber, sentezlenen KD 'lerin lüminesans özellikleri uygun organik ligandlarla pasifize edilerek veya ilave bir yarı iletken tabakası ile kaplanarak iyileştirilebilir.

### 2.2.3 Yüzey Ligandları

Nanokristallerin büyük yüzey alanları nedeniyle, KD 'lerin kolloidal çözeltileri kararsızdır ve uygun ligandlarla yüzeylerinin fonksiyonlandırılması

gereklidir. Ligandlar, NK yüzeyi ile etkileşimde olduklarından dolayı, KD 'lerin lüminesans özelliklerini de etkilemektedir. Dolayısı ile ligand seçimi son derece önemlidir. KD yüzeyindeki ligand miktarının kontrolü ve elde edilen kaplamanın kararlılığı çoğu durumda kısmen sınırlı olduğu bulunmuştur. Pek çok uygulama için yüzey ligandlarının hidrofobik doğası diğer bir problem olarak tanımlanmıştır. Örneğin, yüksek kalitede KD eldesi çoğu kez yüksek sıcaklıklarda, stabilize edici ligand olarak TOPO varlığında gerçekleştirilir. Bunun sonucunda, NP 'ler tek tabaka, hidrofobik molekül, TOPO ligandı ile kaplı olarak elde edilir. Dolayısı ile elde edilen KD 'ler apolar çözücülerde çözünürler ve sulu tamponlarda çözünmezler. Fakat suda çözünebilir ve belli pH aralıklarında kararlı KD 'ler bazı uygulamalar için zorunludur, örneğin; biyoloji. KD 'ler TOPO moleküllerinin bir kısmı NK yüzeyine bağlanabilen (örneğin; tiyoller, fosfinler, karboksilik asitler ve aminler) ve diğer kısmı, örneğin polar baş kısmı, suya doğru yönelmiş başka ligandlarla değiştirilerek suya transfer edilebilirler. Ancak, KD yüzeyindeki TOPO moleküllerinin değiştirilmesi genellikle KD 'lerin lüminesans özellikleri üzerinde çok önemli etkiye sahiptir, çoğu durumda QY düşer. Bu nedenle, KD 'lere fonksiyonellik kazandırırken aynı zamanda optik özelliklerinin korunması için uygun ligand seçimi oldukça önemlidir [Tomczak *ve ark.* 2009].

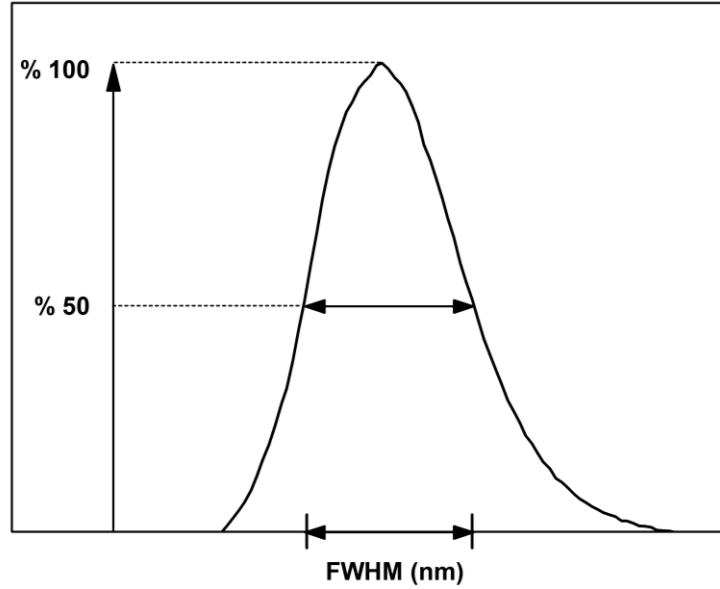
Polimerler, üzerlerindeki fonksiyonel gruplarla kuantum dotlara bağlanabilmekte ve küçük moleküllere göre daha sağlam ve kararlı yapılar oluşturabilmektedir. Hem polimerlerin modifikasyonu hem de kuantum dotların modifikasyonu kullanım amacına uygun özelliklerde tasarımlar yapılabilmesine imkan sağlamaktadır. Tiyol, amin, fosfin ve karboksilik asit gibi yan gruplara sahip polimerlerin kuantum dot yüzeyine iyi tutunabilmesinden dolayı, belirtilen yan gruplara sahip polimerler ile istenen kuantum dot-polimer mimarilerinin elde edilmesi mümkündür.

## **2.2.4 Kaliteli Kuantum Dotların Özellikleri**

### **2.2.4.1 FWHM ( Full Widths At Half Maximum)**

Kuantum dotların emisyon spektrumları genellikle Gauss eğrisi şeklindedir ve bu emisyon eğrisinin yarısında ölçülen genişlik FWHM değerini belirler (Şekil 2.4). FWHM, nanoparçacıkların boyut dağılımının görece ölçüsünü ifade etmek için

kullanılır. FWHM değerinin küçük olması, daha dar boyut dağılımını ifade eder. Diğer bir deyişle, nanoparçacıkların ortalama olarak eş boyutta olduğunu belirtir. Büyük FWHM değeri ise nanoparçacıkların farklı boyutlarda olduklarını gösterir [Öztürk 2008]. Günümüzde 20-50 nm aralığında FWHM değerlerine sahip KD'ler rahatlıkla sentezlenebilmektedir. Ayrıca, 20 nm'nin altında da KD sentezi literatürde rapor edilmiştir [Zhong ve ark. 2003].



Şekil 2.4 Fwhm değeri

#### 2.2.4.2 Floresans Kuantum Verimi (QY)

Kuantum dotların emisyon verimi, floresans kuantum verimi (QY) ile ifade edilir yani, absorblanan foton sayısı ile yayınlanan foton sayısının oranı olarak. Bant boşluğunun üzerindeki enerjiyle uyarılma sonucunda iletkenlik bandına yükselen elektron, değerlik bandında kalan boşluk ile ışık emisyonu yaparak tekrar birleşebilir. İletkenlik bandındaki elektronlar ile değerlik bandındaki boşlukların doğrudan birleşmesi bant sınırı birleşmesi olarak adlandırılır. İyi pasifize edilmiş KD 'lerde uyarılma sonucu gözlenen emisyon, elektron ve boşluk çiftinin doğrudan bant sınırı birleşmesi sonucunda gözlenir [Green ve ark. 1999]. Elektron ve boşluk çiftleri, kristal yapı içerisinde veya yüzeyindeki kusurlar sebebiyle ara seviyelerden birleşme gerçekleştirirse bu durumda emisyon spektrumunda kaymalar gözlemlenir. Bununla beraber, elektron ve boşluklar, yüzey kusurları ve askıda kalmış ucu açık bağlar varlığında ışımaz durulmayı tercih ettikleri için kuantum verimliliği azalır.

Dolayısıyla, yüksek lüminesansa sahip KD elde etmek için yüzeyin uygun şekilde pasifizasyonu temel bir gerekliliktir [Tomczak *ve ark.* 2009]; [Oymak 2011].

Sonuç olarak, QY ve FWHM değerleri, nanokristallerin kalitesinin değerlendirilmesinde önem ifade eden özelliklerdir.

## 2.3 Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP)

Polimer bilimi, madde sentezlerinde kullanılan metotları kavramayla başlar. Karmaşık bir yöntem olan polimer sentezleri çeşitli yollarla gerçekleştirilebilir. Başlıca kullanılan yöntemler; kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonudur.

Katılma polimerizasyonu, büyüyen zincir üzerinde aktif uca monomerlerin ardı ardına eklenmesi şeklinde tanımlanabilir. Katılma polimerizasyonunun en yaygını serbest radikalik polimerizasyon (SRP) yöntemidir. SRP radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki  $\pi$ -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar, diğer  $\pi$ -elektronu zincir ucuna aktarılır.

SRP, endüstriyel polimer sentezlerinde uyumluluğu, elverişliliği ve kolaylığı bakımından en çok kullanılan bir yöntemdir. Radikalik polimerizasyon ile sentezlenen polimerler; kumaş, yüzey kaplamaları, plastik, gözlük, kontak lens, boya, optik aygıtlar ve cerrahi aletlerin üretiminde kullanılmaktadır. SRP; düşük safsızlık, daha yumuşak koşullarda gerçekleşmesi ve monomerlerin geniş bir aralığını polimerize edebildiğinden dolayı diğer polimerizasyon tekniklerine göre üstünlüğe sahiptir [Günaydın 2008].

## 2.4 Kuantum Dot/Polimer Hibritleri

Polimer- inorganik nanoparçacık kompozit malzemeler farklı bileşenlerden üretildiklerinden hibrit özellikleri araştırmacıların büyük ilgi odağı olmuştur. Tekli kristal yapıları içerisinde birbirinden farklı doğaya sahip iki potansiyeli barındırmaları önemlidir. Büyük kütleli veya çözelti halinde olsun hibrit yapılarda; nanoparçacıkların fiziksel özelliklerinin indirgenmesi, nanoparçacıklarla polimerlerin etkileşimi ve dağılım durumu sebebiyle kendine özgü mekanik,

elektrik, optik ve termal özellikler sergilemektedir. Nanoparçacıkların bir polimer matrisi içerisine katılması mekanik zorluk, iletkenlik, dielektrik özellik, katalitik aktivite, optik ve manyetik özellikler üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu özelliklerin tümü parçacıkların polimer matris içerisinde nasıl dağıldığına sıkı sıkıya bağlıdır [Kalaycı 2010].

Polimerlerin KD yüzeyine doğrudan bağlanması, bu tür kompozitlerin biyolojik ve optoelektronik uygulamaları açısından araştırılmıştır. Nanokristallerin çözelti içerisindeki kararlılıkları, KD yüzeyindeki ligandların kararlılığı tarafından sınırlandırılmıştır. Polimer kaplı KD 'lerin, küçük organik ligandlarla kaplı KD 'lere kıyasla daha kararlı olacakları düşünülmektedir. Bununla birlikte, polimerler kullanılarak çoklu ve çeşitli kimyasal fonksiyonlar KD yüzeyine kazandırılabilir. KD yüzeyinin doğrudan modifikasyonuna dayanan yaklaşımların başarısı, KD 'lerin luminesans özelliklerini modifikasyondan sonra da korumasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, KD yüzeyindeki polimerler KD ve onu çevreleyen matris arasında ara yüzey rolü oynamaktadır. Örneğin, güneş pili gibi elektron transferinin gerekli olduğu optoelektronik cihazlar alanında. Dolayısıyla, KD yüzeyinin elektroaktif polimerlerle fonksiyonlandırılması, KD-polimer ara yüzeyinde yük transferini kolaylaştırmak amacıyla araştırılmıştır.

Polimer kaplı KD elde etmek amacıyla pek çok strateji geliştirilmiştir. Örneğin, NK yüzey ligandları ile polimerler arasındaki hidrofobik etkileşimler KD yüzeyinde ince bir polimerik tabaka elde etmek için kullanılmıştır. Bu yaklaşım, ligand değişimi basamağı içermemektedir ve bundan dolayı KD 'lerin optik özelliklerinde değişime neden olmaması beklenmektedir. KD fonksiyonlandırılması için geliştirilen diğer metotlar, makromoleküllerin KD yüzeyine doğrudan tekli veya çoklu bağlarla bağlanması veya polimerik zincirlerin doğrudan KD yüzeyinden polimerleşmesi gibi prosesleri içermektedir. Tüm diğer metotlar, ara bir işlem olarak ligand değişim basamağı içermektedir ve genellikle KD 'lerin fotofiziksel özelliklerinde değişime neden olurlar [Tomczak *ve ark.* 2009].

## 2.5 Kuantum Dot/Polimer Hibritlerinin Uygulama Alanları

Polimer-KD birleşik yapılarının elde edilmesinde başarılan ilerleme şimdiden pek çok uygulamada etki göstermiştir. Örneğin, polimer matrislerinde KD 'lerin dağıtılması ile ilgili problemlerin çözülmesiyle ve NP 'lerin polimerlerle fonksiyonlandırılması için yeni metotlar geliştirilmesiyle optoelektronik araçlar için yeni imkanlar ortaya çıkmıştır. Mikro- ve nanoküreler içine gömülmüş KD 'lerden yapılan nanokompozit materyaller fotonikte ve biyotanılamada bazı uygulamalar bulmuştur [Tomczak *ve ark.* 2009].

### 2.5.1 Kuantum Dot/Fonksiyonel Polimer Nano-Kompozitlerin Güneş Pili Uygulamaları

Fotovoltaik cihazların temel mekanizması elektrolüminesansın tersidir. Güneşten gelen foton yarı iletken tarafından absorbe edilir. Böylece eksiton oluşturulur. Elektron ve boşluk, aralarındaki karşılıklı çekim nedeniyle tekrar birleşmektense karşıt metal elektrotlara yönelerek birbirinden ayrılır ve bir dış yük devresi vasıtasıyla boşalır. Açıkça, bir cihazda gerçekleşecek eksiton ayrılması, elektron-boşluk arasındaki Coulomb çekimini yenecek seviyede bir iç alan ayrılmasını gerektirir [Grell 2005].

Optoelektronik ve fotonik uygulamalar için yarı iletken nanokristallerin fonksiyonel polimerler içinde dağıtılmasına yönelik ilgi artmaktadır. İletken ve yarı iletken polimerler, bu tür materyallerin kuantum sınırlandırılmış yarı iletken NP 'lerle kombinasyonundan doğabilecek muhtemel faydalar nedeniyle dağıtıcı matrisler olarak kullanılmışlardır. Yarı iletken NK 'lerin yük taşıyıcı polimerlerle birleştirilmesi fotoiletken nanokompozitlerin ilgi çekici bir sınıfını oluşturmaktadır. Fotoiletkenlik, ışık etkisiyle yük transfer verimi ve matris içinde yük yayılmasının toplamıdır. NK 'lerin varlığı ışık etkisiyle yük oluşma verimini artırırken, polimer de elektrotlara yük transferini sağlayabilir [Wang *ve ark.* 1996].

### 3. MATERYAL ve METOD

#### 3.1 Kullanılan Kimyasallar

##### 3.1.1 Polimer Sentezinde Kullanılan Kimyasallar

###### 3.1.1.1 Monomerler

Polimer sentezlerinde kullanılan monomerler Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

###### Vinil Ferrosen (VFc )

Deneylerde kullanılan VFc (% 97) monomeri satın alındığı gibi kullanıldı.

###### Metil Metakrilat (MMA)

Satın alınan metil metakrilat (% 99) kullanılmadan önce  $Al_2O_3$  kolonundan geçirildi ve  $CaH_2$  üzerinden yüksek vakum altında destillenerek aktif moleküler (tip 4  $A^0$ ) elekte, serin yerde muhafaza edildi.

###### Dimetilaminoetil Metakrilat (DMAEMA)

Dimetilaminoetil metakrilat (% 98) kullanılmadan önce  $Al_2O_3$  kolonundan geçirildi ve  $CaH_2$  üzerinden yüksek vakum altında destillenerek aktif moleküler (tip 4  $A^0$ ) elekte, serin yerde muhafaza edildi.

###### 3.1.1.2 Çözücüler

1,4-Dioksan (Prolabo,  $\geq 99$ ), Metanol (Aldrich,  $\geq 99,7$ ), Bütanol (Fluka,  $\geq 99$ ), Hekzan (Aldrich,  $\geq 95$ ), satın alındığı gibi kullanıldı. Teknik saflıkta satın alınan Diklorometan (DCM), bir kere destillenerek kullanıldı.

##### 3.1.2 Kuantum Dot Sentezinde Kullanılan Kimyasallar

Kuantum dot sentezinde kullanılan kimyasallar ek saflaştırma işlemi yapılmadan, alındığı gibi kullanılmıştır.

- (1) Kadmiyum Oksit (CdO, %99,99), Aldrich.
- (2) Selenyum (Se, %99,99), Aldrich.
- (3) Trioktilfosfin (TOP, %98), Aldrich.
- (4) Trioktilfosfin oksit (TOPO, %90), Aldrich.
- (5) 1-Oktadesin (ODE, %90), Aldrich.
- (6) Oleik asit (OA, %90), Aldrich.

(7) Metanol ( $\geq 99,7$ ), ekstra saf, Riedel.

(8) Hegzan ( $\geq 95$ ), ekstra saf, Riedel.

(9) Kloroform ( $\geq 99$ ), Aldrich.

(10) Toluen ( $\geq 99,7$ ), Riedel.

### 3.1.3 Diğer Kimyasallar

Kalsiyum Hidrür (Merck),  $Al_2O_3$  (Fluka),  $\alpha, \alpha'$  Azobisisobütironitril (AIBN) (Aldrich), Iodolyte Z-150 (Solaronix) İyot-iyodür çözeltisi ve  $TBAPF_6$  (aldrich) maddeleri satın alındıkları gibi kullanıldı.

## 3.2 Cihazlar

### 3.2.1 Manyetik Karıştırıcı ve Mantolu ısıtıcı

Destilleme ve reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

### 3.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Sentezlenen polimerlerin yapı tayin çalışmalarında 500 MHz Varian Inova NMR Spektrometre kullanıldı.

### 3.2.3 Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrumları Perkin–Elmer Spectrum 100 ATR-IR spektrofotometresi ile alındı.

### 3.2.4 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Jel Geçirgenlik Kromatografisi analizleri GPC Agilent 1100 cihazı ile yapıldı. Cihazda, Agilent 1100 RI dedektörü, ultrastyrigel kolon (HR serisi 4, 3, 2 dar delikli), kolon yürütücüsü olarak THF (0.5mL/dk) kullanıldı. Moleküler ağırlık hesaplaması için tek dağılımlı bilinen molekül ağırlığına sahip polistiren standardı kullanıldı.

### 3.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için 882-Mettler Toledo Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı kullanıldı. DSC deneyleri sırasında ısıtma hızı  $10^\circ C/dk$  olarak ayarlandı. DSC deneyleri azot ( $N_2$ ) atmosferi altında yapıldı.

### 3.2.6 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Sıcaklık artışı ile madde yapısında meydana gelen bozulmaları incelemeye kullanıldı. 882-Mettler Toledo Termal Gravimetrik Analiz cihazı ile polimerlerin TGA termogramları alındı. TGA deneyleri azot (N<sub>2</sub>) atmosferi altında ve 10° C/dk hızında yapıldı.

### 3.2.7 UV-Visible Spektrofotometresi (UV-Vis)

Vinil ferrosen (VFc) monomeri, görünür bölgede 440 nm'de soğurma yapmaktadır. Terpolimerler 440 nm'de ferrosen içerikleri ile doğru orantılı olarak soğurma yapacağı için polimerlerin içerisindeki ferrosen miktarı 440 nm'deki soğurmaları araştırılarak hesaplandı. UV analizleri, kuvars küvetler (ışık yolu 1 cm'dir) kullanılarak, Shimadzu 2110 PC UV-Vis Spektrofotometre cihazında yapıldı.

### 3.2.8 Dönüşümlü Voltametre (CV)

Sentezlenen terpolimerlerin ve kuantum dotların elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltamogramları alınarak incelendi. Elektrokimyasal düzenek, üçlü elektrot sistemi, cam reaksiyon hücresi ve bir potansiyostattan oluşmaktadır. Çalışmada monomer ve polimerlere ait CV ölçümlerinde platin disk (2 mm çapında ve dairesel) çalışma elektrodu, platin tel karşıt elektrot ve olarak kullanıldı. KD ve polimer kaplı KD 'ye ait CV ölçümlerinde ise camsı karbon çalışma elektrot (3 mm çapında ve daireseldir) ve karşıt elektrot olarak gümüş /gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot ise referans elektrot olarak kullanıldı. "CHI instruments" firmasına ait CHI842AB kod numaralı "electrochemical analyzer" cihazı kullanıldı.

### 3.2.9 Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM)

TEM (Transmission Electron Microscopy) Tecnai G2 F20 S-TWIN cihazı TOPO ligandlı kuantum dotların ve ligand değişimi sonrası polimer liganda sahip kuantum dotların boyutsal karakterizasyonunda ve görüntülenmesinde kullanıldı. Kloroform çözücüsü içindeki KD 'lerden alınan bir damla, karbon kaplı bakır grid üzerine damlatıldı ve kuruması beklendi. Ardından TEM ölçümleri yapıldı.

### **3.2.10 Floresans Spektrometre**

TOPO ligandlı olarak sentezlenen kuantum dotların ve ligand değişimi sonrası polimer liganda sahip kuantum dotların emisyon spektrumları Varian Eclipse Floresans Spektrometre cihazı ile incelendi.

### **3.2.11 Yarı İletken Karakterizasyon Cihazı**

Keithley 4200 SCS Yarı İletken Karakterizasyon Cihazı kullanılarak güneş pili çalışmalarında akım-gerilim ölçümleri yapıldı.

### **3.2.12 Güneş Işığı Simülatörü**

Thermo Oriel marka güneş ışığı simülatörü, Solar Simulator AM 1.5 G ( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ) güneş pili çalışmalarında güneş ışığı kaynağı olarak kullanıldı

## 4. DENEYSEL KISIM

### 4.1 Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) Terpolimerinin Farklı Kompozisyonlarda Sentezi

VFc, MMA ve DMAEMA monomerleri Serbest Radikalik Polimerizasyon metodu ile artan miktarda VFc besleme oranlarıyla polimerleştirildi (Şekil 4.1). Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) polimerinin sentezi için 4 ayrı 2 boyunlu yuvarlak dipli 25 mL 'lik balon alındı ve reaksiyonun homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için her bir kaba manyetik bar koyuldu. Her bir kaba sırasıyla Tablo 4.1 'deki miktarlarda monomer konularak belirlenen monomer besleme oranları sağlandı.

Tablo 4.1 Terpolimer sentezlerinde monomer besleme miktar ve oranları.						
Polimer	VFc Miktarı	MMA Miktarı	DMAEMA Miktarı	VFc Mol Oranı	MMA Mol Oranı	DMAEMA Mol Oranı
P1	446,2 mg / 2,11 mmol	1693,3 mg / 16,91 mmol	332,4 mg / 2,11 mmol	10	80	10
P2	973,5 mg / 4,61 mmol	1616,3 mg / 16,14 mmol	362,6 mg / 2,31 mmol	20	70	10
P3	1784,8 mg / 8,46 mmol	1058,3 mg / 10,57 mmol	332,4 mg / 2,11 mmol	40	50	10
P4	766,2 mg / 3,63 mmol	181,7 mg / 1,82 mmol	95,1 mg / 0,60 mmol	60	30	10

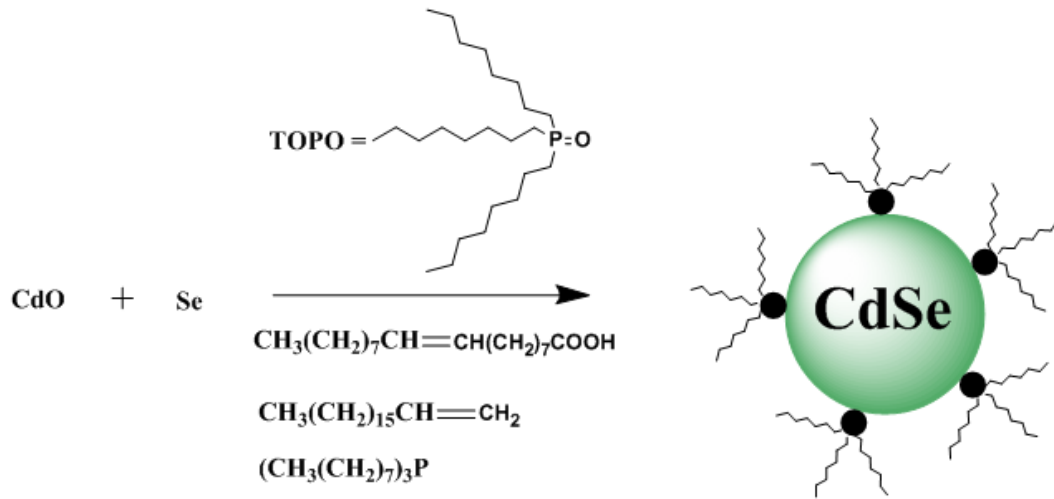
Her bir balona 10'ar mL 1,4-Dioksan çözücüsü ilave edildi. Reaksiyonda polimerizasyon başlatıcısı olarak  $\alpha,\alpha'$ Azobisisobutironitril (AIBN) (% 2 mol oranında) kullanıldı. Balonlardaki reaksiyon çözeltilerinden Ar gazı geçirilerek havasızlaştırılması sağlandı. Sonra tüpler 65 °C 'de sabit ısıdaki yağ banyosuna alınarak, 24 saat karıştırıldı. Balonlardaki reaksiyonlar oda sıcaklığına soğutulmuş olarak sonlandırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra her bir balon döner buharlaştırıcıya

alındı ve fazla çözücülerini uçuruldu. Daha sonra her birine 4 'er mL DCM eklenerek, bol miktarda metanolde çöktürme işlemi yapıldı. Çöken polimerler sinterli filtreden (G4) süzüldü ve daha saf polimer elde etmek amacıyla aynı işlem döngüsü her bir polimer için birer kere daha tekrarlandı. Elde edilen polimerler 40 °C 'deki vakum etüvünde tutularak kurutuldu.

Şekil 4.1 Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) terpolimer sentezi

## 4.2 CdSe-TOPO Kuantum Dot Sentezi

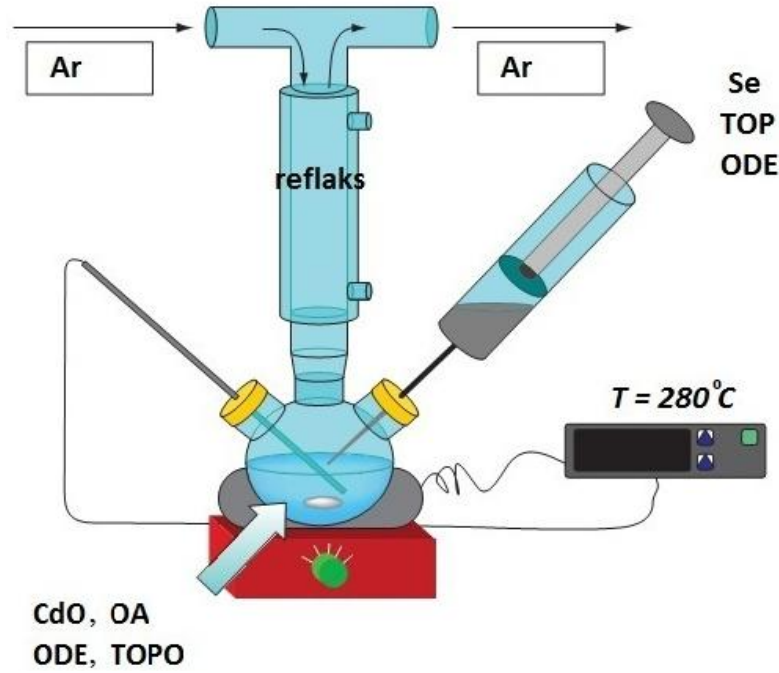
Yüksek sıcaklıkta enjeksiyon metoduyla, TOP/TOPO yüzey ligandlarına sahip CdSe kuantum dotlar literatürde yer alan çalışmalara benzer şekilde sentezlendi [Sharma *ve ark.* 2003].



Şekil 4.2 CdSe-TOPO KD sentez reaksiyonu

İlk olarak, CdSe KD sentezinde kullanılacak Se çözeltisi, 3 mmol Se tozunun 3.84 mL ODE ve 2.68 mL TOP karışımı içinde çözülüp, yaklaşık 150 °C'ye ısıtılmasıyla elde edildi. Daha sonra CdO (0.6 mmol, 77.05 mg), OA (2 mmol, 0.63 mL) ve ODE (12 mmol, 3.84 mL) sırasıyla 50 mL'lik 3 boyunlu reaksiyon balonuna

alındı. Reaksiyon kabına geri soğutucu bağlandı ve diğer iki boyun ise lastik septum ile kapatıldı. Karışım ısıtıldı ve oksijensiz Argon gazı akışı sağlanarak 225 °C’ de berrak bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırıldı. Berrak çözelti elde edildiğinde, ısıtıcı kapatılarak karışımın oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Sonrasında, TOPO (2 mmol, 773,3 mg) ve ODE (18 mmol, 5.76 mL) karışıma eklendi ve 280 °C ’ye kadar tekrar ısıtıldı (Şekil 4.3). Karışım hızla karıştırılırken, hazırlanan Se çözeltisi enjektör vasıtasıyla hızla kaba ilave edildi. Enjeksiyondan sonra, reaksiyon karışımının CdSe KD oluşumuna bağlı olarak renk değişimi gösterdiği gözlemlendi. Reaksiyonun yaklaşık 1 dakika sürmesi sağlandı ve ardından reaksiyon kabı hızlıca buz banyosuna alınarak reaksiyon sonlandırıldı.



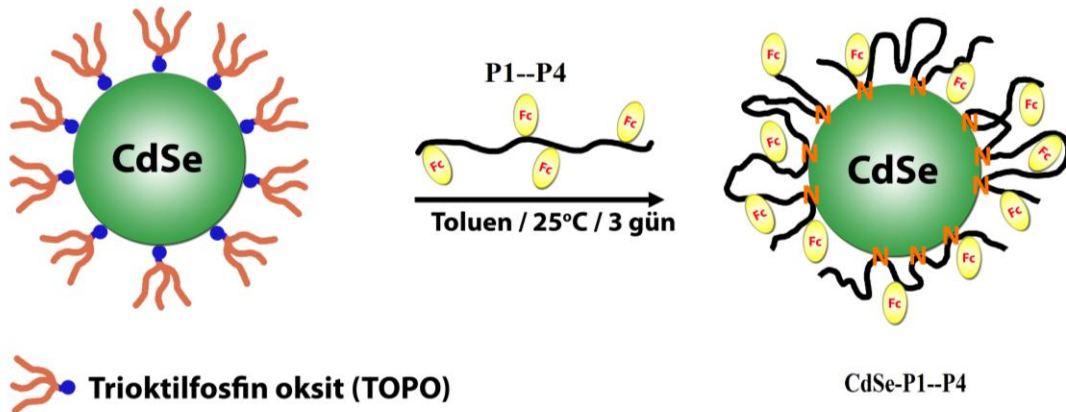
Şekil 4.3 CdSe-TOPO KD sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği

Bu aşamada fazla TOPO ‘nun katılmasını önlemek amacıyla, reaksiyon karışımına 4 mL bütanol eklendi. Ardından reaksiyon karışımı 500 mL ’lik ayırma hunisine alındı ve hegzan-metanol ile reaksiyona girmeyen öncül maddelerden ve diğer safsızlıklardan kurtulmak amacıyla 3 kez ekstraksiyon işlemi tekrar edildi. Elde edilen CdSe KD ’ler aşırı miktardaki fosfin ligandlarından kurtulmak amacıyla bol miktarda metanol eklenerek santrifüj edildi. Santrifüj sonrasında dekantasyon yoluyla saflaştırma sağlandı. Metanolde santrifüj ve dekantasyon işlemi birkaç kez tekrar edildi. Kısa bir süre desikatöre alınarak kurutulan TOPO kaplı KD’lar

toluende çözülerek karanlık ortama alındı ve daha sonraki deney ve ölçümler için muhafaza edildi.

### 4.3 CdSe-Poli(VFc-ko-MMA-ko-DMAEMA) Kuantum Dot Sentezi

Literatüre benzer şekilde fraksiyonel çöktürme yapılarak ligand değişimi metodu ile Poli(VFc-ko-MMA-ko-DMAEMA) ligandlara sahip KD'ler elde edildi [Wang ve ark. 2011]. CdSe-TOPO KD içeren çözeltilerden 1'er mL alınarak 4 ayrı kaba konuldu ve her bir kaba 1'er mL daha toluen eklendi. Her bir kaba bol miktarda P1, P2, P3 ve P4 numaralı Poli(VFc-ko-MMA-ko-DMAEMA) terpolimerleri eklendi ve oda sıcaklığında, karanlıkta karıştırılmaya başlandı. Karıştırma işlemi 3 gün sürdürüldü (Şekil 4.4). 3 gün sonunda, her bir kaba içindeki karışımın 2 katı hacim miktarında metanol eklenerek polimer kaplı KD 'lerin çöktürülmesi sağlandı ve karışım 8000 rpm 'de santrifüj edildi. Elde edilen CdSe-P1, CdSe-P2, CdSe-P3 ve CdSe-P4 KD 'ler toluende çözüldü ve tekrar bol miktarda metanol eklenerek santrifüj edildi. Böylece, kalabilecek TOPO ligandlarından ve aşırı polimerden kurtulundu.



Şekil 4.4 CdSe-TOPO KD 'lerin P1-4 terpolimerleri ile ligand değişim reaksiyonu

## 4.4 Güneş Pili Hazırlanması

Güneş pili hazırlanmasında nanokristalin  $TiO_2$ , literatüre benzer şekilde, ITO 'lu cam üzerine şeffaf, ince film halinde kaplandı [Fretwell *ve ark.* 2001]. İnce film kaplamanın ardından, hazırlanan camlar  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki fırında 30 dk boyunca tavlandı. Daha sonra, oda sıcaklığına soğuması beklendi. Ardından,  $TiO_2$  kaplı elektrotlar 1 M merkaptopropiyonik asit ve 0.1 M Sülfirik asitin asetonitril içerisindeki çözeltisine daldırılıp, 12 saat bekletildi. Daha sonra elektrotlar, asetonitril ve toluen ile iyice yıkandı. Hemen ardından, elektrotlar TOPO ligandlı ve polimer ligandlı CdSe KD 'lerin toluen çözeltilerine ayrı ayrı daldırıldı ve 3 gün bekletildi. Böylece, KD 'lerin  $TiO_2$  üzerine doygun olarak adsorblanması sağlandı. KD ile kaplama işleminden sonra, elektrotlar etanol ile yıkandı.

Elde edilen malzemede  $TiO_2$  üzerine TOPO ligandlı CdSe ve polimerik ligandlara sahip CdSe KD 'ler damlatma ve kurumasını bekleme yöntemi ile uygulandı. Ardından, Pt kaplı ITO anot olarak sisteme bağlandı. İyot-iyodür çözeltisi elektrolit olarak eklendi ve güneş pili ölçümleri AM 1.5G güneş ışığı simülatörü altında gerçekleştirildi.

## 5. BULGULAR ve TARTIŞMA

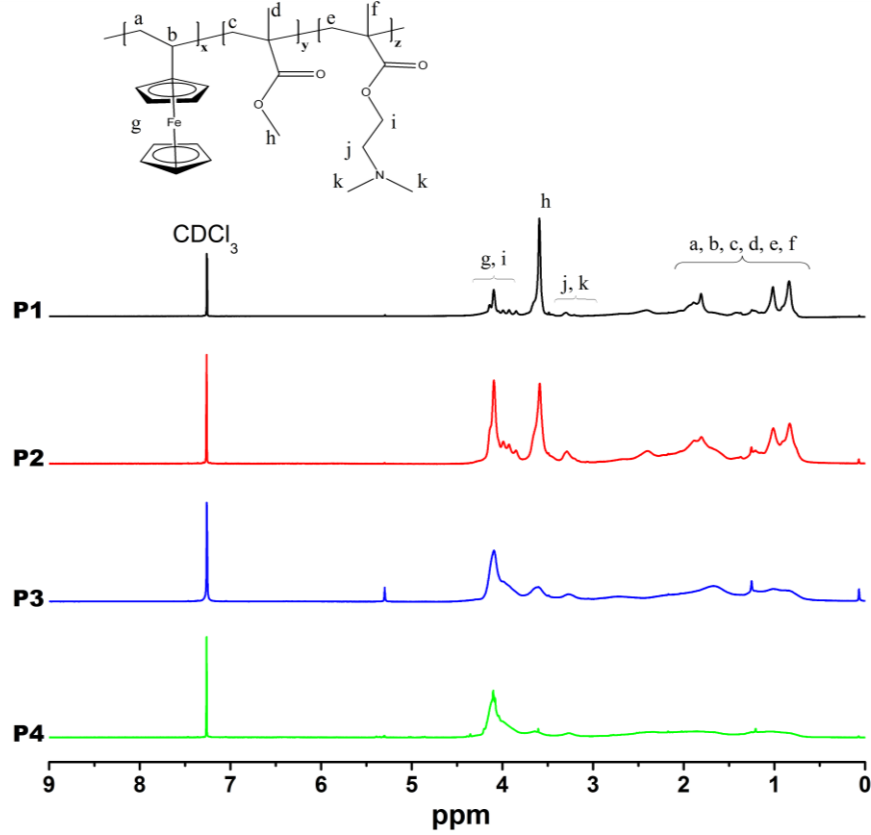
Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) terpolimerleri CdSe KD 'ler için yüzey ligandı olarak hazırlandı. Fc molekülü elektron transfer özelliğine sahiptir [Himuro *ve ark.* 2009]. Bu nedenle Fc ile KD etkileşimini izlemek amacıyla VFc monomerinin terpolimerde farklı oranlarda yer alması sağlandı. DMAEMA monomeri amin grupları sayesinde KD yüzeyine bağlanabilmektedir [Wang *ve ark.* 2004]; [Wang *ve ark.* 2006]. Bu özelliği ile hazırlanan terpolimerlerin KD yüzeyine bağlanmasını sağlamaktadır [Wang *ve ark.* 2004]; [Wang *ve ark.* 2006]. MMA monomeri ise, hazırlanan polimere saydamlık sağlaması ve organik çözücülerde çözünürlüğü artırması dolayısı ile seçildi [Zhang *ve ark.* 2012]. Hazırlanan polimerler <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, GPC, DSC, TGA, CV, UV-Vis ve Floresans Spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi.

Farklı oranlarda Fc içerecek şekilde hazırlanan P1-4 terpolimerleri ile CdSe-TOPO KD 'ler ligand değişimi yapılarak birleştirildi ve polimerik ligandlara sahip nanokompozit malzemeler elde edildi. Elde edilen yapılar TEM, Floresans Spektroskopisi ve CV teknikleri ile analiz edildi. Literatürde yer alan daha önce yapılan çalışmalarda, uç kısmında Fc türü içeren küçük organik ligandlar ile ligand değişimi yapılmış ve Fc ile KD etkileşimi incelenmiştir [Dorokhin *ve ark.* 2009]; [Denis *ve ark.* 2010]. Bu çalışmalarda, ayrıca Fc ile KD arasındaki mesafenin Fc-KD etkileşimi üzerine etkisi de araştırılmıştır. Yaptığımız çalışmada ise, polimerik ligand üzerinde bulunan Fc türleri ile KD arasındaki etkileşim araştırıldı. Bu amaçla, literatürde kullanılan Floresans ve CV teknikleriyle beraber ayrıca güneş pili uygulaması Fc-KD etkileşimini görmek için gerçekleştirildi.

### 5.1 Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) Terpolimerinin Karakterizasyonu

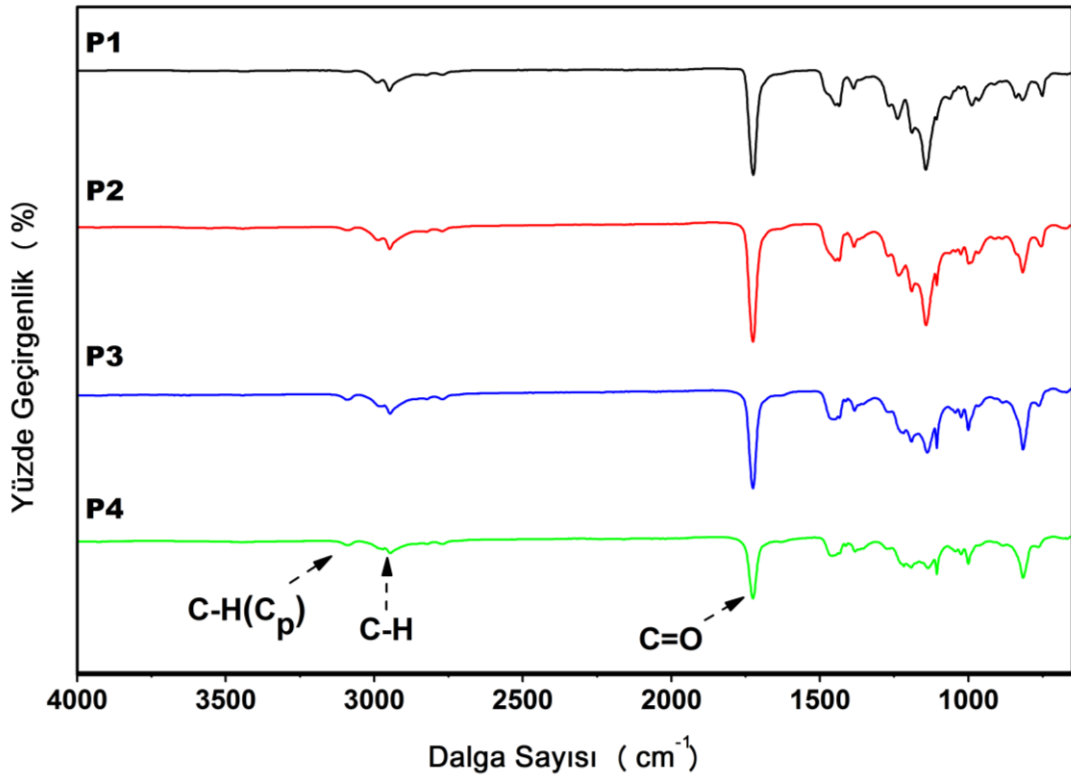
Serbest radikalik polimerizasyon metodu kullanılarak P1, P2, P3 ve P4 terpolimeri, VFc, MMA, DMAEMA monomerleri kullanarak sentezlendi. P(VFc-*ko*-DMAEMA-*ko*-MMA) terpolimerlerine ait 25°C'de CDCl<sub>3</sub>'te alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumları Şekil 5.1 'de görülmektedir. Spektrum incelendiğinde δ=3.84-4.15 ppm aralığında bulunan piklerin ferrosen (g) ve metakril grubuna komşu metilen (i)

protonlarından kaynaklandığı görülmektedir. Dimetilaminoetil grubundaki (j) metilen ve (k) metil protonları  $\delta=2.4-2.64$  ppm aralığında geniş bir sinyal vermektedir. Metil metakrilat tekrar eden ünitelerindeki metil (h) protonları  $\delta=3.60$  ppm'de rezonansa gelmiştir.  $\delta=0.75-2.10$  aralığında gözlenen pikler (a, b, c, d, e ve f) ise polimer ana zincirindeki metil ve metilen protonlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.1 Poli(VFc-ko-MMA-ko-DMAEMA) Terpolimerlerinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

Poli(VFc-ko-MMA-ko-DMAEMA) terpolimerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 5.2 'de verildi. Spektrum incelendiğinde, Fc' ye ait  $\text{C}_p$  halkalarının C-H gerilmeleri yaklaşık  $3100\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Alifatik C-H gerilme frekansları ise  $2945-3000\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmektedir.  $1724\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen keskin pik terpolimerlerin MMA ve DMAEMA birimlerindeki metakril gruplarının karbonil (C=O) gerilme titreşimlerine atfedilmiştir.  $1106$ ,  $1000$  ve  $810\text{ cm}^{-1}$  civarındaki bantlar siklopentadienil ( $\text{C}_p$ ) halkalarına aittir.

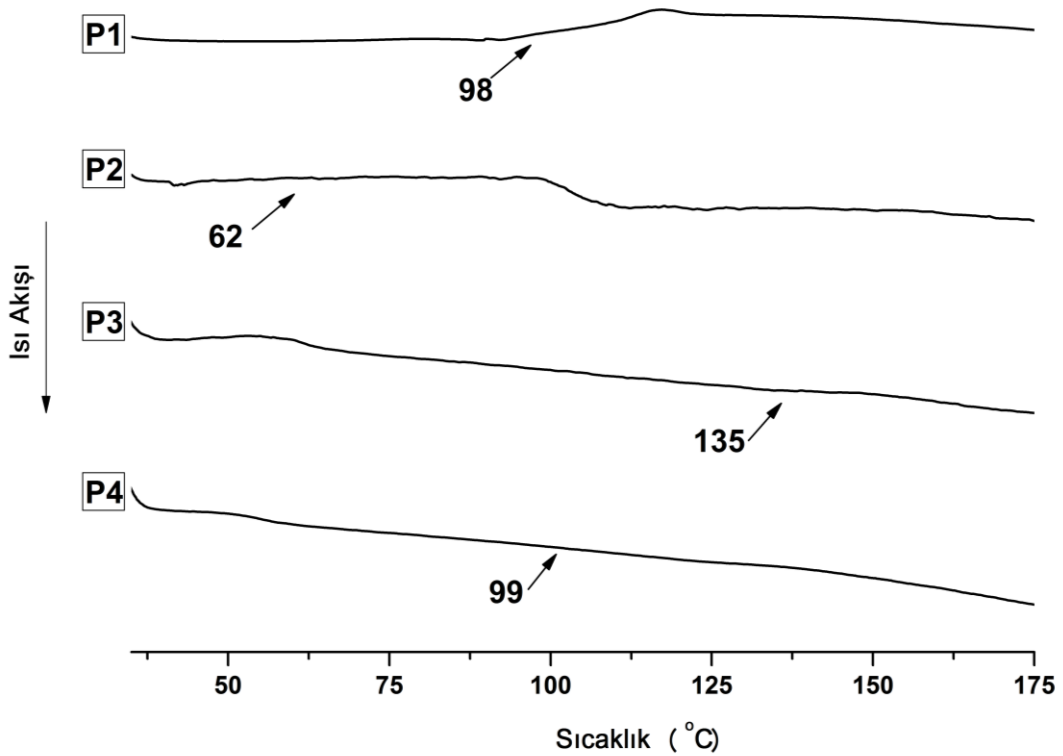


Şekil 5.2 Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) terpolimerlerine ait FT-IR spektrumu

### 5.1.1 Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) Terpolimerlerin Termal Analizleri

Polimer numunelerinin sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken fiziksel özelliklerinin (ağırlık, enerji, boyut, iletkenliği, manyetik) sıcaklıkla sürekli değişimi bize özellikleri hakkında bilgi kazandırır. Isı etkisi polimerin birçok özelliğinin değişmesine sebep olabilir. Termal analiz sayesinde değişen özelliklerin sıcaklık ve kütle ile ilişkisi ile açıklanabilir. Termogravimetrik analiz (TGA) deneylerinde azot inert atmosferi altında numuneler sabit sıcaklık artışı ile yüksek sıcaklıklara kadar (örneğin 700 °C) ısıtılır ve numunelerin kütle değişimleri kaydedilerek ısıl kararlılıkları incelenir. Diferansiyel taramalı kalorimetri'de (DSC) numune ve referansın sıcaklığını arttırmak için verilmesi gereken ısı miktarı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans deney süresince aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılır. DSC analizi için sıcaklık programı genellikle numune tutucunun sıcaklığı zamana karşı lineer bir şekilde artacak şekilde dizayn edilmiştir. Referans malzemesinin ısı kapasitesinin taranan sıcaklık aralığı üzerinde iyi bir şekilde tanımlanmış olması gereklidir. Terpolimer numunelerinin camsı geçiş sıcaklığı ve ısıl kararlılıkları termal analizler yapılarak araştırıldı.

TGA numunelerin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığını ve bu kaybın miktarını gösterirken DSC analizi sayesinde elde edilen termogramlardan endotermik ve ekzotermik enerji değişimleri araştırılarak, ısı miktarları ölçülür. DSC ile polimerlere ısı verilmesi ile polimerlerde meydana gelen ısı değişimi polimerin camsı geçiş sıcaklığını, erime sıcaklığı, kristallenme enerjilerinin hesaplanmasına imkân sağlamaktadır. Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), amorf veya yarı kristalik formda bulunan polimerlerin belli bir sıcaklığın üstünde, ısı etkisi ile polimerlerin özgül hacimlerinin değişmesidir. Ya da polimerlerin kırılğan yapıdan yumuşak yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin kendi etrafında eğilip-bükülme hareketlerini yapabilmeye yetecek kadar bir hacme gereksinim duymasındır. Gerekli olan bu hacim serbest hacim olarak bilinir ve toplam polimer hacmi içerisinde polimer zincirlerinin kendi hacimlerinin dışında kullanabilecekleri diğer boş yerlerin tamamı olarak tanımlanır. Polimer zincirlerinde bulunan atomları camsı geçiş sıcaklığı altında öteleme, titreşim, makaslama gibi küçük moleküller için geçerli olan atom hareketlerini sürdürürken eğilip-bükülme hareketlerini yapamazlar bu nedenle dış etkilere rağmen yapı içerisindeki biçimlerini değiştiremezler ve aşırı zorlanmalarla atomlar arasındaki kovalent bağlar üzerinden kırılırlar. Camsı geçiş sıcaklığında polimerin amorf bölgelerindeki zincirlerin kimyasal bağları etrafında dönmesi için gerekli enerji karşılanacağından polimer zincirleri eğilip bükülme hareketlerini yaparlar. Bu anlamda camsı geçiş sıcaklığı zincir hareketlerinin başladığı endotermik bir olaydır. Yarı-kristal polimerlerin zincirleri kristal bölgelerin etkisinden dolayı dışarıdan kesme koparma gibi bir etki yapmadıkça erime noktasına kadar birbirlerinden ayrılmazlar. Diğer bir tanım dikkate alındığında serbest hacmin sayısal değeri toplam polimer örneği hacminin yaklaşık %2,5 ine ulaştığında polimer zincirleri eğilip bükülme hareketlerini yapabilecekleri boş yer bulabilirler [Demirci 2010].



Şekil 5.3 Poli(VFc-ko-MMA-ko-DMAEMA) terpolimerlerine ait DSC grafiği

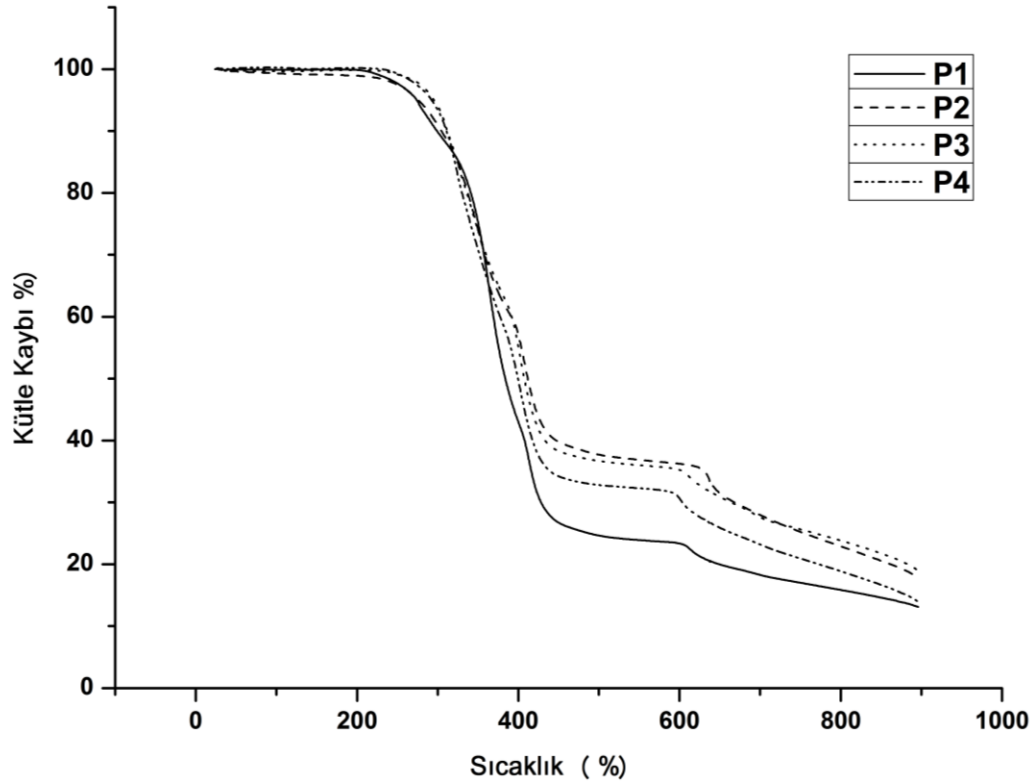
Farklı kompozisyonlarda sentezlenen Poli (VFc-ko-MMA-ko-DMAEMA) terpolimerlerinin termal özellikleri 25-180 °C arasında, 10° C/dk hızında azot (N<sub>2</sub>) atmosferi altında enerji alış verişi esas alınarak DSC ile araştırıldı. Polimerlere ait DSC termogramları Şekil 5.3 'te verildi. Literatürde bulunan daha önce yapılmış çalışmalarda Poli(VFc), Poli(DMAEMA) ve Poli(MMA) homopolimerlerinin camı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) sırasıyla 192 °C, 38 °C ve 105 °C olarak verilmiştir [Demirci 2010]; [Lin ve ark. 2010]; [Yang ve ark. 2012]. P(VFc-ko-DMAEMA-ko-MMA) terpolimerinin T<sub>g</sub> 'sinin terpolimeri oluşturan monomerlerin T<sub>g</sub> 'lerinin arasında olacağı öngörülmektedir. VFc molekülünün homopolimeri yüksek camı geçiş sıcaklığına sahiptir çünkü organometalik bir grup olan ferrosen bulunmaktadır. Ayrıca VFc monomeri üzerinde serbest hacmi arttırıcı grupların bulunması T<sub>g</sub> 'nin yüksek olmasına sebep olur.

Hazırlanan terpolimerler içerisinde VFc miktarının artması ile T<sub>g</sub> 'nin yükselmesi beklenmektedir. Buna göre besleme ortamında sırasıyla % 10, 20, 40 ve 60 oranında VFc içeren P1, P2, P3 ve P4 numaralı polimerlerin T<sub>g</sub> sıralamasının P4>P3>P2>P1 şeklinde olması beklenir. Ancak, T<sub>g</sub> büyüklük sıralamasının

P3>P1≈P4>P2 şeklinde olduğu görüldü. Buna göre, terpolimerlerin DSC eğrileri de sentez ortamındaki monomer besleme oranları ile reaksiyon sonucunda terpolimerde yer alan monomer oranlarının aynı olmadığını göstermektedir.

Polimer zincirleri, fiziksel (ışık, ısı, oksijen, nem, ozon atmosferi) ve kimyasal (asit buharı), mekaniksel ve biyolojik etkiler sonucunda kırılarak, daha küçük parçalara ayrılarak molekül ağırlıklarını düşürürler buna bağlı olarak özellikleri de değişime uğramaktadır. Polimer zincirlerini oluşturan kimyasal bağların enerjileri, ses, ışık, vurma gibi etkiler altında yükselirler. Bu kimyasal bağların yapacağı bükülme-gerilim titreşim türü hareketlerin dışarıdan polimere verilen enerji ile karşılanır. Polimerler kendilerine verilen bu enerjinin tamamını bükülme türü hareketlere harcayacağından polimer zincirlerin kimyasal bağ yapısında bağ kırılmamaları gözlenmez. Polimerlere fazla miktarda enerji verilmesi durumunda enerjinin tamamını bükülme-eğilme türü hareketlerinde kullanmaz. Polimer kimyasal bağlarında enerji yığılmasına neden olur. Sonuçta kimyasal bağları kıracak düzeye ulaşır ve polimer zincirleri arasındaki kimyasal bağlar kopar. Isı etkisi ile polimerin birçok özelliği değişebilir. Isı bozulması ile polimer zincirlerinde rastgele kırılmalar gözlenir [Saçak 2002].

Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) terpolimerleri oda sıcaklığından 900 °C 'ye kadar 10 °C/dk hızında yapılan TGA analiz termogramları Şekil 5.4 'te verildi.



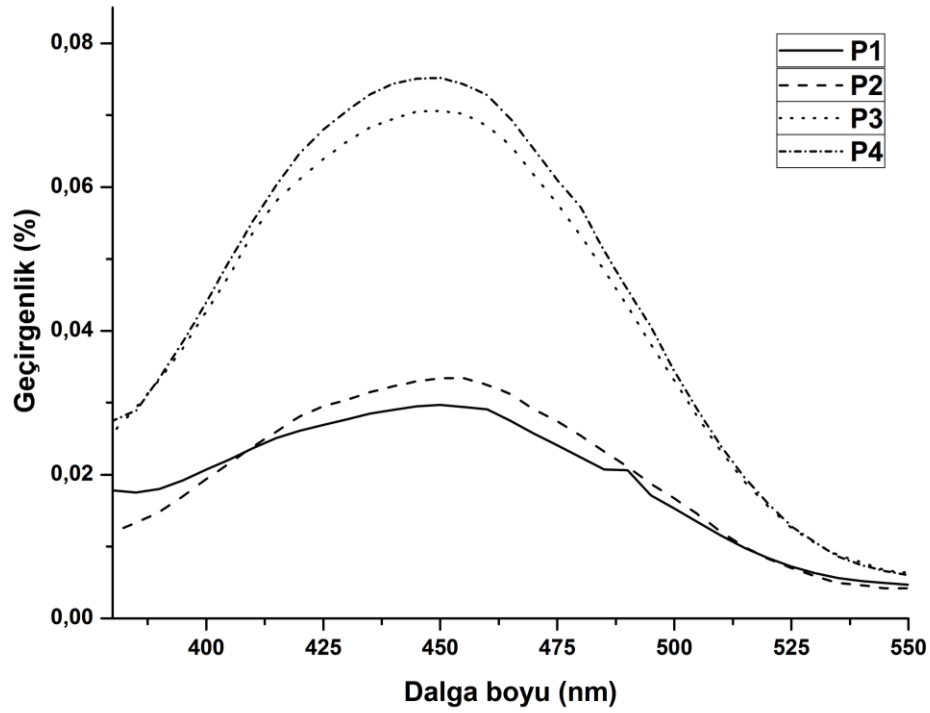
Şekil 5.4 Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) terpolimerlerine ait TGA termogramı

TGA termogramları incelendiğinde ilk olarak 180 °C 'ye kadar polimerde varolabilecek çözücü ve monomer kalıntıları bozulmaya uğramıştır. Daha sonra, 200-480 °C aralığında polimerdeki DMAEMA, MMA ve VFc grupları ve anazincir bozunmaya uğramıştır. Bu sıcaklıkların üzerinde ise kütle kaybı çoğunlukla ferrosene ait C<sub>p</sub> halkalarının bozunması nedeniyledir. 900 °C' ye kadar yapılan ısıtma sonunda geriye kalan kütle çoğunlukla Fe kalıntısına aittir [Hardy ve ark. 2011]. TGA analizi sonucunda 900 °C 'ye kadar yapılan ısıtma sonunda kalan kömür oranları tablodaki gibidir (Tablo 5.1).

Terpolimer	Kalan Kütle (%)
P1	13,13
P2	17,97
P3	18,97
P4	13,96

### 5.1.2 Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) Terpolimerlerinin Spektrofotometrik Analizleri

Organik fonksiyonlu maddeler içerdikleri elektron türlerine ve kromofor gruplara göre görünür bölgede soğurma yaparlar. Bu yüzden bütün organik bileşikler görünür bölgedeki ışınları soğururlar. Organik moleküllerin ışınları soğurması molekülde bulunan çift bağlar, aromatik sistemler, karbonil grupları, nitro grupları ve diğer kromofor grupların bulunmasından kaynaklanmaktadır. Renkli maddelerin görünür bölgede soğurma yapması, uzun zincirsel konjuge bir bağ sistemlerinden kaynaklanmaktadır. Renkli maddeler, sahip olduğu halkalı aromatik bir sistemden veya üzerinde bulundurduğu kromofor (nitro, azo, nitrozo) gruplardan dolayı renkli bileşiklerdir. Monomerler organik bileşiklerdir, üzerlerinde polimerleşmeye uygun kromoforlar, çift bağ sistemleri, aromatik halka sistemleri bulundurabilirler. Bu gruplar hem polimerizasyonu sağladıkları gibi hem de spektrokimyasal özellikleri beraberinde sağlayacaktır. Organik moleküllerin görünür bölgede soğurma yapması bize polimerlerin ve organik yapıların spektroskopik özelliklerinin incelenmesine imkan vermiştir. Vinil ferrosen (VFc) monomeri, görünür bölgede 440 nm 'de soğurma yapabilen bir organometalik bileşiktir. Buna göre VFc monomeri içeren terpolimerler de aynı bölgede UV absorpsiyonuna sahip olacaklardır [Demirci 2010]. Terpolimerlerin aynı konsantrasyondaki çözeltilerinin UV spektrumları Şekil 5.5 'te görülmektedir. Buna göre terpolimerler içerdikleri VFc miktarı ile doğru orantılı olarak absorpsiyon spektrumu vermişlerdir.



Şekil 5.5 Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) terpolimerlerinin UV spektrumu

### 5.1.3 Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) Terpolimerlerinin Molekül Ağırlık ve Kompozisyon Analizleri

Polimerlerin mol kütlesi büyüklüğü, polimerlerin fiziksel özelliklerini etkileyen ve kullanım alanlarını belirleyen kriterlerdir. Bu nedenle polimer karakterizasyonunda molekül kütlesi önemli yer tutar. Polimerlerin molekül ağırlıkları; polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliğinin uygun bir yöntemle incelenmesiyle bulunur. Molekül ağırlık dağılımının geniş ya da dar oluşu  $M_w / M_n$  oranı ile değerlendirilir. Bu oran heterojenlik indisi (PDI) olarak bilinir ve polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı polimer örneklerinde 1 değerini alır. Terpolimerlerin molekül ağırlıkları THF çözeltilerinin GPC cihazı ile polistiren standardına karşı belirlenmiştir (Tablo 5.2).

Tablo 5.2 Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) Terpolimerlerinin molekül ağırlıkları			
Terpolimer	M <sub>n</sub> GPC <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> GPC <sup>a</sup>	PDI
P1	3,88 x 10 <sup>3</sup>	7,07 x 10 <sup>3</sup>	1,83
P2	1,02 x 10 <sup>3</sup>	1,14 x 10 <sup>3</sup>	1,13
P3	1,77 x 10 <sup>3</sup>	2,64 x 10 <sup>3</sup>	1,49
P4	1,58 x 10 <sup>3</sup>	2,89 x 10 <sup>3</sup>	1,82

<sup>a</sup> Polistiren standardı terpolimerlerde molekül ağırlığı belirlemek için kullanıldı.

Terpolimerlerin VFc bakımından kompozisyon hesapları UV-Vis spektrofotometrede, 440 nm 'de kantitatif analiz yapılarak hesaplandı. Terpolimerler 440 nm 'de ferrosen miktarı ile orantılı olarak soğurma yapmıştır ve böylece polimer içerisindeki VFc monomeri oranının hesaplanmasını mümkün olmuştur [Dursun *ve ark.* 2012]. Serbest radikalik polimerizasyonla sentezlenen polimerler reaktivite oranlarından dolayı rastgele yapıda düzenlenirler. Monomerlerin polimer içerisinde rastgele yapıda düzenlenmeleri özelliklerinin değişmesine sebebiyet verebilir. Sentezlenen terpolimerlerin yan kolları üzerinde bulunan gruplar polimer halinde de aktif özelliklerini gösterirler [Demirci 2010].

Tablo 5.3 Poli(VFc- <i>ko</i> -MMA- <i>ko</i> -DMAEMA) terpolimerlerindeki kütlece yüzde VFc monomeri oranları				
Polimer	VFc, besleme oranı, %	MMA, besleme oranı, %	DMAEMA, besleme oranı, %	VFc, polimerdeki kütlece oranı % <sup>a</sup>
P1	10	80	10	14.3
P2	20	70	10	16.2
P3	40	50	10	33.8
P4	60	30	10	35.7

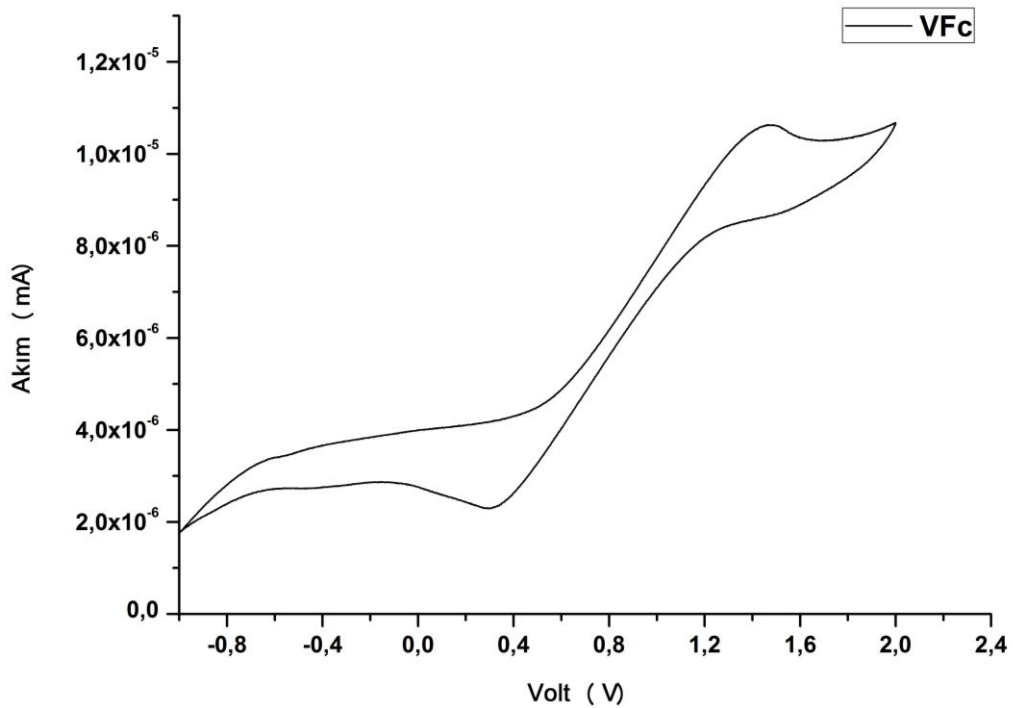
<sup>a</sup> Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) terpolimerlerindeki kütlece yüzde VFc içeriği, VFc' nin THF' te hazırlanan standart çözeltisi kullanılarak UV-görünür bölge spektrumundan hesaplandı.

### 5.1.4 Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) Elektrokimyasal Karakterizasyonu

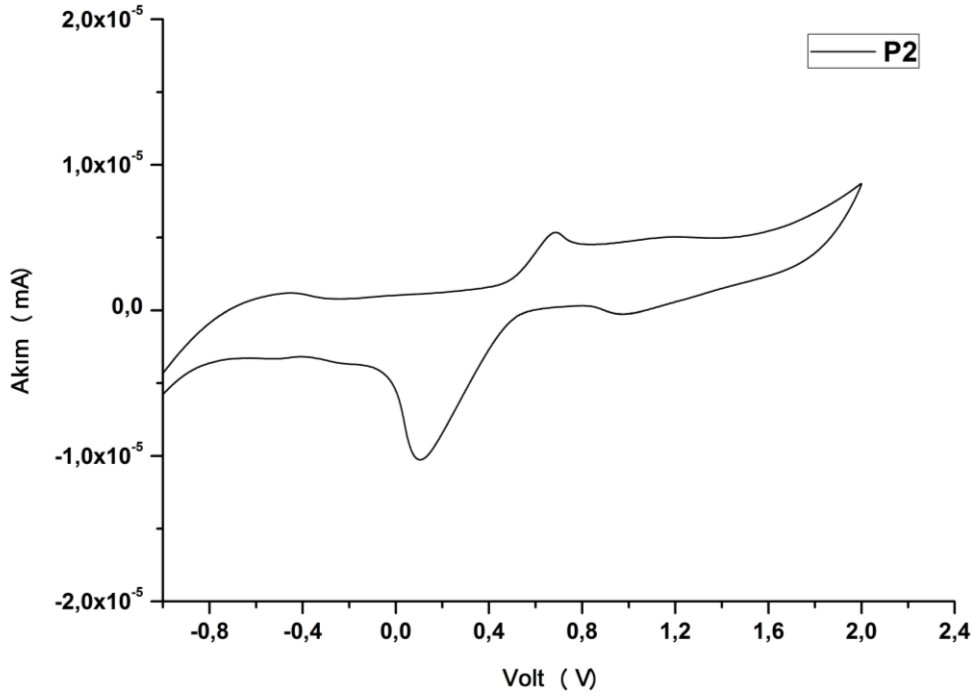
### Terpolimerlerin

Polimerlerin dönüşümlü voltametri çalışmaları yapılarak, polimerde bulunan elektroaktif grupların karakterizasyonu yapıldı. Dönüşümlü voltametreden alınan voltamogramların incelenmesi, bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, indirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin kararlılıklarının incelenmesine imkan sağlar.

VFc monomerinin ve terpolimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonları döngülü voltametri voltamogramları -1 ile 2,4 V arasında TBAPF<sub>6</sub> tuzu varlığında DCM içinde alınarak yapıldı. Şekil 5.8 ve 5.9 'da sırasıyla VFc monomerinin ve örnek olarak P2 terpolimerinin CV grafikleri verildi. Voltamogramlar incelendiğinde ferrosen türüne ait (Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup>) indirgenme-yükseltgenme piki gözlenmektedir böylece polimerlerde yer alan Fc varlığı kanıtlanmaktadır.



Şekil 5.6 VFc monomerinin CV voltamogramı



Şekil 5.7 P2 terpolimerine ait CV voltamogramı

Ferrosen molekülleri belirgin indirgenme ve yükseltgenme özellikleriyle bilinirler ve ferrosen içeren küçük moleküller ve polimerler elektrokimyasal sensör uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Polimerlerde yer alan ferrosen monomerine ait indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri Tablo 5.4 'te özetlendi. Görüldüğü gibi, polimerlerdeki ferrosen halkasına ait indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri birbirlerinden farklıdır. Çünkü Fc halkasına elektron verici veya elektron çekici grupların bağlanması ile Fc' e ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri kaymaktadır [Hardy ve ark. 2011]. Terpolimerlerde yer alan ferrosen monomerlerinin etrafında yine ferrosen monomerleri veya MMA ve DMAEMA monomerleri rastgele yer alabilir. Bu durum her bir polimere ait CV piklerinin farklı olmasına neden olur.

Tablo 5.4 Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) terpolimerlerinde ferrosene ait indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri

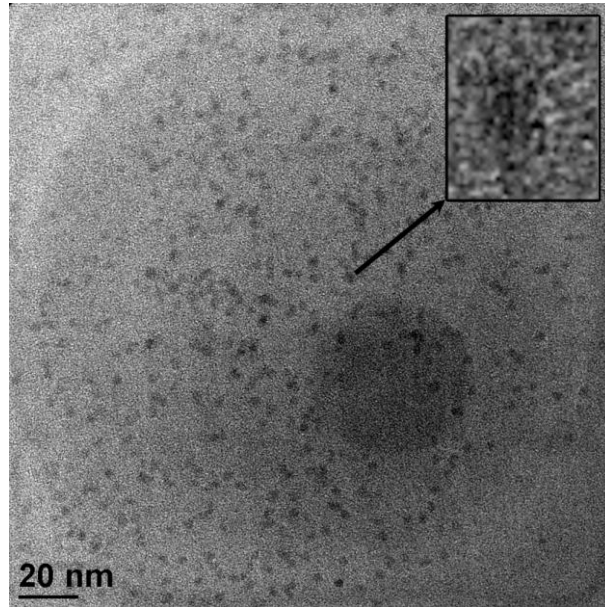
Polimer	Yükseltgenme potansiyeli (V) <sup>a</sup>	İndirgenme Potansiyeli (V) <sup>a</sup>
VFc	1,47	0,30
P1	0,68	-0,25
P2	0,68	0,10
P3	0,86	-0,54
P4	1,42	-0,27

<sup>a</sup> CV analizleri TBAPF<sub>6</sub> tuzu kullanılarak DCM içinde 50 mV/s tarama hızında yapıldı.

## 5.2 CdSe-TOPO Kuantum Dotların Karakterizasyonu

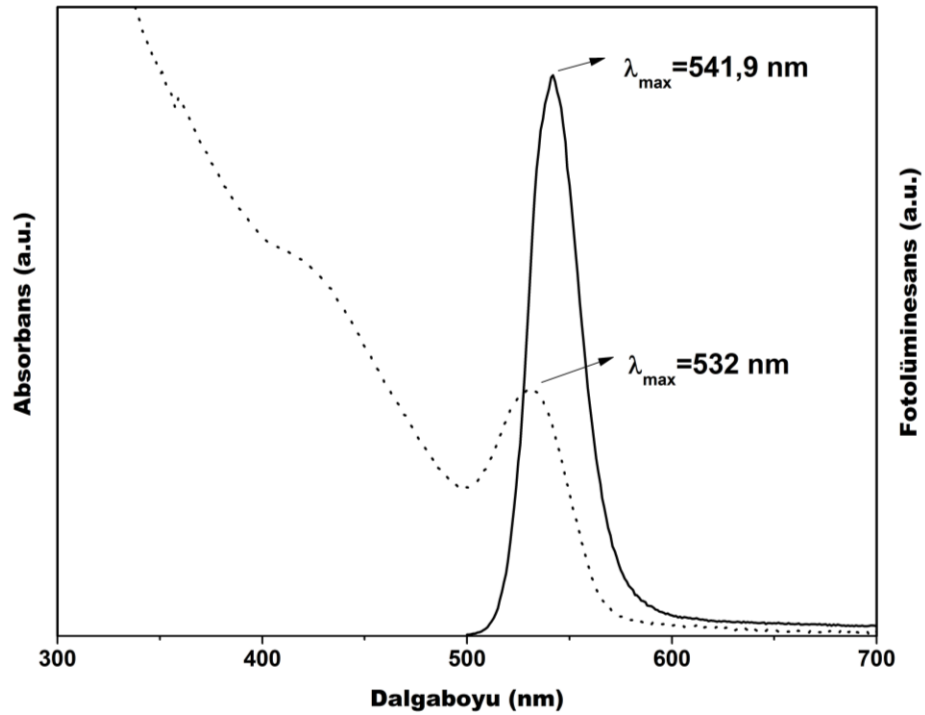
Kolloidal olarak sentezlenen TOPO ligandlarına sahip CdSe-TOPO KD 'ların tanecik büyüklüğü analizi TEM ile yapıldı. Ayrıca, sentezlenen KD 'ların absorbans ve emisyon spektrumları alındı.

CdSe-TOPO KD 'lere ait TEM fotoğrafları Şekil 5.8 'de yer almaktadır. Kolloidal olarak sentezlenen CdSe-TOPO nanokristallerinin tanecik boyutu incelendiğinde hemen hemen eş boyutlu olarak 3 nm çapında oldukları gözlemlendi (30 tanecik üzerinden ortalama boyut hesaplandı).



Şekil 5.8 CdSe-TOPO KD 'lerin TEM görüntüsü

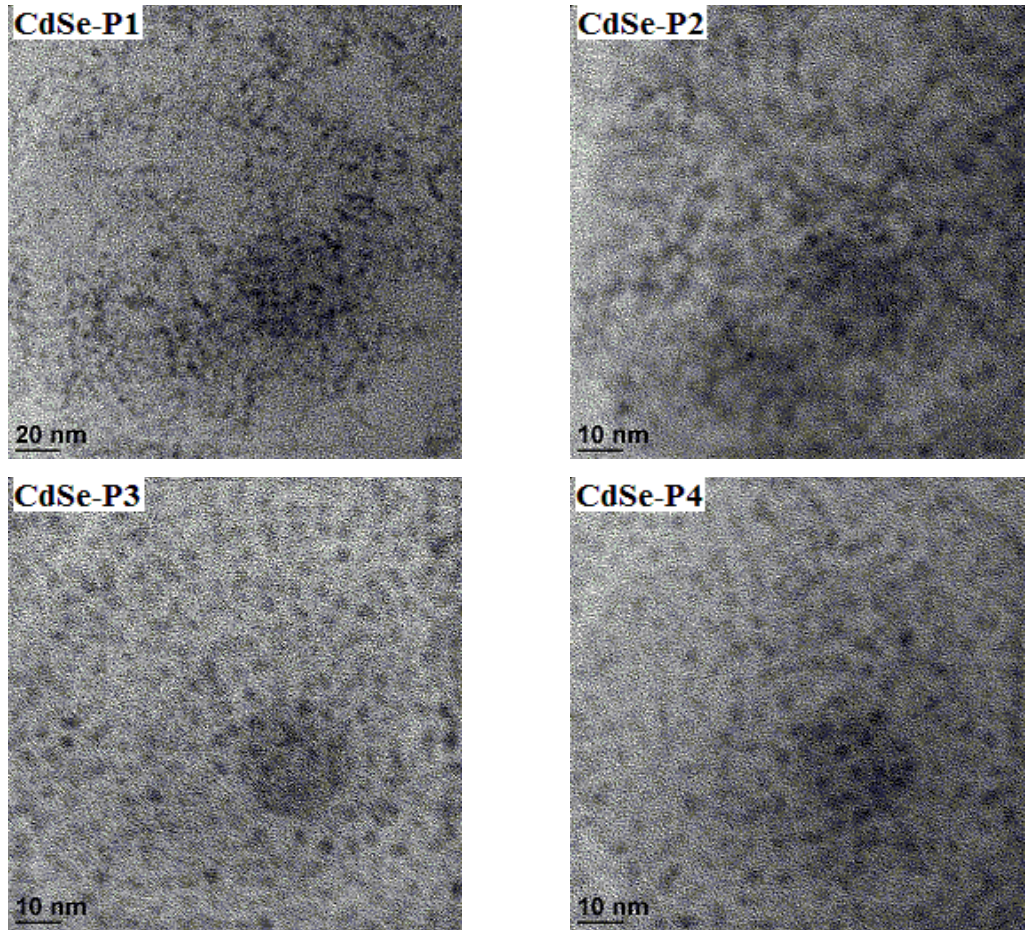
Sentezlenen CdSe KD 'lerin, toluen içinde, 532 nm'de UV absorpsiyonuna sahip oldukları UV-Vis spektrumunda görüldü. Ayrıca, yaklaşık 542 nm'de floresans emisyonu verdikleri floresans spektrumu analizinde görüldü (Şekil 5.7). Yarı iletkenlerin büyük kütleli yapıları tek biçimli bir absorpsiyon spektrumu göstermelerine rağmen, KD 'lerde elektronik enerji seviyelerinin bağımsız yapısı nedeniyle bir seri absorpsiyon piki örtüşmüş olarak belirir. İlk eksitonik pik değeri, 532 nm, KD 'nin kompozisyonu ve tanecik büyüklüğüne bağlıdır. Daha küçük boyutlu KD 'ler daha alçak dalga boyunda ilk eksitonik absorpsiyona sahipken, daha büyük boyutlular daha yüksek dalga boyunda ilk eksitonik absorpsiyona sahip olurlar [Dorokhin 2010]. Ayrıca, floresans spektrumunun incelenmesi ile emisyon eğrisinin yarısında ölçülen genişlik (FWHM) değeri 28 nm olarak hesaplandı. Bu değer, elde edilen CdSe KD 'lerin görece olarak eş boyutta olduklarını yani dar bir boyut dağılımına sahip olduklarını göstermektedir.



Şekil 5.9 CdSe-TOPO KD 'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları

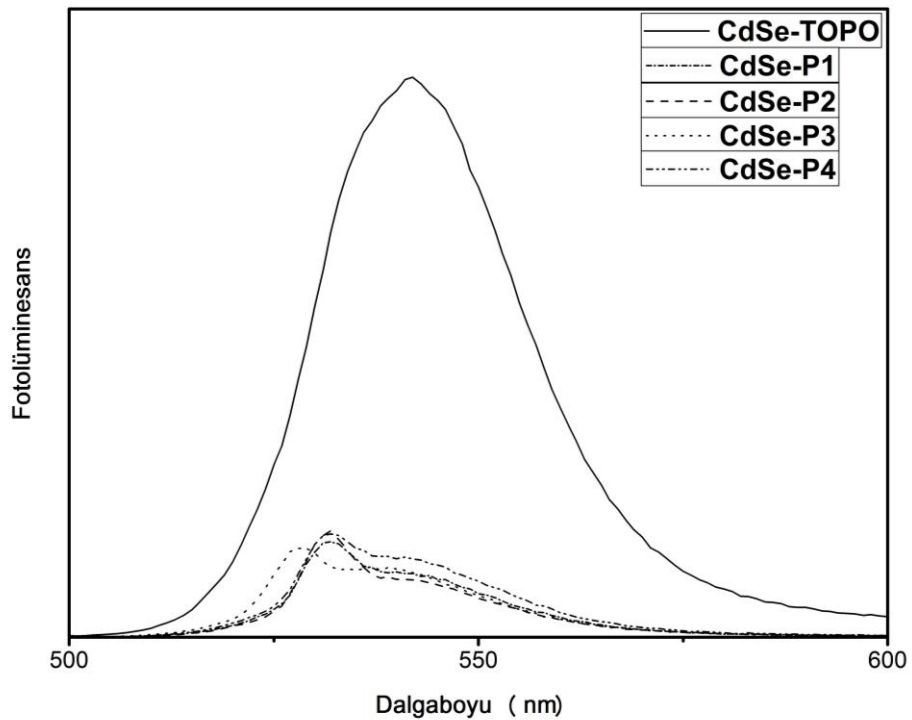
### 5.3 CdSe-Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) Kuantum Dotların Karakterizasyonu

Ligand değişim reaksiyonları sonucu elde edilen polimerik ligandlarla kaplı CdSe-P1, CdSe-P2, CdSe-P3 ve CdSe-P4 KD 'lere ait Şekil 5.10 'da verilen TEM görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutlarının ortalama olarak 4 nm çapında olduğu gözlemlendi. Dolayısı ile TOPO organik moleküllerinin, polimerik ligandlarla değiştirildiği ispatlandı. Ayrıca, KD yüzeyindeki, organik ligandların, görece olarak büyük yapıdaki polimerlerle değiştirilmesi büyük miktarda hacim değişimine sebep olmamıştır. Bunun nedeni, polimerik ligandların, TOPO gibi, KD yüzeyine tek noktadan (monodentat olarak) değil, çok noktadan (multidentat olarak) bağlanmasıdır. KD yüzeyine tutunabilen amin yan gruplarına sahip polimerik ligandlar KD yüzeyinden dış ortama doğru değil, yüzey üzerine paralel olarak uzanırlar.



Şekil 5.10 Polimer kaplı CdSe KD 'lerin TEM görüntüleri

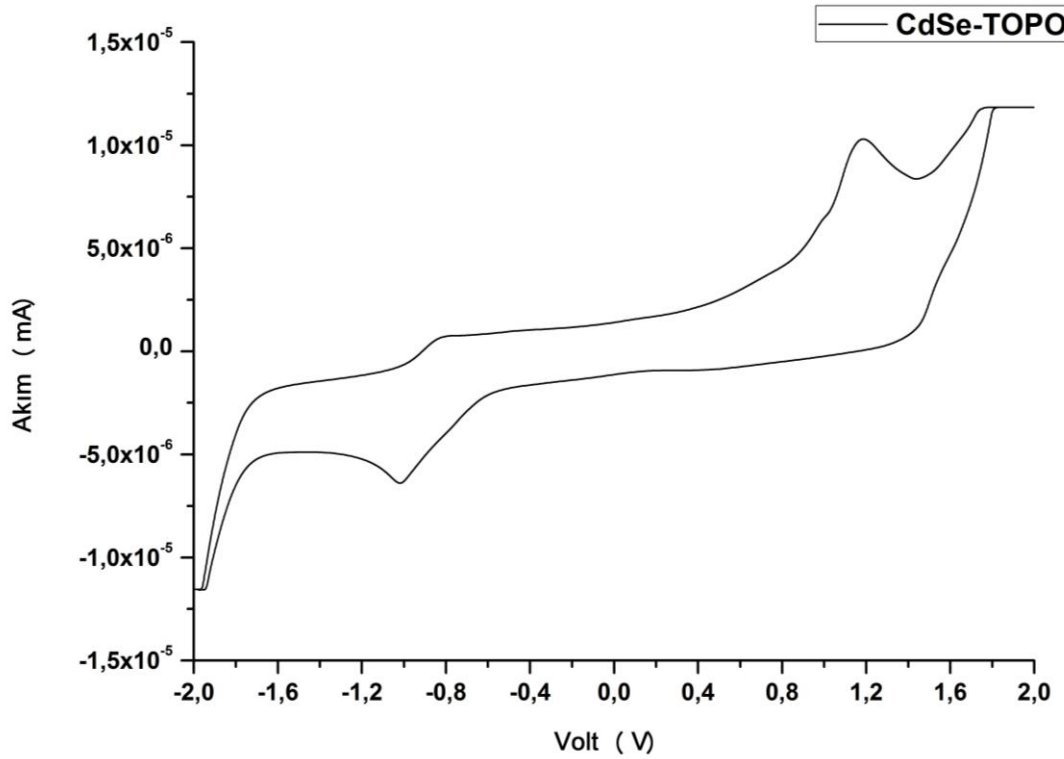
CdSe-TOPO ve polimer ligandlara sahip CdSe-P1, CdSe-P2, CdSe-P3 ve CdSe-P4 yapılarına ait floresans spektrumları Şekil 5.11 'de görülmektedir. TOPO ligandlarının, polimerik ligandlarla değiştirilmesiyle ciddi ölçüde fotoluminesans sönümlenmesi gözlenmektedir. Ferrosen kaynaklı bu sönümlenme, ferrosen ve KD arasındaki enerji veya elektron transferi ile gerçekleşebilir. Enerji transferi ile sönümlenme gerçekleşmesi için Fc 'nin absorpsiyonunun CdSe KD 'nin emisyonu ile örtüşmesi gerekir. Fc 'in 440 nm 'de geniş absorpsiyona sahip olduğu bilinmektedir. Dolayısı ile KD 'lerin Fc 'nin absorpsiyonundan daha yüksek dalga boylarında uyarılması ie Fc türünün temel halde kalması garanti altına alınmış olur ve KD 'den Fc 'e enerji transferi ihtimali yoktur. Bu nedenle, sönümlenmenin enerji transferi ile olmadığı söylenebilir. Benzer şekilde, Fc 'den KD 'ye ışık kaynaklı elektron transferi de uygun değildir. O halde, KD yüzeyine tutunan veya çok yakında bulunan Fc türünün, uyarılmış KD 'nin değerlik bandına elektron transferi mümkündür. Uyarılmayı sağlayan ışık sadece CdSe KD tarafından absorblanır ve dış küre elektron vericisi olarak davranan Fc 'den uyarılmış haldeki KD 'nin değerlik bandına elektron transferi gerçekleşir. Böylece, yüklü ve lüminesan olmayan KD oluşur. Bu olay, polimerik ligandlarla kaplı CdSe KD 'lerde görülen fotoluminesansın azalmasını açıklamaktadır [Dorokhin 2010].



Şekil 5.11 CdSe-TOPO ve CdSe-Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) KD 'lerin fotoluminesans spektrumları

## 5.4 CdSe-Poli(VFc-*ko*-MMA-*ko*-DMAEMA) Kuantum Dotların elektrokimyasal karakterizasyonu

CdSe-TOPO KD 'nin CV voltamogramı Şekil 5.12 'de verildi. Buna göre, TOPO ligandlara sahip CdSe KD 'ler yaklaşık 1,18 V 'de yükseltgenme piki ve -1 V 'de ise indirgenme piki göstermektedir. -1 V ve -0,6 V arasındaki geniş pik ise CdSe KD yüzey kusurlarına atfedilebilir [Denis *ve ark.* 2010].

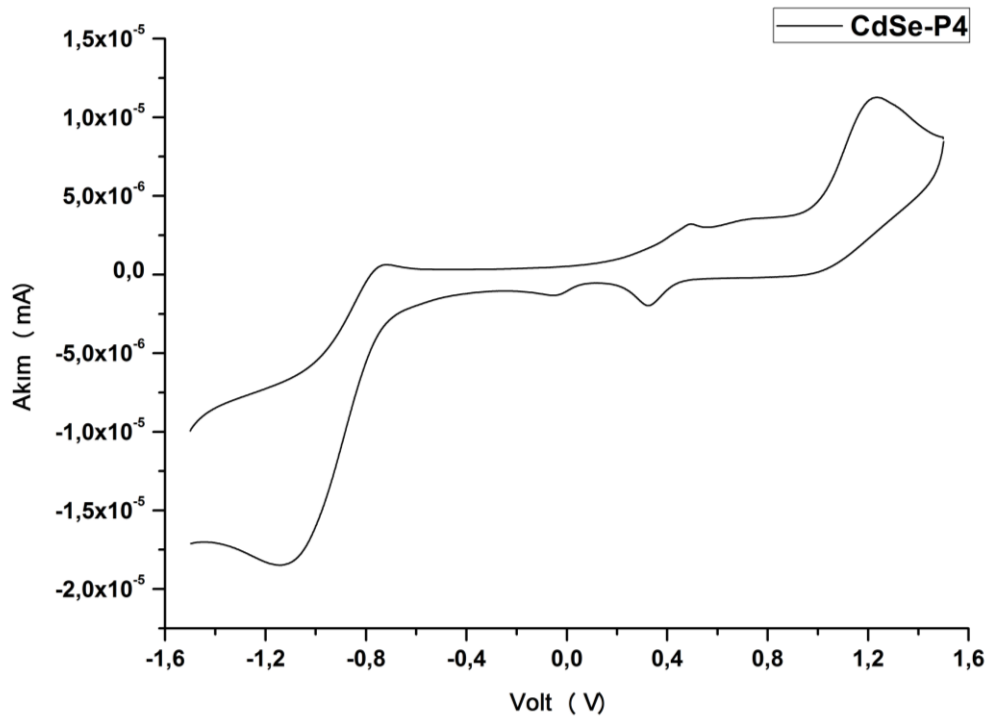


Şekil 5.12 CdSe-TOPO KD'nin CV grafiği

Fc içeren polimerik ligandlarla kaplı CdSe-P1-4 nanokompozitlerinin voltamogramları incelendiğinde, VFc 'de 1,47 V 'de görülen Fc 'nin yükseltgenme pikinin bu yapılarda daha düşük değerlere kaydığı gözlenmektedir.

KD yüzeyinde bulunan Fc türünün yüklenmesi, KD HOMO seviyesinden elektron ayrılmasını çok zor ya da imkansız hale getirmiştir. Bu nedenle, polimerik liganda sahip CdSe KD 'nin yükseltgenmesine ait pikler daha pozitif değerlere kayabilir veya araştırılan potansiyel değerlerinin dışında kalabilir. Fc türünün varlığı, indirgenme piklerinin de daha negatif değerlere kaymasına sebep olmuştur [Dorokhin 2010].

Fc içeren polimerik ligandlara sahip KD 'lerin CV analizleri, KD ve ferrosen içeren polimerlerin birbirini etkilediklerini ve bir moleküler hibrit oluşturduklarını göstermektedir. Bu durum literatürde Fc içeren moleküler ligandlarla daha önce yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir [Dorokhin 2010] [Denis *ve ark.* 2010]



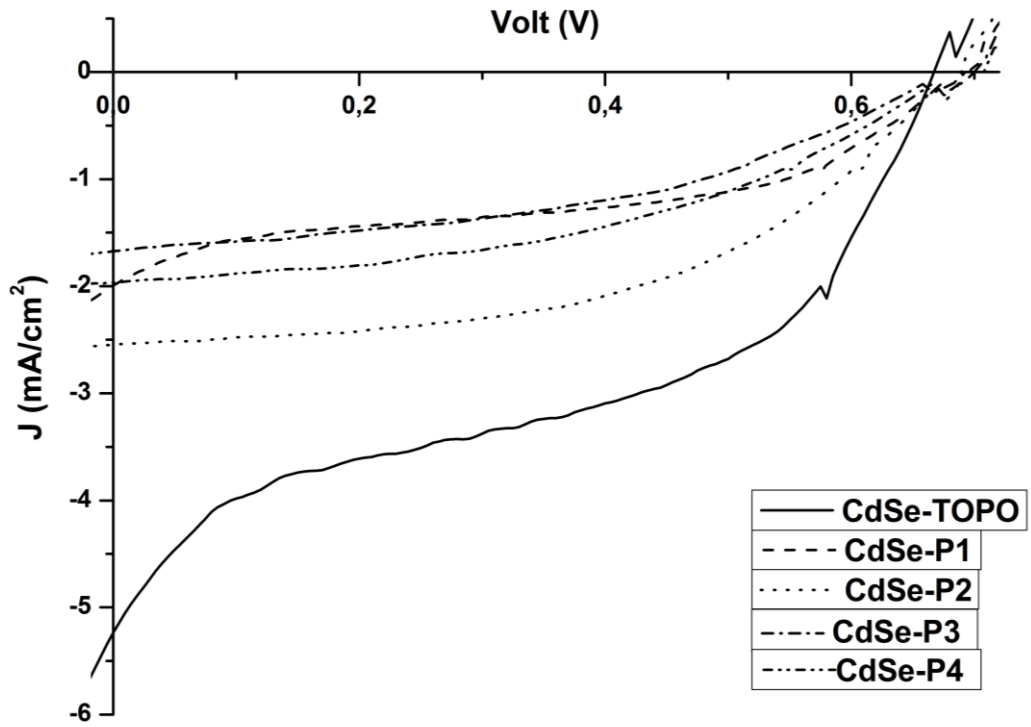
Şekil 5.13 CdSe-P4 KD 'nin CV grafiği

## 5.5 CdSe-TOPO ve CdSe-Poli(VFc-ko-MMA-ko-DMAEMA) Kuantum Dotların Güneş Pili Uygulaması

CdSe KD 'lerin ve diğer maddelerden elde edilen KD 'lerin güneş pili uygulamalarında kullanımı son yıllarda artarak ilgi çekmeye devam etmektedir [Pattantyus-Abraham *ve ark.* 2010]. Fc içeren polimerik ligandlara sahip KD 'lerde

KD ve Fc türü arasındaki etkileşim nedeniyle, TOPO ligandlara sahip KD 'lerden daha farklı güneş pili karakteristikleri göstermesi beklenmektedir. Bu noktada, sentezlenen CdSe-TOPO ile polimerik ligandlara sahip CdSe-P1-4 KD 'lerin güneş pili uygulaması yapılarak KD yüzeyinde bulunan Fc türlerinin güneş pili verimi üzerine etkisi incelendi. Böylelikle, Fc molekülleri ile KD arasındaki etkileşim ve elektron transfer özellikleri araştırıldı.

CdSe-TOPO ve polimerik ligandlara sahip CdSe-P1-4 KD 'lerin I-V karakteristikleri güneş ışığı simülatörü altında ölçüldü. Akım yoğunluğu (J), gerilim (V) grafiği Şekil 5.14 'de görülmektedir.



Şekil 5.14 Hazırlanan güneş pillerinin I-J grafikleri

Elde edilen malzemelerin güneş pili verimleri aşağıdaki gibidir (Tablo 5.5).

Tablo 5.5 Elde edilen nanokompozit malzemelerin güneş pili verimleri (%)	
CdSe-TOPO <sup>a</sup>	1,83
CdSe-TOPO	1,29
CdSe-1	0.56
CdSe-2	0.50
CdSe-3	0.28
CdSe-4	0.36
<sup>a</sup> Literatürde yer alan değer [Giménez S 2009]	

CdSe-TOPO KD 'nin küçük farklılıklarla benzer şekilde literatürde yapılan güneş pili çalışmasında verim % 1,83 olarak bulunmuştur [Giménez S 2009]. Yaptığımız çalışmada ise, % 1.29 olarak bulundu. Güneş pili verimlerinin farklı olması, kullanılan KD 'nin boyutunun farklı olması, kullanılan elektrolitin farklı olması ve bağlayıcı kullanılmaması gibi nedenlerden kaynaklanabilir.

Elde edilen polimer-KD nanokompozit malzemelerin güneş pili verimleri incelendiğinde güneş pili verimlerinin CdSe-TOPO KD 'ye kıyasla genel olarak çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, CdSe-TOPO yapısında uyarılma sonucu oluşan elektron ve boşluk çiftlerinin güneş pili yapısında transferi kısmen mümkün iken, polimerik ligandlara sahip KD 'lerde Fc türünden uyarılmış KD 'nin değerlik bandına doğru gerçekleşen elektron transferi nedeniyle kısıtlanmıştır. Bu nedenle, polimerik ligandlara sahip CdSe-1, CdSe-2, CdSe-3 ve CdSe-4 KD 'lerde güneş pili verimleri azalmıştır.

## 6. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada, literatürde daha önce var olmayan ve farklı kompozisyonlara sahip, viniferrosen, metil metakrilat ve dimetilaminoetil metakrilat monomerlerini içeren terpolimerler hazırlandı. Daha sonra, koloidal, TOPO kaplı CdSe nanokristal kuantum dotlarla(KD) ligand değişimi reaksiyonu yapılarak polimer kaplı CdSe nanokompozit malzemeler elde edildi. Hazırlanan polimerlerin karakterizasyonu, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, DSC, TGA, GPC ve CV teknikleri ile gerçekleştirildi. Sentezlenen CdSe KD 'ler ve ardından elde edilen polimerik ligandlara sahip KD 'ler UV-Vis, Floresans Spektroskopisi, TEM ve CV teknikleri ile karakterize edildi.

Hazırlanan polimerik ligandlara sahip kuantum dotların CV analizleri ve güneş pili uygulamaları gerçekleştirilerek, KD ve Fc arasındaki etkileşim incelendi. Buna göre, CV analizleri literatürde daha önce küçük organik ligandlarla yapılan çalışmalarla örtüşmekte ve Fc ile KD etkileşimini göstermektedir [Denis *ve ark.* 2010]. Bununla beraber, yapılan güneş pili uygulaması, Fc ve KD arasındaki etkileşimi ayrıca ortaya koymaktadır. Buna göre, güneş ışığı ile uyarılan CdSe KD 'nin değerlik bandına yüzeyinde bulunan Fc türünden elektron transferi gerçekleşir ve böylece yüklü KD oluşur. Ancak, varolan boşluk kaybolduğu için KD 'nin uyarılmış elektronunun geri dönüşü gerçekleşmez.

Son olarak, hazırlanan nanokompozit malzemelerin tek başlarına düşük fotovoltajik verim göstermesine rağmen, farklı mimarilerde ve kombinasyonlarda hazırlanacak opto-elektronik araçlarda yarar sağlayacak malzemeler olduğu söylenebilir.

## KAYNAKLAR

1. Demirci, A. (2010). Ferrosen, Epoksi Ve Tiyofen Fonksiyonel Grupları İçeren Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
2. Denis, D., T. Nikodem, ve ark. (2010). "Ferrocene-coated CdSe/ZnS quantum dots as electroactive nanoparticles hybrids." Nanotechnology **21**(28): 285703.
3. Dorfs, D., R. Krahne, ve ark. (2011). 1.08 - Quantum Dots: Synthesis and Characterization. Comprehensive Nanoscience and Technology. L. A. Editors-in-Chief: David, D. S. Gregory ve P. W. Gary. Amsterdam, Academic Press: 219-270.
4. Dorokhin, D., N. Tomczak, ve ark. (2009). "Photoluminescence Quenching of CdSe/ZnS Quantum Dots by Molecular Ferrocene and Ferrocenyl Thiol Ligands." The Journal of Physical Chemistry C **113**(43): 18676-18680.
5. Dorokhin, D. V. (2010). Surface Engineered Quantum Dots In Photoelectrochemistry And Supramolecular Assembly. Ph.D, University of Twente.
6. Dursun, F., S. K. Ozoner, ve ark. (2012). "Vinylferrocene copolymers based biosensors for phenol derivatives." Journal of Chemical Technology & Biotechnology **87**(1): 95-104.
7. Freeman, R. ve I. Willner (2012). "Optical molecular sensing with semiconductor quantum dots (QDs)." Chemical Society Reviews.
8. Fretwell, R. ve P. Douglas (2001). "An active, robust and transparent nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> thin film — preparation, characterisation and the kinetics of photodegradation of model pollutants." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **143**(2–3): 229-240.
9. Giménez S, M.-S. I., Macor L, Guijarro N, Lana-Villarreal T, Gómez R, Diguna LJ, Shen Q, Toyoda T, Bisquert J. (2009). "Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells." Nanotechnology **20**(29).
10. Green, M. ve P. O'Brien (1999). "Recent advances in the preparation of semiconductors as isolated nanometric particles: new routes to quantum dots." Chemical Communications(22): 2235-2241.
11. Grell, M. (2005). Nanoscale Science and Technology. Electronic And Electro-Optic Molecular Materials. I. W. H. Robert W. Kels, Mark Geoghegan.
12. Grieve, K., P. Mulvaney, ve ark. (2000). "Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots." Current Opinion in Colloid & Interface Science **5**(1–2): 168-172.
13. Günaydın, O. (2008). Elektroaktif ve Epoksi Fonksiyonel Grupları İçeren Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
14. Hardy, C. G., L. Ren, ve ark. (2011). "Side-chain ferrocene-containing (meth)acrylate polymers: Synthesis and properties." Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **49**(6): 1409-1420.
15. He, R. ve H. Gu (2006). "Synthesis and characterization of monodispersed CdSe nanocrystals at lower temperature." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **272**(1–2): 111-116.
16. Hezinger, A. F. E., J. Teßmar, ve ark. (2008). "Polymer coating of quantum dots – A powerful tool toward diagnostics and sensorics." European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics **68**(1): 138-152.

17. Himuro, Y., M. Takai, ve ark. (2009). "Poly(vinylferrocene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) mediator as immobilized enzyme membrane for the fabrication of amperometric glucose sensor." Sensors and Actuators B: Chemical **136**(1): 122-127.
18. Ishii, S., R. Ueji, ve ark. (2006). "Fabrication of a quantum dot-polymer matrix by layer-by-layer conjugation." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **183**(3): 285-291.
19. Kalaycı, Ö. A. (2010). Bazı Yeni Organik-İnorganik Polimer Hibritlerin Yapısal Karakterizasyonu ve Optik Özellikleri Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.
20. Kamat, P. V. (2008). "Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters†." The Journal of Physical Chemistry C **112**(48): 18737-18753.
21. Kara, A. (2011). QD Nanoparçacıklar Kullanılarak Lektin Karbohidrat İlişkisinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, EGE ÜNİVERSİTESİ.
22. Lin, C.-T., S.-W. Kuo, ve ark. (2010). "Glass transition temperature enhancement of PMMA through copolymerization with PMAAM and PTCM mediated by hydrogen bonding." Polymer **51**(4): 883-889.
23. Liu, H., J. S. Owen, ve ark. (2006). "Mechanistic Study of Precursor Evolution in Colloidal Group II–VI Semiconductor Nanocrystal Synthesis." Journal of the American Chemical Society **129**(2): 305-312.
24. Mansur, H. S. (2010). "Quantum dots and nanocomposites." Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology **2**(2): 113-129.
25. Mattoussi, H., G. Palui, ve ark. (2012). "Luminescent quantum dots as platforms for probing in vitro and in vivo biological processes." Advanced Drug Delivery Reviews **64**(2): 138-166.
26. Mora-Seró, I. n. ve J. Bisquert (2010). "Breakthroughs in the Development of Semiconductor-Sensitized Solar Cells." The Journal of Physical Chemistry Letters **1**(20): 3046-3052.
27. Murray, C. B., D. J. Norris, ve ark. (1993). "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites." Journal of the American Chemical Society **115**(19): 8706-8715.
28. Oymak, T. (2011). Yarı İletken Nanoparçacık Sentezinde Yöntem Geliştirme ve Analitik Uygulamaları Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi.
29. Öztürk, S. S. (2008). Development of Aqueous Quantum Dots and Hybrid Nanoparticles. Master of Science, Koç University
30. Pattantyus-Abraham, A. G., I. J. Kramer, ve ark. (2010). "Depleted-Heterojunction Colloidal Quantum Dot Solar Cells." ACS Nano **4**(6): 3374-3380.
31. Peng, H., L. Zhang, ve ark. (2007). "Preparation of water-soluble CdTe/CdS core/shell quantum dots with enhanced photostability." Journal of Luminescence **127**(2): 721-726.
32. Qu, L. ve X. Peng (2002). "Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth." Journal of the American Chemical Society **124**(9): 2049-2055.
33. Qu, L., Z. A. Peng, ve ark. (2001). "Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals." Nano Letters **1**(6): 333-337.
34. Reiss, P., M. Protière, ve ark. (2009). "Core/Shell Semiconductor Nanocrystals." Small **5**(2): 154-168.

35. Saçak, M. (2002). Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi.
36. Selmarten, D., M. Jones, ve ark. (2005). "Quenching of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence by a  $\pi$ -Conjugated Polymer." The Journal of Physical Chemistry B **109**(33): 15927-15932.
37. Sharma, S. N., Z. S. Pillai, ve ark. (2003). "Photoinduced Charge Transfer between CdSe Quantum Dots and p-Phenylenediamine." The Journal of Physical Chemistry B **107**(37): 10088-10093.
38. Skaff, H., K. Sill, ve ark. (2004). "Quantum Dots Tailored with Poly(paraphenylene vinylene)." Journal of the American Chemical Society **126**(36): 11322-11325.
39. Tomczak, N., D. Jańczewski, ve ark. (2009). "Designer polymer–quantum dot architectures." Progress in Polymer Science **34**(5): 393-430.
40. Trindade, T., P. O'Brien, ve ark. (2001). "Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives." Chemistry of Materials **13**(11): 3843-3858.
41. Wang, M., J. K. Oh, ve ark. (2006). "Surface Modification of CdSe and CdSe/ZnS Semiconductor Nanocrystals with Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)." Macromolecules **39**(10): 3664-3672.
42. Wang, T., R. Sridhar, ve ark. (2011). "Synthesis of amphiphilic triblock copolymers as multidentate ligands for biocompatible coating of quantum dots." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **375**(1–3): 147-155.
43. Wang, X.-S., T. E. Dykstra, ve ark. (2004). "Surface Passivation of Luminescent Colloidal Quantum Dots with Poly(Dimethylaminoethyl methacrylate) through a Ligand Exchange Process." Journal of the American Chemical Society **126**(25): 7784-7785.
44. Wang, Y. ve N. Herron (1996). "Semiconductor nanocrystals in carrier-transporting polymers: Charge generation and charge transport." Journal of Luminescence **70**(1–6): 48-59.
45. Watson, D. F. (2010). "Linker-Assisted Assembly and Interfacial Electron-Transfer Reactivity of Quantum Dot–Substrate Architectures." The Journal of Physical Chemistry Letters **1**(15): 2299-2309.
46. Wise, F. W. (2000). "Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement." Accounts of Chemical Research **33**(11): 773-780.
47. Yang, J. M. ve C. C. Ho (2012). "Preparation and characterization of poly(dimethyl amino ethyl methacrylate) modified poly(vinyl alcohol) membrane by UV radiation for the permeation of 5-fluorouracil." Journal of Applied Polymer Science **123**(5): 3182-3188.
48. Zhang, C., S. O'Brien, ve ark. (2002). "Comparison and Stability of CdSe Nanocrystals Covered with Amphiphilic Poly(Amidoamine) Dendrimers." The Journal of Physical Chemistry B **106**(40): 10316-10321.
49. Zhang, T., H.-p. Yuan, ve ark. (2009). "Water-soluble CdSe/ZnS quantum dots passivated by poly(glycino amino acid) phosphazenes." Transactions of Nonferrous Metals Society of China **19**, Supplement 3(0): s645-s650.
50. Zhang, Y., X. Wang, ve ark. (2012). "Highly transparent bulk PMMA/ZnO nanocomposites with bright visible luminescence and efficient UV-shielding capability." Journal of Materials Chemistry **22**(24): 11971-11977.
51. Zhong, X., Y. Feng, ve ark. (2003). "Alloyed  $Zn_xCd_{1-x}S$  Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width." Journal of the American Chemical Society **125**(44): 13559-13563.

## ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul'da doğan Ali İhsan Altan, ilk ve ortaöğrenimi İstanbul'da tamamladı. 2002 yılında Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2008 yılında mezun oldu. 2010 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya anabilim dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı. Yüksek lisans öğrenimi boyunca Doç. Dr. Faruk YILMAZ danışmanlığında polimer kimyasında çalışmalar yapmıştır.