

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI HAL AYDINLATMA UYGULAMALARI İÇİN CsPbBr₃ PEROVSKİT
KUANTUM NOKTA VE LANTANİT KATKILI CAM
NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Erdinç EROL

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Üretim Programı

Danışman

Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

Aralık, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI HAL AYDINLATMA UYGULAMALARI İÇİN CsPbBr₃ PEROVSKİT
KUANTUM NOKTA VE LANTANİT KATKILI CAM
NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Erdoğan EROL tarafından hazırlanan tez çalışması 19.12.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Süheyla AYDIN, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Fatih AKYOL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esra Özkan ZAYİM, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Katı Hal Aydınlatma Sistemleri İçin CsPbBr₃ Perovskit Kuantum Nokta ve Lantanit Katkılı Cam Nanokompozitlerin Geliştirilmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Erdoğan EROL

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FDK-2021-4155 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tezi babam İsa Erol'un anısına ithaf etmek istiyorum.



TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, emeğini, sabrını ve vaktini hiçbir zaman esirgemeyen, akademik ve mesleki açıdan kendimi geliştirmemde çok önemli katkıları olan, titiz ve özverili çalışma tarzını örnek aldığım değerli danışman hocam Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU'ya,

Engin bilgi birikimi ve tecrübeleriyle doktora çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukların üstesinden gelmemde yardımcı olan, tez çalışmalarımın yürütülmesinden tamamlanmasına kadar geçen sürede değerli rehberliği ile yol gösteren, bilimsel tartışmalar esnasında kendisinden çok şey öğrendiğim, değerli hocam Doç. Dr. Miray ÇELİKBİLEK ERSUNDU'ya,

Tez izleme komitemde yer alarak tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan değerli hocalarım Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a ve Doç. Dr. Metin GENÇTEN'e, Birlikte çalışmaktan ve vakit geçirmekten keyif aldığım, çalışmamın tüm sürecinde çok büyük yardımı olan, geniş bilgisi ve verimli diyalogları ile özgün çalışmaların geliştirilmesine vesile olan değerli arkadaşım Dr. Orhan KIBRISLI'ya,

Laboratuvar çalışmalarımızı daha eğlenceli hale getiren, ilginç sorularıyla farklı açılardan düşünmemize ilham kaynağı olan değerli arkadaşım Yüksek Mühendis Naji VAHEDİGHAREHCHOPOGH'a,

Doktora çalışmalarım sürecinde birlikte keyifle çalıştığım, ortak çalışmalar yürüterek çok güzel işler çıkarttığımız, daha da iyilerini yapacaklarına inandığım değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Utku EKİM'e, Ulaş KORKMAZ'a ve Beyza ÖZLEM'e,

Doktora çalışmalarım süresince verdikleri her türlü destek ve katkılarından dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi (YTÜ) Cam Araştırma Grubu'nun tüm değerli üyelerine,

Doktora öğrenimim boyunca engin bilgilerinden yararlandığım YTÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün çok değerli öğretim üyelerine,

Doktora çalışmalarım süresince göstermiş oldukları anlayış ve desteklerinden ötürü mensubu olduğum Manisa Celal Bayar Üniversitesi (MCBÜ) Mühendislik Fakültesi Dekanlığı'na ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine,

Doktora çalışmalarına 120N754 no'lu ARDEB projesi kapsamında maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a ve FDK-2021-4155 no'lu proje kapsamında YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığı'na,

Son olarak hayatımın her döneminde koşulsuz sevgi ve destekleriyle hep yanımda olan, eğitimime ve öğrenimime verdikleri önem sayesinde bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, kendi hayatından çok bizi önemseyen sevgili annem Refiye EROL'a ve şu an aramızda olmasa da varlığını hissettiğim sevgili babam İsa EROL'a, her başım sıkıştığında yardımına koşarak hayatımı kolaylaştıran sevgili kardeşim Ersun EROL'a ve değerli eşi Merve EROL'a,

en içten teşekkürlerimi sunarım...

Erdoğan EROL

Aralık 2022

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	x
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xviii
ÖZET	xix
ABSTRACT	xxi
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Orjinal Katkı	6
2 TEORİK BİLGİ	8
2.1 Lüminesans.....	8
2.2 Fotolüminesans.....	12
2.3 Fotolüminesans Malzemeler.....	15
2.3.1 Organik Boyalar	16
2.3.2 Geçiş Metalleri.....	17
2.3.3 Lantanitler	17
2.3.4 Kuantum Noktalar	21
2.4 Perovskit Kuantum Noktalar (PQD'ler).....	24
2.5 Fotolüminesans Özellik Gösteren Camlar ve Cam Nanokompozitler	27
2.6 Fotolüminesans Özellik Gösteren Cam ve Cam Nanokompozitlerin Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları	31
2.6.1 Lantanit Katkılı Camlar	32
2.6.2 CsPbBr ₃ PQD Katkılı Cam Nanokompozitler	34
2.6.3 Lantanit ve CsPbBr ₃ PQD Katkılı Cam Nanokompozitler	35
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
3.1 Cam Nanokompozitlerin Sentezi.....	37
3.1.1 CsPbBr ₃ PQD Katkılı Tellürit Cam Nanokompozitlerin Sentezi	40
3.1.2 Eu ⁺³ /Dy ⁺³ ve/veya CsPbBr ₃ PQD Katkılı Silika Cam Nanokompozitlerin Sentezi	40
3.1.3 Eu ⁺³ /Tm ⁺³ ve/veya CsPbBr ₃ PQD Katkılı Borosilikat Cam Nanokompozitlerin Sentezi	41
3.2 Karakterizasyon Çalışmaları.....	42

3.2.1	Isıl Özelliklerin Analizi	43
3.2.2	Faz ve Morfolojik Özelliklerin Analizi	43
3.2.3	Optik Özelliklerin Analizi	44
3.2.4	Fotoluminesans Özellikleri ve Kuantum Verimi Ölçümü	44
3.2.5	Renk Özelliklerinin Analizi.....	45
3.2.6	Isıl, Kimyasal ve Foto Kararlılık Testleri	47
4	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	48
4.1	CsPbBr ₃ PQD Katkılı Tellürit Cam Nanokompozitlere Ait Sonuçlar	48
4.1.1	Isıl Özellikler ve Faz Analizi Sonuçları	48
4.1.2	Optik Özellikler ve Parçacık Boyutu Belirleme	50
4.1.3	Fotoluminesans, Renk Özellikleri ve Kuantum Verimi.....	54
4.1.4	Kimyasal ve Isıl Kararlılık Sonuçları.....	58
4.1.5	Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları	61
4.2	CsPbBr ₃ PQD Katkılı Silika Cam Nanokompozitlere Ait Sonuçlar	61
4.2.1	Isıl Özellikler ve Faz Analizi Sonuçları	61
4.2.2	Optik Özellikler ve Parçacık Boyutu Belirleme	64
4.2.3	Fotoluminesans, Kuantum Verimi ve Renk Özellikleri.....	67
4.2.4	Kimyasal, Isıl ve Foto Kararlılık Sonuçları	70
4.2.5	Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları	73
4.3	CsPbBr ₃ PQD Katkılı Borosilikat Cam Nanokompozitlere Ait Sonuçlar	74
4.3.1	Isıl Özellikler ve Faz Analizi Sonuçları	74
4.3.2	Optik Özellikler ve Parçacık Boyutu Belirleme	76
4.3.3	Fotoluminesans, Kuantum Verimi ve Renk Özellikleri.....	81
4.3.4	Kimyasal, Isıl ve Foto Kararlılık Sonuçları	85
4.3.5	Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları	87
4.4	CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Dy ⁺³ Katkılı Cam Nanokompozitlere Ait Sonuçlar	88
4.4.1	Isıl Özellikler ve Faz Analizi Sonuçları	88
4.4.2	Optik Özellikler ve Parçacık Boyutu Belirleme	89
4.4.3	Fotoluminesans, Kuantum Verimi ve Renk Özellikleri.....	91
4.4.4	Kimyasal, Isıl ve Foto Kararlılık Sonuçları	96
4.4.5	Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları	98
4.5	CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Tm ⁺³ katkı Cam Nanokompozitlere Ait Sonuçlar	98
4.5.1	Isıl Özellikler ve Faz Analizi Sonuçları	98
4.5.2	Optik Özellikler ve Parçacık Boyutu Belirleme	99
4.5.3	Fotoluminesans, Kuantum Verimi ve Renk Özellikleri.....	101

4.5.4 Kimyasal, Isıl ve Foto Kararlılık Sonuçları	106
4.5.5 Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları	108
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	110
5.1 Sonuçlar	110
5.2 Öneriler	113
KAYNAKÇA	115
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	132



SİMGE LİSTESİ

N_A	Avagadro sayısı
k	Boltzman sabiti
m_h	Boşluğun etkin kütlesi
T_g	Cam geçiş sıcaklığı
λ	Dalgaboyu
ϵ	Dielektrik sabiti
e^-h^+	Elektron-boşluk
m_e	Elektronun etkin kütlesi
H	Entalpi
R	Gaz sabiti
c	Işık hızı
τ	Işıma ömrü
I	Işıma şiddeti
N	İyon konsantrasyonu
T_c	Kristalizasyon başlangıç sıcaklığı
T_p	Kristalizasyon pik sıcaklığı
r_c	Kritik yarıçap
η	Kuantum verimi
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
r	Nanoparçacık yarıçapı
E_g	Optik bant aralığı enerjisi
$\hbar$	Planck sabiti
s	Saat
ΔG_v	Serbest enerji değişimi
T	Sıcaklık
λ_{exc}	Uyarım dalgaboyu
$E_{g,bulk}$	Yığın bant aralığı enerjisi
ρ	Yoğunluk
S	Yüzey alanı

KISALTMA LİSTESİ

CCT	Renkle ilişkili sıcaklık değeri
CIE	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
CNK	Cam nanokompozit
COD	Kristalografi Açık Veritabanı
CRI	Renk sunuş endeksi
DC	Alt enerji dönüşüm
DS	Alt enerji kayma
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EMA	Efektif kütle yaklaşımı
FFT	Hızlı Fourier dönüşümü
HR-TEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
HAADF	Yüksek açılı açılal karanlık alan
STEM	Taramalı geçirimli elektron mikroskobu
FWHM	Yarım maksimumda tam genişlik
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemler arası geçiş
JCPDS	Toz kırınım standartları ortak komitesi
LED	Işık yayan diyot
NIR	Yakın kızılötesi
PL	Fotoluminesans
PLE	Fotoluminesans uyarım
PLQY	Fotoluminesans kuantum verimi
PQD	Perovskit kuantum nokta
QC	Kuantum kesme
QD	Kuantum nokta
TCSPC	Zamankorelasyonlu tek foton sayma
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
UC	Üst enerji dönüşüm
UV	Ultraviyole

UV-Vis	Ultraviyole-görünür
WLED	Beyaz ışık yayan diyot
XRD	X-ışını kırınımı



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Lüminesanstan sorumlu elektronik süreç örnekleri (a) banttı bantta ışıma, (b) eksitonik ışıma ve (c) safsızlık ışıması	9
Şekil 2.2 Lüminesans örnekleri (a) lüminol kemilüminesansı, (b) denizcanlıları biyölüminesansı, (c) araba paneli elektrolüminesansı, (d) trityum radyölüminesansı ve (e) kuantum nokta yarı iletkenlerin fotölüminesansı.....	12
Şekil 2.3 Işıma süresine göre fotölüminesansın sınıflandırılması.....	13
Şekil 2.4 Floresans ve fosforesans arasındaki farkı gösteren basitleştirilmiş bir Jablonski diyagramı.....	14
Şekil 2.5 Üç ana fotölüminesans enerji aktarım mekanizmasının şematik gösterimi (soldan sağa DS, DC ve UC)	15
Şekil 2.6 Bazı lantanit komplekslerinin ultraviyolede yakın kızılötesine kadar geniş bir dalga boyu aralığını kapsayan lüminesans spektrumları	19
Şekil 2.7 Ln(III) iyonları için kısmi enerji diyagramı.....	20
Şekil 2.8 Ln(III) iyonlarının ışıma türü ve ilgili uygulama alanları	21
Şekil 2.9 Kuantum yapıları için şematik gösterim. Sırasıyla soldan sağa yığın (bulk) malzeme, kuantum kuyu, kuantum tel ve kuantum nokta.....	23
Şekil 2.10 Yığın (bulk) kristal ve kuantum noktaların bant aralıklarının şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.11 Perovskit bileşiğinin şematik yapısı. (A: $\text{CH}_3\text{NH}^{+3}$, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}^{+2}$ organik bileşiklerini veya Cs^+ iyonlarını, B: Pb^{+2} , Sn^{+2} veya Ge^{+2} iyonlarını ve X: Cl^- , Br^- veya I^- gibi halojenür iyonlarını temsil etmektedir.).....	24
Şekil 2.12 Işıma ve bant aralığı boyut ve kompozisyona bağlı olarak tüm görünür spektral bölgeyi kapsayacak şekilde ayarlanabilen kolloidal perovskit CsPbX_3 QD'ler (a) UV lambası altında ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (b) temsili PL spektrumları (CsPbCl_3 örnekleri için $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ geri kalan tümü için $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$) ve (c) tipik optik soğurum spektrumları.....	26
Şekil 2.13 Ergitme döküm ve ardından kontrollü ısı işlem tekniği kullanılarak PQD katkılı cam nanokompozit sentez aşamaları	28
Şekil 2.14 CsPbBr_3 PQD katkılı cam nanokompozitlerin sentezlenme sürecinin şematik gösterimi (a'da verilen cam ağ yapısında siyah ve beyaz topar sırasıyla silisyum ve oksijen iyonlarını temsil etmektedir).....	29
Şekil 2.15 UV/Mavi LED çip uyarımı altında (a) CsPbBr_3 PQD katkılı CNK ve fosfor (b) CsPbBr_3 PQD katkılı CNK ve $\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$ PQD katkılı CNK (c) lantanit ve CsPbBr_3 PQD katkılı CNK ile elde edilen beyaz ışık yayan LED'lerin şematik gösterimi	32
Şekil 3.1 CsPbBr_3 PQD ve lantanit katkılı cam nanokompozitlerin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi	39
Şekil 3.2 CIE 1931 renklilik diyagramı	46
Şekil 4.1 CsPbBr_3 PQD katkılı tellürit baz camın DSC eğrisi (grafik içinde karakteristik sıcaklıklar gösterilmiştir)	49

Şekil 4.2 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'lerde 3 saat ve (b) 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlere ait XRD desenleri	50
Şekil 4.3 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtım uygulanmış ve (b) 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş dijital fotoğrafları.....	51
Şekil 4.4 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtım uygulanmış ve (b) 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin soğurma spektrumları.....	52
Şekil 4.5 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtım uygulanmış, (b) 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin $[d\ln(A\lambda^{-1})/d\lambda^{-1}]$ 'e karşı (λ^{-1}) (DASF eğrisi) değişimleri	53
Şekil 4.6 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtım uygulanmış ve (b) 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin PL ışıma spektrumları	55
Şekil 4.7 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtım uygulanmış ve (b) 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin UV ışık altındaki dijital görüntüleri.....	56
Şekil 4.8 CsPbBr ₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin CIE renklilik diyagramı.....	56
Şekil 4.9 350 °C'de 5 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitin PLQY spektrumu	57
Şekil 4.10 350 °C'de 5 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitin (a) uyarım-ışıma haritası ve (b) ışıma ömrü eğrisi	58
Şekil 4.11 350 °C'de 5 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitin su içerisinde geçen süreye karşı PLQY değerindeki değişim (ekte su içerisinde bekletilen cam nanokompozitin UV ışığı altında çekilen dijital fotoğrafları verilmiştir).....	59
Şekil 4.12 350 °C'de 5 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozit için (a) sıcaklığa bağlı PL spektrumları ve (b) ısıtma-soğutma döngüsü.....	60
Şekil 4.13 350 °C'de 5 saat ısıtım uygulanmış numunenin mavi LED çip ile birlikte ışıma özelliklerinin gösterimi.....	61
Şekil 4.14 CsPbBr ₃ PQD katkılı silika baz camına ait DSC eğrisi (grafik içinde karakteristik sıcaklıklar gösterilmiştir)	62
Şekil 4.15 Baz cam ve 575 °C'de 8 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı silika cam nanokompozite ait XRD desenleri.....	64
Şekil 4.16 CsPbBr ₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş dijital fotoğrafları	65
Şekil 4.17 Baz cam ve 575 °C'de 4, 6, 8, 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin optik soğurma spektrumları.....	65

Şekil 4.18 575 °C'de 4, 6, 8 ve 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin Tauc eğrileri.....	66
Şekil 4.19 (a) 575 °C'de 4, 6, 8 ve 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin PL ışıma spektrumları.....	68
Şekil 4.20 Baz cam ve 575 °C'de 4, 6, 8, 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin UV ışık altındaki dijital görüntüleri	68
Şekil 4.21 575 °C'de 8 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitin PLQY spektrumu	69
Şekil 4.22 575 °C'de 8 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitin (a) uyarım-ışıma haritası ve (b) ışıma ömrü eğrisi	70
Şekil 4.23 575 °C'de 8 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozitin su içerisinde geçen süreye karşı PLQY değerlerindeki değişim (ekte su içerisinde bekletilen cam nanokompozitin UV ışığı altında çekilen dijital fotoğrafları verilmiştir)	71
Şekil 4.24 575 °C'de 8 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı silika cam nanokompozit için (a) sıcaklığa bağlı PL spektrumları ve (b) ısıtma-soğutma döngüsü	72
Şekil 4.25 442 nm lazer ışığı (5W/cm ²) altında 30 dakika boyunca uyarılan CsPbBr ₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitin belirli zaman aralıklarında kaydedilen PL spektrumu.....	73
Şekil 4.26 (a) Mavi LED çipi, (b) CsPbBr ₃ ve (c) CdSe QD katkılı cam nanokompozitlerin ışıma spektrumları, (d) WLED'in ışıma spektrumu ve (e) karşılık gelen CIE renklilik diyagramı (ekler dizayn edilen cihazların makro fotoğraflarını gösterir).	74
Şekil 4.27 CsPbBr ₃ PQD katkılı borosilikat baz cama ait DSC eğrisi (grafik içinde cam geçiş sıcaklığı gösterilmiştir).....	75
Şekil 4.28 Baz cam ve 480, 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlere ait XRD desenleri	76
Şekil 4.29 Baz cam ve 480, 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş dijital fotoğrafları	77
Şekil 4.30 Baz cam ve 480, 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin optik soğurma spektrumları.....	77
Şekil 4.31 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin Tauc eğrileri.....	79
Şekil 4.32 (a) Genel parlak alan TEM ve (b) yüksek açılı dairesel karanlık alan (HAADF)-STEM görüntüleri cam matris içindeki CsPbBr ₃ PQD'lerin homojen dağılımını göstermektedir, (c) Farklı görüntüler üzerinden 300'den fazla PQD ölçülerek elde edilen parçacık boyutu dağılım histogramı, (d) Cam matris içerisinde birkaç CsPbBr ₃ PQD'nin varlığını gösteren HRTEM görüntüleri, (e) kırmızı kare ile gösterilen CsPbBr ₃ PQD'lerin ayrıntılı HRTEM görüntüleri, (f) ise (e) 'de gösterilen CsPbBr ₃ PQD'lerin FFT (Fast fourier transform)'sidir.	81

Şekil 4.33 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin (a) PL ışıma spektrumları ve (b) CIE renklilik diyagramı	82
Şekil 4.34 Baz cam ve 480, 490, 500 ve 510 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin (a) 360 nm UV ışık altındaki ve (b) 395 nm lazer ışığı altındaki dijital görüntüleri.....	83
Şekil 4.35 510 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitin PLQY spektrumu.....	84
Şekil 4.36 510 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitin (a) uyarım-ışık haritası ve (b) ışıma ömrü eğrisi	85
Şekil 4.37 (a) 510 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış borosilikat cam nanokompozitin su içerisinde geçen süreye karşı PLQY değerlerindeki değişim (ekte su içerisinde bekletilen cam nanokompozitin UV ışığı altında çekilen dijital fotoğrafları verilmiştir) ve (b) 442 nm lazer ışığı (5 W/cm ²) altında 5 saat boyunca uyarılmasına karşılık PL şiddetindeki değişim	86
Şekil 4.38 510 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin (a) sıcaklığa bağlı PL spektrumları (b) oda sıcaklığında UV ışık altında dijital görüntüsü, (c) 300 °C'de UV ışık altında dijital görüntüsü ve (d) ısıtma-soğutma döngüsü	87
Şekil 4.39 (a) Mavi LED çipi, CsPbBr ₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozit ve kırmızı ışıyan fosfor kullanılarak oluşturulan WLED'in ışıma spektrumu ve (b) ışıma spektrumuna karşılık gelen CIE renklilik diyagramı (ekler tasarlanan cihazların makro fotoğraflarını göstermektedir)	88
Şekil 4.40 CsPbBr ₃ PQD ve Eu ³⁺ /Dy ³⁺ katkılı silika baz cam ve 575 °C'de 4, 6 ve 8 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozitlere ait XRD desenleri.....	89
Şekil 4.41 (a) CsPbBr ₃ PQD ve Eu ³⁺ /Dy ³⁺ katkılı silika baz cam ve 575 °C'de 4, 6 ve 8 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş dijital fotoğrafları ve (b) ilgili soğurma spektrumları	90
Şekil 4.42 360 ile 400 nm aralığında değişen uyarım dalga boyları altında (a, e) baz cam, (b, f) 575 °C/4s, (c, g) 575 °C/6s ve (d, h) 575 °C/8s cam nanokompozit numuneleri için PL ışıma spektrumları ve karşılık gelen CIE renk koordinatı diyagramları.....	94
Şekil 4.43 (a) 575 °C'de 6 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr ₃ PQD cam nanokompozitin ve CsPbBr ₃ PQD ve Eu ³⁺ /Dy ³⁺ katkılı cam nanokompozitin ışıma ömrü eğrileri	96
Şekil 4.44 575 °C'de 6 saat ısıtım görmüş CsPbBr ₃ PQD ve Eu ³⁺ /Dy ³⁺ katkılı cam nanokompozitin (a) su içerisinde geçen süreye karşı PL ışıma şiddetindeki değişim (b) sıcaklığa bağlı PL spektrumları ve (c) ısıtma-soğutma döngüsü.....	97
Şekil 4.45 (a) Tasarlanan WLED'in şematik gösterimi, (b) CsPbBr ₃ PQD ve Eu ³⁺ /Dy ³⁺ katkılı cam nanokompozitin ışıma spektrumu ve (c) CIE renk koordinatı diyagramları (ekte WLED'in dijital görüntüsü gösterilmektedir)	98
Şekil 4.46 CsPbBr ₃ PQD ve Eu ³⁺ /Tm ³⁺ katkılı baz cam ve 500 °C'de 2, 3, 4, 5, 15 saat ve 510 °C'de 3 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozitlere ait XRD desenleri	99

Şekil 4.47 (a) CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Tm ⁺³ katkılı baz cam ve 500 °C'de 2, 3, 4, 5, 15 saat ve 510 °C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş dijital fotoğrafları ve (b) ilgili soğurma spektrumları.....	101
Şekil 4.48 510 °C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Tm ⁺³ katkılı cam nanokompozitin PLE spektrumları.....	102
Şekil 4. 49 (a, h) Baz cam, (b, i) 500 °C/2s, (c, j) 500 °C/3s, (d, k) 510 °C/3s, (e, l) 500 °C/4s, (f, m) 500 °C/5s, (g, n) 500 °C/15s cam nanokompozitleri için PL spektrumları ve ilintili CIE renk koordinatı diyagramları	104
Şekil 4.50 500 °C'de 15 saat ısıtıl işlem uygulanmış CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Tm ⁺³ katkılı cam nanokompozitin PLQY spektrumu	106
Şekil 4.51 500 °C'de 15 saat ısıtıl işlem görmüş CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Tm ⁺³ katkılı cam nanokompozitin (a) su içerisinde geçen süreye karşı PL ışıma şiddetindeki değişim, (b) 442 nm lazer ışığı (5 W/cm ²) altında 10 saat boyunca uyarılmasına karşılık PL şiddetindeki değişim ve (c) ısıtma-soğutma döngüsü	107
Şekil 4.52 Baz cam ve CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Tm ⁺³ katkılı cam nanokompozitlerin 375 nm uyarım altında (a) PL spektrumları, (b) dijital görüntüleri ve (c) ilgili CIE renk diyagramı	109

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Farklı lüminesans türleri, tanımları ve uygulamaları.....	11
Tablo 2.2 f-f geçişlerinden kaynaklı lüminesans özellik sergileyen Ln(III) iyonlarının atom numaraları, sembolleri, yaygın olarak gözlenen ışıma geçişleri ve dalgaboyları.....	18
Tablo 3.1 Baz cam ve farklı ısıtma işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr ₃ PQD katkıli tellürit cam nanokompozitlerin isimlendirmeleri ve açıklamaları.....	40
Tablo 3.2 Baz cam ve farklı ısıtma işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr ₃ PQD katkıli silika cam nanokompozitlerin isimlendirmeleri ve açıklamaları.....	41
Tablo 3.3 Baz cam ve farklı ısıtma işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Dy ⁺³ katkıli silika cam nanokompozitlerin isimlendirmeleri ve açıklamaları 41	
Tablo 3.4 Baz cam ve farklı ısıtma işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr ₃ QD katkıli borosilikat cam nanokompozitlerin isimlendirmeleri ve açıklamaları.....	42
Tablo 3.5 Baz cam ve farklı ısıtma işlem prosedürlerine tabi tutulan Eu ⁺³ /Tm ⁺³ ve CsPbBr ₃ PQD katkıli borosilikat cam nanokompozitlerin isimlendirmeleri ve açıklamaları.....	42
Tablo 4.1 Farklı ısıtma işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr ₃ PQD katkıli tellürit cam nanokompozitlerin soğurma sınırı, bant aralıkları, parçacık yarıçapları, fotolüminesans piki dalgaboyu ve FWHM değerleri	53
Tablo 4.2 Farklı ısıtma işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr ₃ PQD katkıli silika cam nanokompozitlerin soğurma sınırı, optik bant aralığı, teorik parçacık boyutu, FWHM ve PLQY değerleri.....	67
Tablo 4.3 Farklı ısıtma işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr ₃ PQD katkıli borosilikat cam nanokompozitlerin soğurma sınırı, optik bant aralığı, teorik parçacık boyutu, FWHM ve PLQY değerleri.....	79
Tablo 4.4 Farklı ısıtma işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Dy ⁺³ katkıli cam nanokompozit numunelerin bant aralığı, parçacık yarıçapı ve PLQY değerleri (365 nm uyarım altında)	91
Tablo 4.5 CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Dy ⁺³ katkıli baz cam ve cam nanokompozitlerin değişen uyarım dalga boylarına karşılık gelen CIE renk koordinatları.....	94
Tablo 4.6 Farklı ısıtma işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Tm ⁺³ katkıli cam nanokompozit numunelerin bant aralığı, parçacık yarıçapı ve PLQY değerleri.....	101
Tablo 4.7 CsPbBr ₃ PQD ve Eu ⁺³ /Tm ⁺³ katkıli baz cam ve cam nanokompozitlerin değişen uyarım dalga boylarına karşılık gelen CIE renk koordinatları.....	104

Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları için CsPbBr₃ Perovskit Kuantum Nokta ve Lantanit Katkılı Cam Nanokompozitlerin Geliştirilmesi

Erdoğan EROL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

CsPbBr₃ perovskit kuantum noktalar (PQD'ler) üstün optik ve elektronik özellikleri sayesinde yüksek ışıma verimli katı hal aydınlatma sistemlerinin geliştirilmesi için en uygun yeşil ışık kaynaklarından birisi olarak kabul edilmektedir. Ancak, kolloidal yöntemle sentezlenen CsPbBr₃ PQD'lerin toksik bir element olan Pb içermeleri, ölçeklendirilebilir üretimindeki zorluklar ve en önemlisi ısı, nem, ışık gibi dış ortam koşullarına maruz kaldıklarında kolaylıkla bozunarak ışıma performanslarını kaybetmeleri bu malzemelerin ticarileşmesinin önündeki başlıca engellerdir. Bu tez çalışmasında, bahsedilen engellerin ortadan kaldırılması ve ışıma özelliklerinin uzun süre korunabilmesi için CsPbBr₃ PQD'ler özel olarak tasarlanmış tellürit, silika ve borosilikat esaslı cam matrisler içerisinde eritme döküm sonrası kontrollü ısı işlemleri ile sentezlenerek cam nanokompozitler (CNK'ler) elde edilmiştir. Ayrıca, CsPbBr₃ PQD'lerin katı hal aydınlatma teknolojilerinde kullanılmak üzere çok renkli ışıma özelliklerindeki eksikliğin giderilmesi ve renk sunuş endeksi (CRI) gibi renkle ilişkili özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla CsPbBr₃ PQD'ler Eu⁺³/Tm⁺³ ve

$\text{Eu}^{+3}/\text{Dy}^{+3}$ lantanit çiftleri ile ayrı ayrı katkılandırılarak PQD ve lantanit katkı CNK'ler geliştirilmiştir.

Isıl işlem parametrelerinin ayarlanmasıyla CsPbBr_3 PQD'lerin boyutlarının ve buna bağlı olarak optik bant aralığı ve ışıma renklerinin kontrol edilebildiği kanıtlanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında kolloidal CsPbBr_3 PQD'lerin göstermiş olduğu yüksek fotoluminesans kuantum verimi (PLQY) değerlerine geliştirilen CNK'ler ile ulaşılmış, hatta borosilikat CNK'ler ile %96,75'e varan PLQY değerleri elde edilmiştir. CNK'lerin kararlılık testleri sonucunda özel olarak tasarlanan cam sistemlerinin CsPbBr_3 PQD'leri sıcaklık, nem ve ışık gibi dış ortam koşullarına karşı etkin şekilde koruyabildiği ve bu sayede ışıma performanslarında kayda değer kayıplar meydana gelmediği tespit edilmiştir. Son olarak geliştirilen CNK'lerin LED uygulamalarında kullanım potansiyellerinin değerlendirilmesi için seçilen CNK'ler ile farklı katı hal aydınlatma cihaz prototipleri geliştirilmiş ve CRI (30,7–85), renkle ilişkili sıcaklık (CCT, 3692 K–5920 K), CIE renk koordinatları gibi renkle ilişkili özellikler açısından umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Sonuç olarak, üstün ışıma performansına ve yüksek kararlılığa sahip CsPbBr_3 PQD ve lantanit katkı CNK'lerin ticari uygulamalar için gelecek vaat eden bir malzeme grubu olduğu ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: CsPbBr_3 , kuantum nokta, lantanit, cam nanokompozit, katı hal aydınlatma

Development of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dot and Lanthanide-doped Glass Nanocomposites for Solid State Lighting Applications

Erdoğan EROL

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

CsPbBr₃ perovskite quantum dots (PQDs) are regarded as one of the most suitable green-emitting materials for the development of highly-efficient solid-state lighting systems owing to their superior optical and electronic properties. However, there are substantial impediments to the commercialization of CsPbBr₃ PQDs such as, difficulties in their scalable production, toxicity issues of Pb, and most importantly fast degradation of their luminescent properties upon external stimuli such as moisture, light, and heat. In this thesis, CsPbBr₃ PQDs are synthesized in specially designed tellurite, silicate, and borosilicate glass systems via melt-quenching followed by controlled heat treatment method to preserve their luminescence properties by overcoming the above-mentioned obstacles. Additionally, CsPbBr₃ PQDs and lanthanide pairs (i.e., Eu³⁺/Tm³⁺ and Eu³⁺/Dy³⁺) doped glass nanocomposites (GNCs) are developed to obtain multicolor emissions and to improve color-related properties including color rendering index (CRI).

It was proved that the size of CsPbBr₃ PQDs and accordingly the optical bandgap and emission colors can be controlled by adjusting the heat treatment parameters. The high photoluminescence quantum yield (PLQY) values reached by colloidal CsPbBr₃

PQDs were achieved with the developed GNCs, and even PLQY values up to 96.75% were obtained with borosilicate GNCs. Stability test results proved that the specially designed glass systems effectively protect CsPbBr₃ PQDs against chemical, thermal and photo degradation, and thus no noticeable decrease in emission performance occurred. Finally, several LED device prototypes were constructed using selected GNCs to assess the potential of glass nanocomposites in solid-state lighting applications. Hence, promising results regarding color-related properties such as CRI (30.7-85), correlated color temperature (CCT, 3692 K-5920 K) and CIE color coordinates were obtained. Consequently, CsPbBr₃ PQDs and lanthanides doped GNCs with superior luminescence performance and excellent stability were demonstrated to be up-and-coming materials for commercial applications.

Keywords: CsPbBr₃, quantum dot, lanthanide, glass nanocomposite, solid state lighting

1.1 Literatür Özeti

Sürekli artan nüfus ve teknolojik gelişmelere paralel olarak enerjiye olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Yoğun enerji tüketimi ve sınırlı enerji kaynakları nedeniyle ortaya çıkan çevresel sorunlar ülkeleri enerji tüketim politikalarını gözden geçirmeye ve enerjinin daha etkin kullanımı konusunda çözümler aramaya yöneltmiştir [1, 2]. Aydınlatma teknolojileri için kullanılan enerji günümüzde küresel enerji tüketiminin %15'ten fazlasını oluşturmaktadır ve bu oranın önümüzdeki yüzyılda %60 mertebelerine ulaşması öngörülmektedir [1, 3, 4]. Bu sebeple, enerji tüketimini azaltmaya yönelik olarak aydınlatma uygulamalarında kullanılan malzemelerin verimliliğini artırmak ve maliyetini düşürmek konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır [5-7].

Aydınlatma teknolojileri ile ilgili çalışmalar, bu alanda öncü sayılan akkor ampullerle başlamıştır. Akkor ampullerde bulunan filaman teller, üzerlerinden geçirilen elektrik akımı vasıtasıyla çok yüksek sıcaklıklara ısıtılarak (yaklaşık 3000 °C) ışık yaymaktadır [8]. Akkor ampullerde, tüketilen toplam gücün %5'inden daha az bir kısmı ışığa dönüştürülmekte ve geri kalanı ise ısı olarak kaybolmaktadır. Bu nedenle, akkor ampuller, enerji açısından en verimsiz aydınlatma bileşenlerinden biridir. Akkor ampullerin ardından geliştirilen floresan lambalarda ise elektrik arkı, argon ve cıva buharını tetikleyerek ultraviyole (UV) ışık üretimini sağlar ve bu sayede cam tüpün içerisine kaplanmış olan fosfor beyaz ışık yayar. Floresan ampullerin icadıyla enerji verimliliği değerleri kayda değer ölçüde artırılmıştır. Ancak floresan tüpler toksik bir element olan cıva içermeleri (3-50 mg mertebelerinde), kırılabilir yapıları ve sık açılıp kapanmada kullanım ömürlerinin azalması gibi dezavantajlara sahip oldukları için araştırmalar daha verimli aydınlatma teknolojilerinin geliştirilmesi üzerine devam etmiştir [9, 10]. Bu noktada, katı hal ışık yayan diyotlar (LED) daha az enerji tüketmeleri, uzun kullanım ömürleri, yüksek parlaklık ve renk kalitesi sunmaları ve çevre dostu bileşenlerden oluşmaları gibi avantajları sayesinde yüksek aydınlatma verimli cihazlar olarak ön

plana çıkmıştır [11, 12]. LED'ler televizyon, cep telefonu, bilgisayar gibi teknolojik cihazların ekranlarında kullanılmalarının ötesinde pek çok modern teknolojik uygulama için de yaygın olarak tercih edilmektedir [1, 13, 14]. Özellikle, beyaz ışık yayan diyotlar (WLED) ekran teknolojilerinin yanı sıra sokaklar, alışveriş merkezleri, konut aydınlatmaları gibi günlük performansımızı ve yaşam kalitemizi doğrudan etkileyen alanlarda yer almaya başlamıştır [15, 16]. Bu nedenle enerji tüketimine olumlu yönde katkıda bulunması beklenen LED ve WLED'lerin geliştirilmesi ve aydınlatma verimlerinin artırılması büyük önem taşımaktadır.

Halihazırda kullanılan WLED'lerden beyaz ışık eldesi, mavi LED çipi (GaN gibi) ile sarı renkte ışıyan Ce^{+3} :YAG fosforun birleştirilmesi ile sağlanmaktadır [15, 17]. Geleneksel bir WLED sisteminde elektrolüminesans etki ile mavi çip ışımaya yapar. Ardından bu ışımaya sonucu açığa çıkan fotonlar fotolüminesans etkisiyle çip üzerine kaplanan fosforların ışımaya yapmasını sağlar ve ortaya çıkan mavi ve sarı ışımaların karışımıyla beyaz ışık elde edilir. Beyaz ışık, x ve y renk koordinatları (CIE), renkle ilişkili sıcaklık (CCT) ve renk sunuş endeksi (CRI) değerleri ile tanımlanmaktadır. Aydınlatma uygulamalarında kullanılacak yüksek verimli saf beyaz ışığın CIE koordinatlarının $x = 0,33$ ve $y = 0,33$ değerlerine yakın, CCT değerinin 3000-7500 K aralığında, CRI değerinin 0-100 arasında mümkün olduğunca büyük değerde olması beklenmektedir [18]. Ancak bu şekilde elde edilen beyaz ışık, beyaz ışığın yalnızca iki renk tarafından üretiliyor olması ve sarı rengin hayli geniş bir ışımaya bant aralığında olmasından ötürü, Ulusal Televizyon Sistemi Komitesi (NTSC: National Television System Committee) ve CRI standartları açısından düşük kaliteli olarak değerlendirilmektedir [19]. Yüksek kaliteli bir beyaz ışık elde etmek için kırmızı (R), yeşil (G) ve mavi (B) olmak üzere en az üç ana rengin (R+G+B) saf ışımaya (dar ışımaya bantları) kombinasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır [16, 19]. Bunu sağlamak için, LED sistemlere ilave fosforlar (örneğin kırmızı fosfor) eklenebilir veya kırmızı, mavi ve yeşil fosforlar ayrı ayrı (RGB) kullanılabilir. Ancak fosfor ve epoksi kullanılarak beyaz ışık üretilen mevcut WLED sistemlerin iki kritik dezavantajı bulunmaktadır. Bu dezavantajlar sırasıyla reçine ve fosfor arasındaki büyük kırılma indisi farkının saçılan ışık miktarını arttırması ve LED çipinden geçen akıma bağlı olarak sıcaklık artışının epoksi reçine üzerine kaplanan fosfor malzemelerin bozunmasına ve nihayetinde yayılan ışığın kalitesinin ve yoğunluğunun azalmasına yol açmasıdır [20-23]. Bu nedenle, fosfor ve reçine arasındaki uyumsuzlukları gidermek ve ısı

dayanımı arttırabilmek amacıyla, ısı ve kimyasal özellikler açısından epoksiye göre çok daha üstün olan cam malzemelerin kullanıldığı ve fosforun cam matrise katkılanarak sinterlendiği (phosphor in glass:PiG) dayanımı arttırılmış WLED'ler üzerine çalışmalar yapılmaktadır [22, 23]. Bu şekilde geliştirilen sistemlerde ısı ve kimyasal dayanım arttırılmış olsa da lüminesans malzemenin gözenekli yapısı saçılma kayıplarını arttırmakta ve fosfor malzeme ile cam matris arasında reaksiyon olasılığı bulunmaktadır [24-27]. Tüm bu dezavantajlar nedeniyle, halihazırda kullanılan geleneksel fosforlar yerine lantanitler ve/veya kuantum noktalar (QD) kullanılarak yüksek parlaklık, geniş renk gamı, yüksek verimlilik ve yüksek fotolüminesans şiddeti gibi arzu edilen özellikleri sağlayan beyaz ışık eldesi üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmıştır [28-30]. Son dönemde QD'lerin ışık yayan diyotlar ve ekran teknolojilerinin geliştirilmesi için yüksek potansiyele sahip oldukları fark edilmiş olup, QD'ler bazı önemli ticari uygulamalarda (örneğin QD içeren TV'ler gibi) yer almaya başlamışlardır [31]. Bunların arasında CdSe esaslı QD'ler yüksek fotolüminesans kuantum verimleri (PLQY, ~%55) sayesinde daha yoğun olarak tercih edilmektedir [32, 33]. Ancak, CdSe esaslı QD'lerin yaygınlaşabilmesi, yüksek PLQY ve kararlılık için halen karmaşık ve pahalı olan hazırlık süreçleri, üretimleri sırasında ortaya çıkan son derece hassas yüzey pasivasyonu, istenilen emisyon spektrumunu sağlayabilmek için boyut kontrolünün yanı sıra bileşim kontrolünün gerekliliği gibi üretimsel sorunların aşılması ile mümkündür [32, 33]. Bu kapsamdaki araştırmalar, daha yüksek fotolüminesans kuantum verimi (PLQY, %90'lara varan), daha geniş soğurma kesit alanı, daha dar ışıma dalgaboyları (12-42 nm) ve ışıma dalgaboylarının kolay ayarlanabilirliği gibi üstün optik ve elektronik özellikleri nedeniyle CsPbX₃ (X: Br⁻, Cl⁻, I⁻) esaslı perovskit kuantum noktalar (PQD) üzerine odaklanmıştır [34-38] CsPbX₃ PQD'lerin optik bant aralığı enerjisi dolayısıyla PL ışıma pozisyonları halojen bileşimine bağlı olarak neredeyse tüm görünür bölgede kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Örneğin UV ışığı ile uyarıldıkları takdirde CsPbBr₃, CsPbCl₃, CsPbI₃ yapıları sırasıyla yeşil, mavi ve kırmızı renkte ışıma yapmaktadır [37, 39]. Ancak, kolloidal yöntemle sentezlenen CsPbX₃ PQD'ler güçlü iyonik yapıları ve yüksek yüzey enerjilerinden dolayı su gibi polar çözücülere, havaya, sıcaklığa veya ışığa maruz kaldıklarında bozunmaya uğramaktadır [40-43]

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, CsPbX_3 PQD'ler daha yoğun yapılı, yüksek ısı, mekanik ve kimyasal kararlılığı olan inorganik cam sistemleri içerisine katkılандırılmaya başlanmıştır [40, 41, 44-48]. Cam yapı içerisine katkılандırılan CsPbX_3 PQD'ler ısı işlem vasıtasıyla kontrollü şekilde kristallendirilerek cam nanokompozitler (CNK'ler) oluşturulmaktadır. Bu yolla sentezlenen CsPbX_3 PQD katkılı CNK'lerin fotostabilite, nem direnci ve ısı kararlılıklarının kolloidal esaslı muadilleriyle karşılaştırıldığında önemli ölçüde iyileştiği kanıtlanmıştır [48-50].

CsPbX_3 PQD'ler arasında Br içeren kübik yapılı CsPbBr_3 , mükemmel fotolüminesans özellikleri sayesinde araştırmacıların odak noktası haline gelmiş ve optoelektronik cihaz uygulamaları için arzu edilen en yüksek PLQY değerine (% 90'ın üzerinde) bu PQD yapısı ile ulaşılmıştır [48, 51, 52]. CsPbBr_3 PQD katkılı CNK'ler kullanılarak beyaz ışık üretimi ile ilgili literatürde bugüne kadar farklı yöntemler tercih edilmiştir. Uygulanan tüm yöntemlerde fotolüminesans malzemelerin ışımaya yapabilmesini sağlayan uyarım kaynakları olarak UV-LED veya mavi-LED çipleri kullanılmaktadır. Örneğin, Di ve diğ. 2017 yılında yaptıkları çalışmada, mavi LED çipi, yeşil renkte ışıyan CsPbBr_3 PQD katkılı camı ve kırmızı renkte ışıyan ($\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{+2}$) fosforu bir araya getirerek yüksek verimli beyaz ışık elde etmişlerdir [20]. Ye ve diğ. 2019 yılında yaptıkları çalışmada, yeşil renkte ışıyan CsPbBr_3 ve kırmızı renkte ışıyan CsPbBrI_2 nanokompozit cam dilimlerini mavi LED ile birleştirerek beyaz ışık elde etmiştir [53]. Bahsedilen çalışmalardan da anlaşılacağı üzere, bugüne kadar yapılan çalışmalarda kırmızı ışıyan bileşenin eksikliğinden dolayı, CsPbBr_3 kuantum noktalı camlar ayrıca bir ticari fosfor veya kırmızı ışıyan bir cam malzeme katmanı ile bir arada kullanılmıştır. Fakat bu tarz harici katmanlı yapıların kullanımları öz-soğurma (self-absorption) ve katmanların konsantrasyonunun ayarlanmasının güçlüğü gibi istenmeyen durumlar oluşturmaktadır. Bu sebeple bazı araştırmacılar, cam içerisinde CsPbBr_3 PQD'ler ile birlikte lantanit katkılандırması yaparak ikincil katmanları aradan çıkarmayı amaçlamıştır. Örneğin Yuan ve diğ. 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada, kırmızı ışımaya yaptığı bilinen Eu^{+3} katkılı CsPbBr_3 esaslı CNK'leri ($\text{CsPbBr}_3:\text{Eu}^{+3}$) sentezlemiş ve bu CNK'leri LED ile birleştirerek beyaz ışık elde etmiştir [54].

Bu tez çalışmasında $\text{Eu}^{+3}/\text{Tm}^{+3}$ veya $\text{Eu}^{+3}/\text{Dy}^{+3}$ gibi lantanit çiftleri ve CsPbBr_3 PQD'ler özel olarak tasarlanmış tellürit, silika ve borosilikat gibi farklı cam

sistemleri içerisinde ergitme döküm ve ardından kontrollü ısı işlem tekniği ile sentezlenerek fotolüminesans özellik gösteren CNK'ler elde edilmiştir. Ardından, geliştirilen cam nanokompozitlerin katı hal LED, çok-renkli LED veya WLED uygulamalarında kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Üstün optik ve elektronik özellikleri ile yüksek ışıma verimli aydınlatma teknolojilerinin geliştirilmesi için büyük potansiyele sahip CsPbBr₃ PQD'ler, ısı ve nem gibi dış ortam koşullarına maruz kaldıklarında kolaylıkla bozunabilmektedir. Bu tez çalışmasında, CsPbBr₃ PQD'ler dış ortam ile temaslarının tamamen kesilmesi ve yüzeylerinin pasifleştirilerek ışıma özelliklerinin uzun süre korunabilmesi için direkt olarak cam matrisler içerisinde sentezlenmiştir. Bu sayede, katı hal aydınlatma uygulamalarında kullanımlarının önündeki kararlılık engelinin aşılması amaçlanmıştır. Bunun yanı sıra, CsPbBr₃ PQD'lerin çok renkli ışıma (mavi ve kırmızı gibi) eksikliğinin giderilmesi ve renk sunuş endeksi (CRI) gibi renkle ilişkili özelliklerini iyileştirmek amacıyla CsPbBr₃ PQD'ler Eu⁺³/Tm⁺³ ve Eu⁺³/Dy⁺³ lantanit çiftleri ile katkılandırılarak perovskit kuantum nokta ve lantanit katkı CNK'ler sentezlenmiştir. Özetle, bu tez çalışmasının amacı, mükemmel optik ve fotolüminesans özelliklere sahip, kimyasal, ısı ve foto dayanımı yüksek CsPbBr₃ PQD ve lantanit katkı CNK'lerin sentezlenmesi ve yüksek aydınlatma verimli katı hal aydınlatma uygulamalarında (LED, çok-renkli LED veya WLED) renk dönüştürücü malzeme olarak kullanım potansiyellerinin değerlendirilmesidir. Bu amaçla tez çalışmasında ilk olarak CsPbBr₃ PQD'ler tellürit, silika ve borosilikat esaslı üç farklı cam matris içerisinde sentezlenerek CNK'ler elde edilmiştir. Belirlenen üç farklı cam sisteminde sentezlenen CsPbBr₃ PQD katkı CNK'lerin ısı, kimyasal, yapısal ve ışıma özellikleri açısından birbirlerine göre farklılıkları veya üstünlükleri incelenmiştir ve katı hal aydınlatma uygulamalarında renk dönüştürücü olarak kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. Bu aşamada elde edilen sonuçların değerlendirilmesiyle PQD ve lantanit katkı CNK çalışmalarında kullanılmak üzere uygun cam sistemlerinin tespiti yapılmıştır. Ardından CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Dy⁺³ lantanit iyonları katkı CNK'ler silika matris içerisinde sentezlenmiştir. Bu noktada, Eu⁺³ (~613 nm) iyonları kırmızı ışıma eksikliğinin telafisi için, Dy⁺³ (~484 ve ~575 nm) iyonları ise CRI değerlerinin iyileştirmesi

amacıyla seçilmiştir. Geliştirilen silika esaslı CNK'lerin yüksek aydınlatma verimli katı hal WLED uygulamalarında kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir. Son olarak CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Tm⁺³ lantanit iyonları katkılı cam nanokompozitler borosilikat matris içerisinde sentezlenmiştir. Eu⁺³ (~613 nm) iyonları kırmızı ışığa eksikliğin telafisi için, Tm⁺³ iyonları ise CsPbBr₃ PQD'lerin ana ışığa pikinin daha kısa dalga boylarına kaydırılarak (elektromanyetik spektrumun mavi bölgesine doğru) mavi ışık kaynağı olarak kullanılması için seçilmiştir. Geliştirilen tüm CNK'lerin yüksek aydınlatma verimli katı hal aydınlatma (LED veya çok renkli LED) uygulamalarında kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir.

1.3 Orijinal Katkı

CsPbBr₃ PQD'lerin katı hal aydınlatma uygulamalarında kullanım potansiyelleri ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma olmasına rağmen, ticarileşmelerinin önünde halen pek çok engel bulunmaktadır. Bu nedenle, bu alanda gerçekleştirilen temel bilimsel çalışmaların yanı sıra mühendislik çerçevesindeki çalışmalara da acilen ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bakımdan tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların her biri literatürde ilk defa araştırılmış olmaları nedeniyle özgün değer taşımaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, tellürit cam sistemleri içerisinde sentezlenen CsPbBr₃ PQD'lerin ısıtma işlem parametrelerinin titizlikle kontrol edilmesiyle ışık renginin maviden yeşile doğru ayarlanabildiği literatürde ilk kez gösterilmiştir. Aynı çalışmada tellürit cam sisteminin sahip olduğu mükemmel kimyasal ve ısıtma kararlılığı sayesinde CsPbBr₃ PQD'leri neme ve yüksek sıcaklıklara karşı etkin bir şekilde koruyabildiği, CsPbBr₃ PQD'lerin 60 gün su içerisinde bekletilmesinden sonra bile ışık performansını koruyabildiği gösterilmiştir. CsPbBr₃ PQD katkılı silika ve borosilikat cam nanokompozitlerden ise literatürde benzer yöntemlerle sentezlenen cam nanokompozitlere kıyasla oldukça yüksek fotoluminesans kuantum verimi (PLQY) değeri elde edilmiştir. Bunlara ilaveten, prototip olarak tasarlanan WLED'ler, son zamanda literatürde rapor edilen benzer yaklaşımlara kıyasla rekabetçi ve üstün PLQY ve renk özellikleri sergilemiştir.

CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Dy⁺³ katkılı CNK'ler literatürde ilk kez mevcut tez kapsamında çalışılmış ve WLED'lerde renk koordinatları, CRI ve ışık verimi özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla CsPbBr₃ PQD'lerin Eu⁺³/Dy⁺³ lantanit çiftleri ile birlikte etkisi

incelenmiştir. Benzer şekilde, CsPbBr_3 PQD ve $\text{Eu}^{+3}/\text{Tm}^{+3}$ katkı CNK'lerin sentezlenmesi ve çok renkli LED veya WLED uygulamalarında kullanım potansiyellerinin değerlendirilmesi literatürde ilk kez mevcut tez kapsamında çalışılmış ve ısıtma işlem sıcaklığının veya süresinin titizlikle kontrol edilmesiyle, sabit bir lantanit konsantrasyonu ile UV uyarım altında ayarlanabilir ışık renkleri (mavimsi camgöbeğine, mor, kırmızı, yeşil ve beyaza kadar) elde edilmiştir.

Sonuç olarak uzun süreli kararlılıkla birlikte iyi derecede ayarlanabilen ışık özelliklerine sahip PQD ve lantanit katkı fotoluminesans özelliğe sahip CNK'lerin katı hal aydınlatma uygulamalarında kullanılmak üzere umut vaat eden bir potansiyele sahip oldukları gösterilmiştir.

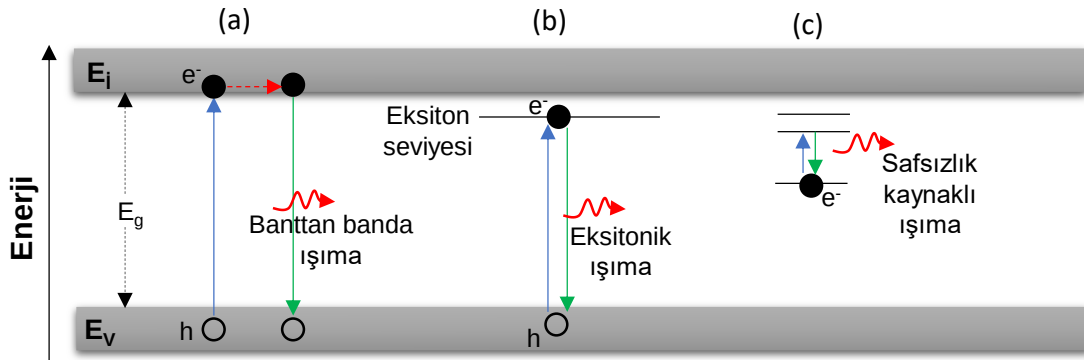


2.1 Lüminesans

Işık veya görünür ışık insan gözü tarafından algılanabilen 380 ile 750 nm arasındaki dalga boylarına sahip bir elektromanyetik radyasyondur. Işık, 'ısıtılmış' moleküllerin veya atomlardaki elektronlar gibi elektrik yüklü parçacıkların hareketindeki (titreşim) değişikliklerle üretilebilir [55]. Bunun gerçekleşmesi için iki yaygın yol vardır: akkorlaşma (incandescence) ve lüminesans (ışım). Akkorlaşma ısı enerjisinden gelen ışıktır. Yani yeterince yüksek sıcaklığa ulaşan cisimler ışık yaymaya başlayacaktır. Örneğin, en temel ısı kaynağı olan Güneş ve yıldızlar akkor halinde ışık yayarlar. Elektrikli sobanın ısıtıcısı veya ısıtılmış bir metal “akkor” olarak ışık yaymaya başlar. Benzer şekilde akkor ampuller içerisinde bulunan tungsten filamentini ısıtıldığında aynı mekanizma ile ışık yaymaya başlar. Lüminesans ise “soğuk ışık”tır. Yani ısımanın yüksek sıcaklıkların sonucu olmadığı olaylar için kullanılan bir terimdir. Lüminesans kelimesi Latince bir kökten gelir (lümen = ışık) ve ilk olarak 1888'de bir Alman fizikçi Eilhardt Wiedemann tarafından kullanılmıştır [56, 57]. Lüminesansa, bir enerji kaynağı atomun elektronunu “temel” (en düşük enerjili) durumdan “uyarılmış” (daha yüksek enerjili) duruma geçirir ve daha sonra elektron enerjisini görünür bölgede ışık şeklinde yayarak “temel” durumuna geri döner. Lüminesans doğada eski zamanlardan beri ateşböceklerinde, mantarlarda, bazı deniz bakterilerinde ve derin deniz hayvanlarında gözlemlenmektedir [58]. Lüminesans günlük hayatımızda da aydınlatma ve mimari dekorasyon için floresan lamba, televizyon ve bilgisayar ekranları ve bazı tıbbi cihazlardaki lazerler gibi uygulamalarda karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca, lüminesans fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilim dallarının yanı sıra kalite kontrol, araştırma ve geliştirme gibi endüstriyel uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Lüminesans, saf ve mükemmel kristallerde (intrinsic, içsel lüminesans) içsel kusurlarla (örneğin, iyonik kristallerdeki Flor merkezleri) veya safsızlığın neden olduğu kusurlarla (extrinsic, dışsal lüminesans) meydana gelebilir [59]. Safsızlıklar ve kusurlar malzemede doğal olarak mevcut olabilir ya da bilimsel veya uygulama

amaçlı olarak kasıtlı olarak da oluşturulabilir. Ayrıca malzemenin ışıma yapabilmesi için üzerine gönderilen X-ışınları ya da yüksek enerjili parçacıklar da kusurlar üretebilir. Şekil 2.1'de elektronik geçişler durumunda lüminesanstan sorumlu birkaç mekanizma şematik olarak verilmiştir. Şekil 2.1a'da, üzerine gelen enerjinin soğurulmasıyla indüklenen bir elektronun (e^-) valans bandından (E_v) iletim bandına (E_i) geçiş yaptığı görülmektedir. Daha sonra, iletim bandında serbest olan uyarılmış elektron bir foton yayarak (banttan banda ışıma) valans bandında kalan serbest olan bir boşlukla (hole) yeniden birleşir (rekombinasyon). Işıma, E_v ve E_i arasındaki enerji, optik bant (E_g) genişliğine göre UV, görünür veya yakın IR aralığında gerçekleşebilir. Şekil 2.1b'de, cisim üzerine düşen enerjinin bir eksiton, yani E_v 'de kalan boşluğa halen bağlı olan ve E_i 'nin hemen altındaki bir seviyeyi işgal eden bir elektron üretebildiği görülmektedir. Bu durumda elektron-boşluk ($e-h$) çiftinin birleşmesi eksitonik ışımayla sonuçlanmaktadır. Şekil 2.1a ve b'de verilen her iki süreç de içsel (intrinsic) lüminesansa örnektir. Bunların dışında Şekil 2.1c'de şematize edildiği gibi, safsızlık (veya kusur) enerji boşluğunda konumlandırılmış bir dizi seviye oluşturabilir. Üzerine düşen enerjiyi soğuran bir elektron, temel halden safsızlığın uyarılmış seviyesine geçiş yapar ve ardından ışıma yaparak bozunur. Şekil 2.1c'de verilen bu süreç ise dışsal (extrinsic) lüminesansa bir örnektir.



Şekil 2.1 Lüminesanstan sorumlu elektronik süreç örnekleri (a) banttan banda ışıma, (b) eksitonik ışıma ve (c) safsızlık ışıması, [59] no'lu referanstan uyarlanmıştır.

Lüminesans, elektronların farklı enerji durumlarına geçiş yapmasıyla oluşur. Tüm lüminesans türlerinde, ışık emisyonu (ışıma) için bir miktar enerji girişi sağlanması gerekmektedir. Buna göre lüminesans, enerji kaynağının veya ışıma için uyaran kaynağının ne olduğuna göre alt türlere ayrılmıştır. Kemilüminesans, biyolüminesans, katodolüminesans, termolüminesans, elektrolüminesans ve

fotolüminesans dahil olmak üzere birçok farklı lüminesans türü vardır. Bu çeşitli lüminesans biçimleri aşağıda kısaca açıklanmıştır [58, 60, 61].

Kemilüminesans (kemolüminesans): Işığın, kimyasal reaksiyonlar sonucu bir molekülde temel durumdan uyarılmış duruma indüklenen elektronların tekrar kararlı hale geri dönerek foton yaymasıyla oluşması durumudur. Uygun bir katalizör varlığında luminol'ün ($C_8H_7N_3O_2$) mavi ışıma yayması örnek verilebilir.

Biyolüminesans: Işığın yaşayan organizmalar tarafından üretilmesi ve yayılmasıdır. Bir tür kemilüminesans şeklidir. Biyolüminesans, deniz omurgalıları ve omurgasızlarının yanı sıra bazı mantarlarda, bakteriler dahil olmak üzere mikroorganizmalarda ve ateş böceklerinde yaygın olarak görülür.

Tribolüminesans (mekanolüminesans): Malzeme mekanik olarak çekildiğinde, yırtıldığında, çizildiğinde, ezildiğinde veya ovalandığında bir sürtünme etkileşimi yaratarak ışığın üretilmesiyle sonuçlanan triboloji olgusudur. İlk olarak 1605 yılında Francis Bacon tarafından şeker kristallerinin kırılması sırasında kaydedilmiştir.

Katodolüminesans: Işığın, yüksek enerjili elektron bombardımanı altındaki malzemeden karakteristik dalga boylarındaki fotonların yayılmasıyla oluşmasını tanımlayan bir olgudur. Bu teknik ilk olarak, ışığın elektron ışını taraması ile üretildiği katot ışın tüplü (CRT) televizyonlarda uygulanmış ve daha sonra taramalı elektron mikroskoplarında kullanılmıştır.

Elektrolüminesans: Bir malzemenin, özellikle yarı iletkenin, bir elektrik akımına veya güçlü bir elektrik alanı altında ışık yaymasını tanımlayan bir terimdir. Günlük hayatta en çok kullanılan elektrolüminesans cihazlar ışık yayan diyotlardır.

Termolüminesans: Bazı minerallerin ve bazı kristal malzemelerin ısıtılırken ışık yaydığı süreçtir. Yayılan ışık, malzemenin daha önce α , β , γ , UV veya X-ışınları gibi yüksek enerjili radyasyona maruz kalmasının bir sonucu olarak kristal kafesi içindeki elektron yer değiştirmelerinden kaynaklanır.

Radyolüminesans: Işığın bir malzemedeki α parçacıkları, β parçacıkları veya γ ışınları gibi iyonlaştırıcı radyasyonla bombardıman edilerek üretilmesi olgusudur. Radyolüminesans gösteren maddelere sintilatör denir. Radyolüminesans,

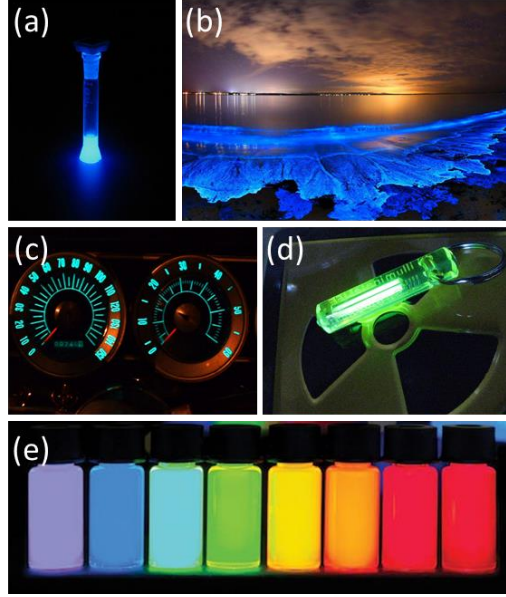
enstrümanların veya tabelaların gece aydınlatması için düşük seviyeli bir ışık kaynağı olarak kullanılabilir.

Fotolüminesans: Işımanın, bir maddenin foton formundaki elektromanyetik radyasyonu soğurması ve ardından fotonları yeniden yayması sonucuyla gerçekleştiği bir olgudur. Fotolüminesans, toz deterjanlardaki beyazlatıcı maddelerden, lazerlere, LED'lere ve büyük ölçekli plazma ekranlara kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Tablo 2.1'de farklı lüminesans türleri, tanımları ve uygulamaları listelenmiştir. Şekil 2.2'de ise lüminesans türlerine ait bazı örnekler verilmiştir.

Tablo 2.1 Farklı lüminesans türleri, tanımları ve uygulamaları [59]

Tür	Tanım	Uygulama
Kemilüminesans	Kimyasal reaksiyonlar tarafından üretilen ışıma	Lüminol, ışık çubukları, kimyasal tür izi tayini vs.
Biyolüminesans	Biyolojik maddede kemilüminesans (örneğin, lusiferinin oksidasyonu sonucu oluşan ışıma)	Bazı bakteriler, denizaneleri, ateşböcekleri, vs.
Tribolüminesans	Kristallerin mekanik deformasyonu sonucu ortaya çıkan ışıma	Uranil nitrat, şeker, kuvars, kaya tuzu vs.
Katodolüminesans	Yüksek enerjili elektron bombardımanı etkisiyle ışıma	Renkli TV ekranı, elektron mikroskobu vs.
Elektrolüminesans	Bir elektrik alanı tarafından uyarılma sonucu ışıma	LED paneller, aydınlatma, lazer işaretçiler vs.
Termolüminesans	Önceden ısıtılmış ve ardından ısıtılan katılardan kaynaklanan ışıma	Florit, zirkon, arkeolojik çanak çömlek tarihlemesi vs.
Radyolüminesans	Yüksek enerjili fotonlar (X-, γ -ışınları) veya parçacıklar tarafından uyarılma sonucu ışıma	Sintilatörler, X-ışını film radyografisi için AgBr taneleri vs.
Fotolüminesans	Işık enerjisi veya fotonlar tarafından uyarılma sonucu ışıma	Aydınlatma, ekranlar, fosforlar, lazer vs.

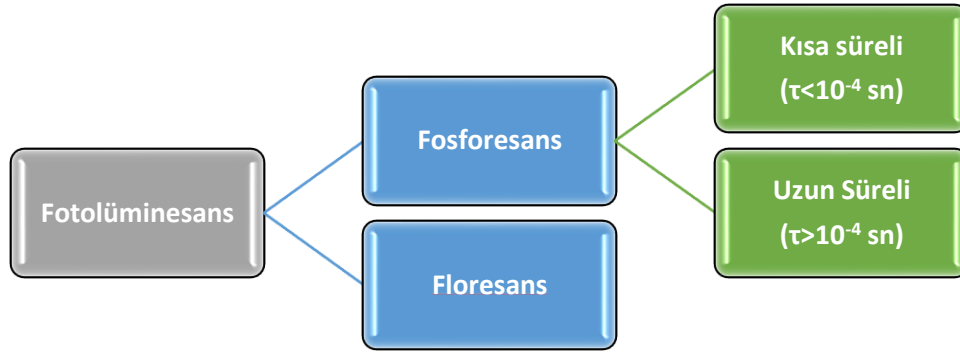


Şekil 2.2 Lüminesans örnekleri (a) Lüminol kemilüminesansı, (b) deniz canlıları biyolüminesansı, (c) araba paneli elektrolüminesansı, (d) trityum radyolüminesansı ve (e) kuantum nokta yarı iletkenlerin fotolüminesansı

2.2 Fotolüminesans

Fotolüminesans, bir molekülün veya atomun belirli dalga boyundaki elektromanyetik radyasyonu soğurmasıyla elektronlarından birinin daha yüksek bir elektronik seviyeye geçtiği ve daha sonra elektronun kararlı duruma yani daha düşük enerji durumuna dönerken foton yaydığı bir süreçtir [58, 60, 61]. Eğer molekül veya atom ilk foton soğurulmasından sonra iç enerji yeniden dağılımına (internal energy redistribution) uğrarsa, yayılan foton soğurulan fotondan daha uzun dalga boyuna (yani daha düşük enerjiye) sahip olur. Fotolüminesans, enerjinin soğurulmasından sonra geçen karakteristik bir ' τ ' zamanında gerçekleşir [62]. Yani, uyarım kaynağı kesildikten sonraki ışımaya ömürleri (τ) göz önüne alınarak lüminesans süreci *floresans* ve *fosforesans* olarak alt sınıflara ayrılmıştır (Şekil 2.3). 19. yüzyılın ortalarından itibaren uzun bir süre boyunca floresans, uyarımın sona ermesiyle aynı anda kaybolan bir ışımaya olarak kabul edilirken, fosforesans uyarımın sona ermesinden sonra da devam eden ışımaya şeklinde kabul edilmiştir [58]. Ancak

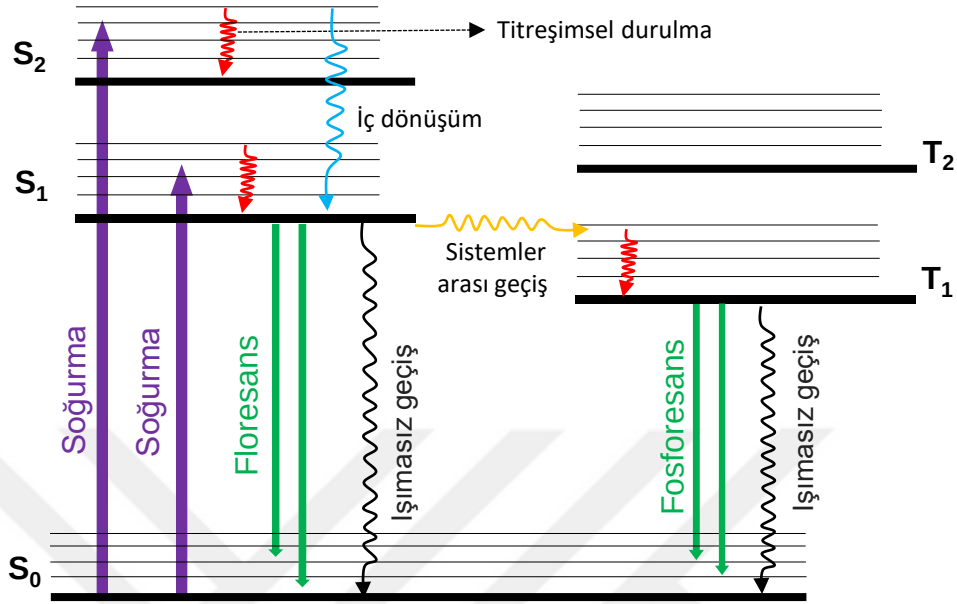
bu kriter yetersizdir çünkü süreleri karşılaştırılabilir olan uzun ömürlü floresanlar ve kısa ömürlü fosforesanlar mevcuttur.



Şekil 2.3 Işıma süresine göre fotolüminesansın sınıflandırılması

Fotolüminesansa yol açan ışımalı ve ışımasız enerji transferi Jablonski diyagramı adı verilen enerji düzeyi diyagramları ile gösterilebilir [62]. Fotolüminesans sistemin basitleştirilmiş Jablonski diyagramı Şekil 2.4'te verilmiştir. Temel elektronik durumu normalde tekli bir durumdur ve Şekil 2.4'te S_0 olarak gösterilmiştir. Uyarılmış elektronik durumlar ise tekli (S_1 , S_2) veya üçlü (T_1) durumlardır. Bir molekül veya atom üzerine gelen ışığın fotonlarını soğurduğunda, bir elektron 10^{-14} – 10^{-15} sn içinde temel elektronik durumdan, temel durumla aynı spin çokluğuna sahip olması gereken uyarılmış bir duruma geçiş yapar. Uyarılmış elektron, bulunduğu elektronik durumun en düşük titreşim düzeyine hızla gevşer ve ısı yayar. Bu ışıma olmadan enerji transferi işlemine *titreşimsel durulma* (vibrational relaxation) denir. Titreşimsel gevşeme süreçleri, tipik lüminesans ömürlerinden çok daha kısa bir süre olan 10^{-14} – 10^{-12} sn içinde gerçekleşir. Bu nedenle, bu tür işlemler lüminesanstan önce meydana gelir. Şekil 2.4'te, floresan ışıma geçişi $S_1 \rightarrow S_0$ ile gösterilmektedir. Floresans, temel haldeki elektronun ters yönde dönen uyarılmış haldeki bir elektronla eşleştiği uyarılmış singlet halinde meydana gelir. Temel duruma dönüşe izin verildiğinden, floresans fotonun soğurulmasından sonra hızlı bir şekilde gerçekleşir. Bu nedenle, ışıma ömürleri genellikle nanosaniye (ns) ile mikrosaniye (μ s) aralığında gerçekleşir [62]. Genel olarak floresans için uyarımın kesilmesinden sonraki karakteristik ışıma ömrü $\tau < 10^{-6}$ sn olarak kabul edilmiştir. Şekil 2.4'te fosforesans, $T_1 \rightarrow S_0$ ışıma geçişi ile gösterilmektedir [62]. Fosforesans temel durumdaki elektronun uyarılmış durumdaki elektronla aynı spin yönelimine sahip olduğu triplet durumlar arasında ortaya çıkan bir olaydır. Yasak enerji

geçişleri nedeniyle ışıma hızları yavaştır (10^3-10^0 s^{-1}) ve bu nedenle ışıma ömürleri tipik olarak milisaniye ile saniye aralığındadır. Fosforesans $\tau > 10^{-6}$ sn süren uzun süreli bir lüminesanstır, hatta bazı durumlarda fosforesans saatlerce sürebilir.



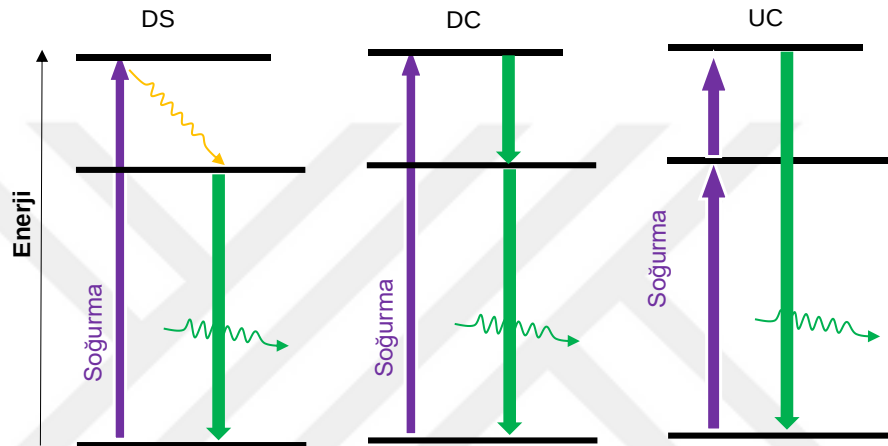
Şekil 2.4 Floresans ve fosforesans arasındaki farkı gösteren basitleştirilmiş bir Jablonski diyagramı, [62] no'lu referanstan uyarlanmıştır.

Moleküller veya iyonlar, uygun bir ışık kaynağı ile uyarıldığı takdirde ultraviyolede yakın kızılötesine ve hatta uzak kızılötesine kadar geniş bir yelpazede ışık yayabilir. Şekil 2.5'de gösterildiği gibi, fotolüminesans malzemelerde enerji transferi; alt enerji kayma (DS, downshifting), alt enerji dönüşüm (DC, down-conversion veya QC, kuantum kesme) ve üst enerji dönüşüm (UC, up-conversion) olmak üzere üç ana mekanizma ile gerçekleşir [63-65]. UC mekanizması, DS ve DC mekanizmalarının aksine Stokes yasasına uymaz ve bu nedenle bir anti-Stokes durumu olarak kabul edilir. Stokes kayması, yayılan foton enerjilerinin soğurulan foton enerjisinden daha düşük olmasını tanımlayan bir olgudur. Soğurulan enerjinin yayılmayan kısmı kristal kafese fononlar (ısı) olarak aktarılır. Yayılan foton enerjilerinin soğurulan foton enerjisinden daha yüksek olduğu duruma anti-Stokes denir.

DS lüminesans, yüksek enerjili bir fotonun fotolüminesans malzeme soğurulduğu ve daha düşük enerjili bir fotona dönüştürüldüğü bir Stokes işlemidir. Eğer, soğurulan foton daha düşük enerjili iki veya daha fazla fotona dönüştürülürse %100'ü aşan fotolüminesans kuantum verimi değerleri elde edilir ve bu işleme DC veya QC lüminesans denir [66]. 1957 yılında Dexter tarafından yapılan bir çalışmada tek bir

fotonun daha düşük enerjili iki fotona bölünmesiyle %100'den daha büyük kuantum verimi elde edilmiştir [67].

UC lüminesans, bir veya daha fazla düşük enerjili fotonun soğurulduğu ve daha sonra daha yüksek enerjili bir fotona dönüştürüldüğü Anti-Stokes bir süreçtir. Bu süreç ilk olarak 1960'larda Auzel tarafından gözlemlenmiş ve bu alandaki araştırmacılar piyasada bulunan 980 nm diyot lazer uyarım kaynağı kullanarak fotolüminesans malzemelerden elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde ışımlar elde etmiştir [68, 69].



Şekil 2.5 Üç ana fotolüminesans enerji aktarım mekanizmasının şematik gösterimi (soldan sağa DS, DC ve UC), [24] no'lu referanstan uyarlanmıştır.

2.3 Fotolüminesans Malzemeler

Fotolüminesans malzemeler için önemli olan karakteristik özelliklerden birisi kuantum verimidir [70]. Denklem 2.1'de görüldüğü gibi fotolüminesans kuantum verimi (PLQY), yayılan fotonların sayısının soğurulan fotonların sayısına oranı şeklinde tarif edilmektedir [71]. Başka bir deyişle, kuantum verimi, emilen foton enerjisini ışıığa dönüştürme verimliliğinin ölçüsünü verir. Bu nedenle PLQY değeri aydınlatma, lazer gibi birçok uygulamada fotolüminesans malzemelerin seçiminde önemli bir kriter olmuştur .

$$PLQY = \frac{\text{yayılan foton sayısı}}{\text{soğurulan foton sayısı}} \quad (2.1)$$

Fotolüminesans malzemelerin mutlak PLQY değerlerinin doğrudan ve güvenilir ölçümü ışık ölçme küresi (integrating sphere) kullanılarak hesaplanabilir. Ancak bu yöntem sofistike ve pahalı cihazlar gerektirdiğinden; PLQY değerinin belirlenmesi için kuantum verimi bilinen bir standart malzeme (örneğin, kinin bisülfat, floresein

veya rodamin 6G) ile karşılaştırarak ölçme yöntemi de daha az güvenilir olsa da yaygın olarak kullanılmaktadır. Çoğu fotolüminesans malzeme, ışımalı geçişlerle rekabet eden ve çevreye enerji yayan iç dönüşümler, sistemler arası geçişler ve titreşimsel geçişler (bkz. Şekil 2.5) gibi ışımalı olmayan geçişler nedeniyle göreceli olarak düşük kuantum verimlerine sahiptir. Rodaminler ve BODIPY boya ları gibi çeşitli organik bileşikler neredeyse %100'e yakın kuantum verimine sahiptir [72, 73]. Geçiş metal kompleksleri nispeten daha düşük kuantum verimleri sergiler. Lantanitler için, toplam kuantum verimi lantanit iyonlarının doğasına bağlı olarak değişir. Ayrıca, özellikle NIR bölgede ışıma yapan lantanitler çoklu fonon gevşemelerinden (multiphonon relaxations) ve lantanit iyonları arasındaki enerji transfer sürecinin verimliliğinden güçlü bir şekilde etkilenir. Kuantum noktalar ise geniş bir aralıkta olmakta birlikte genellikle, %50 ve üzerinde kuantum verimleri gösterirler.

Bu bölümde, organik boyalar, geçiş metalleri, lantanit iyonları ve kuantum noktalar gibi fotolüminesans malzemeler hakkında genel bilgiler verilecektir.

2.3.1 Organik Boyalar

Lüminesans malzemeler arasında organik floroforlar muhtemelen en yaygın olan gruptur ve birçoğu halihazırda ticari olarak mevcuttur. Organik boyalar uyarlanabilir biyouyumluluk özellikleri nedeniyle biyouygulamalarda tercih sebebi olmuşlardır. Organik floroforlar, rezonans boyalar (resonant dyes) ve yük transfer boya ları (charge-transfer) olarak ikiye ayrılmaktadır [74]. Floresans ışıması, rezonans boyalar için kromofor üzerinde serbest bir elektronik durumdan ve yük transfer boya lar için molekül içi yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Genellikle, yük transfer boya ları, rezonans boyalara kıyasla daha düşük molar soğurum ve kuantum verimi sergilerler. En yaygın rezonans boya çeşitleri rodaminler, BODIPY'ler, indosiyeninler, porfirinler ve ftalosiyeninlerdir. Kumarinler ve dansil floroforlar ise yük transfer boya larının çeşitleri arasındadır. Organik boyalar geniş kullanım alanlarına sahip olmaları, orta ila yüksek kuantum verimleri ve yüksek soğurum kabiliyetlerine rağmen, geçiş metali, lantanitler ve kuantum noktalar ile karşılaştırıldığında zayıf ısı, foto ve kimyasal kararlılık gibi dezavantajlara sahiptir. Örneğin, birçok organik boya, kovalent bağların kopması veya florofor ile çevreleyen ortam arasındaki reaksiyonların neden olduğu hızlı

fotoağartma (photobleaching) sergiler ve bu da ışımanın kısa sürede tamamen kaybolmasına neden olur. Fotostabiliteyi arttırmak için bazı organik boyalar tasarlanmış olsa da [75] kullanımları düşük şiddetli ışık uyarımı gerektiren uygulamalarla sınırlıdır [76].

2.3.2 Geçiş Metalleri

Lüminesans geçiş metali kompleksleri, sensör [77, 78], organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) [79, 80] ve yenilenebilir enerji [81, 82] uygulamalarında potansiyel vadeden malzemeler olarak ön plana çıkmıştır. Floresans özellik sergileyen organik boyaların aksine, geçiş metal kompleksleri, Ru^{II} 'nin Ru^{III} 'e oksidasyonu ve polipiridin ligandının indirgenmesini içeren metal-ligand yük transferinden (MLCT) dolayı fosforesans ışımaya sergiler. Tris(bipiridin)rutenyum(II) $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ gibi lüminesans özellik sergileyen komplekslerin keşfinden itibaren, d^6 , d^8 ve d^{10} geçiş metali kompleksleri üzerine uzun zamandır kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır. Lüminesans d^8 kompleksleri arasında Pt^{II} terpiridinler, örneğin $[Pt(terpy)L]^{n+}$, biyolojik problemler ve antitümör ilaç uygulamaları için önemli çalışmalarda yer almaktadır [83, 84]. Literatürde CuI , AgI ve AuI gibi lüminesans özellik sergileyen d^{10} komplekslerine ait çalışmalarda bulunmaktadır [83]. AuI , güçlü kovalent olmayan metal-metal etkileşimleri sergiler ve genellikle birden fazla metal atomu içeren kompleksler oluşturur. Dodekanükleer ve oktaedranükleer AuI sülfür kümeleri gibi büyük komplekslerin turuncudan kırmızıya değişebilen ışımaya yaptıkları bilinmektedir [85]. AuI selenür kümelerinde yakın kızılötesi ışımlar da gözlemlenmiş olup, böyle düşük enerjili ışımaya kaynağının arkasında yatan temel sebepler henüz netlik kazanmamıştır.

2.3.3 Lantanitler

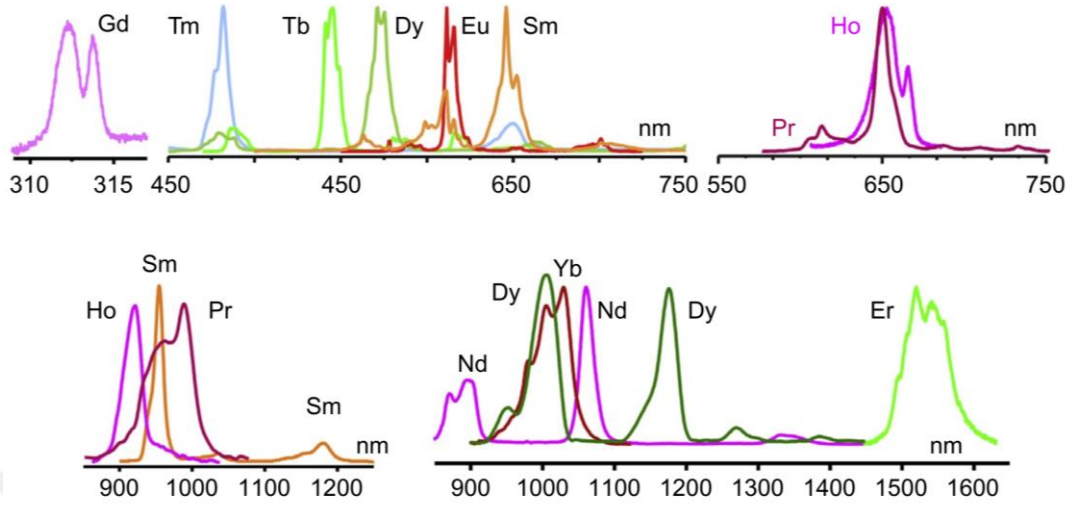
Periyodik tabloda lantandan (atom numarası 57) lutesyuma (atom numarası 71) kadar olan elementler (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, ve Lu) lantanitler (Yunanca "gizli yatan" anlamına gelen lanthaneien kelimesinden gelir) olarak adlandırılır [86-88]. Lantanitler genel olarak Ln sembolü ile temsil edilirler. Tablo 2.2'de lüminesans özellik sergileyen Ln(III) iyonlarının atom numaraları, sembolleri, yaygın olarak gözlenen ışımaya geçişleri ve dalga boyları gösterilmiştir.

Tablo 2.2 f-f geçişlerinden kaynaklı lüminesans özellik sergileyen Ln(III) iyonlarının atom numaraları, sembolleri, yaygın olarak gözlenen ışıma geçişleri ve dalgaboyları

Atom numarası	Sembolü (Ln ⁺³)	Geçişler	Dalgaboyu (nm)
59	Pr	$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ $^1D_2 \rightarrow ^3H_J$ (J=4, 5) $^3P_0 \rightarrow ^3H_J$ (J=4 - 6) $^3P_0 \rightarrow ^3F_J$ (J=2 - 4)	1000 1440 600, 690 490, 545, 615, 640 700, 725
60	Nd	$^4F_{3/2} \rightarrow ^6H_J$ (J=9/2 - 13/2)	900, 1060, 1350
61	Pm	$^4G_{5/2} \rightarrow ^4I_J$ (J=5/2 - 13/2) $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_J$ (J=1/2 - 9/2)	560, 595, 640, 700, 775 870, 887, 926, 1010, 1150
62	Sm	$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J=0 - 6)	580, 590, 615, 650, 720, 750, 820
63	Eu	$^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$	315
64	Gd	$^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (J=6 - 0)	490, 540, 580, 620, 650, 660, 675
65	Tb	$^4G_{5/2} \rightarrow ^4I_J$ (J=5/2 - 13/2) $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_J$ (J=1/2 - 9/2)	475, 570, 660, 750 455, 540, 615, 695
66	Dy	$^5S_2 \rightarrow ^5I_J$ (J=8, 7) $^5F_5 \rightarrow ^5I_J$ (J=8, 7)	545, 750 650, 965
67	Ho	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ (J=15/2, 13/2) $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ^4I_J (J=9/2, 13/2) $\rightarrow$ $^4I_{15/2}$	545, 850 660 810, 1540
68	Er	$^1D_2 \rightarrow ^3F_4, ^3H_4, ^3F_J$ (J=3, 2) $^1G_4 \rightarrow ^3H_6, ^3F_4, ^3H_5$ $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	450, 650, 740, 775 470, 650, 770 800
69	Tm	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$	980
70	Yb	$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ $^1D_2 \rightarrow ^3H_J$ (J=4, 5) $^3P_0 \rightarrow ^3H_J$ (J=4 - 6) $^3P_0 \rightarrow ^3F_J$ (J=2 - 4)	1000 1440 600, 690 490, 545, 615, 640 700, 725
71	Lu	$^4F_{3/2} \rightarrow ^6H_J$ (J=9/2 - 13/2)	900, 1060, 1350

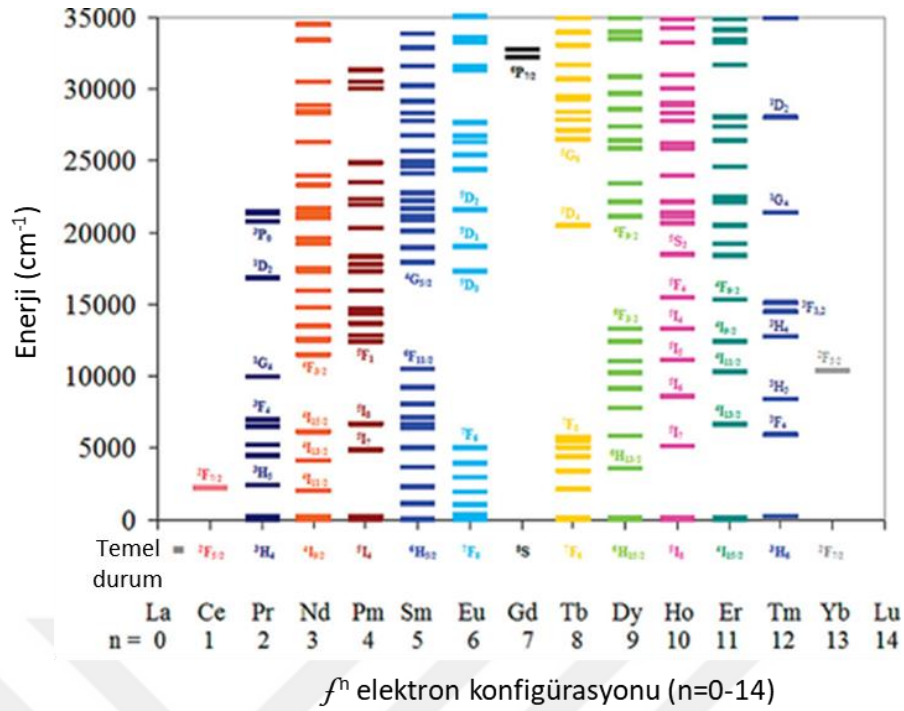
Lantanit iyonları [Xe] f^n (n=0-14) genel elektron konfigürasyonuna sahiptir ve iyonik yarıçapları La^{III}'den ([Xe] f^0) Lu^{III}'e ([Xe] f^{14}) doğru azalır. Sulu çözeltide lantanitler, üç değerlikli katyonların hidrasyon entalpisi ile ilk üç iyonlaşma enerjisinin toplamı arasındaki denge nedeniyle neredeyse sadece üç değerlikli halleri olan Ln(III) olarak bulunurlar [89]. Lantanit iyonlarının lüminesans özelliği, 4f alt kabuğundaki elektronların yeniden düzenlenmesini içeren f-f geçişlerinden (Ce⁺³ hariç) kaynaklanır. Ce⁺³ iyonlarının lüminesans özellikleri 5d-4f geçişine dayanır ve bu nedenle 5d uyarılmış durum üzerindeki güçlü kristal alan etkileri nedeniyle Ce⁺³ iyonu bulunduğu ortamdan güçlü bir şekilde etkilenir. La⁺³ hariç tüm Ln⁺³ iyonları ultraviyoleten (Ce⁺³, Gd⁺³) görünür (Pr⁺³, Sm⁺³, Eu⁺³, Tb⁺³, Dy⁺³, Ho⁺³, Er⁺³, Tm⁺³) ve

yakın kızılötesine (Pr^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} , Dy^{+3} , Ho^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} , Yb^{+3}) kadar ışıma yapabilirler (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Bazı lantanit komplekslerinin ultraviyoleten yakın kızılötesine kadar geniş bir dalga boyu aralığını kapsayan lüminesans spektrumları [89]

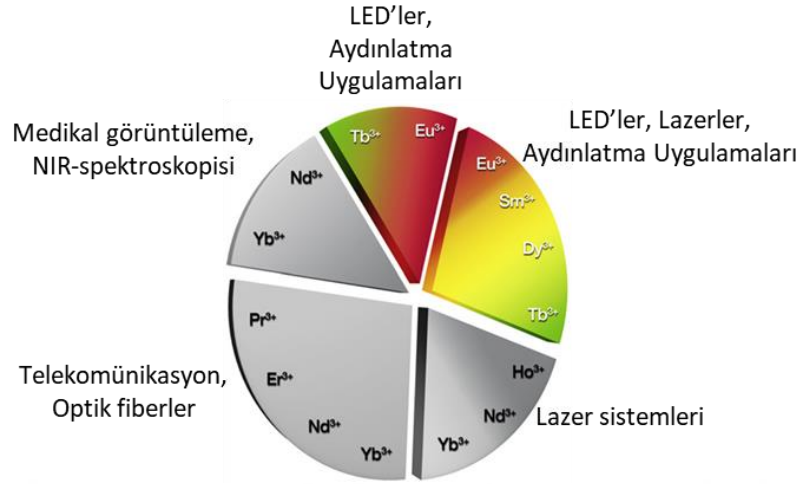
Ln(III) iyonlarının temel ve uyarılmış halleri Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi, çerçevenin kenar kısımlarında yer alan iyonlar (Ce-Pm ve Ho-Yb) komşu seviyeler arasında nispeten küçük enerji boşluklarına sahipken, merkezdeki iyonlar (Sm-Dy) özellikle Gd(III) için daha büyük boşluklar sergilemektedir. Bu nedenle, Ce-Pm ve Ho-Yb iyonları için ışımsal olmayan deaktivasyon süreçleri daha etkilidir ve bu iyonlar zayıf ışıma sergiler [86].



Şekil 2.7 Ln(III) iyonları için kısmi enerji diyagramı, [86] no'lu referanstan uyarlanmıştır.

Laporte kuralına göre f-f geçişleri spin-parite yasaklı olduğundan, lantanit iyonları düşük soğurma kesit alanı, zayıf ışıma şiddeti, nispeten dar Stokes kaymaları, uzun ışıma ömrü ve keskin ışıma bantları sergiler. Son iki özellik lantanit iyonlarının karakteristik luminesans özellikleridir ve bu nedenle optik problemler için ideal adaylar olarak tercih edilmektedirler. İlk üç özellik ise "anten etkisi" kullanılarak önemli ölçüde geliştirilmektedir. Anten etkisi, lantanit iyonlarının ışıma şiddetini arttırmak için soğurma kesit alanı daha büyük olan organik veya inorganik malzemeler ile modifiye edilmesini ifade etmektedir. Böylece lantanitler, aydınlatma uygulamalarından [90, 91], biyomedikal uygulamalara [92], optik görüntüleme [93] ve lazer sistemlerine [94, 95] kadar uzanan çeşitli uygulama alanlarında tercih edilmektedir. Örneğin, görünür bölgede ışıma yapabilen Tb^{+3} , Eu^{+3} , Dy^{+3} ve Sm^{+3} gibi lantanitler çeşitli aydınlatma uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. NIR bölgede ışıma yapabilen Sm^{+3} , Dy^{+3} , Pr^{+3} , Ho^{+3} , Yb^{+3} , Nd^{+3} ve Er^{+3} gibi lantanitler ise biyomedikal ve telekomünikasyon alanlarında ve çeşitli fotonik uygulamalarda kullanılmaktadır. Benzer şekilde Nd^{+3} , Yb^{+3} ve Er^{+3} gibi iyonlardan kaynaklanan NIR bölgede ışıma, telekomünikasyon ağlarında optik sinyal yükselticisi olarak tercih edilmektedir [92]. Nd^{+3} iyonları uzun zamandan beri lazer sistemlerinde

kullanılmaktadır. Şekil 2.8'de Ln(III) iyonlarının ışıma türü ve bazı ana uygulama alanları şematik olarak özetlenmiştir [92].



Şekil 2.8 Ln(III) iyonlarının ışıma türü ve ilgili uygulama alanları, [92] no'lu referansdan uyarlanmıştır.

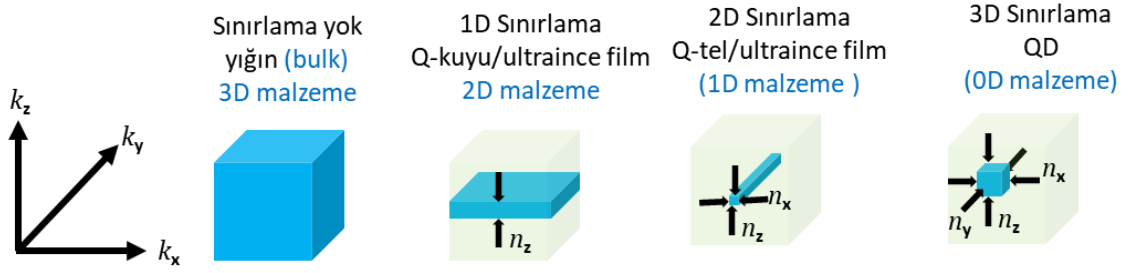
2.3.4 Kuantum Noktalar

İlk kez 1982'de Brus ve diğ. tarafından rapor edilen kuantum noktalar (QD'ler) nano boyutlarda yarı iletken kristal malzemelerdir [96]. Bugüne kadar, periyodik tablonun II-VI grup elementleri ile CdTe, CdSe, ZnTe, CdS, ZnSe, ZnS QD'ler; III-V grup elementleri ile InP, GaP, GaInP₂, GaAs QD'ler ve IV-VI grup elementleri ile PbS gibi çeşitli QD'ler sentezlenmiştir [97]. Daha sonra, biyouyumlu QD'lere olan taleple birlikte, karbon bazlı QD'ler (karbon veya grafen QD'ler (C/GQD'ler)) ve silisyum veya germanyum QD'ler (Si/GeQD'ler) gibi ağır metal içermeyen QD'ler keşfedilmiştir [98, 99]. QD'ler, boyuta bağlı değişebilen bant aralığı enerjileri, ayarlanabilir ışıma dalgaboyları, yüksek PLQY değerleri ve uzun ışıma ömrü gibi üstün özellikleri sayesinde çok çeşitli fotonik ve opto-elektronik uygulamalarda dalgaboyu dönüştürücüsü olarak yüksek kullanım potansiyeline sahiptir [100]. Yüksek PLQY değerine sahip QD'lerin organik floroforlara kıyasla en önemli özelliği fotoağarmaya karşı olağanüstü fotostabiliteleridir. Bu da onlara katı hal aydınlatma gibi uygulamalarda uzun çalışma süreleri sağlar. Bu bakımdan, QD'lerin ışık yayan diyotlar ve ekran teknolojilerinin geliştirilmesi için yüksek potansiyele sahip oldukları farkedilmiş ve günümüzde ticari uygulamalarda (örneğin QD içeren TV'ler gibi) yer almışlardır [101, 102]. QD'ler, nano ölçekli boyutları nedeniyle, yığın (bulk) malzemeler ve moleküller arasında özelliklere sahiptir.

QD'ler yeterli enerjiye sahip (QD'lerin bant aralığı enerjisine eşit veya daha büyük enerjiye sahip) bir fotonu soğurduğunda, bir elektron iletim bandına uyarılarak valans bandında bir boşluk bırakır. Elektronlar uyarılmış enerji durumlarında kararlı olmadıklarından, valans bandına geri dönme eğilimindedir. Bu duruma "gevşeme (relaxation)" denir. Valans bandı ve iletim bandı arasındaki fazla enerji ışımalı (foton yayan) veya ışımasız (titreşimsel gevşeme-fotokimyasal etkileşim) olabilir. QD'nin boyutu küçüldükçe, parçacık yarıçapı Bohr eksiton yarıçapından (elektron ve boşluk arasındaki mesafe) daha küçük olur ve bu da kuantum kısıtlama etkisi (quantum confinement effect) adı verilen spektroskopik bir etkiye neden olur [103, 104]. Bu etkide, eksiton (foton ile uyarılmış elektron ve boşluk çifti), malzemenin eksiton Bohr yarıçapı mertebesinde küçük bir alana hapsedilir (Şekil 2.9). Fakat, elektron ve boşluk arasındaki Kolumbik çekimin varlığı, bunların tamamen ayrılmasını engeller. Enerji seviyeleri ayrık ve kuantize hale gelir ve bant aralığı bir yığın (bulk) yarı iletkenine göre artar. Böylece, Brus denkleminde [105] dayanarak, iletim bandının en düşük seviyesi (En Düşük İşgal Edilmemiş Moleküler Orbital (LUMO) olarak adlandırılır) ile valans bandının en yüksek seviyesi (En Yüksek İşgal Edilmiş Moleküler Orbital (HOMO) olarak adlandırılır) arasındaki enerji boşluğu aşağıda verilen denklemle yaklaşık olarak hesaplanabilir [106].

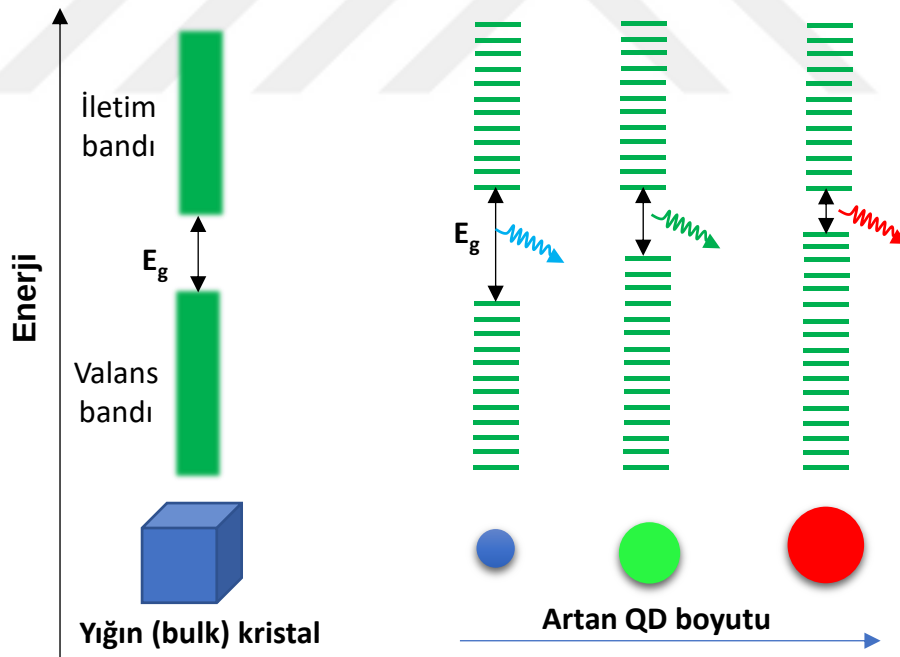
$$E_g(r) = \left[E_{g,bulk} + \frac{\hbar^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \right] - E_c \quad (2.2)$$

2.2 no'lu denklemde $E_g(r)$, QD yarıçapının bir fonksiyonu olarak bant boşluğu, $E_{g,bulk}$ yığın malzemenin bant aralığı enerjisi, r nanopartikül yarıçapı, m_e^* ve m_h^* sırasıyla elektron ve boşluğun etkin kütlesi, $\hbar$ Planck sabiti, e elektronun yükü ve E_c Coulomb çekim enerjisidir [44]. Yarı iletkenlerin karmaşık bant yapıları nedeniyle, bant aralığı enerjisini tahmin etmenin en basit yolu, bant yapılarının iletim bandının altına veya valans bandının üstüne yakın parabollerle yerleştirilmesiyle elde edilen etkili bir elektron veya boşluk kütlesi kullanmaktır. Etkin kütle yaklaşımı modelinde, boyuta bağlı yapısal kafes düzenlemeleri ve yüzey durumları gibi dikkate alınmayan bazı önemli parametreler vardır. Bu nedenle çok küçük kuantum noktaların deneysel sonuçlarını etkili bir şekilde tahmin edemez ve açıklayamaz. Bu sorunların üstesinden gelmek için, Baskoutas ve arkadaşları tarafından alternatif modeller (potential-morphing method, PMM) geliştirilmiştir [107].



Şekil 2.9 Kuantum yapıları için şematik gösterim. Sırasıyla soldan sağa yığın (bulk) malzeme, kuantum kuyu, kuantum tel ve kuantum nokta, [108] no'lu referanstan uyarlanmıştır.

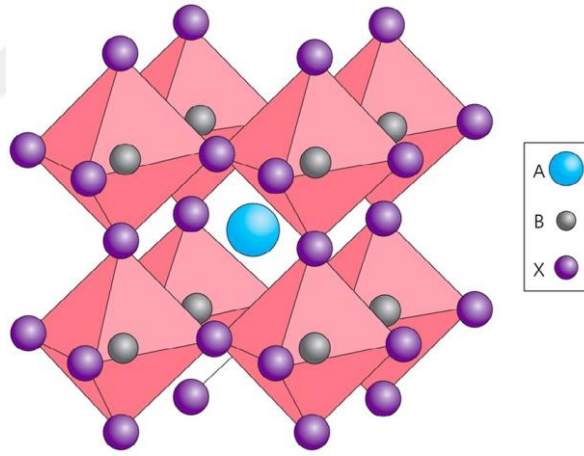
Kuantum sınırlama etkisi QD'lere boyut kontrolü yoluyla daha şiddetli ışırma, daha dar ışırma bantları ve dalga boyu ayarlanabilirliği gibi özellikler kazandırır. Şekil 2.10'da şematize edildiği gibi, büyük boyutlu QD'ler daha küçük bir enerji bant aralığı sayesinde kırmızı ışırma yaparken, daha küçük boyutlu QD'ler mavi ışık yayarlar. Bu durum, QD'lerin boyutlarını kontrol ederek ışırma renklerinin elektromanyetik spektrumun UV bölgesinden IR bölgesini kapsayacak şekilde ayarlanmasına olanak tanır.



Şekil 2.10 Yığın (bulk) kristal ve kuantum noktaların bant aralıklarının şematik gösterimi

2.4 Perovskit Kuantum Noktalar (PQD'ler)

Perovskit kelimesi, 1839'da Alman mineralog Gustav Rose tarafından Ural Dağları'nda keşfedilen CaTiO_3 mineralini adlandırmak için Rus mineralog Lev Perovski'nin (1792–1856) isminden türetilmiştir. Fakat günümüzde, perovskit terimi CaTiO_3 ile aynı yapıya sahip tüm malzeme gruplarını tanımlamak için kullanılmaktadır [109]. Şekil 2.11'de verildiği gibi, perovskitler genel olarak ABX_3 tipinde bir kristal yapıya sahiptir. Bu yapıda A kafesin köşe konumlarında bulunan ve genellikle B katyonlarından daha büyük, tek değerlikte (organik CH_3NH^+ , $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}^+$, veya inorganik Cs^+ gibi) iyonlardan oluşmaktadır. Kafesin hacim merkez konumundaki B katyonları 3d, 4d ve 5d geçiş metali (Pb^{+2} , Sn^{+2} veya Ge^{+2}) elementlerini, X ise kafesin yüzey merkez konumlarında yer alan halojenür iyonlarını (Cl^- , Br^- veya I^-) temsil etmektedir [110, 111]. Perovskit kristaller çoğunlukla kübik yapı sergilemesine rağmen, yapıdaki çarpılmalar (distorsiyon) simetri azalmasına yol açar. Bu sebeple, daha az simetrik olan tetragonal ve ortorombik yapıları da perovskit kristalleri arasında yaygındır [112, 113].

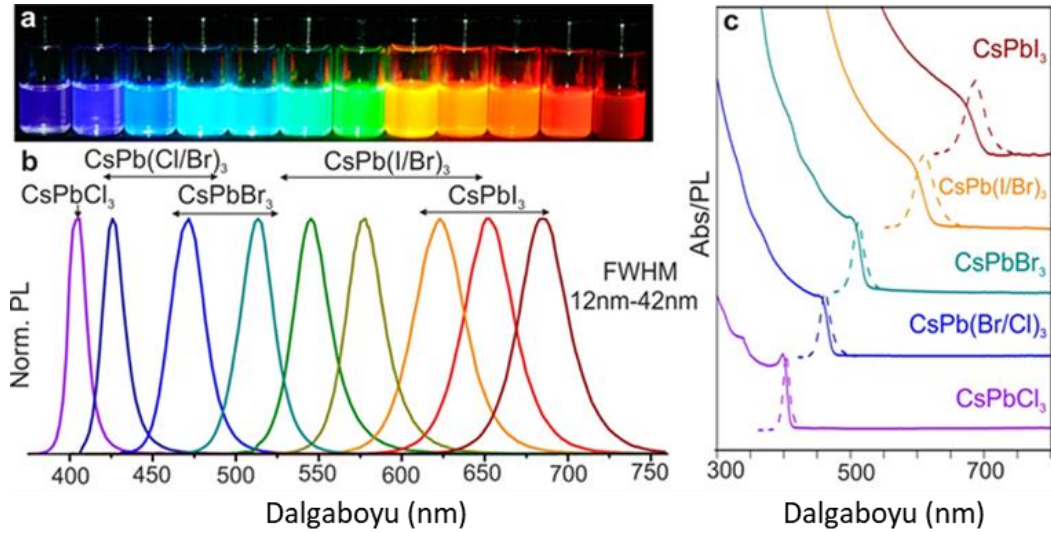


Şekil 2.11 Perovskit bileşiğinin şematik yapısı (A: CH_3NH^+ , $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}^+$ organik bileşiklerini veya Cs^+ iyonlarını, B: Pb^{+2} , Sn^{+2} veya Ge^{+2} iyonlarını ve X: Cl^- , Br^- veya I^- gibi halojenür iyonlarını temsil etmektedir)

Organik-inorganik hibrit perovskit sistemlerde organik katyonun uçucu olması nedeniyle uzun vadeli kararlılık sorunları vardır. Bu sistemlerin arasında, tamamen inorganik elementlerden oluşan CsPbX_3 (X= Cl^- , Br^- , I^-) esaslı perovskit kuantum noktaların (PQD'ler), yükek PLQY değerleri, üstün kimyasal ve ısı avantajlı özellikleri sayesinde lazerler, LED'ler, fotodedektörler ve güneş pilleri gibi bazı

önemli optoelektronik uygulamalar için mükemmel fotolüminesans malzeme adayı oldukları anlaşılmıştır [114-117].

Kolloidal perovskit CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) QD'ler, ilk olarak 2015 yılında Protesescu ve diğ. tarafından rapor edilmiştir [37]. Perovskit QD'ler, yüksek molar soğurum katsayılarına ve mükemmel ışık hasadı (light-harvesting) performansına sahiptir. CsPbX_3 PQD'lerin optik bant aralığı enerjisi dolayısıyla PL ışıma pozisyonları halojen bileşimine bağlı olarak tüm görünür aralıkta kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Örneğin, bir halojen iyonunun daha büyük boyutlu olanıyla değiştirilmesi (örneğin Br^- iyonunun yerine I^- iyonları gibi) soğurma ve ışıma bantlarının elektromanyetik spektrumun kırmızı bölgesine doğru kaymasına (kırmızıya kayma, red-shift) neden olur [37, 39]. Şekil 2.12a ve Şekil 2.12b'de perovskit CsPbX_3 kuantum noktalarının değiştirilen X anyonuna bağlı olarak ayarlanabilen bant aralığı nedeniyle UV ışık altında farklı renklerde ışıma yaptığı görülmektedir. Örneğin; CsPbBr_3 , CsPbCl_3 , CsPbI_3 yapıları sırasıyla yeşil, mavi ve kırmızı renkte ışıma yapmaktadırlar [37]. PQD'lerin boyutlarının büyümesi de Şekil 2.12'de gösterilen benzer eğilimlerle sonuçlanır. Böylece, PQD'lerin kompozisyon ve boyutlarının ayarlanmasıyla tüm görünür spektral aralıkta (400-700 nm) geniş bir renk gamı elde etmek mümkündür. Ek olarak, PQD'lerin ışıma bantları oldukça dar (12-42 nm) yarım maksimumda tam genişlik (FWHM) özellik sergiler ve bu sayede saf renkler elde edilebilmektedir. CsPbX_3 PQD'lerin arasında Br^- içeren kübik yapıli CsPbBr_3 mükemmel fotolüminesans özellikleri sayesinde araştırmacıların odak noktası haline gelmiş ve optoelektronik cihaz uygulamaları için arzu edilen en yüksek PLQY değerine (% ~100) bu yapı ile ulaşılmıştır [48, 51, 118]. Buna ilaveten, insan gözünün yeşil ışığa aşırı duyarlılığı nedeniyle özellikle arkadan aydınlatmalı ekranlar (backlit display) ve yeşil ışık yayan LED'ler veya katı hal aydınlatma uygulamaları için tercih sebebi olmaktadır [119-122].



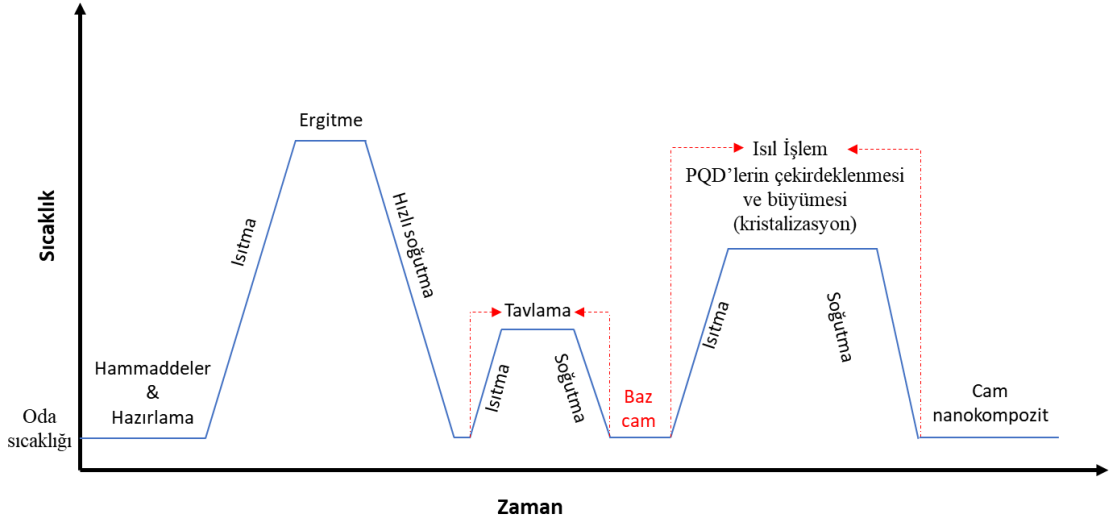
Şekil 2.12 Işıma ve bant aralığı boyut ve kompozisyona bağlı olarak tüm görünür spektral bölgeyi kapsayacak şekilde ayarlanabilen koloidal perovskit CsPbX_3 QD'ler (a) UV lambası altında ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (b) temsili PL spektrumları (CsPbCl_3 örnekleri için $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ geri kalan tümü için $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$) ve (c) tipik optik soğurum spektrumları [37]

Bugüne kadar, CsPbBr_3 PQD'lerin üretimi için sıcak enjeksiyon, ligand destekli aşırı doymuş yeniden kristallenme, solvotermal reaksiyon ve ultrasonikasyon gibi çeşitli yaş-kimyasal yöntemler geliştirilmiştir [35, 123, 124]. Ancak, bu yöntemlerle hazırlanan CsPbBr_3 PQD'lerin ticarileşmesine engel oluşturan kritik bir dezavantaj bulunmaktadır. CsPbBr_3 PQD'ler güçlü iyonik yapıları ve yüksek yüzey enerjilerinden dolayı su gibi polar çözücülere, havaya, sıcaklığa veya ışığa maruz kaldıklarında hızlı bir şekilde bozunmaya uğrayarak ışıma performanslarını kaybetmektedir [32, 44, 45, 110]. Bu sorunun çözümü için, CsPbBr_3 PQD'lerin polimerlerde ve inorganik matrislerde yüzeylerinin modifikasyonu, kapsüllenerek üretilmesi veya iyon katkılanması gibi çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Örneğin, Palazon ve diğ. 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, CsPbBr_3 nanokristal filmlerinin X-ışınlarına maruz bırakılmasının, PQD'lerin yüzeyi üzerine kaplanmış olan organik ligandların moleküllerarası C=C bağlanmasını indükleyerek dayanıklılıklarını artırdığını göstermiştir [125]. Zhang ve diğ., suya dayanıklı hibritler oluşturmak için poli(vinilpirolidon)- CsPbBr_3 nanokristalleri hazırlayarak onları polistiren matrisinin mikro yarımkürelerine katkılanmışlardır [126]. Wang ve diğ. CsPbBr_3 PQD'leri daha geniş bant aralıklı Cs_4PbBr_6 matrisine başarıyla katkılanarak, nanokristallerin ısı kararlılıklarını nispeten geliştirmiştir [127]. Başka bir çalışmada, Ravi ve diğ. $\text{CsPbBr}_3/\text{ZnS}$ çekirdek/kabuk (core/shell) nanoyapılarının,

PQD'lerin suya ve ışığa karşı dayanıklılığını arttırdığını göstermişlerdir [128]. Diğer bir önemli çalışmada ise, Parobek ve diğ. CsPbBr₃ PQD'lere Mn katkısının nanokristallerin ortam koşullarına karşı kararlılıklarını arttırdığını bildirmiştir [129]. Zhang ve diğ. CsPbBr₃ PQD'lerin stabilitesinin iyileştirilmesi için yüzey aktif madde ve silika kaplamanın sinerjik etkisini araştırmıştır [130]. Zhang ve diğ. ise silika kapsüllemenin CsPbBr₃ PQD'lerin ısı, ışık ve neme karşı dayanımlarını arttırdığını rapor etmiştir [131]. Ek olarak, bazı çalışmalarda CsPbBr₃-CsPbCl₃ [132], CsPbBr₃/CsPb₂Br₅ [133, 134] ve CsPbBr₃/TiO₂ [135] gibi eş yapılı veya hetero yapılı çekirdek-kabuk perovskit nano kristaller sentezlenerek kimyasal, ısı ve foto kararlılık üzerindeki etkileri test edilmiştir. Ancak, CsPbBr₃ PQD'lerin kimyasal ve ısı dayanımlarının arttırılması üzerine yapılan çok sayıda çalışmaya rağmen, yüzey koruyucu tabakanın yoğun olmayan yapısı nedeniyle çevresel etkilerden tam olarak korunamadığı tespit edilmiştir [20, 45, 53, 136]. Ayrıca, kolloidal yöntemle sentezlenen PQD'lerin sentezi için karmaşık reaksiyon düzeneklerinin yanı sıra zaman alan hazırlık işlemleri, yüksek maliyet ve ticari uygulama zorluğu gibi sorunlara neden olmaktadır [137].

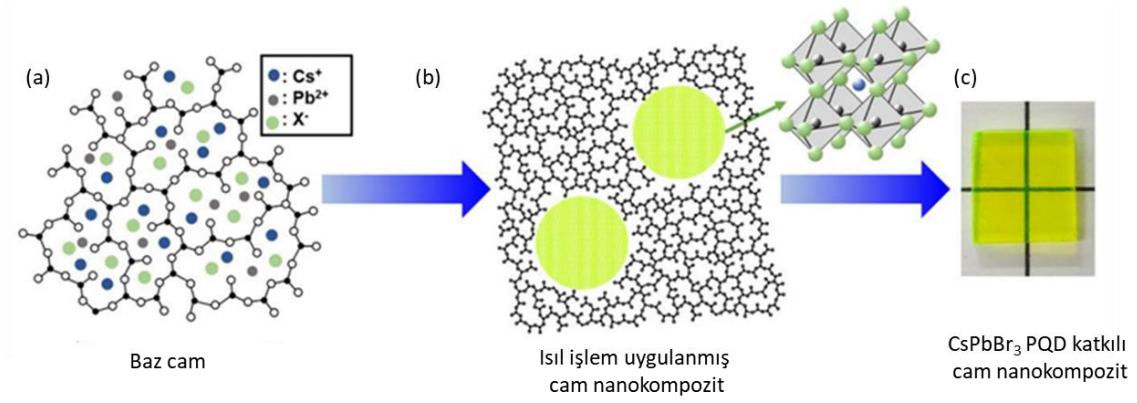
2.5 Fotolüminesans Özellik Gösteren Camlar ve Cam Nanokompozitler

Son yıllarda, CsPbBr₃ PQD'lerin yoğun yapı, yüksek ısı, mekanik ve kimyasal kararlılığı olan inorganik cam sistemlerin içerisine katkılandırılması ile kimyasal ve ısı dayanımlarının arttırılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir [44, 45, 53, 138-141]. Bu amaçla cam yapı içerisine katkılandırılan CsPbBr₃ PQD'ler ısı işlem vasıtasıyla kontrollü şekilde cam yapı içerisinde homojen olarak kristallendirilerek cam nanokompozitler (CNK'ler) oluşturulmaktadır. Bu yolla sentezlenen CsPbBr₃ PQD'lerin fotostabilite, nem direnci ve ısı kararlılıklarının kolloidal esaslı muadilleriyle karşılaştırıldığında önemli ölçüde iyileştiği kanıtlanmıştır [49, 50, 142, 143]. CNK'ler genellikle yaygın bir yöntem olan ergitme döküm ve ardından uygulanan kontrollü ısı işlem (kristalizasyon) tekniği kullanılarak sentezlenmektedir. CNK'lerin hazırlık sürecinin şematik bir gösterimi Şekil 2.13'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu yöntem, hammaddelerin ergitilmesini, ergiyiğin hızla oda sıcaklığına veya oda sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulmasını ve ardından tavlama ve ısı işlem uygulama adımlarını içerir.



Şekil 2.13 Ergitme döküm ve ardından kontrollü ısıtma işlemi kullanılarak PQD katkılı cam nanokompozit sentez aşamaları

CsPbBr₃ PQD katkılı CNK'lerin sentezi için ilk olarak, cam harmanını oluşturan bileşenler PQD bileşenleri ile birlikte stokiometrik oranlarına göre tartılır ve tam homojenliği sağlamak için agat havan içerisinde belirli bir süre boyunca karıştırılır. Karışım toz harmanı potalara (genellikle alümina, kuvars veya platinden mamül) yerleştirilir ve bir fırın içerisinde yüksek sıcaklıklarda ergitilir. Elde edilen ergiyik daha sonra önceden ısıtılmış kalıplara (örneğin paslanmaz çelik, bakır pirinç veya grafit, vb.) dökülerek renksiz ve saydam “baz camlar” elde edilir (Şekil 2.14a). Baz camlar, hızlı soğutmadan kaynaklanan iç gerilmeleri ortadan kaldırmak için tavllanır ve fırın içerisinde yavaş bir soğutma hızıyla oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bu aşamada, PQD'yi oluşturacak olan anyon ve katyonların difüzyonları için yeterli zaman yoktur ve bu nedenle PQD bileşenleri cam ağ yapısında homojen bir şekilde dağılmış halde kalırlar. Bu nedenle, cam içerisinde PQD'leri oluşturmak için baz camlar ayrıca ısıtma işlemi tabi tutulur. Isıl işlem adımı sırasında, PQD'leri oluşturan iyonlar aşamalı olarak yayılır, birbirlerine bağlanır ve PQD'leri oluşturur (Şekil 2.14 b, c). Difüzyon kontrollü ısıtma süreci, PQD'lerin cam yapıda eş zamanlı olarak çekirdeklenmesi ve büyümesiyle sonuçlanır ve PQD'ler büyüdükçe kararsız hale kıyasla (camsı yapı) daha kararlı bir duruma ulaşarak (cam nanokompozit yapı) cam yapının serbest enerjisini düşürür [40, 144-146]. Bu nedenle, inorganik camlarda PQD oluşumunun temel prensibi, aşırı doymuş katı çözeltilerin difüzyon kontrollü faz ayrışması ve ardından PQD'lerin çekirdeklenmesi ve büyümesi (difüzyon kontrollü büyüme ve zamana bağlı büyüme) aşamalarını içerir [146].



Şekil 2.14 CsPbBr₃ PQD katkıli cam nanokompozitlerin sentezlenme sürecinin şematik gösterimi (a'da verilen cam ağ yapısında siyah ve beyaz toplar sırasıyla silisyum ve oksijen iyonlarını temsil etmektedir, [53] no'lu referanstan uyarlanmıştır.

Homojen veya heterojen çekirdeklenme süreci, atomların bir araya gelerek oluşturduğu parçacığın yarıçapının kritik yarıçap değerinden (r_c) büyük olduğu durumda gerçekleşir. Kritik yarıçap r_c , birim hacim başına serbest enerji (ΔG_v) ve birim alan başına arayüzey serbest enerjisi (σ) tarafından belirlenir [147].

$$r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (2.3)$$

2.3 no'lu denklemde ΔG_v cam içerisindeki PQD'lerin çekirdeklenme süreci sırasında yerel sıcaklığın bir fonksiyonudur ve aşağıda verilen denklem ile ifade edilir [148].

$$\Delta G_v = -\frac{H(T-T_0)}{T_0^v} \quad (2.4)$$

2.4 no'lu eşitlikte T yerel sıcaklık, T_0 kimyasal denge anındaki katı çözeltinin sıcaklığı, v iyonun özgül hacmi ve H ortalama özgül entalpidir.

Homojen çekirdeklenme bölgesel konsantrasyonun cam içerisindeki katkı maddelerinin aşırı doymuş çözünürlüğünü aştığında meydana gelir. Homojen çekirdeklenmenin ilk aşamasında çekirdek sayısı zamanla artar. Heterojen çekirdeklenme ise cam ağdaki kusur bölgeleri gibi enerji bariyerini azaltan çekirdeklenme merkezlerinin varlığına bağlıdır. Heterojen çekirdeklenmede çekirdek sayısı, bu kusurlu sayılabilecek bölgelerin sayısı ile belirlenir. Bir çekirdeğin daha büyük bir parçacığa büyümesi, kontrollü difüzyon büyümesi ve zamana bağlı kabalaşma (coarsening) süreçlerine bağlı olarak gerçekleşir [147]. Kontrollü difüzyon büyümesi sürecinde, PQD'yi oluşturacak anyon ve katyonlar cam

matristen kristal faz kümesinin konumuna doğru difüze olurken, parçacık boyutu (r) zamanın (t) karekökü ile kademeli olarak artar [148].

$$r = - \left(2D \frac{C_{\infty} - C_e}{C_p - C_e} t \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

2.5 no'lu denklemde C_{∞} , $t = 0$ olduğunda cam matristeki reaktanların (kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesinde kullanılan başlangıç malzemeleri) konsantrasyonu, C_e ve C_p reaktanların sırasıyla denge ve mevcut durumdaki konsantrasyonu, D ise matris içindeki reaktanların difüzyon katsayısıdır.

Kontrollü difüzyon büyümesiyle, katkı iyonlarının konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonu C_{∞} 'dan denge konsantrasyonu C_e 'ye doğru kademeli olarak azalır. Cam içerisinde kontrollü difüzyonla oluşan PQD'lerin boyut dağılımı genişse, kabalaşma süreci gerçekleşmeye başlar. Büyük boyutlu partiküller büyümeye devam eder ve küçük boyutlu partiküller tükenmeye başlar. Reaktif iyonlar, çözeltideki QD'lerin Oswald olgunlaşmasına benzer şekilde, küçük boyutlu kristal faz parçacıklarından büyük boyutlu olanlara yayılır. Bu difüzyon sürecinin itici gücü, küçük boyutlu partiküller ile büyük boyutlu olanlar arasındaki konsantrasyon farkı tarafından sağlanır. Cam matris içindeki bir kristal faz partikülünün yakınındaki iyonların çözünürlüğü bu partikülün boyutuna bağlıdır ve aşağıda denklemde verilen Thomson-Freundlich ilişkisi ile belirlenir [149].

$$RT \ln \frac{a_i}{a_i^0} = 2V_m \sigma \left(\frac{2}{r} \right) \quad (2.6)$$

2.6 no'lu denklemde R gaz sabiti, a_i ve a_i^0 sırasıyla kavisli arayüzey ve düzlemsel arayüzey için çözünürlüğü gösterir. V_m , kristal faz parçacıklarının molar hacmidir. Yapılan hesaplamalara göre, küçük boyutlu kristalleri çevreleyen serbest iyonların konsantrasyonu büyük boyutlu partiküllerinkinden daha büyüktür. Bu nedenle, iki farklı boyuttaki parçacık arasında bir konsantrasyon gradyanı vardır ve bu da kabalaşmanın oluşumunu teşvik eder. Kabalaşma sürecinde zamanla artan partikül yarıçapı, r , aşağıdaki denklem ile ifade edilir [149, 150].

$$r = \left(\frac{8\sigma v^2 C_e D}{9kT} t \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.7)$$

2.7 no'lu denklemde k Boltzmann sabiti, v ise çözücü içindeki bir molekülün hacmidir.

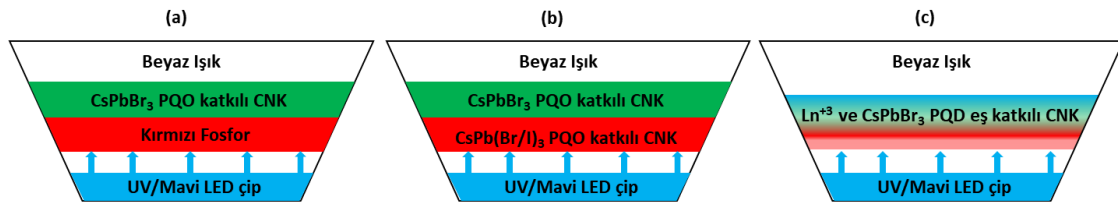
Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda, CsPbBr₃ PQD'lerin baz cam içerisinde lazer destekli kristalizasyon yöntemiyle de oluşturulabileceği gösterilmiştir [50, 143, 151]. Perovskitlerin iyonik doğası ve düşük oluşum enerjileri nedeniyle femtosaniye uyarım altında lazer ile doğrudan yazma tekniği kullanılarak yüksek ışıma şiddetine sahip desenli CsPbBr₃ PQD katkılı CNK'ler sentezlenebilmiştir. Bu yöntemde, PQD katkılı baz camların ergitme döküm yöntemiyle sentezlenmesinin ardından, ultra hızlı darbeli lazer ışınları ile cam yüzeyi taranarak bölgesel sıcaklık artışı sağlanır ve böylece PQD'lerin oluşumu tetiklenir. Bu yaklaşım, CsPbBr₃ PQD katkılı lüminesans özellikli cam nanokompozitlerin desenli şekilde üretilibilmeleri için önemli bir fırsat sunmaktadır. Bu yöntemin kullanıldığı bir çalışmada Huang ve diğ. 800 nm femtosaniye lazer kullanarak cam içerisinde CsPbBr₃ PQD'lerin 3 boyutlu üretimini gerçekleştirmiştir [50]. Desenli PQD'lerin 3 boyutlu lüminesans özellikleri lazer aracılığıyla silinebilmiş ve ardından tavlama ile geri kazanılmıştır. CsPbBr₃ PQD'lerin cam içerisinde 3 boyutlu üretimi, optik veri depolama, 3 boyutlu ekranlar ve güvenlik uygulamaları için umut vaat etmektedir. Ancak, bu yöntemle CsPbBr₃ PQD'lerin sentezi için pahalı ve karmaşık ekipmanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Isıl işlem prosedürüne ihtiyaç duymadan PQD'lerin cam içerisinde bir başka sentez tekniği ise mekanik kristalizasyon yöntemidir [152]. Bu yaklaşım, düşük ergime noktalı camlara (fosfat camlar gibi) öğütme, sürtünme veya parçalama gibi mekanik kuvvet uygulanarak PQD'lerin sentezlenmesini içermektedir [152]. Cama mekanik bir kuvvet uygulandığında, cam ağ yapısındaki kimyasal bağlar kopar. Kimyasal bağların koparılmasıyla ortaya çıkan enerji, cam yüzeyinde CsPbBr₃ PQD'ler üretmek için Cs⁺, Pb⁺² ve Br⁻ iyonlarının hareketini teşvik eder. Öte yandan, kimyasal bağların kopması camın ağ yapısını gevşetir. Böylece, iyonların hareketi ile PQD'lerin oluşumu sağlanır. Mekanik kristalizasyon yöntemi uzun süreler gerektirmesi ve CsPbBr₃ PQD'lerin tam homojenliğinin sağlanamaması gibi dezavantajları nedeniyle CNK üretimi için yaygın kullanılan bir yöntem değildir.

2.6 Fotolüminesans Özellik Gösteren Cam ve Cam Nanokompozitlerin Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları

Gerek artan enerji ihtiyacı gerekse yoğun enerji tüketiminin getirdiği çevresel sorunlar nedeniyle enerji tasarrufuna yönelik çözümler son yıllarda giderek daha önemli hale gelmektedir. Aydınlatma uygulamalarına harcanan enerjinin genel

enerji tüketiminde büyük bir paya sahip olduğu göz önüne alındığında, aydınlatma teknolojilerinde kullanılacak yüksek verimli, düşük maliyetli malzemelerin hem ekonomik hem de çevresel açıdan büyük bir öneme sahip olduğu anlaşılmaktadır. Son yıllarda, geleneksel LED'lerin performans sorunlarına bir çözüm olarak yüksek ısı ve kimyasal kararlılık ve düşük maliyet gibi avantajlı özellikleri ile lantanit katkı camlar ve üstün optik ve elektronik özellikleri ile CsPbBr_3 PQD katkı cam nanokompozitler büyük ilgi görmektedir.

CsPbBr_3 PQD katkı cam nanokompozitlerden beyaz ışık eldesi ile ilgili literatürde bugüne kadar farklı yaklaşımlar kullanılarak çeşitli çalışımlar gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşımlarda en sık kullanılan yöntemler genel hatlarıyla Şekil 2.15'te gösterilmiştir. Bu yöntemlerin tümünde uyarım kaynağı olarak UV-LED çipi veya mavi-LED çipi kullanılmaktadır. Şekil 2.15a'da verilen yöntemde yeşil renkte ışıma yapan CsPbBr_3 PQD katkı CNK ve kırmızı renkte ışıma yapan fosfor bir araya getirilerek beyaz ışık elde edilmiştir [20]. Şekil 2.15b'de ise yeşil renkte ışıma yapan CsPbBr_3 PQD katkı CNK ve kırmızı renkte ışıma yapan CNK cam dilimleri (örneğin CsPbBr/I_2 gibi) birleştirilerek beyaz ışık elde edilmiştir [53]. Şekil 2.15c'de ise lantanit ve CsPbBr_3 PQD eş katkı CNK'lerden beyaz ışık elde edilmiştir [29, 54].



Şekil 2.15 UV/Mavi LED çip uyarımı altında (a) CsPbBr_3 PQD katkı CNK ve fosfor (b) CsPbBr_3 PQD katkı CNK ve $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ PQD katkı CNK (c) lantanit ve CsPbBr_3 PQD katkı CNK ile elde edilen beyaz ışık yayan LED'lerin şematik gösterimi

Bu bölümde, renk ile ilgili özellikler ve beyaz ışığı tanımlamak için kullanılan temel parametreler hakkında bilgiler verildikten sonra bugüne kadar literatürde katı hal aydınlatma uygulamalarına yönelik olarak gerçekleştirilen lantanit katkı fotoluminesans özellik gösteren camlar, CsPbBr_3 PQD katkı CNK'ler ve son olarak lantanit ve CsPbBr_3 PQD katkı CNK'ler ile ilgili çalışmalar özetlenecektir.

2.6.1 Lantanit Katkı Camlar

Chao ve diğ. 1991 yılında ilk kez cam içerisinde sırasıyla Ce^{+3} , Tb^{+3} ve Mn^{+2} iyonlarından kaynaklanan mavi, yeşil ve kırmızı renklerin eş zamanlı ışınmasıyla

beyaz ışık elde etmişlerdir [153]. Bu öncü çalışmanın ardından, farklı lantanit katkı cam sistemleri geliştirilerek katı hal aydınlatma uygulamalarında kullanılmak üzere potansiyelleri değerlendirilmiştir [24]. Lantanit iyonları arasında, özellikle mavi (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$: 470-500 nm) ve sarı-turuncu (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$: 570-600 nm) bölgedeki ışıma bantları sayesinde doğrudan beyaz ışık yayabilen Dy^{+3} iyonları üzerine literatürde son dönemde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu iki karakteristik geçişten ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ geçişi Dy^{+3} iyonunun katkılандığı malzemeden ve yerel ortamdan güçlü bir şekilde etkilenmektedir [154-156]. Dolayısıyla Dy^{+3} katkı camlar, iyon katkı konsantrasyonu veya katkı yapılan konak cam bileşimi ile ayarlanabilen uygun bir sarı-mavi (Y/B) yoğunluk oranında beyaz ışık yayabilmektedir. Dy^{+3} iyonlarının lüminesans özellikleri cam konağın yapısı ve bileşiminden büyük oranda etkilendiğinden, yüksek kalitede WLED'lerin geliştirilmesi için farklı cam sistemlerinde ve farklı oranlarda Dy^{+3} katkısı üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır [21, 157-160]. Örneğin, Kıbrıslı ve diğ. 2019 yılında Dy^{+3} katkı (katkı oranı %0-3 mol arasında değişmekte) tellürit bazlı camlar geliştirmiş ve %1 mol olarak belirledikleri optimum Dy^{+3} oranı katkı camlar ile 453 nm uyarım altında beyaz ışık elde etmişlerdir [21]. Elde edilen sonuçlardan, genel olarak artan lantanit konsantrasyonu ile ışıma şiddetinin arttığı, ancak optimum bir konsantrasyon değerinin üzerine çıkılmasıyla PL sönümle mekanizmasının devreye girmesi neticesinde ışıma şiddetinde azalma eğilimi olduğu tespit edilmiştir. Farklı bir çalışmada Pawar ve diğ. %0-7 mol oranında Dy^{+3} katkı lityum alüminoborat camlarının UV uyarımı altında çıplak gözle görülebilen yoğun beyaz ışık (optimum Dy^{+3} katkılama oranı %0,4 olarak bildirilmiştir) sergilediğini göstermiştir [161]. Ancak, cam içerisine katkılılan Dy^{+3} iyonunda kırmızı ışıma bantlarının eksikliği veya ihmal edilebilecek kadar düşük şiddette gözlemlenmesi nedeniyle nispeten düşük CRI değerleri elde edilmektedir. CRI değerlerini artırmak için alternatif bir yöntem olarak cam bileşimine Dy^{+3} ile birlikte kırmızı ışıma yapabilen çeşitli lantanitleri katkılamaktır. Bu lantanitler arasında, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) geçişleri sayesinde şiddetli kırmızı ışıma yapabilen Eu^{+3} (en şiddetli olanı ~613 nm) oldukça popülerdir ve Dy^{+3} iyonlarının yetersiz kırmızı ışımasını telafi etmek için yaygın olarak tercih edilmektedir. Örneğin, Lodi ve diğ. kalsiyum boroalüminat camlarda Dy^{+3} ve Eu^{+3} iyonlarını bir arada katkılayarak 405 nm uyarım kaynağı altında CIE

koordinatları ($x = 0,33$, $y = 0,30$) olan, CRI değeri 28-51 arasında değişen beyaz ışık elde etmişlerdir [162].

Yukarıda da bahsedildiği gibi, Dy^{+3} katkı camlar, cam bileşimine ve katkı konsantrasyonuna bağlı olarak ayarlanabilen sarı (~ 575 nm) ve mavi (~ 484 nm) ışımaların ideal bir kombinasyonunda beyaz ışık yayabilir. Bununla birlikte, çeşitli cam sistemlerinde ~ 575 nm'deki ışım bandının şiddeti ~ 484 nm'deki mavi ışımayı bastırarak canlı sarı ışım oluşumuna neden olur. Bu noktada, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ geçişlerinden kaynaklı mavi ışım yapabilen Tm^{+3} iyonları, geliştirilmiş renk saflığına sahip beyaz ışık eldesi için genellikle Dy^{+3} ile birlikte cam içerisine katılır. Örneğin Chen ve diğ., Dy^{+3} ve Tm^{+3} katkı fosfat bazlı camlardan 353 nm uyarım altında mükemmel CIE renk koordinatlarına ($x=0,332$, $y=0,320$) sahip beyaz ışık elde etmişlerdir [163].

Tek veya çift lantanit katkı çalışmaların yanı sıra, katı hal aydınlatma uygulamaları için üçlü lantanit katkı camlarda literatürde yoğun ilgi görmektedir [153, 164, 165]. Ayrıca literatürde, beyaz ışımın alt enerji dönüşüm mekanizması ile elde edildiği yukarıda bahsedilen çalışmalara ek olarak, üst enerji dönüşüm mekanizması yoluyla beyaz ışık eldesi de kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Ancak, bu yolla elde edilen beyaz ışığın PLQY değerlerinin düşük olması ve mevcut LED sistemlerde kullanılan uyarım kaynaklarının (UV veya mavi LED chip) daha pahalı ve daha az yaygın olan uyarım kaynaklarıyla değiştirilme gereksinimleri nedeniyle geri planda kalmaktadır.

2.6.2 CsPbBr₃ PQD Katkı Cam Nanokompozitler

Son yıllarda yapılan yoğun çalışmalar neticesinde, CsPbBr₃ PQD katkı cam nanokompozitler üzerine önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve mükemmel optik ve fotoluminesans özellikleri sayesinde katı hal aydınlatma uygulamalarında umut vadeden bir fotoluminesans malzeme olarak ön plana çıkmışlardır. Örneğin, Di ve diğ. 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, CsPbBr₃ PQD katkı fosfosilikat cam nanokompozit kullanarak yüksek verimli WLED üretmiştir [20]. Bu çalışmada WLED, mavi-LED çipi ile CsPbBr₃ PQD katkı CNK (yeşil-ışık) ve ticari olarak temin edilebilen kırmızı bir fosfor ($CaAlSiN_3:Eu^{+2}$) birleştirilerek tasarlanmıştır. Üretilen WLED'in CIE koordinatlarının ($x=0,3940$, $y= 0,3475$) olduğu, yüksek CRI (83,4) ve düşük CCT (3674 K) değerlerinin elde edildiği tespit edilmiştir.

Yuan ve diğ. 2018 yılında mavi LED çipi (InGaN) uyarım kaynağı kullanarak ve ticari olarak temin edilebilen kırmızı fosfor ($\text{Eu}^{+2}:\text{CaAlSiN}_3$) ve CsPbBr_3 PQD CNK tozunu birleştirerek LED cihazları tasarlamıştır [166]. Tasarlanan bu LED'den kırmızı fosfor ve CNK tozu oranları ayarlanarak camgöbeği (1:0 ve 0,9:0,1), beyaz (0,8:0,2) ve turuncu (0,6:0,4) arasında değişen farklı ışımaya renkleri elde etmişlerdir. Tasarlanan WLED ise optimum kırmızı-yeşil oranı olan 0,8:0,2 ile CIE renk koordinatları ($x=0,33, y=0,35$) olan, ~ 92 CRI, ~ 5600 K CCT ile canlı bir beyaz ışık sergilemiştir.

Yukarıda bahsedilen çalışmalardan da anlaşılacağı üzere, CsPbBr_3 PQD katkılı CNK'lerin kırmızı ışımaya yapan bileşen eksikliği ticari fosfor ile telafi edilmeye çalışılmıştır. Buna alternatif olarak bazı araştırmacılar kırmızı ışımaya yapabilen CsPbI_3 PQD katkılı CNK'leri kullanmıştır. 2019 yılında Ye ve diğ., CsPbBr_3 PQD katkılı CNK ve $\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$ PQD katkılı CNK dilimlerini mavi bir LED çipinin üzerine yerleştirerek WLED geliştirmiştir. Geliştirilen bu WLED, $\sim 23,51$ harici kuantum verimi, ($x= 0,32, y= 0,34$) CIE renk koordinatları ve ~ 70 CRI değeri ile canlı beyaz ışımaya yapmıştır [53]. Başka bir çalışmada Chen ve diğ., katı hal aydınlatma uygulamalarında renk dönüştürücü olarak kullanılmak üzere tüm CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Cl/Br}, \text{Br}, \text{Br/I}$ ve I) QD ailelerini ayrı ayrı cam içerisinde sentezlemiştir [136]. Bu çalışmada CsPbBrCl_2 , CsPbBr_3 , $\text{CsPbBr}_{0,5}\text{I}_{2,5}$ PQD katkılı CNK tozlarının reçine içerisinde dağılmış karışımı, UV ışığı uyarımı altında 5850 K CCT ve 72 CRI değerleri ile parlak beyaz ışık yaymıştır.

2.6.3 Lantanit ve CsPbBr_3 PQD Katkılı Cam Nanokompozitler

Tek başına lantanit ve CsPbBr_3 PQD katkılı çalışmalara alternatif olarak bazı araştırmacılar CsPbBr_3 PQD ile lantanit iyonlarını cam içeresine birlikte katkılایarak ticari fosfor bileşenini aradan çıkartmayı hedeflemiştir. Bu sayede, lantanit ve CsPbBr_3 katkılı cam nanokompozitleri sentezleyerek, uyarım dalga boyunun değiştirilmesiyle ışımaya rengi ayarlanabilen çok renkli LED'ler (multi color LEDs) üretmişlerdir.

Örneğin, Yuan ve diğ. 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada, Eu^{+3} ve CsPbBr_3 PQD katkılı CNK'ler sentezlemiş ve bu CNK'leri mavi çip ile uyararak bir WLED dizayn etmişlerdir [54]. Sonuç olarak, 42,5 CRI, düşük CCT (2403 K) ve ($x= 0,4103, y= 0,4215$) CIE koordinatları elde etmişlerdir. Cheng ve diğ. tarafından 2018 yılında yapılan bir çalışmada ise, $\text{Tb}^{+3}/\text{Eu}^{+3}$ ve CsPbBr_3 PQD katkılı CNK'ler sentezlenmiştir

[29]. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ geçişi nedeniyle ~ 541 nm'de yeşil ışıma yapabilen Tb^{+3} iyonlarının $CsPbBr_3$ PQD'nin ışıma pikinin kırmızıya kaymasına neden olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada geliştirdikleri CNK'yi mavi çip kullanarak uyarmış ve (0,3335, 0,3413) CIE koordinatları, yüksek CRI (85,7) ve düşük CCT (4995 K) değerlerini sahip WLED oluşturmuşlardır.

Literatürde bugüye kadar gerçekleştirilen çalışmalardan farklı olarak bu tez çalışması kapsamında (i) Eu^{+3}/Dy^{+3} ve $CsPbBr_3$ PQD ve (ii) Eu^{+3}/Tm^{+3} ve $CsPbBr_3$ PQD katkılı CNK'ler sentezlenerek katı hal aydınlatma uygulamalarında renk dönüştürücü olarak kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir [167, 168]. Bu çalışmalara ait sonuçlara ve detaylı açıklamalara sonuçlar ve tartışma bölümünde (4. Bölüm) yer verilmiştir.

Yüksek aydınlatma verimine sahip CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitlerin sentezlenmesi sürecinde başlangıç kimyasal tozlarının seçimi ve bileşim oranlarının belirlenmesi, cam harmanının hazırlanması, ergitme ve döküm aşamaları ve ısıtma işlem parametrelerinin büyük önemi vardır. Bu bölümde ilk olarak CsPbBr₃ PQD'lerin üç farklı cam matris (tellürit, silika ve borosilikat) içerisinde sentezlenme aşamaları detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Ardından, lantanit iyon çiftleri (Eu³⁺/Dy³⁺ ve Eu³⁺/Tm³⁺) katkılı CsPbBr₃ PQD cam nanokompozitlerin sentez detaylarına yer verilmiştir. CsPbBr₃ PQD'lerin cam yapı içerisinde başarılı bir şekilde sentezi çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak doğrulanmaktadır. Bu nedenle, deneysel çalışmaların ikinci bölümü sentezlenen cam nanokompozit numunelerin karakterizasyon çalışmalarına ayrılmıştır.

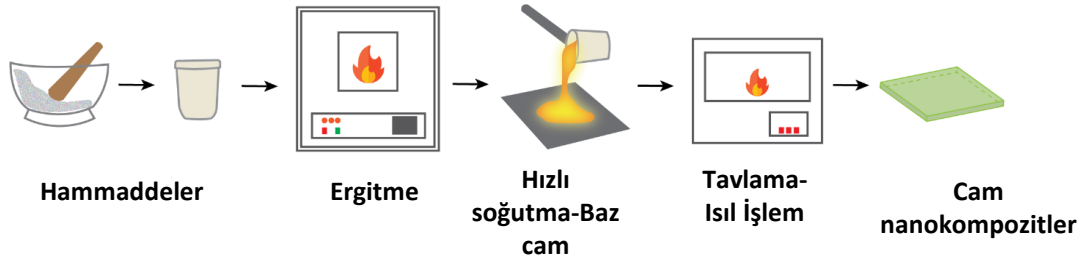
3.1 Cam Nanokompozitlerin Sentezi

Numunelerin sentezi için Sigma Aldrich ve Alfa Aesar firmalarından temin edilen yüksek safiyette başlangıç kimyasalları ayrıca bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan direkt olarak kullanılmış olup, her bir cam sistemi için kullanılan kimyasal tozları ayrı ayrı listelenmiştir. Tellürit cam nanokompozitlerin üretimi için; TeO₂ (%99,99), WO₃ (%99,8), Li₂CO₃ (%99), CsBr (%99,9) ve PbBr₂ (%99) başlangıç kimyasal tozları kullanılmıştır. Silika cam nanokompozitlerin üretimi için; SiO₂ (%99,5), Li₂CO₃ (%99), Al₂O₃ (%99,5), ZnO (%99,5), CsBr (%99,9), PbBr₂ (%99) başlangıç kimyasal tozları kullanılmıştır. Borosilikat cam nanokompozitlerin üretimi için; SiO₂ (%99,5), H₃BO₃ (%99,5), Al₂O₃ (%99,5), ZnO (%99,5), CsCO₃ (%99), PbBr₂ (%9) başlangıç kimyasal tozları kullanılmıştır. Eu³⁺/Dy³⁺ ve Eu³⁺/Tm³⁺ iyon çiftleri katkılı cam nanokompozitler ise Eu₂O₃ (%99,9), Dy₂O₃ (%99,9) ve Tm₂O₃ (%99,9) kimyasal tozları kullanılarak belirtilen silika ve borosilikat cam sistemleri içerisinde sentezlenmiştir.

Tez çalışmasında, CsPbBr₃ kuantum nokta ve lantanit katkılı tellürit, silika, ve borosilikat esaslı cam nanokompozitlerin üretimi için ergitme döküm ve ardından kontrollü kristalizasyon (ısıtma işlemi) yöntemi kullanılmıştır. CsPbBr₃ PQD'lerin gerek

ışırma verimleri ve renk özellikleri gerekse ısı ve kimyasal dayanımları için uygun cam matris seçimi oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında, CsPbBr₃ kuantum noktalar tellürit, silika ve borosilikat esaslı üç farklı cam matrise katkılanırılmıştır. Tellürit cam sistemi, üretim kolaylığı sağlayan düşük ergime sıcaklığı (~800  C), düşük fonon enerjisi, yüksek oranda lantanit ve kuantum nokta çözebilme kabiliyeti, iyi ısı ve kimyasal kararlılık gibi aydınlatma uygulamaları için avantajlı özellikleri sebebiyle tercih edilmiştir [21, 169]. Silika esaslı cam sistemler ise görünür bölgede yüksek ışık ger irgenliği, düşük üretim maliyeti, kimyasal ve ısı kararlılık, yüksek sertlik ve mekanik dayanım gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmiştir. Bu tez çalışmasında silika cam sisteminde, cam yapıcı olan SiO₂'ye ilaveten, modifiye edici olarak ZnO daha iyi kimyasal dayanıklılık sağlaması, Al₂O₃ kimyasal dayanıklılığın yanı sıra mekanik mukavemeti ve ışırma özelliklerini artırması, Li₂O ise ergime sıcaklığını düşürmenin yanı sıra cam ağ yapısında bağlanmamış oksijen bölgeleri oluşturarak kuantum noktaların kolay kristallenmesini sağlayan iyonik hareketi kolaylaştırması nedeniyle seçilmiştir.     nc  cam sistemi olan borosilikat cam sistemi ise, düşük ısı genleşme katsayısı (20   C'de $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) sayesinde diğer cam sistemlerine göre ısı şoka karşı daha dayanıklı olması, yaygın kullanım ve kolay şekillendirilebilirlik gibi benzersiz özellikleri nedeniyle tercih edilmiştir.

Ergitme döküm yöntemiyle cam nanokompozitlerin üretiminde takip edilmesi gereken bazı ortak üretim adımları vardır. Bu bölümde her bir cam sistemi için ortak olan işlem adımlarına detaylı olarak değinilmiştir. Ardından, çalışacak cam sistemi özelinde farklı olan koşullar alt başlıklar altında toplanmıştır. Ergitme döküm yöntemi cam veya cam nanokompozitlerin sentezi için geleneksel ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem homojen hale gelene kadar karıştırılmış başlangıç hammadelerin ergitilmesini ve elde edilen ergiyiğin hızlı bir şekilde oda sıcaklığına veya oda sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulmasını içermektedir (şekil 3.1).



Şekil 3.1 CsPbBr₃ PQD ve lantanit katkılı cam nanokompozitlerin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi, [170] no'lu referanstan uyarlanmıştır.

Tez çalışması kapsamında, çalışılacak cam sistem baz alınarak seçilen başlangıç hammaddeleri stokiyometrik oranlarına göre tartılmış ve tam homojenliği sağlamak için agat havan içerisinde belirli bir süre boyunca karıştırılmıştır. Ardından, iyice karıştırılmış olan toz harmanları kuvars veya alümina potaların içine konularak tellürit, silika ve borosilikat cam matrislerine bağlı olarak sırasıyla 800 °C'de 30 dk, 1350 °C'de 10 dk ve 1200 °C'de 30 dk süreyle ergitilmiştir. Daha sonra fırından alınan potaların içerisindeki ergiyik önceden ısıtılmış paslanmaz çelik kalıplara dökülerek cam numuneler (baz camlar) üretilmiştir. Hızlı soğutma sonrası oluşan ısıl gerilmeleri gidermek amacıyla baz camlar cam geçiş sıcaklıklarının altında seçilen sıcaklıklarda, tellürit camlara 250 °C' de 5 saat, silika camlara 400 °C'de 5 saat ve borosilikat camlara 400°C'de 5 saat olarak uygulanmak üzere, tavlama işlemine tabi tutulmuş ve ardından numuneler fırın içerisinde kontrollü olarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Tavlama işleminin ardından baz camlara cam geçiş sıcaklığının üzerinde ve camın kristalizasyon sıcaklığının altında seçilen sıcaklıklarda kontrollü ısıl işlemler uygulanarak CsPbBr₃ kuantum noktaların cam yapı içerisinde kontrollü kristalizasyonu sağlanmıştır. Son olarak, hazırlanan tüm numuneler, optik karakterizasyon çalışmaları için yüzey hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu amaçla numunelerin yüzeyleri 120, 320, 600, 1200 ve 2500 SiC zımparalar ile zımparalanmıştır. Her adım arasında numuneler ultrasonik temizleyici kullanılarak alkol ile temizlenmiştir. Numunelerin son parlatma işlemi 1 mikron boyutunda elmas pasta ve parlatma bezi (keçe) kullanılarak yapılmıştır. Bu işlemler sonucunda yaklaşık 2 mm kalınlığa sahip düzgün ve paralel yüzeyler elde edilmiştir.

3.1.1 CsPbBr₃ PQD Katkılı Tellürit Cam Nanokompozitlerin Sentezi

CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitler 25Li₂O–25WO₃–50TeO₂+(3CsBr–6PbBr₂) %mol bileşimindeki tellürit cam sistemi içerisinde ergitme döküm ve ardından uygulanan kontrollü kristalizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. CsPbBr₃ katkılı tellürit esaslı baz camlara uygulanan ısıt işlemler ile iki farklı cam nanokompozit seti hazırlanmıştır. İlk setteki cam nanokompozitler değişen sıcaklıklarda (310, 330, 350, 370 °C) sabit bir süre (3 saat) ısıt işlem uygulanarak üretilmiştir. İlk numune setinin ısıtma sonuçlarının değerlendirilmesiyle optimum ısıt işlem sıcaklığı (350 °C) belirlenmiştir. İkinci setteki cam nanokompozitler ise belirlenen optimum sıcaklıkta değişen sürelerde (1, 3, 5, 7 saat) ısıt işlem uygulanarak hazırlanmıştır. Birinci ve ikinci numune setine uygulanan ısıt işlem prosedürlerine ilişkin detaylar Tablo 3.1’de listelenmiştir.

Tablo 3.1 Baz cam ve farklı ısıt işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin isimlendirmeleri ve açıklamaları

	Numune Adı	Açıklama
	Baz cam	Döküm sonrası numune (ısıt işlem uygulanmamış)
Birinci Set	310 °C/3s	310 °C’de 3 saat ısıt işlem görmüş CNK
	330 °C/3s	330 °C’de 3 saat ısıt işlem görmüş CNK
	*350 °C/3s	350 °C’de 3 saat ısıt işlem görmüş CNK
	370 °C/3s	370 °C’de 3 saat ısıt işlem görmüş CNK
İkinci Set	350/1s	350 °C’de 1 saat ısıt işlem görmüş CNK
	*350 °C/3s	350 °C’de 3 saat ısıt işlem görmüş CNK
	350 °C/5s	350 °C’de 5 saat ısıt işlem görmüş CNK
	350 °C/7s	350 °C’de 7 saat ısıt işlem görmüş CNK

* Her iki numune seti için ortak numune

3.1.2 Eu⁺³/Dy⁺³ ve/veya CsPbBr₃ PQD Katkılı Silika Cam Nanokompozitlerin Sentezi

CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitler 25Li₂O–10ZnO–5Al₂O₃–55SiO₂+(3CsBr–6PbBr₂) %mol bileşimindeki silika cam sistemi içerisinde ergitme döküm ve ardından uygulanan kontrollü kristalizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Baz camlara 575 °C’de 4, 6, 8, 10 saat boyunca ısıt işlemler uygulanarak CsPbBr₃ PQD’lerin cam yapı içerisinde kontrollü kristalizasyonu sağlanmıştır. Uygulanan ısıt işlem prosedürlerine ilişkin detaylar Tablo 3.2’de listelenmiştir.

Tablo 3.2 Baz cam ve farklı ısıt ısıt işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin isimlendirmeleri ve açıklamaları

Numune Adı	Açıklama
Baz cam	Döküm sonrası elde edilen numune (ısıt işlem uygulanmamış)
575 °C/4s	575 °C'de 4 saat ısıt işlem görmüş CNK
575 °C/6s	545 °C'de 6 saat ısıt işlem görmüş CNK
575 °C/8s	575 °C'de 8 saat ısıt işlem görmüş CNK
575 °C/10s	575 °C'de 10 saat ısıt işlem görmüş CNK

Eu³⁺/Dy³⁺ katkılı CsPbBr₃ PQD CNK numuneleri de benzer şekilde aynı silika cam sistemi içerisinde 25Li₂O-10ZnO-5Al₂O₃-55SiO₂+(0,5Eu₂O₃-0,5Dy₂O₃-3CsBr-6PbBr₂) %mol bileşiminde hazırlanmış ve aynı yöntemle sentezlenmiştir. Baz camlara 575 °C'de 4, 6 ve 8 saat ısıt işlem uygulanarak CsPbBr₃ QD'lerin cam yapı içerisinde kontrollü kristalizasyonu sağlanmıştır. Bu numunelere uygulanan ısıt işlem prosedürlerine ilişkin detaylar Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3 Baz cam ve farklı ısıt işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Dy³⁺ katkılı silika cam nanokompozitlerin isimlendirmeleri ve açıklamaları

Numune Adı	Açıklama
Baz cam	Döküm sonrası elde edilen numune (ısıt işlem uygulanmamış)
575 °C/4s	575 °C'de 4 saat ısıt işlem uygulanmış CNK
575 °C /6s	575 °C'de 6 saat ısıt işlem uygulanmış CNK
575 °C /8s	575 °C'de 8 saat ısıt işlem uygulanmış CNK

3.1.3 Eu³⁺/Tm³⁺ ve/veya CsPbBr₃ PQD Katkılı Borosilikat Cam Nanokompozitlerin Sentezi

CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozit numuneleri, 5CaO-12ZnO-2Al₂O₃-30B₂O₃-35SiO₂+(6NaBr-7Cs₂O-3PbBr₂) %mol bileşimindeki borosilikat cam sistemi içerisinde ergitme döküm ve ardından uygulanan kontrollü ısıt işlem yöntemi ile sentezlenerek hazırlanmıştır. CsPbBr₃ katkılı borosilikat esaslı baz camlara 480, 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıt işlem uygulanarak CsPbBr₃ PQD'lerin cam yapı içerisinde kontrollü kristalizasyonu sağlanmıştır. Uygulanan ısıt işlem prosedürlerine ilişkin detaylar Tablo 3.4'te listelenmiştir.

Tablo 3.4 Baz cam ve farklı ısıtım prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr₃ QD katkıli borosilikat cam nanokompozitlerin isimlendirmeleri ve açıklamaları

Numune Adı	Açıklama
Baz cam	Döküm sonrası elde edilen numune (ısıtım işlem uygulanmamış)
480 °C/10s	480 °C’de 10 saat ısıtım işlem uygulanmış CNK
490 °C/10s	490 °C’de 10 saat ısıtım işlem uygulanmış CNK
500 °C /10s	500 °C’de 10 saat ısıtım işlem uygulanmış CNK
510 °C /10s	510 °C’de 10 saat ısıtım işlem uygulanmış CNK
520 °C /10s	520 °C’de 10 saat ısıtım işlem uygulanmış CNK

Eu⁺³/Tm⁺³ katkıli CsPbBr₃ PQD CNK numuneleri de benzer şekilde borosilikat cam sistemi içerisinde 5CaO–12ZnO–2Al₂O₃–30B₂O₃–(35–x–y)SiO₂–(6NaBr–7Cs₂O–3PbBr₂) + xEu₂O₃, yTm₂O₃ (x=0–1,25; y=0–0,75) %mol bileşiminde hazırlanmış ve aynı yöntemle sentezlenmiştir. Baz camlara cam geçiş sıcaklığının üzerinde seçilen sıcaklıklarda 500 °C’de 2, 4, 5, 10 saat ve 510 °C’de 3 saat ısıtım işlem uygulanarak CsPbBr₃ QD’lerin cam yapı içerisinde kontrollü kristalizasyonu sağlanmıştır. Bu numunelere uygulanan ısıtım prosedürlerine ilişkin detaylar Tablo 3.5’te verilmiştir.

Tablo 3.5 Baz cam ve farklı ısıtım prosedürlerine tabi tutulan Eu⁺³/Tm⁺³ ve CsPbBr₃ PQD katkıli borosilikat cam nanokompozitlerin isimlendirmeleri ve açıklamaları

Numune Adı	Açıklama
Baz cam	Döküm sonrası elde edilen numune (ısıtım işlem uygulanmamış)
500 °C/2s	500 °C’de 2 saat ısıtım işlem uygulanmış CNK
500 °C /4s	500 °C’de 4 saat ısıtım işlem uygulanmış CNK
500 °C /5s	500 °C’de 5 saat ısıtım işlem uygulanmış CNK
500 °C /10s	500 °C’de 10 saat ısıtım işlem uygulanmış CNK
510 °C /3s	510 °C’de 3 saat ısıtım işlem uygulanmış CNK

3.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında sentezlenen CsPbBr₃ PQD ve lantanit katkıli cam nanokompozitlerin ısıtım, yapısal, morfolojik, optik ve lüminesans özelliklerinin

karakterizasyonu ve ısı, kimyasal ve foto kararlılık testleri için kullanılan yöntemler anlatılmıştır.

3.2.1 Isıl Özelliklerin Analizi

Numunelerin cam geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon başlangıç, pik sıcaklığı (T_c , T_p) ve cam kararlılık ($\Delta T = T_c - T_g$) değerlerini belirlemek amacıyla Netzsch, STA 449 F3 Jupiter marka diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla 25 ± 1 mg ağırlığındaki toz hale getirilmiş baz cam numuneler, platin potalar içerisinde, 25 ml/dakika argon atmosferi altında, $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ile oda sıcaklığından belirlenen hedef sıcaklığa (tellürit ve borosilikat cam sistemleri için $\sim 600^\circ\text{C}$, silika cam sistemi için $\sim 800^\circ\text{C}$) kadar ısıtılmıştır. Yapılan ısı analizler sonucunda baz camlara uygulanacak olan tavlama ve kristalizasyon sıcakları tespit edilmiştir. Tavlama sıcaklığı cam geçiş sıcaklığının biraz altındaki değerlerde, ısı işlem sıcaklığı ise cam geçiş sıcaklığının üzerinde fakat camın kristalizasyon başlangıç sıcaklığının altında olacak şekilde belirlenmiştir.

3.2.2 Faz ve Morfolojik Özelliklerin Analizi

Numunelerin amorf veya kristal doğasını tespit etmek, numune yapısındaki mevcut kristal fazları belirlemek için X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla, döküm sonrası elde edilen baz camların amorf yapılarının kontrolü Philips / PANalytical X'pert Pro model difraktometre ile $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak ($\lambda = 0.15418$ nm, tüp voltajı: 45 kV, tüp akımı: 40 mA) $0,02^\circ$ tarama adımı boyutuyla $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ aralığında yapılan analizler ile gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sonrası cam yapıda kristallenen CsPbBr_3 perovskit kuantum noktaların tespiti için yine XRD analizinden faydalanılmıştır. Bu amaçla, elde edilen kırınım desenleri CsPbBr_3 perovskit kuantum noktaların PDF (Powder Diffraction File) dosyaları ile karşılaştırılarak faz analizi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleme tekniği kullanılarak seçilen bir cam nanokompozit yapısında kristallenen fazlar tespit edilmiş ve bu yapıların ortalama tane boyutları ölçülerek kuantum nokta boyutlarında oldukları kontrol edilmiştir. Bu amaçla seçilen cam nanokompozit bir agat havanda öğütülerek küçük parçacıklar haline getirilmiş daha sonra etanol içinde dağıtılmış ve delikli bir karbon Cu ızgara üzerine bırakılmıştır. TEM analizleri 200 kV'da çalışan Thermo Fisher

Scientific™ Talos F200X alan emisyon tabancalı taramalı transmisyon elektron mikroskobu cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Optik Özelliklerin Analizi

Numunelerin geçirgenlik ve soğurma sınırı değerleri UV-Vis spektrofotometre kullanılarak (PG T80+) 200-1000 nm aralığında incelenmiştir. CsPbBr₃ PQD'lerin optik bant aralığı (E_g) değerleri (doğrudan bant geçişli - direct band gap – yarı iletken yaklaşımı kullanılarak), Pankove tarafından Tauc formülünden uyarlanarak geliştirilen aşağıda verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır [171].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.1)$$

3.1 no'lu denklemde, α optik soğurma katsayısını, A bir sabiti, h Plank sabitini ve ν optik frekansı temsil eder. $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşılık $h\nu$ grafiği çizilerek, soğurma sınırının ekstrapolasyonu yoluyla optik bant aralığı (E_g) değeri elde edilebilir.

Daha sonra hesaplanan optik bant aralığı enerjileri kullanılarak literatürde yaygın olarak kabul gören bir yaklaşım olan Efektif Kütle Yaklaşımı (EMA) metodu yardımıyla kuantum noktaların ortalama tane boyutları aşağıda verilen denklem vasıtasıyla hesaplanmıştır [44].

$$E_g = E_{bulk} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) + \frac{-1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (3.2)$$

3.2 no'lu denklemde E_{bulk} (CsPbBr₃:2.3 eV) bant aralığı, r nanopartikül yarıçapı, m_e^* (CsPbBr₃:0.15 m_e) ve m_h^* (CsPbBr₃:0.14 m_e) sırasıyla elektron ve boşluğun etkin kütlesi, ϵ_0 vakum geçirgenliği, ϵ göreceli geçirgenlik, $\hbar$ Planck sabiti ve e elektronun yüküdür.

3.2.4 Fotolüminesans Özellikleri ve Kuantum Verimi Ölçümü

Üretilen cam nanokompozitlerin ışıma özelliklerinin belirlenmesi amacıyla fotolüminesans uyarım (PLE) ve fotolüminesans ışıma (PL) analizleri Edinburgh Instruments FS5 model spektrofotometre cihazı kullanılarak Xenon lamba ve/veya lazer uyarımları altında kaydedilmiştir. Xenon lamba (150W) uyarım kaynağı kullanılarak 300-450 nm arasında gerçekleştirilen PLE analizi sonucu numunelerin hassas oldukları uyarım dalga boyları belirlenmiştir. Daha sonra, numuneler belirlenen dalga boylarında uyarılarak 300-800 nm aralığında PL spektrumları elde edilmiştir. Cam nanokompozitlerin nano saniye mertebelerinde

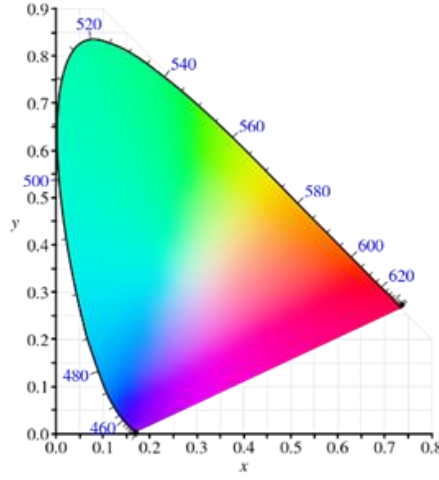
olan ışıma ömrü değerleri zaman-korelasyonlu-tek-foton sayma (time-correlated single-photon counting, TCSPC) tekniği ile aynı spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Mutlak fotoluminesans kuantum verimi (PLQY) değerleri aynı spektrofotometre içerisinde ışık ölçme küresi (integrating sphere) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, giriş ve çıkış portları birbirine dik gelecek şekilde spektrofotometreye entegre bir küre (150 mm-çapında-iç küresel boşluk, politetrafloroetilen kaplı) yerleştirilmiştir. Kaydedilen PLQY verileri, spektrofotometrenin ve entegre kürenin spektral yanıtlarına göre düzeltilmiştir. Dedektörün, monokromatörün ve foton akışındaki entegre kürenin spektral tepkileri, kalibre edilmiş bir tungsten lamba kullanılarak ölçülmüştür. PLQY değeri, aşağıdaki bağıntı kullanılarak yaklaşık $\pm\% 5$ hata ile belirlenmiştir:

$$PLQY = \frac{\text{yayılan fotonların sayısı}}{\text{soğurulan fotonların sayısı}} = \frac{L_{\text{numune}}}{E_{\text{referans}} - E_{\text{numune}}} \quad (3.3)$$

3.3 no'lu denklemde, L_{numune} , kalibre edilmiş ışıma spektrumları altındaki alanın birleştirilmesiyle belirlenen ışıma yoğunluğu, E_{referans} ve E_{numune} ise sırasıyla referans ve numune tarafından soğurulmayan uyarım kaynağının saçılma yoğunluklarıdır. Soğurulan fotonların sayısı, referans ve numune arasındaki birleştirilen alanların saçılmasındaki farkla belirlenir.

3.2.5 Renk Özelliklerinin Analizi

Sentezlenen cam nanokompozitlerin CIE renk koordinatları (x, y), OSRAM LED ColorCalculator yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen koordinatlar, CIE 1931 x-y standardına göre hazırlanmış renk koordinatları diyagramındaki beyaz ışık bölgesi ile karşılaştırılmıştır (Şekil 3.2). Bu karşılaştırma için saf beyaz ışığın CIE koordinatları $x = 0,33$ ve $y = 0,33$ referans alınmıştır.



Şekil 3.2 CIE 1931 renklilik diyagramı

Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (Commission Internationale de l'Eclairage - CIE) 1931 kromatiklik koordinatları aşağıda verilen formüller kullanılarak belirlenir [21].

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (3.4)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (3.5)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (3.6)$$

Verilen eşitliklerde X , Y , Z üç temel renk olan kırmızı, yeşil ve mavi ile ilgili tristimulus değerleridir. X , Y ve Z şu şekilde tanımlanır: $X = \int E(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$, $Y = \int E(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$, $Z = \int E(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda$. Burada $\bar{x}$, $\bar{y}$ ve $\bar{z}$ CIE'nin eşleştirme fonksiyonlarıdır.

Beyaz bir ışık kaynağının temel renk tonu, sıcak (sarı ve kırmızı) ile soğuk (mavi ve yeşil) arasında değişen CCT ile gösterilir. Sıcak beyaz ışıklar 3200 K'den daha düşük bir CCT değerine sahipken, soğuk beyaz ışıklar 4000 K'den daha yüksek bir CCT değerine sahiptir. CCT değerleri aşağıda verilen McCamy'nin ampirik denklemi ile hesaplanabilir.

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823n + 5520.3 \quad (3.6)$$

3.6 no'lu denklemde $n = \frac{X-X_e}{Y-Y_e}$ ve renklilik merkez üssü değerleri $X_e = 0.332$ ve $Y_e = 0.186$ 'dır. Renk özellikleri ile ilgili diğer önemli bir parametre olan renk saflığı ise aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir [21].

$$\text{Renk saflığı} = \frac{\sqrt{(x-x_{ee})^2 + (y-y_{ee})^2}}{\sqrt{(x_d-x_{ee})^2 + (y_d-y_{ee})^2}} \quad (3.7)$$

3.7 no'lu denklemde, (x, y) , (x_{ee}, y_{ee}) ve (x_d, y_d) sırasıyla camların CIE renk koordinatları, baskın dalga boyu ve eşit enerji noktasıdır. Renk saflığı değeri özellikle LED cihazlar için oluşturulmuş olup, birimi yoktur ve %0 - 100 arasında değerler alabilir. Beyaz ışık düşük saflık değerleri gerektirirken, monokromatik ışık yüksek saflık gerektirir. Son olarak CRI değeri, bir ışık kaynağının aydınlatılan bir nesnenin rengini ne kadar etkili bir şekilde temsil ettiğini tanımlamak için kullanılır [172].

3.2.6 Isıl, Kimyasal ve Foto Kararlılık Testleri

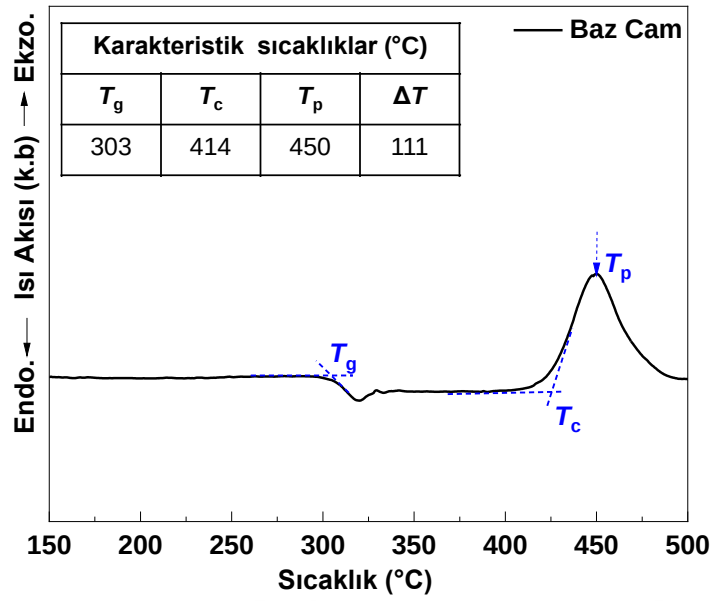
Numunelerin ısı kararlılıklarının test edilmesi için seçilen cam nanokompozitler Pike Technologies marka ısıtıcı ataçman vasıtasıyla spektrofotometre içerisinde belirlenen sıcaklığa (~ 250 °C) kadar ısıtılmış ve eş zamanlı olarak PL spektrumları alınarak sıcaklığa bağlı ışıma şiddetlerindeki değişim değerlendirilmiştir. Kimyasal dayanım analizleri seçilen nanokompozit numunelerin oda sıcaklığında 60 güne kadar deiyonize su içerisinde bekletilmesi sırasında farklı zamanlarda (1. gün, 5. gün, 15. gün ve 60. gün aralıklarıyla gibi) kimyasal etkinin ışıma şiddeti üzerindeki etkisinin yorumlanması için PLQY değerlerinin ölçülmesiyle incelenmiştir. Ayrıca deiyonize su içerisine konulmadan hemen önce hassas terazi yardımıyla cam nanokompozit numunelerin ağırlığı tartılmış ve 60. gün sonunda camların ağırlık ölçümleri tekrarlanarak su içerisinde camda bir çözünme gerçekleşip gerçekleşmediği yorumlanmıştır. Cam nanokompozitlerin foto kararlılıkları seçilen numunenin 442 nm lazer (5 W/cm^2) altında 30 dakika boyunca uyarılması ve ardından farklı zamanlarda (0. dk, 15. dk, 30. dk gibi) PL spektrumlarının alınması sonucu test edilmiştir.

Bu bölümde, CsPbBr₃ perovskit kuantum nokta ve lantanit katkılı tellürit, silika ve borosilikat esaslı cam nanokompozitlerin (i) ısı özellikler ve faz analizi, (ii) optik özellikler ve parçacık boyutu belirleme, (iii) fotoluminesans, renk özellikleri ve kuantum verimi, (iv) kimyasal, ısı ve foto kararlılık testleri ve son olarak (v) katı hal aydınlatma uygulamaları analizlerinin değerlendirilmesiyle elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

4.1 CsPbBr₃ PQD Katkılı Tellürit Cam Nanokompozitlere Ait Sonuçlar

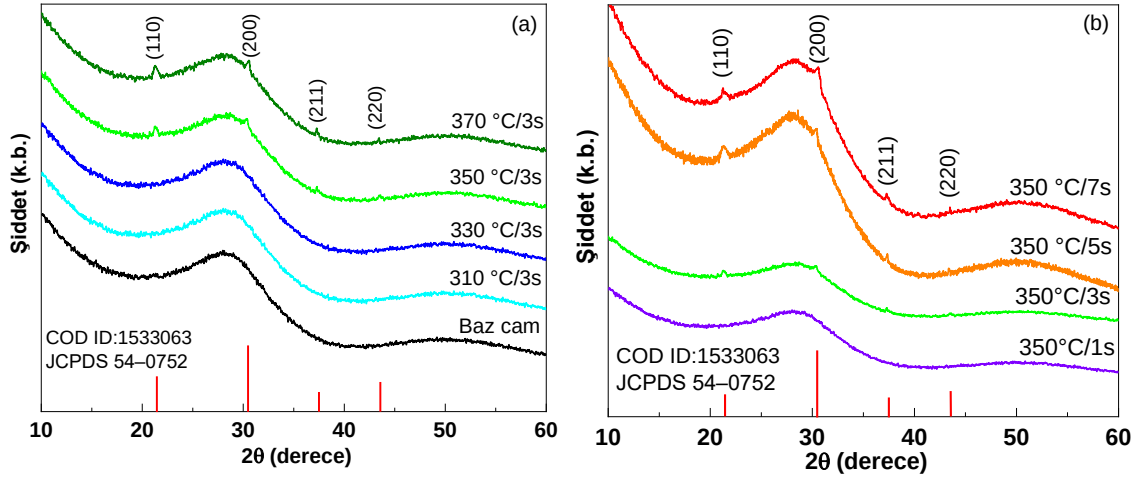
4.1.1 Isıl Özellikler ve Faz Analizi Sonuçları

Tellürit baz camına ait DSC eğrisi Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil içerisinde tablo şeklinde baz cama ait karakteristik sıcaklıklar eklenmiştir. Şekilden görüleceği gibi hafif endotermik değişiminin başlangıç noktasından T_g değeri 303 °C olarak belirlenmiştir. Tavlama işleminin T_g değerinin altında yapılması gerekliliğinden dolayı 250 °C tavlama sıcaklığı olarak uygun görülmüştür. Cam matrisin kristalizasyon başlangıcını ve pik sıcaklıklarını temsil eden T_c ve T_p değerleri sırasıyla 414 °C ve 450 °C'de bulunmuştur. Isıl işlem sıcaklıkları ise T_g değerine yakın ve üzerinde fakat T_c değerinin altında olacak şekilde belirlenmiştir. Bu nedenle, CsPbBr₃ PQD'leri tellürit cam sistemi içerisinde başarılı bir şekilde kristallendirebilmek için ısı işlem sıcaklığı 310 °C ile 370 °C aralığında seçilmiştir. Son olarak, camın kristallenmeye karşı kararlılığını gösteren ΔT değeri 111 °C olarak hesaplanmıştır. Cam kararlılık değerinin büyüklüğü, camın optik uygulamalar için uygunluğunun bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir ve genellikle bu değer 100 °C'den yüksek olması beklenmektedir [21, 169]. Bu bilgiler ışığında tez çalışması kapsamına çalışılan tellürit cam sisteminin optik ve fotonik uygulamalar için ısı özellikler açısından uygun olduğu anlaşılmıştır [173].



Şekil 4.1 CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit baz camın DSC eğrisi (grafik içinde karakteristik sıcaklıklar gösterilmiştir)

CsPbBr₃ PQD'lerin başarılı bir şekilde sentezi XRD yöntemi ile ispatlanmıştır. Baz cam ve birinci set (310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtım uygulanmış) ve ikinci set (350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtım uygulanmış) cam nanokompozitlere ait XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.2a ve Şekil 4.2b'de verilmiştir. Baz camın XRD deseninde kristal yapıya ait herhangi bir pik görülmemiş olup; bu sonuç sentezlenen numunenin amorf karakterde olduğunu doğrulamıştır. Benzer şekilde, birinci set numunelerinden 310 °C ve 330 °C'de 3 saat (bkz. Şekil 4.2a) ve ikinci set numunesinden 350 °C'de 1 saat (bkz. Şekil 4.2b) ısıtım uygulanmış cam nanokompozitler için kristalin yapıya ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu durumun, düşük ısıtım sıcaklığı veya kısa ısıtım süreleri nedeniyle cam içerisindeki CsPbBr₃ PQD'lerin tam kristalizasyonu için yeterli aktivasyon enerjisinin sağlanamamış olması ve bu nedenle boyutlarının XRD analiziyle tespit edilemeyecek kadar küçük kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna karşın, birinci set numunelerinden 350 °C ve 370 °C'de 3 saat ve ikinci set numunelerinden 350 °C'de 3, 5 ve 7 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozitler için 21,33°, 30,39°, 37,38°, ve 43,5° açılarındaki (110), (200), (211) ve (220) düzlemlerine ait piklerin kübik CsPbBr₃ perovskit (COD ID: 1533063 veya JCPDS:54-0752) kristal yapısına ait olduğu tespit edilmiştir. Mevcut sonuçlar literatürde benzer yöntem ile sentezlenmiş CsPbBr₃ katkılı cam nanokompozitlere ait XRD sonuçları ile uyum içerisinde [53, 166, 173].

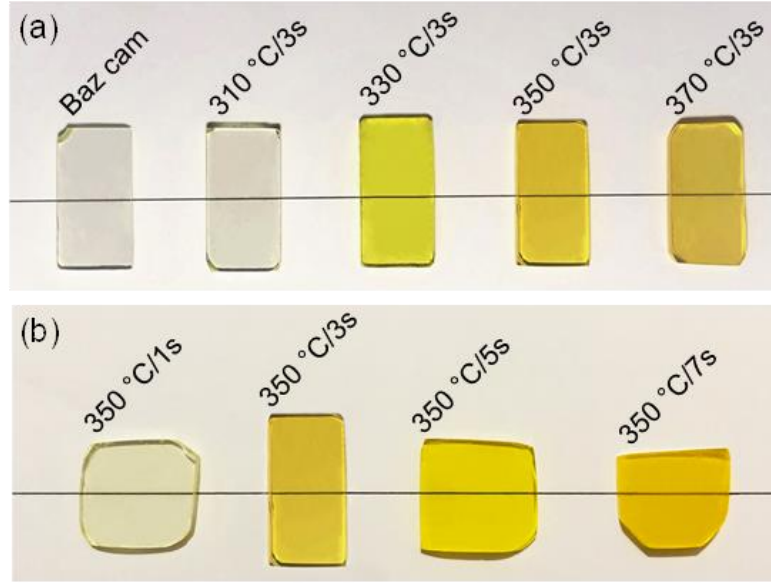


Şekil 4.2 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C’lerde 3 saat ve (b) 350 °C’de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtma işlemi uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlere ait XRD desenleri

TEM analizi yardımıyla tellürit cam matris içerisindeki CsPbBr₃ PQD’lerin görüntülenmesi için yoğun çaba sarfedilmiştir. Ancak, cam bileşimindeki yüksek miktarda (25 %mol) Li₂O içeriği yüksek enerjili elektron demeti altında istenmeyen şarj problemi ve lokal olarak kristallenme reaksiyonlarına neden olmuş ve bu durum güvenilir sonuçların elde edilmesini engellemiştir.

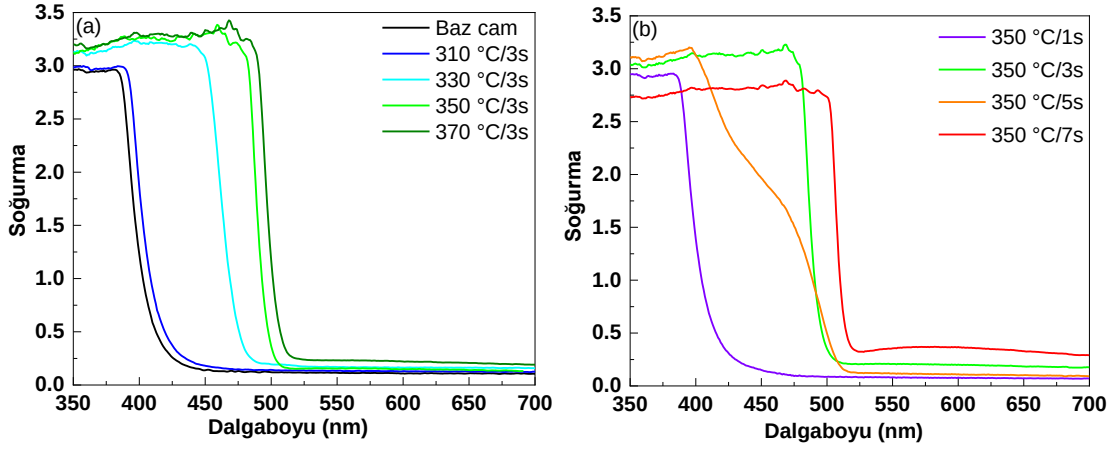
4.1.2 Optik Özellikler ve Parçacık Boyutu Belirleme

Baz cam ve birinci set (310, 330, 350, 370 °C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmış) ve ikinci set (350 °C’de sırasıyla 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtma işlemi uygulanmış) cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş fotoğrafları, sırasıyla Şekil 4.3a ve Şekil 4.3b’de sunulmuştur. Numunelerin optik kalitesi hem çıplak gözle hem de optik mikroskop altında incelenerek tüm numunelerin homojen ve optik olarak temiz, herhangi bir kabarcık veya çizik içermedikleri tespit edilmiştir. Baz cama uygulanan ısıtma işlem sıcaklığı veya süresi arttıkça cam nanokompozitlerin renkleri sarımsıdan koyu sarıya doğru değişim sergilemiştir. Ayrıca, 370 °C ısıtma işlem sıcaklığında veya ısıtma işlem süresi 5 saati aştığında cam nanokompozitlerin ışık geçirgenliğinde azalma meydana gelerek yarı saydam görünüm sergilemişlerdir. Baz camın ısıtma işlemi ile birlikte sarı renkli cam nanokompozitlere dönüşümü, CsPbBr₃ PQD’lerin cam matris içerisinde başarılı şekilde sentezlendiğine işaret etmektedir [53, 173].



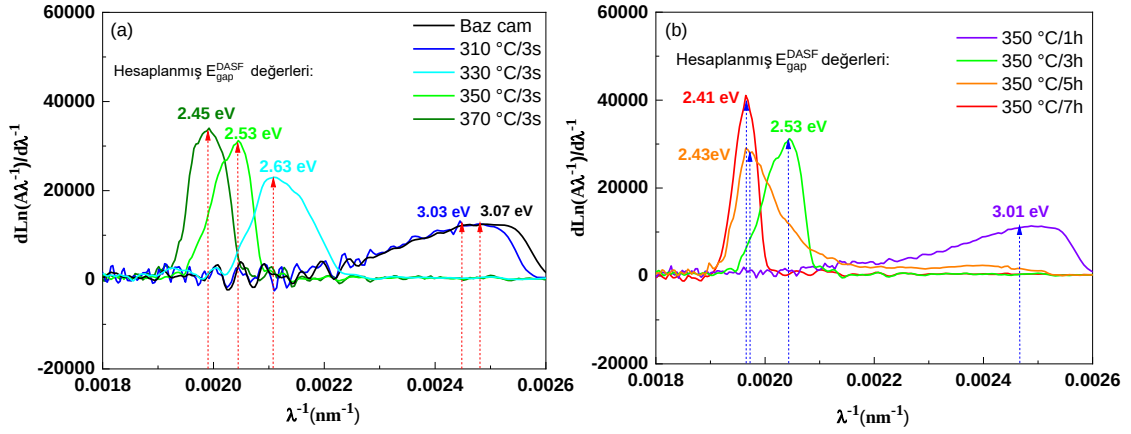
Şekil 4.3 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtılma uygulanmış ve (b) 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtılma uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş dijital fotoğrafları

Numunelerde gözlemlenen renk değişimi optik soğurma ve soğurma sınırının pozisyonu ile doğrudan ilişkilidir. Optik soğurma spektrumları baz cam, birinci ve ikinci set cam nanokompozit numuneleri için sırasıyla Şekil 4.4a ve Şekil 4.4b'de verilmiştir. Optik soğurma spektrumları, baz camın 404 nm civarında bir soğurma sınırına sahip olduğunu ve ısıtılma sıcaklığı ve süresi arttıkça spektrumun daha yüksek dalga boyuna doğru kaydığını ortaya koymaktadır (Tablo 4.1). Baz camın soğurma sınırının elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine denk geldiği görülmektedir. Bu durum sentezlenen tellürit cam sisteminin renkli görünüm (sarımsı) sergilemesine neden olmaktadır. Bir sonraki bölümde açıklanacağı gibi renkli görünüm sergileyen cam sistemlerinin CsPbBr₃ PQD'lerin ışıma verimlerinde bir dezavantaj oluşturduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.4 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış ve (b) 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtıl işlem uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin soğurma spektrumları

Cam nanokompozitlerin soğurma spektrumu yardımıyla elde edilen optik bant aralığı değerleri DASF (Derivation of absorption spectrum fitting) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yöntem, kalınlıktan bağımsız olarak yalnızca soğurma spektrum ölçümleri ile bant aralığı değerlerinin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Ek olarak, DASF yönteminde optik bant aralığı ($E_{\text{gap}}^{\text{DASF}}$) değerleri elektronik geçiş türleri (direk veya indirek) hakkında herhangi bir ön varsayımda bulunmadan hesaplanabilmektedir [106, 174]. Şekil 4.5'te $[d\ln(A\lambda^{-1})/d\lambda^{-1}]$ 'e karşı (λ^{-1}) (DASF eğrisi) değişimleri verilmiştir. Şekil 4.5a'da verilen DASF eğrisi yardımıyla baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtıl işlem uygulanmış PQD katkılı cam nanokompozitlerin $E_{\text{gap}}^{\text{DASF}}$ değerleri sırasıyla ~3,07, ~3,03, ~2,63, ~2,53, ~2,45 eV olarak elde edilmiştir. Şekil 4.5b'de ise 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtıl işlem uygulanmış PQD katkılı cam nanokompozitlerin $E_{\text{gap}}^{\text{DASF}}$ değerleri sırasıyla ~3,01, ~2,53, ~2,43, ~2,41 eV olarak tespit edilmiştir (Tablo 4.1). Isıl işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça bant aralığı değerlerinde lineer bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, artan ısıtıl işlem sıcaklığı ve süresi ile kuantum noktaların boyutundaki artışa atfedilmektedir. Kuantum noktalarının boyutundaki artış, kuantum sınırlama etkisini azaltır ve sonunda daha küçük bant aralığı nedeniyle soğurma kenarını daha yüksek bir dalga boyuna kaydırır. Literatür çalışmaları incelendiğinde ısıtıl işlem sıcaklığı veya süresine bağlı olarak benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir [53, 175, 176].



Şekil 4.5 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtım uygulanmış, (b) 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin $[d\ln(A\lambda^{-1})/d\lambda^{-1}]$ 'e karşı (λ^{-1}) (DASF eğrisi) değişimleri

Cam içerisinde sentezlenen kuantum nokta boyutlarının hesaplanması için Denklem 3.1'de verilen EMA yönteminden faydalanılmıştır. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi, 310, 330, 350, 370 ° C'de 3 saat ısıtım görmüş cam nanokompozitler için CsPbBr₃ PQD'lerin teorik olarak ortalama kristal yarıçap değerleri sırasıyla 2,36, 3,27, 3,77 ve 4,40 nm olarak bulunmuştur. 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat süreyle ısıtım görmüş cam nanokompozitler için ise bu değerler sırasıyla 2,38, 3,77, 4,63 ve 4,89 nm olarak hesaplanmıştır. Literatür çalışmaları incelediğinde elde edilen değerler CsPbBr₃ PQD'lerin benzer yöntem ile hesaplanan boyutları ile uyum göstermektedir [44, 45].

Tablo 4.1 Farklı ısıtım prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin soğurma sınırı, bant aralıkları, parçacık yarıçapları, fotoluminesans piki dalga boyu ve FWHM değerleri

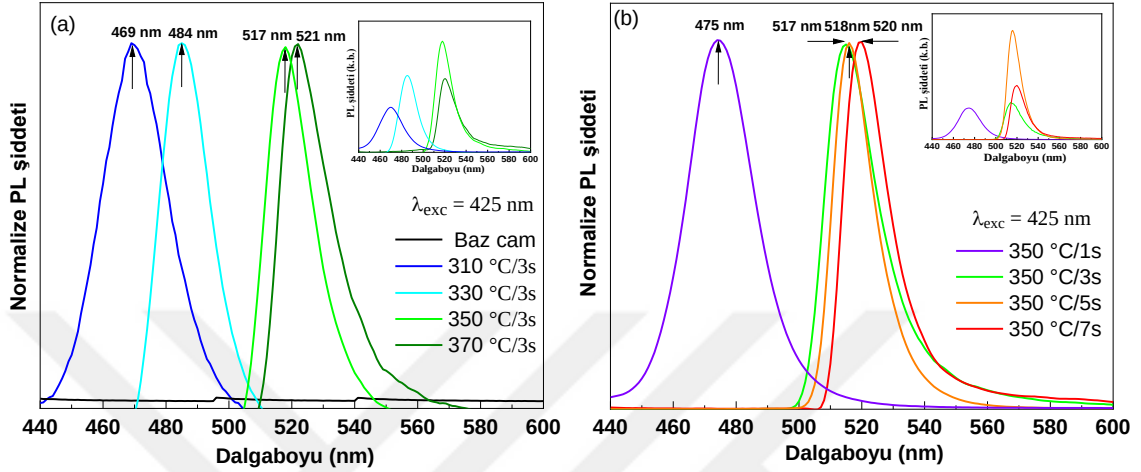
	Numune Adı	Soğurma sınırı (nm)	Bant aralığı (eV)	Parçacık Yarıçapı, EMA (nm)	Fotoluminesans piki dalga boyu (nm)	FWHM (nm)
	Baz cam	404	–	–	–	–
Birinci Set	310 °C/3s	411	3,07	2,36	469	26
	330°C/ 3s	473	3,03	3,27	484	19
	350°C/ 3s	494	2,63	3,77	517	19
	370°C/ 3s	504	2,53	4,40	521	19
İkinci Set	350°C/ 1s	413	3,01	2,38	475	24
	350°C/ 3s	494	2,53	3,77	517	19
	350°C/ 5s	514	2,43	4,63	518	16
	350°C/ 7s	516	2,41	4,89	520	16

4.1.3 Fotolüminesans, Renk Özellikleri ve Kuantum Verimi

Birinci ve ikinci cam nanokompozit numune setleri için fotolüminesans (PL) spektrumları sırasıyla Şekil 4.6a ve Şekil 4.6b'de paylaşılmıştır. Numunelerin PL spektrumları 425 nm uyarım dalga boyu altında elde edilmiştir. Daha iyi karşılaştırma için PL ışıma şiddetleri normalize edilerek verilmiştir. Şekil 4.6a'da görüldüğü gibi, baz cam numunesinden herhangi bir ışıma sinyali alınamamıştır ve bu numunenin PL spektrumu x eksenine paralel siyah düz bir çizgi olarak görülmektedir. Bu durum ısıtma işlem uygulanmamış baz cam içerisinde kuantum noktaların kendiliğinden kristallenmediğine ve kristalizasyon işleminin kontrollü bir şekilde uygulanan ısıtma işlemler sonucu gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bununla birlikte, numunelere 310, 330, 350 ve 370 °C'de 3 saat boyunca ısıtma işlem uygulandığında PL pik tepe noktalarına karşılık gelen dalga boyları sırasıyla 469, 484, 517 ve 521 nm'de tespit edilmiştir (Şekil 4.6a). Öte yandan, 350 °C'de 1, 3, 5, 7 saat ısıtma işlem görmüş numunelerin PL pik tepe noktalarına karşılık gelen dalga boyları ise sırasıyla 475, 517, 518 ve 520 nm olarak bulunmuştur (Şekil 4.6b). Genel olarak, numunelerin PL spektrumları tipik bir Gaussian davranış sergilemekte olup; 16 ila 26 nm aralığında tespit edilen oldukça küçük FWHM değerleri (Tablo 4.1) elde edilmiştir. Bu küçük FWHM değerleri arkadan aydınlatılmış ekranlar (backlit display) için istenilen bir özelliktir. Bu değerler, CsPbBr₃ PQD'ler için literatürde rapor edilen FWHM değerleriyle (12-42 nm) benzerlik göstermektedir [171, 177]. Ayrıca, ısıtma işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça PL ışıma spektrumlarının genişlikleri de daralmaktadır. Böylece, artan sıcaklık ve süre ile CsPbBr₃ PQD'lerin daha dar boyut dağılımı sergilediği söylenebilir.

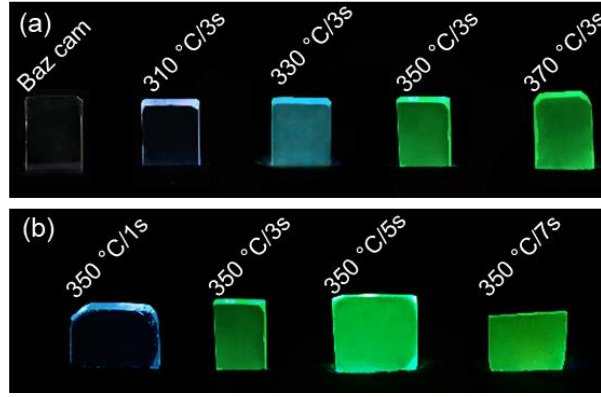
Numunelerin normalize edilmemiş PL ışıma spektrumları Şekil 4.6a ve Şekil 4.6b'de ek grafikler olarak verilmiştir. Şekil 4.6a'nın ekinde görüldüğü gibi, ısıtma işlem sıcaklığı 310 °C'den 350 °C'ye yükseltildiğinde PL ışıma şiddeti artmıştır. Ancak, sıcaklık 370 °C'ye yükseltildiğinde PL ışıma şiddeti azalmıştır. Bu nedenle, ilk numune setinde 350 °C'de 3 saat ısıtma işlem uygulanmış cam nanokompozit numunesi en şiddetli ışıma davranışını sergilemiştir. Buna bağlı olarak, ilk numune setinin PL ışıma şiddetlerindeki değişimler yorumlanarak 350 °C ısıtma işlem sıcaklığının optimum değer olduğu tespit edilmiştir. Ardından, ikinci cam nanokompozit setine 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtma işlem uygulanmış olup; en şiddetli PL ışıma spektrumu

350 °C'de 5 saat ısıtılma işlemi görmüş cam nanokompozitten elde edilmiştir (Şekil 4.6b ek). Isıl işlem sıcaklığının ve süresinin daha da artmasıyla PL ışınım şiddetinde meydana gelen düşüşler nedeniyle yüksek sıcaklıkların ve uzun ısıtılma sürelerinin CsPbBr₃ PQD'lerin ışınım özellikleri üzerinde sönümleyici etki gösterdiği belirlenmiştir.



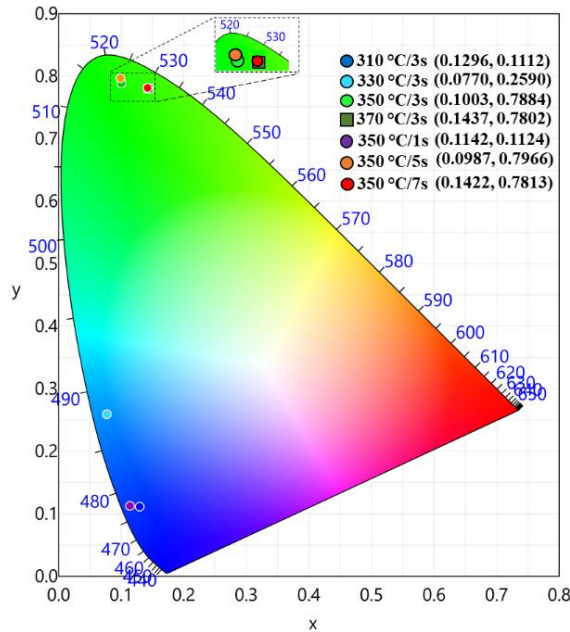
Şekil 4.6 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtılma uygulanmış ve (b) 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtılma uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin PL ışınım spektrumları

Tellürit CNK'lerin ışınım özelliklerinin daha iyi gösterimi için Şekil 4.7a ve Şekil 4.7b'de 395 nm UV ışık altındaki ışınım görüntüleri paylaşılmıştır. Dijital fotoğraflardan açıkça görüldüğü gibi, baz camın herhangi bir ışınımı yoktur. Buna karşın, uygulanan ısıtılma sıcaklığı ve süresine bağlı olarak numunelerin çıplak gözle de farkedilen ışınmaları (PL spektrumlarıyla da uyumlu bir şekilde) maviden yeşile doğru kaymaktadır. Bu sonuçlar, tellürit cam matriste ısıtılma sıcaklığı ve süresi kontrollü şekilde arttırıldıkça kuantum noktaların artan boyutlarına bağlı olarak ışınım dalgalıplarının elektromanyetik spektrumun daha uzun dalga boyuna (maviden yeşile) doğru kaydığını kanıtlamaktadır. Ek olarak, bu sonuçlar Şekil 4.5'te verilen optik bant aralığı değerlerinde gözlemlenen kaymalarla ve kuantum noktaların EMA denkleminde hesaplanan boyutlarıyla da tutarlıdır.



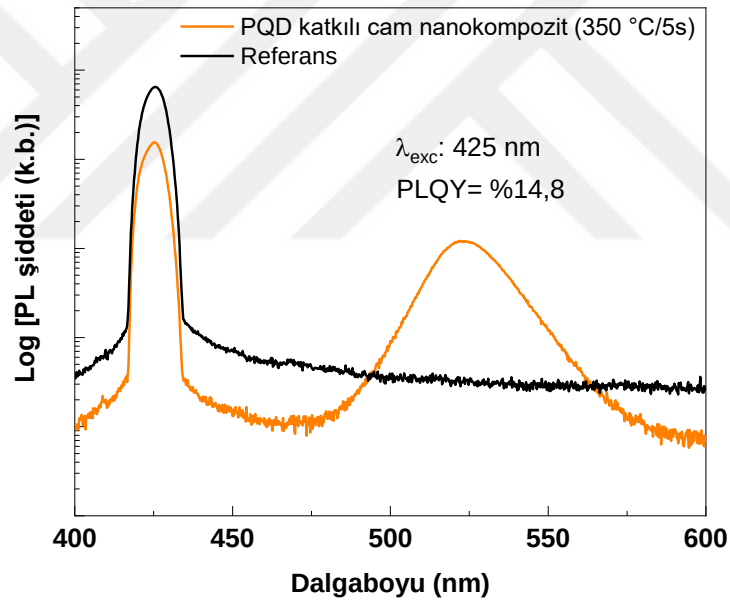
Şekil 4.7 (a) Baz cam ve 310, 330, 350, 370 °C'de 3 saat ısıtım uygulanmış ve (b) 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin UV ışık altındaki dijital görüntüleri

CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitlerin PL spektrumlarından faydalanılarak oluşturulan CIE renklilik diyagramı Şekil 4.8'de paylaşılmıştır. 310, 330, 350 ve 370 °C'de 3 saat ısıtım görmüş numunelerin CIE koordinatları (x, y) sırasıyla (0,1296, 0,1112), (0,0770, 0,2590), (0,1003, 0,7884), (0,1437, 0,7802) ve renk saflığı değerleri de sırasıyla %90,8, %92,1, %91,7 ve %91 olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, 350 °C'de 1, 3, 5 ve 7 saat ısıtım görmüş numunelerin CIE koordinatları (x, y) sırasıyla (0,1142, 0,1124), (0,1003, 0,7884), (0,0987, 0,7966), (0,1422, 0,7813) ve renk saflık değerleri sırasıyla %95,3, %91,7, %92,6 ve %91,8 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.8 CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitlerin CIE renklilik diyagramı

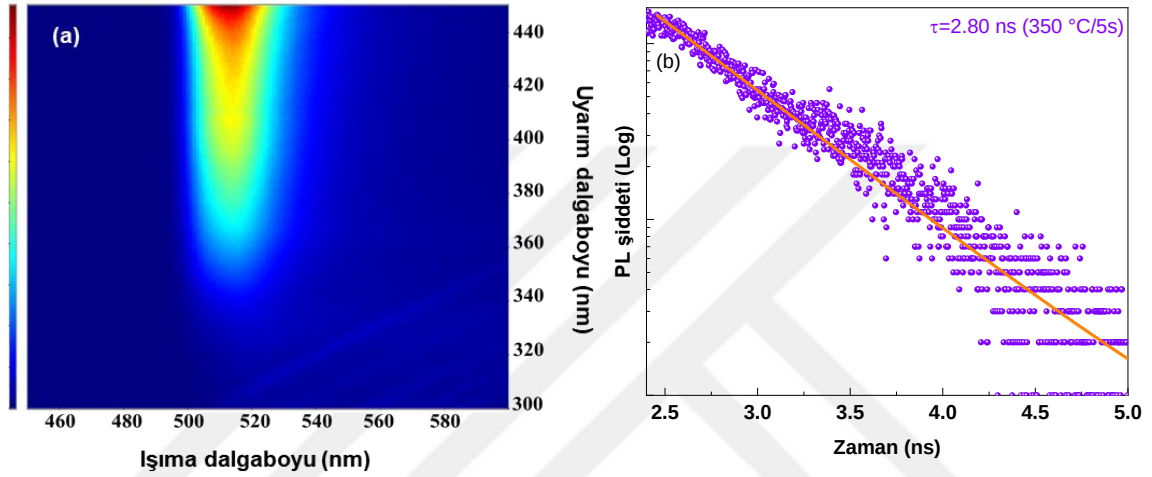
350 °C’de 5 saat ısıtım uygulanmış tellürit cam nanokompozit için 425 nm uyarım kaynağı altında çekilmiş PLQY spektrumu Şekil 4.9’da gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitler arasında en yüksek PLQY değeri %14,8 olarak 350 °C/5s numunesinden elde edilmiştir. Fakat, hesaplanan bu değer literatürde CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitler için rapor edilen PLQY değerlerinin (% 30-80) gerisinde kalmaktadır [53, 166]. Bu durumun, tellürit cam sisteminin soğurma sınırının görünür bölgede olmasından dolayı (Tablo 4.1) üzerine düşürülen ışığı soğurmasından ve bu nedenle PQD’lerin etkin soğurma yapamayarak zayıf ışımaya yapmasından veya ışımanın cam matris tarafından tekrar soğurulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu noktada, soğurma sınırı görünür bölgenin gerisine yani UV bölgeye denk gelen şeffaf cam matrislerle (silika veya borosilikat gibi) yapılan ön çalışmalarda daha yüksek PLQY değerleri elde edilebildiği görülmüştür.



Şekil 4.9 350 °C’de 5 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitin PLQY spektrumu

Şekil 4.10a’da, 350 °C’de 5 saat ısıtım uygulanmış numunenin 300 nm ile 440 nm aralığında değişen uyarım dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülen PL ışımaya şiddetini gösteren uyarım-ışım haritası sunulmuştur. Bu haritalamada, belirli uyarım dalgaboyuna karşılık elde edilen ışımaya dalga boyundaki renklerde farklılık görülmekte olup; en şiddetli ışımaya kırmızı renkte görülmektedir. Burada, numunenin 518 nm dalga boyuna karşılık gelen güçlü yeşil ışımaya uyarım dalga boyundan bağımsız olduğu görülebilir. Bu davranış, ışımanın yalnızca CsPbBr₃

PQD'lerden kaynaklandığını, yani herhangi bir iç yapı kusurunun sebep olduğu ışıma olaylarının gerçekleşmediğini doğrulamaktadır (Chen, Yuan vd., 2018). 350 °C'de 5 saat ısıtılma işlem görmüş cam nanokompozit için PL ışıma ömrü eğrisi Şekil 4.10b'de verilmiştir. Seçilen cam nanokompozit için ışıma ömrü değeri 2,80 ns olarak bulunmuştur. Nanosaniye mertebelerinde hesaplanan ömür değerleri, eksiton rekombinasyon sürecinin bir göstergesidir ve elde edilen bu değerler literatürde daha önce benzer yöntemle hesaplanmış CsPbBr₃ PQD'lerin ışıma ömrü değerleriyle benzerlik göstermektedir [142].



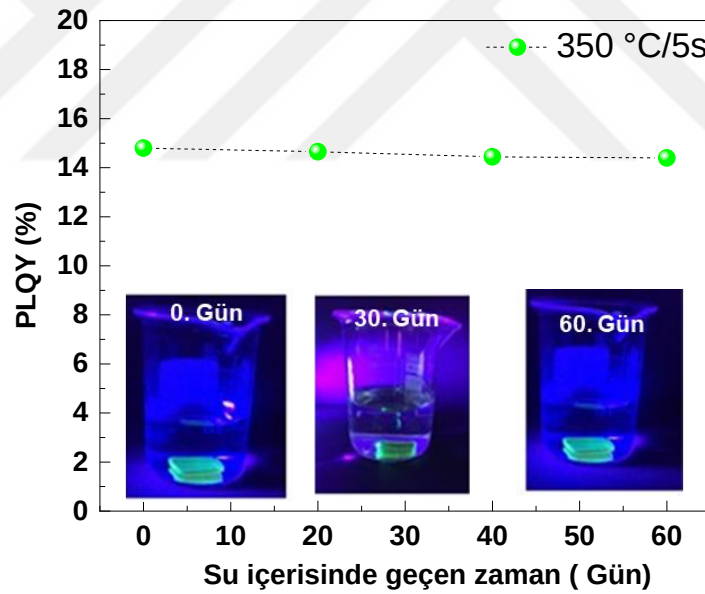
Şekil 4.10 350 °C'de 5 saat ısıtılma uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitin (a) uyarım-ışıma haritası ve (b) ışıma ömrü eğrisi

4.1.4 Kimyasal ve Isıl Kararlılık Sonuçları

Perovskit kuantum noktalar iyonik karakterlerinden dolayı su gibi polar çözücülere maruz kaldıklarında optik özellikleri bozunmaya uğramaktadır. Bununla birlikte, kuantum noktalar cam matris içerisinde sentezlendikleri taktirde neme karşı kimyasal dayanımları güçlendirilir. Nemin CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam kompozit numunelerinin ışıma özelliklerine etkisi hakkında fikir sahibi olmak için, seçilen bir numune (350 °C/5s) beher içerisinde konularak 60 gün boyunca su içerisinde bekletilmiş ve belirli zaman aralıklarında (1. gün, 30. gün, 60. gün gibi) PL spektrumları ve PLQY değerleri kaydedilerek kimyasal kararlılık testleri yapılmıştır. Kimyasal kararlılık testine ait PLQY değerinin değişim eğrisi Şekil 4.11'de verilmiştir. İlaveten, su içerisinde bekletilen numunenin UV ışık altındaki dijital görüntüleri Şekil 4.11'de ek olarak sergilenmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi su içerisinde geçen 60 günlük bekleme süresinden sonra bile numunenin PL

ışığa şiddetinde önemli bir azalma olmamıştır. Benzer şekilde, PLQY değeri 0. gün için %14,8 iken 60. gün sonunda ihmal edilebilir bir düşüşle %14,52 olarak ölçülmüştür.

Elde edilen sonuçlar literatürde mevcut benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında, tellürit cam sisteminin nemin olumsuz etkilerine karşı CsPbBr₃ PQD'leri oldukça güçlü şekilde koruduğu anlaşılmaktadır. Örneğin, Yuan ve diğ., CsPbBr₃ PQD katkılı borotellürit cam nanokopozitlerin PL ışığa şiddetlerinin 120 saat suya daldırıldıktan sonra %90'ını ve 45 gün sonra %60'ını koruduğunu göstermiştir [142]. Xiang ve diğ., CsPbBr₃ PQD katkılı fosfosilikat cam nanokompozitlerinin PL ışığa şiddetinin 42 gün boyunca suya daldırıldıktan sonra başlangıç değerinin yalnızca %55'ini koruduğunu bildirmiştir [178]. Başka bir çalışmada ise Ye ve diğ. CsPbBr₃ PQD katkılı borogermanat cam nanokompozitin PL ışığa şiddetinin bir hafta boyunca suya daldırıldıktan sonra başlangıç değerinden %3'lük bir düşüş gösterdiğini belirtmiştir [53].

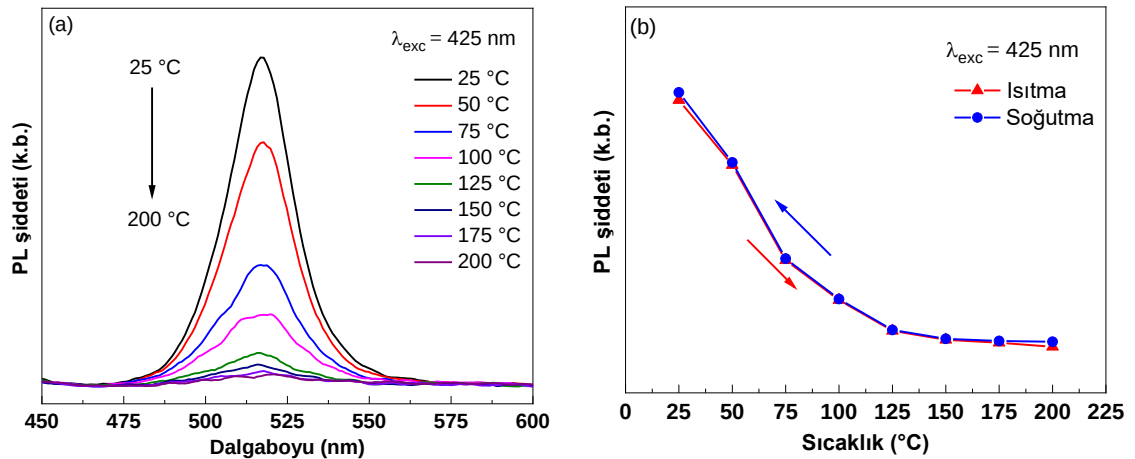


Şekil 4.11 350 °C'de 5 saat ısıtılmış CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozitin su içerisinde geçen süreye karşı PLQY değerindeki değişim (ekte su içerisinde bekletilen cam nanokompozitin UV ışığı altında çekilen dijital fotoğrafları verilmiştir)

Tellürit cam matris içerisinde sentezlenen CsPbBr₃ PQD'lerin ısı kararlılıklarını belirlemek için seçilen numunenin (350 °C/5s) sıcaklığa bağlı PL spektrumları kaydedilmiştir. Ek olarak, numunenin ısı dayanıklılığının daha ileri düzeyde değerlendirilmesi adına ısıtma-soğutma döngüsü deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Cam nanokompozitin sıcaklığa bağlı PL ışıma spektrumları ve ısıtma-soğutma döngüsü eğrisi Şekil 4.12a ve 4.12b’de verilmiştir. Sıcaklık 25 °C’den 200 °C’ye yükseldikçe, PL ışıma şiddetlerinde ısıl sönümlleme mekanizmasına bağlı olarak düzenli bir azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.12a). Bunun sebebi olarak yüksek sıcaklıkların cam içerisindeki ışımasız rekombinasyon merkezlerini tetiklediği söylenebilir. Ayrıca Şekil 4.13a’dan, sıcaklık 75 °C’ye yükseltildiğinde başlangıç PL şiddetinin %40’ını koruduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.12b’de verilen ısıtma-soğutma döngüsü testi incelendiğinde, sıcaklık artışıyla cam nanokompozitin ışıma şiddetinde önemli bir azalma görülmüştür. Ancak, numune oda sıcaklığına soğutulduğunda ışıma şiddeti başlangıç değerine geri dönmüştür. Bu sonuç, tellürit cam nanokompozitin yapısal bütünlüğünü koruduğunu ve sıcaklık 200 °C’ye yükseltildiğinde bile CsPbBr₃ PQD’leri etkili bir şekilde koruduğunu kanıtlamaktadır.

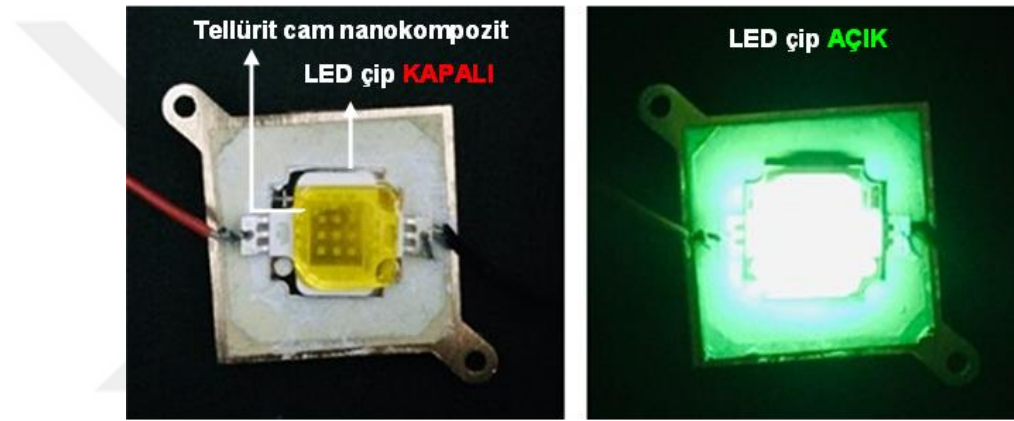
Sonuç olarak kimyasal ve ısıl kararlılık testlerinden elde edilen bilgiler ışığında tellürit cam sistemi içerisinde sentezlenen CsPbBr₃ PQD’lerin dış ortamdan gelebilecek nem ve sıcaklık gibi olumsuz ortam koşullarına karşı dayanımlarının arttırıldığı kanıtlanmıştır. Böylece, üstün ışıma özelliklerine ve yüksek dayanıma sahip mevcut tellürit cam nanokompozitlerin katı hal aydınlatma sistemlerinde büyük bir potansiyele sahip olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.12 350 °C’de 5 saat ısıl işlem uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit cam nanokompozit için (a) sıcaklığa bağlı PL spektrumları ve (b) ısıtma-soğutma döngüsü

4.1.5 Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları

Bu bölümde göreceli yüksek ışıma şiddetine sahip, mükemmel ısı ve kimyasal kararlılık özelliği sergileyen tellürit cam nanokompozitlerin katı hal aydınlatma uygulamalarında kullanılmak üzere değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu amaçla, mavi ışık yayan ticari bir LED çipi (450 nm), yeşil ışık kaynağı olarak seçilen (350 °C/5s) CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozit (523 nm) ile birleştirilmiştir. Şekil 4.13'de tellürit cam nanokompozitin LED çip açık ve LED çip kapalı konumdayken gün ışığı altında dijital fotoğrafı paylaşılmıştır. Sonuç olarak seçilen cam nanokompozit numunesinin mavi LED çiple birlikte kullanıldığında güçlü yeşil ışıma yaptığı görülmektedir.



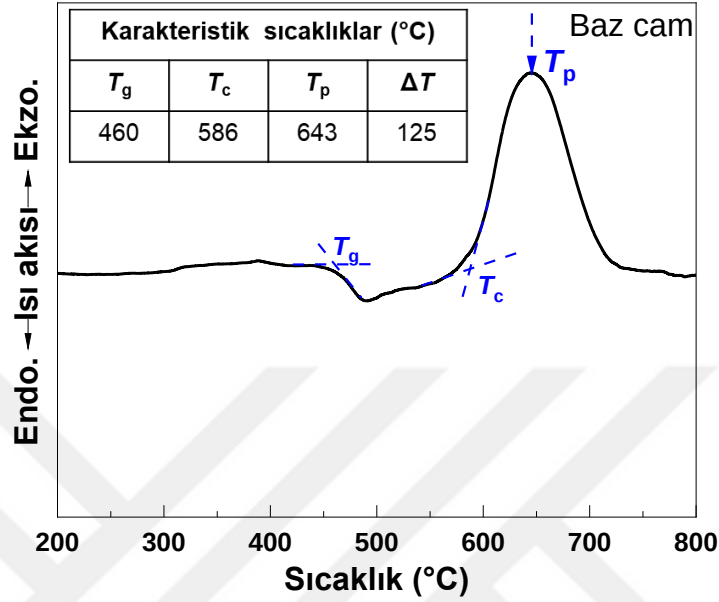
Şekil 4.13 350 °C'de 5 saat ısı işlem uygulanmış numunenin mavi LED çip ile birlikte ışıma özelliklerinin gösterimi

4.2 CsPbBr₃ PQD Katkılı Silika Cam Nanokompozitlere Ait Sonuçlar

4.2.1 Isıl Özellikler ve Faz Analizi Sonuçları

Şekil 4.14 silika baz cama ait DSC eğrisini göstermektedir. Karakteristik sıcaklıklar tablo şeklinde şekil içerisine eklenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, T_g değerinin 460 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple, 400 °C tavlama sıcaklığı olarak seçilmiştir. Cam matrisin kristalizasyon başlangıcını ve pik sıcaklıklarını temsil eden T_c ve T_p değerleri sırasıyla 586 °C ve 643 °C'de bulunmuştur. Isıl işlem sıcaklıkları T_g değerine yakın ve üzerinde, fakat T_c değerinin altında olacak şekilde belirlenmiştir. Bu nedenle, CsPbBr₃ PQD'leri silika cam sistemi içerisinde başarılı bir şekilde sentezleyebilmek için ısı işlem sıcaklığı 500 °C ile 600 °C aralığı olarak kararlaştırılmıştır. Ayrıca, camın kristallenmeye karşı kararlılığını temsil eden ΔT

değeri 125 °C olarak bulunmuştur. Camın optik ve fotonik uygulamalar için uygunluğunun bir göstergesi olarak değerlendirilen bu değerin 100 °C'den yüksek olması gerekmektedir [21, 169]. Isıl analiz sonuçlarından mevcut silika cam sisteminin optik ve fotonik uygulamalar için uygun olduğu anlaşılmıştır.

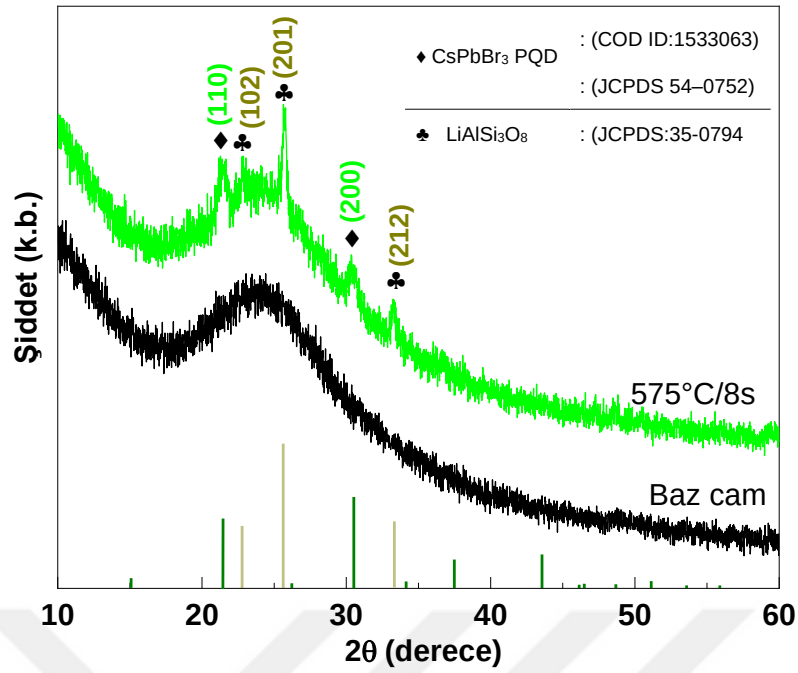


Şekil 4.14 CsPbBr₃ PVD katkılı silika baz camına ait DSC eğrisi (grafik içinde karakteristik sıcaklıklar gösterilmiştir)

Isıl analiz sonuçlarından yola çıkılarak silika baz cam 500-600 °C sıcaklık aralığında 25 °C artışlarla 8 saat ısıtılma tabii tutulmuştur. Fakat, 500-550 °C sıcaklık aralığında uygulanan ısıtılma işlemleri CsPbBr₃ PVD'lerin kristalizasyonu için yetersiz kalmıştır (homojen kristalizasyon sağlanamamıştır). Bununla birlikte 600 °C ısıtılma sıcaklığında CsPbBr₃ PVD boyutlarının muhtemelen aşırı derecede büyümesi nedeniyle ışıma şiddetlerinde bir azalma gözlemlenmiştir. Ek olarak, 600 °C ısıtılma sıcaklığı uygulanan numunenin ışık geçirgenliğinde azalma meydana gelmiş ve bu numune yarı saydam görünüm sergilemiştir. Bu nedenle, CsPbBr₃ PVD'lerin silika cam içerisinde kristalizasyonu için optimum ısıtılma sıcaklığı 575 °C olarak belirlenmiştir. CsPbBr₃ PVD'lerin silika cam sistemi içerisinde başarılı bir şekilde sentezi ise XRD yöntemi ile ispat edilmiştir.

Tellürit cam nanokompozitlerin XRD sonuçlarının ayrıntılı bir şekilde paylaşıldığı bir önceki bölümde (bkz. Bölüm 4.1.1) CsPbBr₃ PVD'ye ait kırınım piklerinin yeterli ısıtılma sıcaklığı veya süresinin uygulandığı güçlü ışıma şiddetine sahip cam nanokompozitlerden elde edildiği gösterilmiştir. Yani, ısıtılma sıcaklığı veya

süresinin yetersiz kaldığı cam nanokompozitlere yapılan XRD analizlerinde CsPbBr₃ PQD'lere ait ayırt edilebilir kırınım piklerine rastlanılmamıştır (bkz. Şekil 4.2). Bu sebeple, silika cam nanokompozitlerin XRD analizi, ışıma şiddetinin ve veriminin en yüksek olduğu tespit edilen (bununla ilgili açıklamalar ilerleyen bölümlerde verilmiştir) cam nanokompozit seçilerek yapılmıştır. Şekil 4.15'te baz cam ve seçilen 575 °C'de 8 saat ısıtılma işlemi uygulanmış cam nanokompozit numuneye ait XRD desenleri verilmiştir. Baz camın XRD deseninde kristal yapıya ait herhangi bir pik görülmemiş olup; bu sonuç sentezlenen numunenin amorf karakterde olduğunu doğrulamıştır. Buna karşın 575 °C'de 8 saat ısıtılma işlemi uygulanmış cam nanokompozit için 21,38° ve 30,4° açılarındaki (110), (200) düzlemlerine ait piklerin kübik CsPbBr₃ (COD ID: 1533063 veya JCPDS:54-0752) kristal yapısına ait olduğu tespit edilmiştir. Mevcut sonuçlar literatürde daha önce rapor edilen CsPbBr₃ katkılı cam nanokompozitlere ait XRD desenleri ile benzerlik sergilemektedir [179, 180]. Ek olarak, 22,8°, 25,7° ve 33,1° açılarında gözlenen diğer pikler, ısıtılma sırasında baz cam bileşiminden ikinci bir faz olarak kristallenen tetragonal LiAlSi₃O₈ fazının oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bir tür β-kuvars fazı olan LiAlSi₃O₈'in, Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ bazlı cam seramiklerde düşük termal genleşme katsayısı, yüksek ısı dayanımı, iyi mekanik mukavemet ve şeffaflık gibi bazı üstün özellikler sergilediği bilinmektedir [181, 182]. Bu nedenle, bu tür kristal fazların oluşumu, cam nanokompozitlerin ışık geçirgenliğini engellemediği sürece dezavantajlı bir durum oluşturmamaktadır. Sonuç olarak, CsPbBr₃ PQD'lerin çalışılan silika cam sistemi içerisinde kristalizasyonu için iki önemli kriter dikkate alınmıştır. Bu kriterlerden ilki PQD'lerin tam ve homojen kristalizasyonunun sağlanabildiği sıcaklığın tespit edilebilmesi, ikincisi ise bu işlemin cam matrisin şeffaflığını kaybetmediği (opak görünüm sergilemediği) sıcaklık aralığında yapılabilmesidir. Bu bakımdan, mevcut silika cam sisteminde ısıtılma işlemi sadece 575 °C'de yapılmıştır.



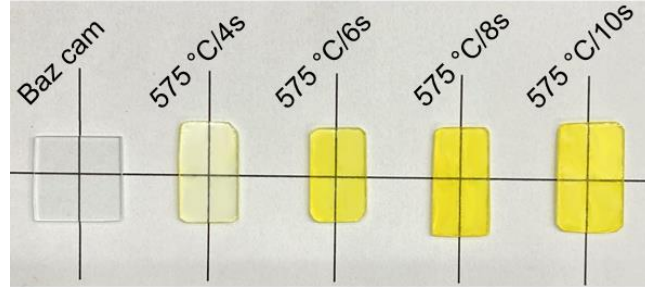
Şekil 4.15 Baz cam ve 575 °C'de 8 saat ısıtılmış CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozite ait XRD desenleri

Tellürit cam sisteminde olduğu gibi TEM analizi yardımıyla silika cam matris içerisindeki CsPbBr₃ PQD'lerin görüntülenebilmesi için yoğun çaba sarfedilmiştir. Ancak, silika cam bileşimindeki önemli miktarda Li₂O içeriği (25 %mol) yüksek enerjili elektron ışını demeti altında istenmeyen şarj problemi ve lokal olarak kristallenme reaksiyonlarına neden olmuş ve bu durum güvenilir sonuçların elde edilmesini engellemiştir.

4.2.2 Optik Özellikler ve Parçacık Boyutu Belirleme

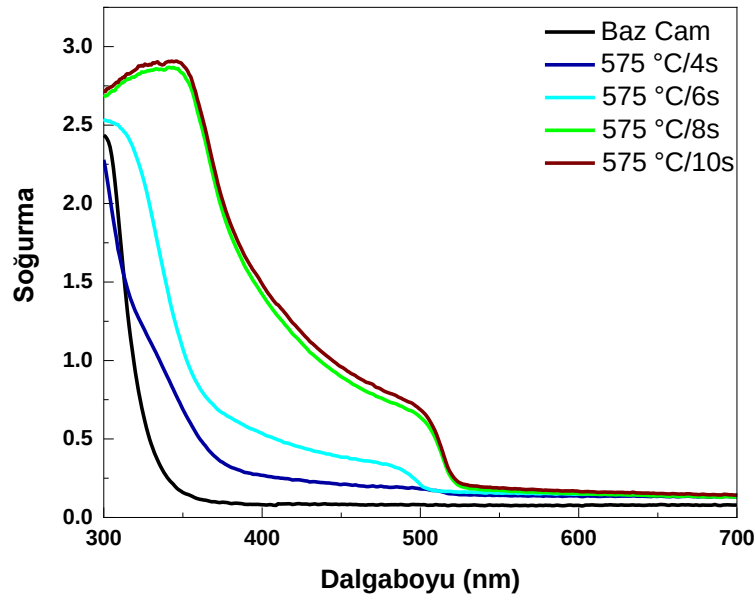
Şekil 4.16'da baz cam ve 575 °C'de 4, 6, 8 ve 10 saat ısıtılmış cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş fotoğrafları paylaşılmıştır. Numunelerin optik kalitesi hem çıplak gözle hem de optik mikroskop altında incelenerek tüm numunelerin homojen ve optik olarak temiz, herhangi bir kabarcık veya çizik içermedikleri tespit edilmiştir. Baz cam renksiz ve saydam iken ısıtılmış sıcaklığı ve süresi arttıkça cam nanokompozitlerin renkleri sarımsıdan koyu sarıya doğru değişim sergilemiştir. Ayrıca, ısıtılmış süresi 8 saati aştığında cam nanokompozitlerin ışık geçirgenliğinde azalma meydana gelerek yarı saydam görünüm sergilemişlerdir. Renksiz ve saydam baz camın ısıtılmış ile birlikte sarı renkli cam nanokompozitlere dönüşümü, CsPbBr₃ PQD'lerin cam matris içerisinde

başarılı şekilde sentezlendiğine işaret etmektedir. Numunelerde gözlemlenen renk değişimi; optik soğurma ve soğurma sınırının pozisyonu ile doğrudan ilişkilidir.



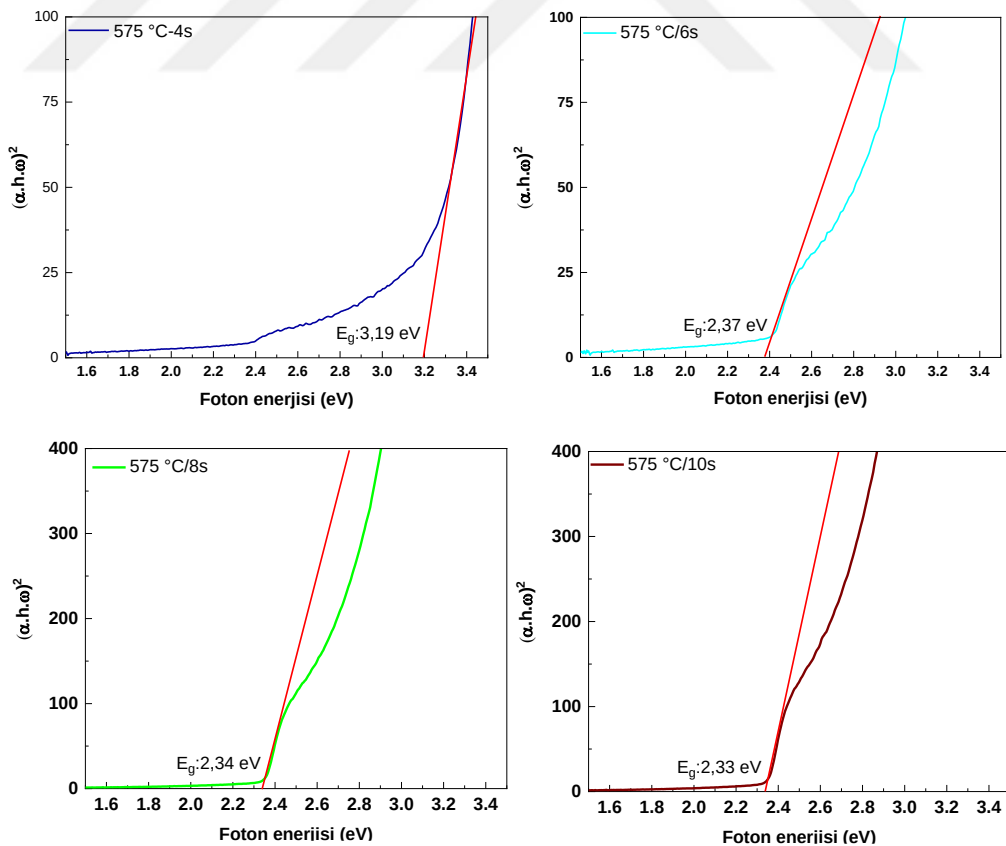
Şekil 4.16 CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş dijital fotoğrafları

Şekil 4.17’de baz cam ve 575 °C’de 4, 6, 8 ve 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış cam nanokompozitlerin optik soğurma spektrumları verilmiştir. Optik soğurma spektrumlarından baz camın 340 nm civarında bir soğurma sınırına sahip olduğu ve ısıtıl işlem süresi arttıkça spektrumun daha yüksek dalga boylarına doğru kaydığı tespit edilmiştir (Tablo 4.2). Ek olarak optik soğurma spektrumlarından 575 °C’de 6, 8 ve 10 saat ısıtıl işlem uygulamış cam nanokompozitlerden CsPbBr₃ PQD’lerin karakteristik eksitonik geçiş tepe dalga boyları tespit edilmiştir. Eksitonik soğurma tepe dalga boyu 575 °C/6s cam nanokompoziti için 486 nm iken, ısıtıl işlem süresi arttıkça elektromanyetik spektrumun yüksek dalga boylarına doğru kayarak 575 °C/8s ve 575 °C/10s numuneleri için sırasıyla 491 ve 498 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.17 Baz cam ve 575 °C’de 4, 6, 8, 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin optik soğurma spektrumları

Cam nanokompozitlerin soğurma spektrumu yardımıyla elde edilen optik bant aralığı değerleri Tauc yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.18'de verilen Tauc eğrileri yardımıyla 575 °C'de 4, 6, 8 ve 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitlerin E_g değerleri sırasıyla ~3,19, ~2,37, ~2,34, ve ~2,33 eV olarak elde edilmiştir (Tablo 4.2). Isıl işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça bant aralığı değerlerinde lineer bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, artan ısıtım sıcaklığı ve süresi ile kuantum noktaların boyutundaki artışa atfedilmektedir. Kuantum noktalarının boyutundaki artış, kuantum sınırlama etkisini azaltır ve sonunda daha küçük bant aralığı nedeniyle soğurma sınırını daha yüksek bir dalga boyuna kaydırır. Cam içerisinde sentezlenen kuantum nokta boyutlarının hesaplanması için Denklem 3.1'de verilen EMA yönteminden faydalanılmıştır. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi, 575 °C'de 4, 6, 8 ve 10 saat ısıtım görmüş cam nanokompozitler için CsPbBr₃ PQD'lerin ortalama kristal yarıçap değerleri sırasıyla 2,16, 5,63, 6,54 ve 6,98 nm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler literatürde benzer yöntem ile hesaplanan CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitlerin boyutları ile uyumludur [44, 45].



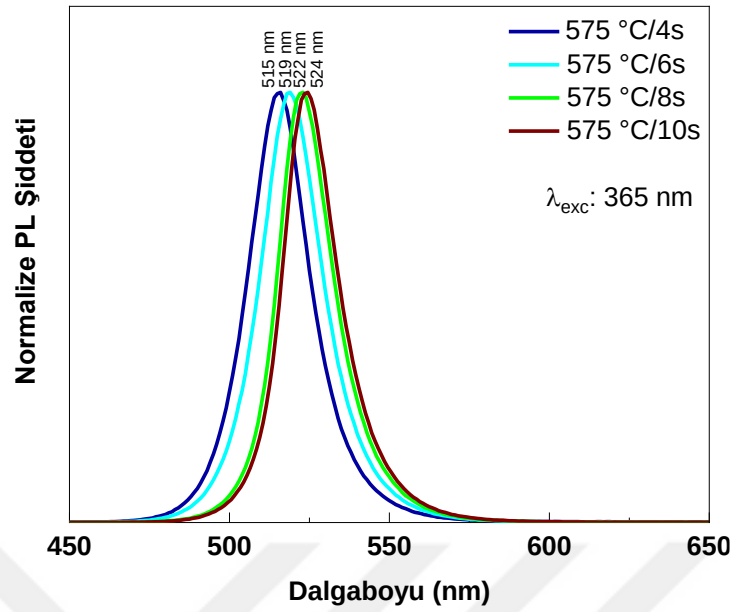
Şekil 4.18 575 °C'de 4, 6, 8 ve 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin Tauc eğrileri

Tablo 4.2 Farklı ısıtım işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin soğurma sınırı, optik bant aralığı, teorik parçacık boyutu, FWHM ve PLQY değerleri

Numune Adı	Soğurma sınırı (nm)	Bant aralığı (eV)	Parçacık yarıçapı, EMA (nm)	FWHM (nm)	PLQY (%)
Baz cam	340	–	–	–	–
575 °C/4s	388	3,19	2,16	26	12,89
575°C/ 6s	523	2,37	5,63	19	21,76
575°C/ 8s	529	2,34	6,54	19	40,44
575°C/ 10s	532	2,33	6,98	19	17,67

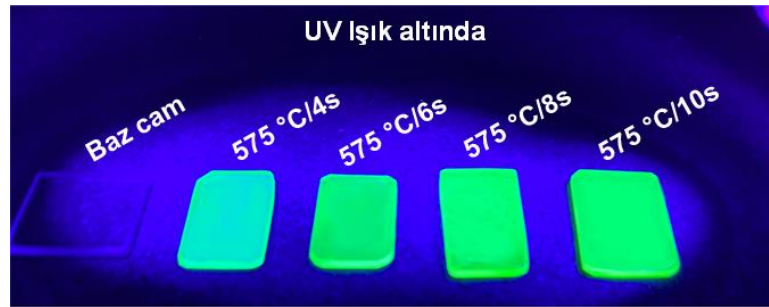
4.2.3 Fotolüminesans, Kuantum Verimi ve Renk Özellikleri

Cam nanokompozitlerin 365 nm uyarım dalga boyu kullanılarak elde edilen PL spektrumları Şekil 4.19’da paylaşılmıştır. Daha iyi karşılaştırma için PL ışıma şiddetleri normalize edilerek verilmiştir. Şekil 4.19’da görüldüğü gibi, 575 °C’de 4, 6, 8 ve 10 saat boyunca ısıtım işlem uygulanan cam nanokompozitlerin PL tepe noktalarına karşılık gelen dalga boyları sırasıyla 515, 519, 522 ve 524 nm’de tespit edilmiştir. Genel olarak, numunelerin PL spektrumları tipik bir Gaussian davranış sergilemekte olup; FWHM değerleri 22 ila 27 nm aralığında tespit edilmiştir. Oldukça küçük olarak tespit edilen FWHM değerleri arkadan aydınlatılmış ekranlar (backlit display) için istenilen bir özelliktir. Bu değerler, literatürde CsPbBr₃ PQD’ler için rapor edilen FWHM değerleriyle (12-42 nm) uyum içerisindedir [180, 183]. Ayrıca, PL bantları, artan ısıtım işlem süresi ile 515 nm’den 524 nm’ye (kırmızı bölgeye) doğru hafif bir kayma göstermiştir. Dar FWHM değeri ile birlikte ayarlanabilir PL spektrumları, CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitlerin yüksek renk saflığında yeşil ışık yayabileceğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, ısıtım işlem sıcaklığı veya süresi kontrollü şekilde arttırıldıkça PQD’lerin artan boyutlarına bağlı olarak ışıma dalga boylarının ayarlanabildiğini kanıtlamaktadır. Ek olarak, bu sonuçlar Şekil 4.18’de verilen optik bant aralığı değerlerinde gözlemlenen kaymalarla ve kuantum noktaların EMA denkleminde hesaplanan boyutlarıyla da tutarlıdır.



Şekil 4.19 (a) 575 °C'de 4, 6, 8 ve 10 saat ısıtılma uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin PL ışıma spektrumları

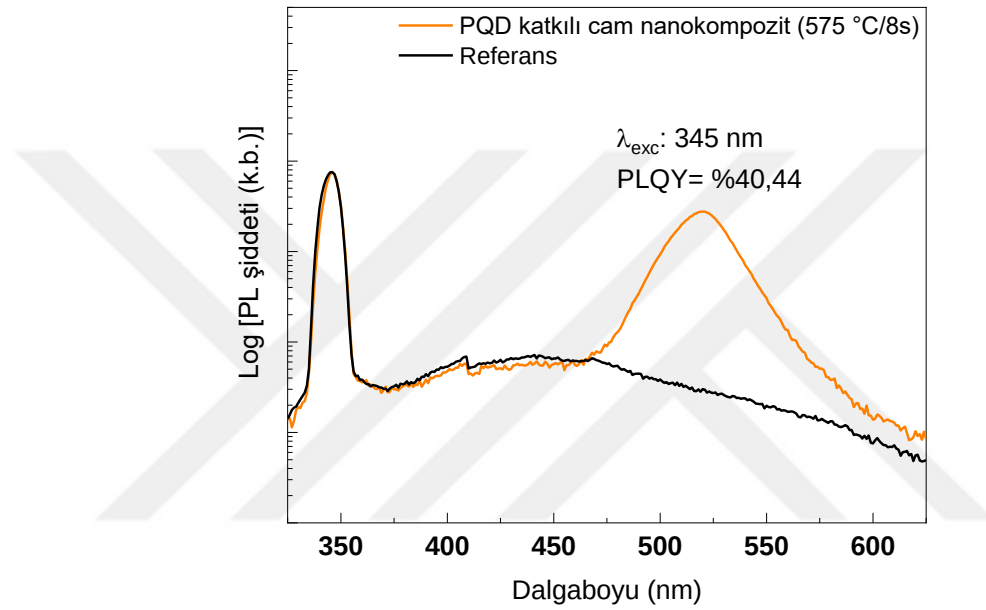
Silika cam nanokompozitlerin şiddetli ışıma özelliklerinin daha iyi gösterimi için Şekil 4.20'de UV ışık (395 nm) altındaki görüntüleri paylaşılmıştır. Dijital fotoğraflardan açıkça görüldüğü gibi, baz camın herhangi bir ışıması yoktur. Fakat uygulanan ısıtılma süresine bağlı olarak numunelerin yeşil renkteki güçlü ışımaları (PL spektrumlarıyla da uyumlu bir şekilde) çıplak gözle açıkça farkedilmektedir.



Şekil 4.20 Baz cam ve 575 °C'de 4, 6, 8, 10 saat ısıtılma uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin UV ışık altındaki dijital görüntüleri

Silika cam nanokompozitlerin 345 nm uyarım altında mutlak PLQY değerleri Tablo 4.2'de listelenmiştir. Tablodan da görüleceği gibi, 575 °C'de 4, 6, 8 ve 10 saat ısıtılma görmüş cam nanokompozitler için PLQY değerleri sırasıyla %12,89, %21,76, %40,44 ve %17,67 olarak bulunmuştur. 575 °C/4s numunesi, daha kısa ısıtılma süresinin PQD'lerin kontrollü kristalizasyonu için yeterli aktivasyon enerjisini

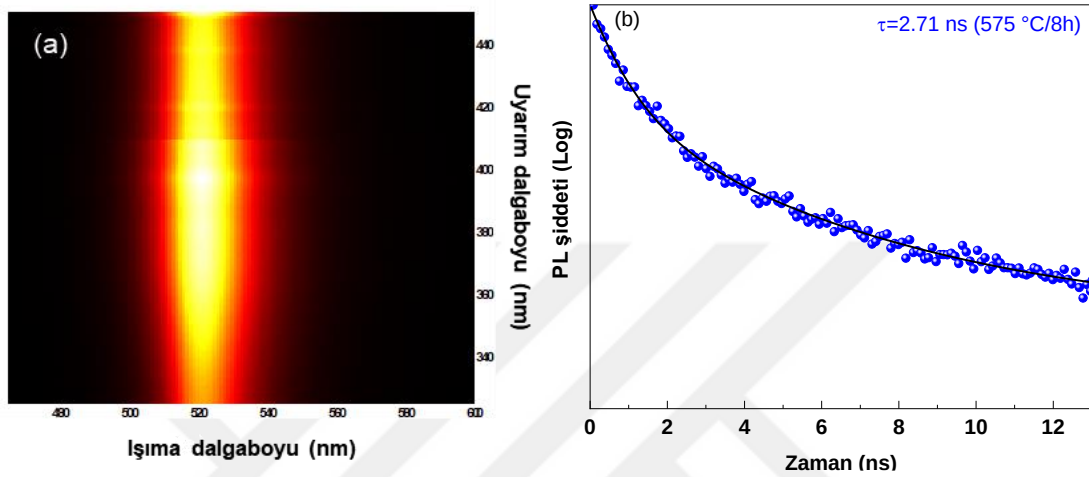
sağlayamadığını kanıtlayan en düşük PLQY değerini (%12,89) göstermiştir. Buna karşın, Şekil 4.21'den de anlaşılacağı gibi, 575 °C/8s numunesi en yüksek PLQY değerine (%40,44) sahiptir ve ısıtılma süresinin daha fazla artması, 575 °C/10s numunesi için PLQY değerinde (%17,67) bir azalmaya neden olmuştur. Bu durumun, uzun ısıtılma süresinin CsPbBr₃ PQD'lerin deformasyonuna neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hesaplanan bu değerler literatürde CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitler için rapor edilen PLQY değerleriyle benzer aralıkta veya daha yüksektir [136, 184].



Şekil 4.21 575 °C'de 8 saat ısıtılma uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitin PLQY spektrumu

Şekil 4.22a'da, seçilen (575 °C'de 8 saat ısıtılma uygulanmış) cam nanokompozitin 345 nm ile 410 nm aralığında değişen uyarım dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülen PL ışınım şiddetini gösteren uyarım-ışınım haritası verilmiştir. Bu haritalamada, belirli uyarım dalgaboyuna karşılık elde edilen ışınım dalga boyundaki renklerde farklılık görülmekte olup; en şiddetli ışınım parlak renkte görülmektedir. Burada, numunenin 522 nm dalga boyuna karşılık gelen güçlü yeşil ışınımının uyarım dalga boyundan bağımsız olduğu görülebilir. Bu davranış, ışınımın yalnızca CsPbBr₃ PQD'lerden kaynaklandığını, yani iç yapı kusurlarının sebep olduğu herhangi bir ışınım gerçekleşmediğini doğrulamaktadır [136]. Ayrıca, uyarım-ışınım haritasına göre, CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitler geniş bir aralıkta uyarılabilir. Bu durum katı hal aydınlatma cihazları tasarlarken önemli bir esneklik sağlamaktadır.

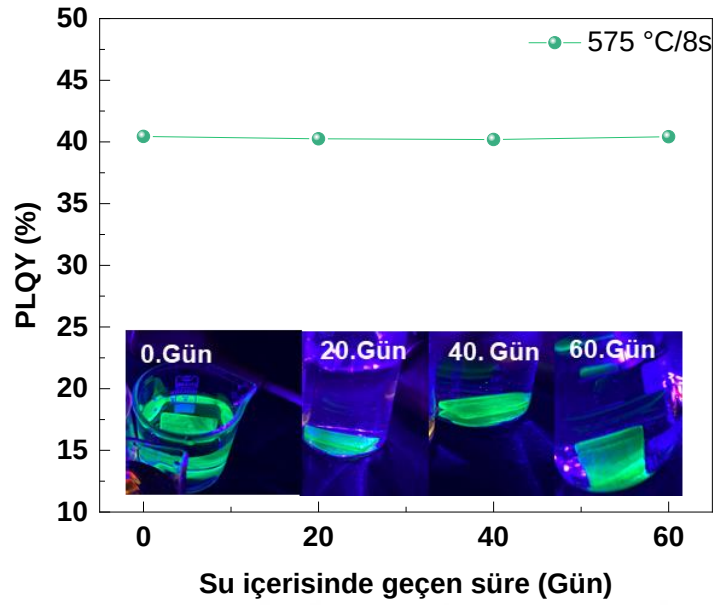
575 °C'de 8 saat ısıtılma işlem görmüş cam nanokompozit için PL ışıma ömrü eğrisi Şekil 4.22b'de verilmiştir. Seçilen cam nanokompozit için ışıma ömrü değeri 2,71 ns olarak bulunmuştur. Nanosaniye mertebelerinde hesaplanan ömür değerleri, eksiton rekombinasyon sürecinin bir göstergesidir ve elde edilen bu değerler literatürde daha önce benzer yöntemle hesaplanmış CsPbBr₃ PQD'lerin ışıma ömrü değerleriyle ile benzerlik göstermektedir [142].



Şekil 4.22 575 °C'de 8 saat ısıtılma uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitin (a) uyarım-ışıma haritası ve (b) ışıma ömrü eğrisi

4.2.4 Kimyasal, Isıl ve Foto Kararlılık Sonuçları

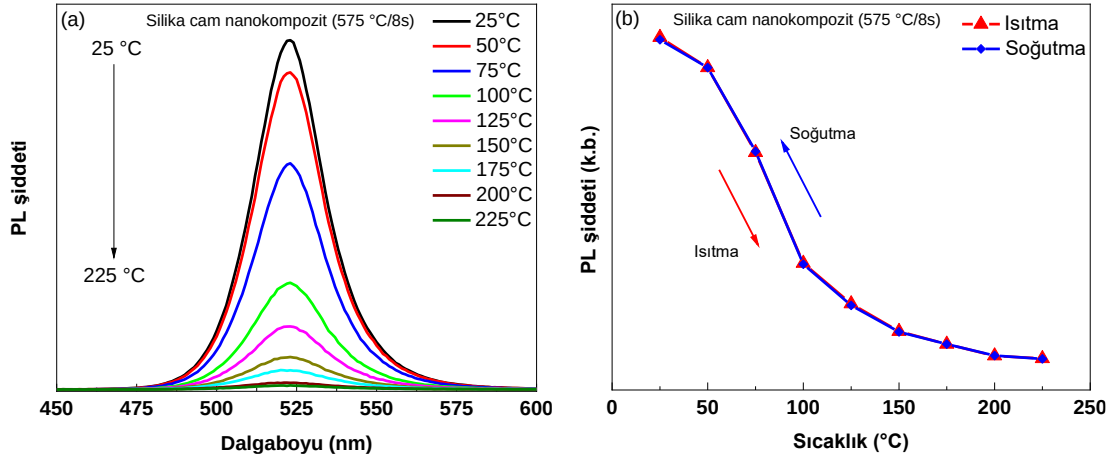
Nemin CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozit numunelerin ışıma özelliklerine etkisi hakkında fikir edinebilmek için seçilen bir numune (575 °C/8s) beher içerisine konularak 60 gün boyunca su içerisinde bekletilerek belirli zaman aralıklarında (1. gün, 30. gün, 60. gün gibi) kaydedilen PL spektrumları ve PLQY değerlerinin yorumlanmasıyla kimyasal kararlılık testleri yapılmıştır. Kimyasal kararlılık testine ait PLQY değerlerindeki değişim eğrisi Şekil 4.23'te verilmiştir. İlaveten, su içerisinde bekletilen cam nanokompozitin UV ışık altındaki dijital görüntüleri Şekil 4.23'te ek olarak paylaşılmıştır. Şekilde de gösterildiği gibi, su içerisinde geçen 60 günlük bekleme süresinden sonra bile numunenin PL ışıma şiddetinde ve PLQY değerinde önemli bir azalma olmamıştır. PLQY değeri 0. gün için %40,44 iken 60. gün sonunda ihmal edilebilir bir düşüşle %40,02 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.23 575 °C’de 8 saat ısıtma işlem uygulanmış cam nanokompozitin su içerisinde geçen süreye karşı PLQY değerlerindeki değişim (ekte su içerisinde bekletilen cam nanokompozitin UV ışığı altında çekilen dijital fotoğrafları verilmiştir)

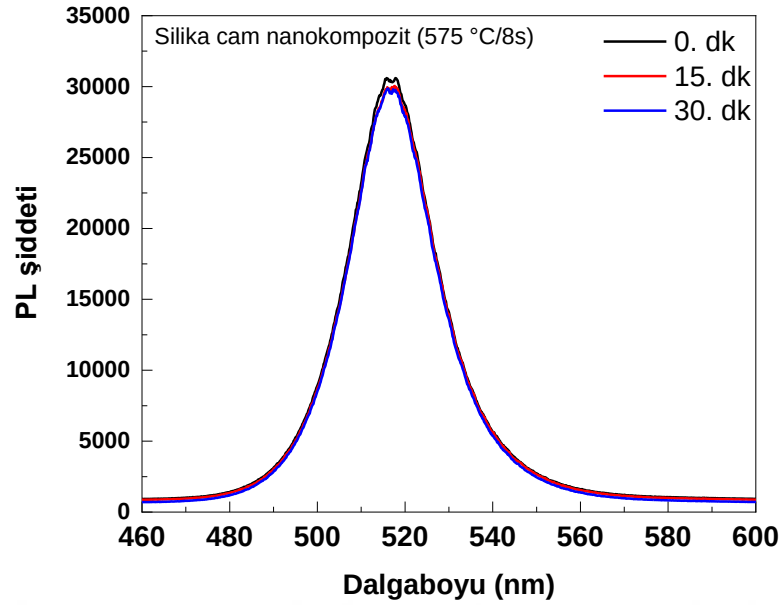
Silika cam matris içerisinde sentezlenen CsPbBr₃ PQD’lerin ısıtma kararlılıkları hakkında fikir edinebilmek için seçilen numunenin (575 °C/8s) sıcaklığa bağlı PL spektrumları kaydedilmiştir. Ek olarak, cam nanokompozitin ısıtma dayanıklılığının daha ileri düzeyde değerlendirilmesi adına ısıtma-soğutma döngüsü deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı PL ışıma spektrumları ve ısıtma-soğutma döngüsü eğrisi sırasıyla Şekil 4.24a ve 4.24b’de verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı üzere, sıcaklık 25 °C’den 225 °C’ye yükseldikçe, PL ışıma şiddetlerinde ısıtma sönümlenme mekanizmasına bağlı olarak düzenli bir azalma meydana gelmiştir. Bunun sebebi olarak yüksek sıcaklıkların cam içerisindeki ışımasız rekombinasyon merkezlerini tetiklediği söylenebilir. Ayrıca Şekil 4.24a’dan, sıcaklık 100 °C’ye yükseltildiğinde cam nanokompozitin başlangıç PL şiddetinin %30’unu koruduğu anlaşılmaktadır. Bu durum mevcut silika cam sisteminin CsPbBr₃ PQD’lerin ısıtma dayanımı için uygun olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 4.24b’de seçilen cam nanokompozitin ısıtma-soğutma döngüsü testi incelendiğinde, sıcaklık artışıyla cam nanokompozitin ışıma şiddetinde önemli bir azalma görülmüştür. Ancak, numune oda sıcaklığına soğutulduğunda ışıma şiddeti başlangıç değerine geri dönmüştür. Ek olarak, ısıtma-soğutma döngüsü deneyi ardışık olarak 10 kez tekrarlanmış ve oda sıcaklığına geri dönen cam nanokompozitin ışıma şiddetinde herhangi bir kayıp tespit edilmemiştir. Bu sonuç, camın yapısal bütünlüğünü koruduğunu ve sıcaklık

225 °C'ye yükseltildiğinde bile CsPbBr₃ PQD'leri etkili bir şekilde koruduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.24 575 °C'de 8 saat ısıtılmış CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozit için (a) sıcaklığa bağlı PL spektrumları ve (b) ısıtma-soğutma döngüsü

Son olarak silika cam matris içerisinde sentezlenen CsPbBr₃ PQD'lerin foto kararlılıkları, seçilen bir numunenin (575 °C/8s) 442 nm lazer (5 W/cm²) altında 30 dakika boyunca uyarılarak belirli zaman aralıklarında PL spektrumlarının kayıt edilmesiyle test edilmiştir. Şekil 4.25'den görülebileceği gibi, cam yapının PQD'leri mükemmel koruması nedeniyle numunenin PL ışıma şiddetinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum, silika cam nanokompozitlerin uzun süreli kullanımı için foto kararlılık özelliğini göstermektedir. Sonuç olarak kimyasal ısı ve foto kararlılık testlerinden elde edilen bilgiler ışığında silika cam sistemi içerisinde sentezlenen CsPbBr₃ PQD'lerin dış ortamdan gelebilecek nem, sıcaklık ve ışık gibi ortam koşullarına karşı dayanımlarının arttırıldığı anlaşılmıştır. Böylece, üstün ışıma özelliklerine ve mükemmel dayanıma sahip mevcut silika cam nanokompozitlerin katı hal aydınlatma sistemlerinde ve özellikle beyaz ışıyan LED uygulamalarında büyük bir potansiyele sahip olduğu anlaşılmıştır.

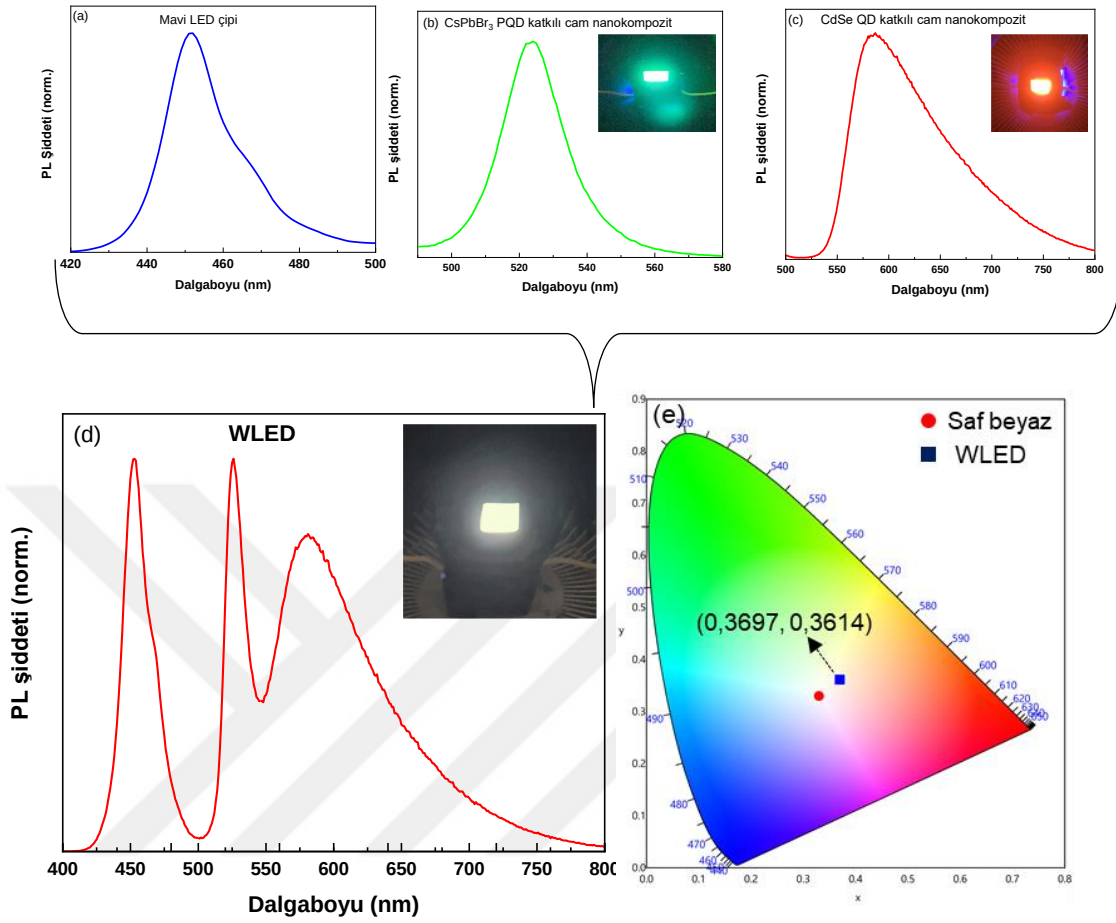


Şekil 4.25 442 nm lazer ışığı ($5\text{W}/\text{cm}^2$) altında 30 dakika boyunca uyarılan CsPbBr_3 PQD katkılı silika cam nanokompozitin belirli zaman aralıklarında kaydedilen PL spektrumu

4.2.5 Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları

Bu bölümde, yüksek ışıma şiddetine sahip, mükemmel ısı, kimyasal ve foto kararlılık özellik sergileyen cam nanokompozitlerin WLED'lerde kullanılmak üzere potansiyellerinin değerlendirilmesi yapılmıştır. WLED tasarımı için yüksek ışık verimliliği ve geniş bant emisyonu gibi özellikleri nedeniyle CdSe QD'ler kırmızı ışık kaynağı olarak tercih edilmiştir. Bu sebeple, mavi LED çipi, CsPbBr_3 PQD cam nanokompozit katmanı ve CdSe QD katkılı silika cam nanokompozit katmanı ile birleştirilerek bir WLED tasarlanmıştır (Şekil 4.26). Elde edilen WLED'in CCT değeri 3916 K olup, CIE renk koordinatları ($x = 0,3697$, $y = 0,3614$) ve CRI değeri 85'tir. Sonuç olarak tasarlanan WLED, son zamanda rapor edilen benzer yaklaşımlara kıyasla rekabetçi veya üstün renk özellikleri sergilemiştir. Örneğin, Di ve diğ. [20] yaptıkları çalışmada CsPbBr_3 PQD katkılı fosfosilikat cam kullanarak WLED üretmişlerdir. WLED, mavi LED çipi ile CsPbBr_3 PQD katkılı cam nanokompozit ve ticari olarak temin edilen kırmızı fosforla birleştirilerek tasarlanmıştır. Üretilen WLED'in CIE koordinatları ($x = 0,3940$, $y = 0,3475$), CRI değeri 83,4 ve CCT değeri 3674 K olarak rapor edilmiştir. Başka bir çalışmada, Ye ve diğ. [53], yeşil ışık yayan CsPbBr_3 ve kırmızı ışık yayan CsPbBrI_2 PQD katkılı borogermanat cam nanokompozit cam dilimlerini mavi çip ile birleştirilerek WLED tasarlamıştır. Elde edilen WLED'in

300 mA'lık çalışma akımında CIE koordinatlarının ($x=0,34$, $y=0,48$), ışık veriminin 61 lm W^{-1} ve harici kuantum veriminin %33,5 olduğunu bildirilmiştir.



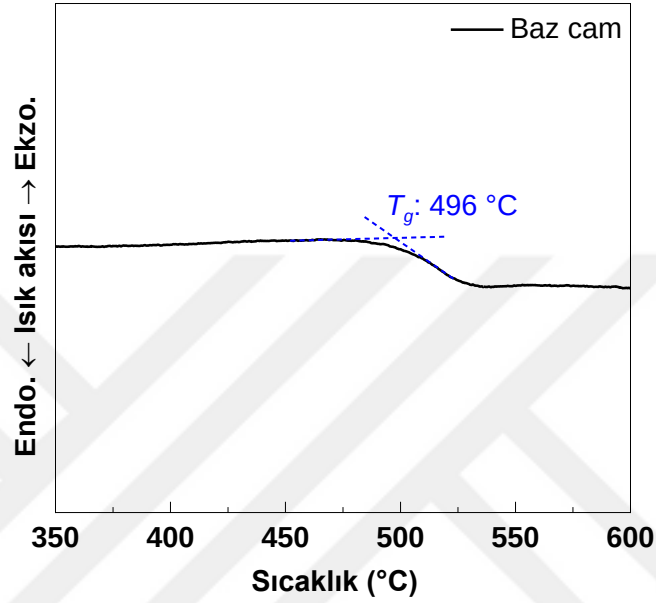
Şekil 4.26 (a) Mavi LED çipi, (b) CsPbBr_3 ve (c) CdSe QD katkılı cam nanokompozitlerin ışıma spektrumları, (d) WLED'in ışıma spektrumu ve (e) karşılık gelen CIE renklilik diyagramı (ekler dizayn edilen cihazların makro fotoğraflarını gösterir)

4.3 CsPbBr_3 PQD Katkılı Borosilikat Cam Nanokompozitlere Ait Sonuçlar

4.3.1 Isıl Özellikler ve Faz Analizi Sonuçları

Sentezlenen borosilikat baz camın ısıl özellikleri DSC analizi ile incelenmiştir. Baz cama ait DSC eğrisi Şekil 4.27'de verilmektedir. Şekilden de açıkça görüleceği gibi hafif endotermik değişimin başlangıç noktasından T_g değeri 496°C olarak bulunmuştur. Bu sonuca dayanarak, hızlı soğutma sonrası cam yapıda oluşan ısıl gerilmeleri gidermek amacıyla tavlama sıcaklığı 400°C olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, DSC analizinde incelenen sıcaklık aralığında cam matrisin kristalizasyonuna ait herhangi bir pike rastlanılmamıştır. Bu durum mevcut

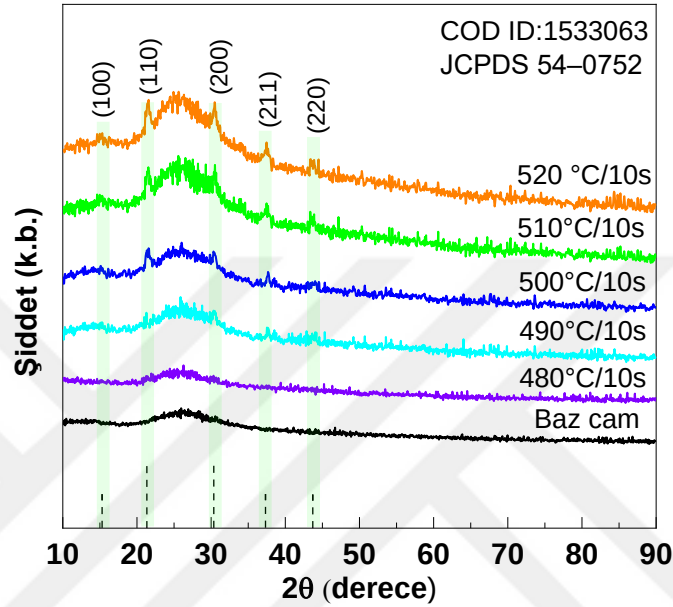
borosilikat cam matrisi 600 °C'ye kadar kristallendirmeden CsPbBr₃ PQD'lerin cam yapıda başarılı bir şekilde sentezleneceğine işaret etmektedir. Bu sonuç, borosilikat cam matris içerisinde CsPbBr₃ PQD'lerin kristalizasyonu için geniş bir sıcaklık aralığında ısıtım denemeleri yapılabileceğini göstermiştir [185]. Ayrıca, ısıtım analiz sonuçlarından yola çıkarak borosilikat cam sisteminin optik ve fotonik uygulamalar için uygun olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.27 CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat baz cama ait DSC eğrisi (grafik içinde cam geçiş sıcaklığı gösterilmiştir)

Isıtım analiz sonuçlarından yola çıkılarak, 480-520 °C aralığında (10 °C sıcaklık artışlarıyla) ısıtım uygulanmış borosilikat cam nanokompozitlerde CsPbBr₃ PQD'lerin varlığı XRD yöntemi ile ispat edilmiştir. Şekil 4.28 baz cam ve 480, 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozitlere ait XRD desenlerini göstermektedir. Yapılan inceleme sonucunda, herhangi bir kristalizasyon pikine rastlanılmayan ve geniş tepe noktası sergileyen baz camın amorf karakterde olduğu doğrulanmıştır. Benzer şekilde, 480 °C/10s ve 490 °C/10s cam nanokompozitlerin XRD desenlerinden kristalin yapıya ait herhangi bir kırınım pikine rastlanılmamıştır. Bu durumun, düşük ısıtım sıcaklığı veya kısa ısıtım süreleri nedeniyle cam içerisindeki CsPbBr₃ PQD'lerin tam kristalizasyonu için yeterli aktivasyon enerjisinin sağlanamamış olması ve bu nedenle boyutlarının XRD analiziyle tespit edilemeyecek kadar küçük kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna karşın, 500 °C/10s, 510 °C/10s ve 520 °C/10s cam nanokompozitler için 15,17°, 21,52°, 30,39°, 37,56° and 43,62° açılarındaki (100),

(110), (200), (211) ve (220) düzlemlerine ait piklerin kübik CsPbBr₃ perovskit (COD ID: 1533063 veya JCPDS:54-0752) kristal yapısına ait olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak, ısıtılma sıcaklığı arttırıldıkça tüm açılardaki pik şiddetlerinin gittikçe arttığı görülmüştür. Mevcut sonuçlar literatürde benzer yöntem ile sentezlenmiş CsPbBr₃ katkılı cam nanokompozitlere ait XRD sonuçları ile benzerlik göstermektedir [53, 142].

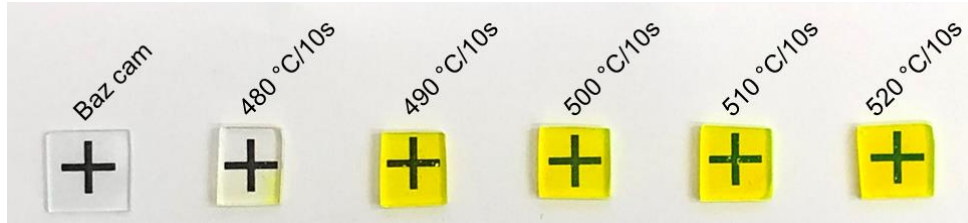


Şekil 4.28 Baz cam ve 480, 490, 500, 510 ve 520 °C’de 10 saat ısıtılma uygulanmış CsPbBr₃ PVD katkılı borosilikat cam nanokompozitlere ait XRD desenleri

4.3.2 Optik Özellikler ve Parçacık Boyutu Belirleme

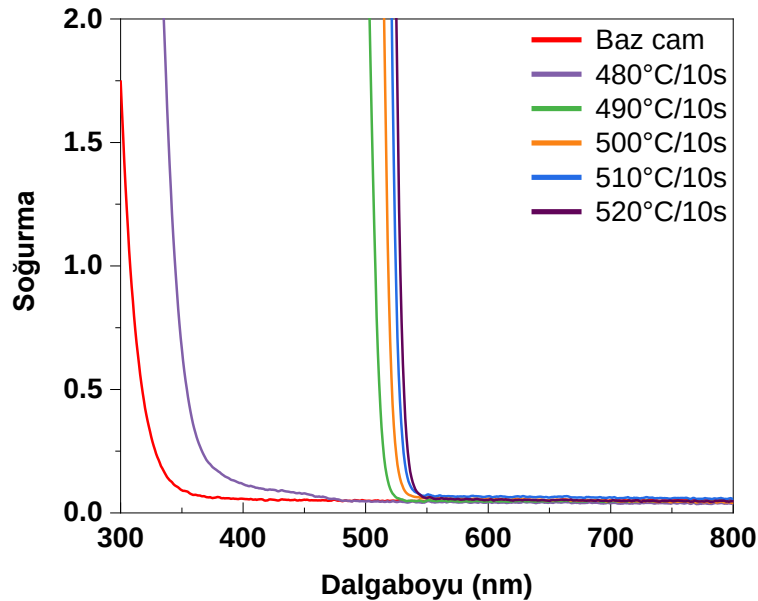
Şekil 4.29’da baz cam ve 480, 490, 500, 510 ve 520 °C’de 10 saat ısıtılma uygulanmış cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş fotoğrafları paylaşılmıştır. Numunelerin optik kalitesi hem çıplak gözle hem de optik mikroskop altında incelenerek tüm numunelerin homojen ve optik olarak temiz, herhangi bir kabarcık veya çizik içermedikleri tespit edilmiştir. Baz camın oldukça saydam ve kusursuz görünümü, ısıtılma işleminden önce cam matris içerisinde CsPbBr₃ PVD’lerin kristallenmediğine işaret etmektedir. Ancak, ısıtılma işlem uygulamasından sonra hemen hemen tüm numunelerin renkleri CsPbBr₃ PVD’lerin kristalizasyonu ile doğrudan ilişkili olarak artan ısıtılma sıcaklığı ile çok açıktan koyu sarı renge doğru kaymıştır. Bununla birlikte, 480 °C’de ısıtılma işlem görmüş numunedeki küçük renk değişimine CsPbBr₃ PVD’lerin yetersiz kristalizasyonu veya nispeten düşük ortalama boyutunun neden olduğu düşünülmektedir. Bu sonuç, ısıtılma işlem

sıcaklığının yeterince arttırılmadıkça XRD analizlerinde kırınım piklerinin tam olarak görülememesi durumunu desteklemektedir (Şekil 4.28). Numunelerde gözlemlenen renk değişimi; optik soğurma ve soğurma sınırının pozisyonu ile doğrudan ilişkilidir [185].



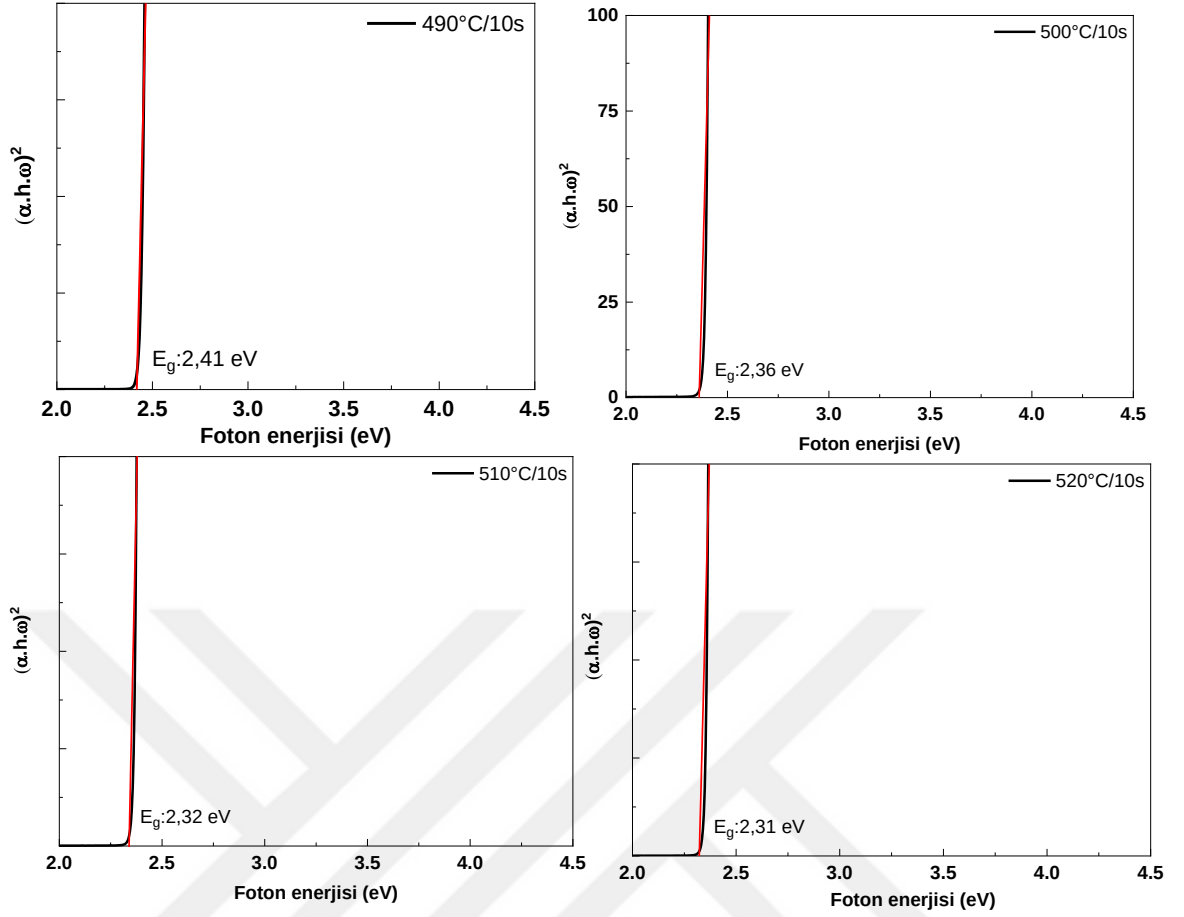
Şekil 4.29 Baz cam ve 480, 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş dijital fotoğrafları

Şekil 4.30'da baz cam ve 480, 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozitlerin optik soğurma spektrumları verilmiştir. Optik soğurma spektrumlarından baz camın 327 nm civarında bir soğurma sınırına sahip olduğu ve ısıtım sıcaklığı arttıkça cam nanokompozitlerin renginin sararmasının bir sonucu olarak spektrumun daha yüksek dalga boylarına doğru kaydığı açıkça görülmektedir (Tablo 4.3). Bu durum, cam matris içersindeki CsPbBr₃ PQD'lerin daha yüksek sıcaklıklarda boyutlarındaki büyümeden kaynaklanmaktadır [53].



Şekil 4.30 Baz cam ve 480, 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin optik soğurma spektrumları

Cam nanokompozitlerin soğurma spektrumu yardımıyla elde edilen optik bant aralığı değerleri Tauc yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.31'de verilen Tauc eğrileri yardımıyla 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin E_g değerleri sırasıyla ~2,41, ~2,36, ~2,32, ve ~2,31 eV olarak elde edilmiştir (Tablo 4.3). 480 °C/10s numunesinin E_g değeri PQD'lerin oluşumundan kaynaklanan renk değişiminin homojen bir dağılım sergilememesinden dolayı hesaplamalara dahil edilmemiştir. Isıtım işlem sıcaklığı arttıkça bant aralığı değerlerinde lineer bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, artan ısıtım sıcaklığı ile kuantum noktaların boyutundaki artışa atfedilmektedir. Kuantum noktaların boyutundaki artış, kuantum sınırlama etkisini azaltır ve daha küçük bant aralığı enerjisi nedeniyle soğurma kenarını daha yüksek bir dalga boyuna kaydırır. Cam içerisinde sentezlenen kuantum nokta boyutları optik bant aralığı değerleri kullanılarak Denklem 3.1'de verilen EMA yöntemi aracılığıyla hesaplanmıştır. Tablo 4.3'te de listelendiği gibi 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım görmüş cam nanokompozitler için CsPbBr₃ PQD'lerin ortalama kristal yarıçap değerleri teorik olarak sırasıyla 2,16, 5,63, 6,54 ve 6,98 nm olarak bulunmuştur. Elde edilen değerler literatürde benzer yöntem ile hesaplanan CsPbBr₃ QD katkılı cam nanokompozitlerin boyutları ile benzerlik göstermektedir [44, 45].

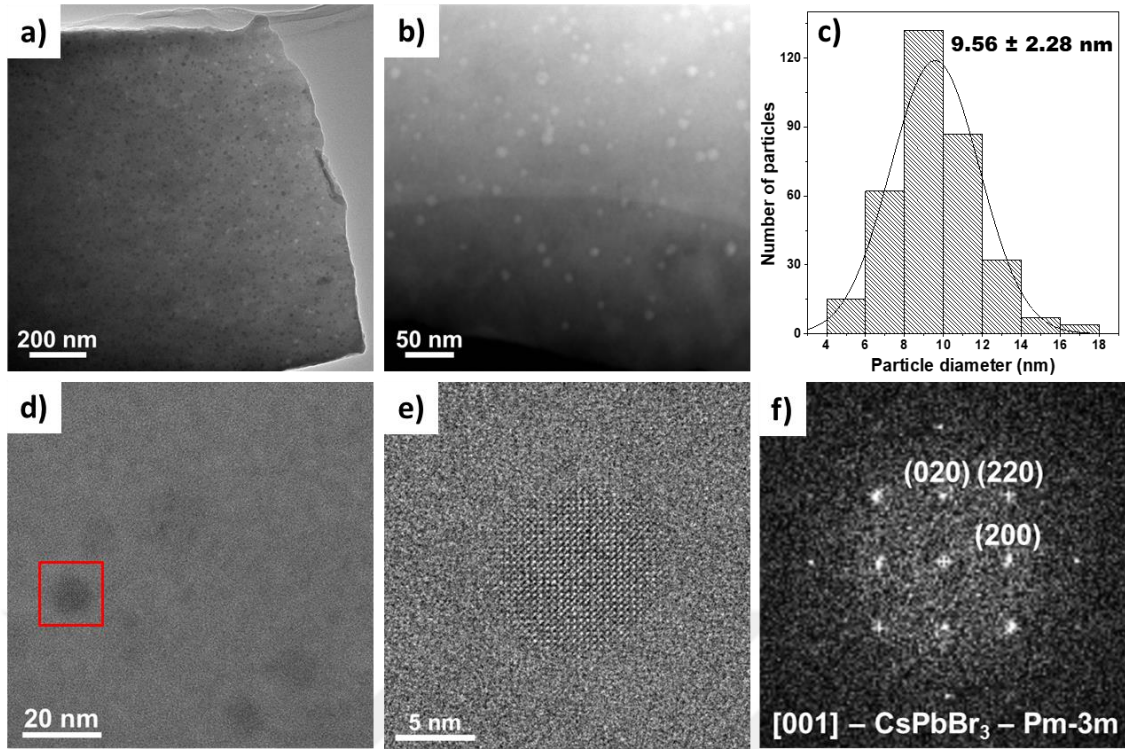


Şekil 4.31 490, 500, 510 ve 520 °C’de 10 saat ısıtılma uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin Tauc eğrileri

Tablo 4.3 Farklı ısıtılma prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin soğurma sınırı, optik bant aralığı, teorik parçacık boyutu, FWHM ve PLQY değerleri

Numune Adı	Soğurma sınırı (nm)	Bant aralığı (eV)	Parçacık yarıçapı, EMA (nm)	FWHM (nm)	PL kuantum verimi (%)
Baz cam	327	–	–	–	–
480 °C/10s	388	–	–	37	5,58
490 °C/10s	514	2,41	4,89	19	34,64
500 °C/10s	525	2,36	5,88	18	66,66
510 °C/10s	534	2,32	7,56	17	81,37
520 °C/10s	536	2,31	8,35	16	62,45

Bölüm 4.1.1 ve bölüm 4.2.1'de açıklandığı gibi tellürit ve silika cam matrislerin içerdiği yüksek oranda Li_2O nedeniyle bu matrisler içerisinde kristallendirilen CsPbBr_3 PQD'lerin TEM analizi mümkün olmamıştır. Borosilikat cam matrisin Li_2O içermemesi nedeniyle TEM analizinde yaşanan sorunlar ortadan kaldırılmıştır. Bu sayede, cam matris içinde sentezlenen CsPbBr_3 PQD'lerin varlığı TEM analizi ile doğrulanmış ve deneysel olarak nanoparçacık boyutu hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 4.32'de seçilen bir CsPbBr_3 PQD katkılı cam nanokompozite ait TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.32a, CsPbBr_3 PQD'lerin cam matris içerisinde geniş bir alanda homojen dağılımını gösteren genel bir parlak alan TEM görüntüsüdür. Şekil 4.32b, Şekil 4.32a'da gösterilen TEM görüntüsü ile aynı özellikleri ortaya koyan daha yüksek büyütme yüksek açılı dairesel karanlık alan (HAADF)-STEM görüntüsüdür. CsPbBr_3 perovskit bileşiği yüksek atom numaralarına sahip elementlerden oluştuğu için CsPbBr_3 PQD'ler bu HAADF-STEM, yani Z-kontrast görüntüsünde daha parlak kontrasta sahiptir. Şekil 4.32c, ImageJ yazılımında 300'den fazla PQD'nin çapının ölçülmesiyle elde edilen bir nanoparçacık boyutu dağılımı histogramıdır. Şekilden de görüldüğü gibi, CsPbBr_3 PQD'lerin boyutları 4 nm ile 18 nm arasında değişmekte olup ortalama çaplarının $9,56 \pm 2,28$ nm olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Ölçülen CsPbBr_3 PQD boyutları, EMA yöntemiyle teorik olarak hesaplanan nanoparçacık boyutlarıyla da uyum içerisinde. Şekil 4.32d, cam matris içerisinde sentezlenen CsPbBr_3 PQD'nin varlığını gösteren yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) görüntüsüdür. Şekil 4.32e, Şekil 4.32d'de kırmızı bir kare ile gösterilen $\sim 9,8$ nm çapında PQD'nin ayrıntılı bir HR-TEM görüntüsüdür. Şekil 4.32f, $a = 0,587$ nm kafes parametresine sahip kübik CsPbBr_3 fazından (uzay grubu: Pm-3m) oluştuğu tespit edilen bu PQD'nin karşılık gelen Hızlı Fourier dönüşümüdür (Fast Fourier Transform, FFT) ve bu nanoparçacık [001] bölge eksenini (zone axis) boyunca görselleştirilmiştir [185].

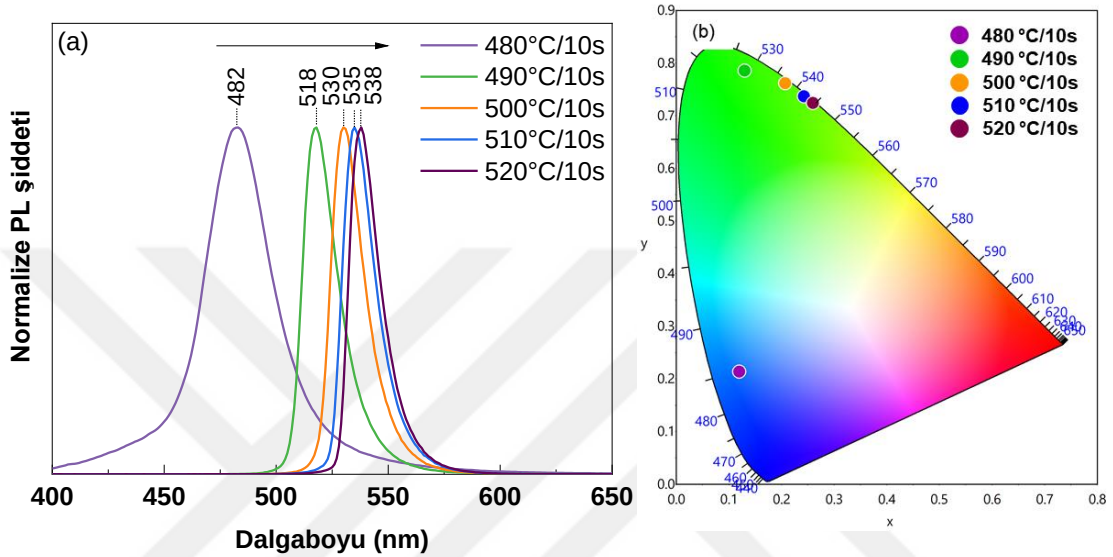


Şekil 4.32 (a) Genel parlak alan TEM ve (b) yüksek açılı dairesel karanlık alan (HAADF)-STEM görüntüleri cam matris içindeki CsPbBr₃ PQD'lerin homojen dağılımını göstermektedir, (c) Farklı görüntüler üzerinden 300'den fazla PQD ölçülerek elde edilen parçacık boyutu dağılım histogramı, (d) Cam matris içerisinde birkaç CsPbBr₃ PQD'nin varlığını gösteren HRTEM görüntüleri, (e) kırmızı kare ile gösterilen CsPbBr₃ PQD'lerin ayrıntılı HRTEM görüntüleri, (f) ise (e) 'de gösterilen CsPbBr₃ PQD'lerin FFT (Fast fourier transform)'sidir.

4.3.3 Fotolüminesans, Kuantum Verimi ve Renk Özellikleri

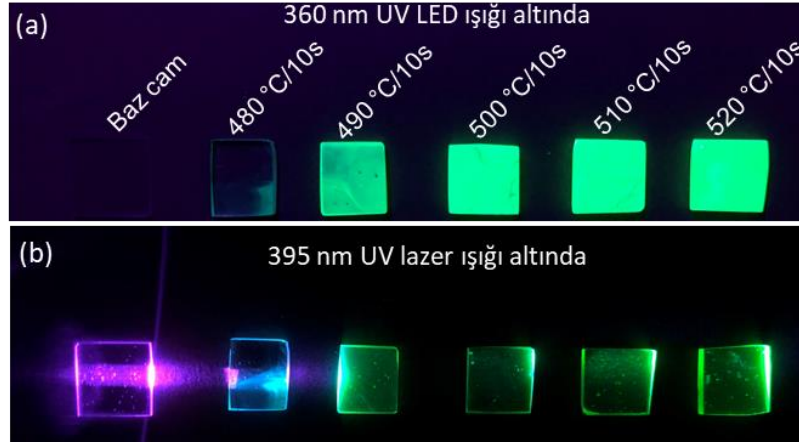
Şekil 4.33a'da 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkı borosilikat cam nanokompozitlerin 360 nm uyarım dalga boyu kullanılarak elde edilen PL spektrumları verilmiştir. Daha iyi karşılaştırma için farklı ısıtım sıcaklıklarına sahip numunelerin PL ışım şiddetleri normalize edilerek verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, 480 °C/10s, 490 °C/10s, 500 °C/10s, 510 °C/10s ve 520 °C/10s cam nanokompozitlerin PL tepe noktalarına karşılık gelen dalgaboyları sırasıyla 482, 518, 530, 535 ve 538 nm'de tespit edilmiştir. Genel olarak, numunelerin PL spektrumları tipik bir Gaussian davranış sergilemektedir. Cam nanokompozitlerin FWHM değerleri 480/10s için 37 nm iken 490 °C/10s, 500 °C/10s, 510 °C/10s ve 520 °C/10s numuneleri için 16–19 nm aralığında oldukça küçük FWHM değerlerine sahiptir (Tablo 4.3). Elde edilen oldukça küçük FWHM değerleri özellikle arkadan aydınlatılmış ekranlar (backlit display) için aranan bir özelliktir [39, 186]. Genel olarak, ısıtım sıcaklığı arttıkça PL ışım

spektrumlarının genişlikleri de daralmaktadır. Böylece, artan sıcaklık ile CsPbBr₃ PQD'lerin daha dar boyut dağılımı sergilediği söylenebilir. CNK'lerin PL spektrumlarından faydalanılarak oluşturulan CIE renklilik diyagramı Şekil 4.33b'de paylaşılmıştır. 480 °C/10s, 490 °C/10s, 500 °C/10s, 510 °C/10s ve 520 °C/10s numunelerinin CIE koordinatları (x, y) sırasıyla (0,1196, 0,2139), (0,1299, 0,7856), (0,2069, 0,7620), (0,2427, 0,7321), (0,2598, 0,7243) olarak hesaplanmıştır.



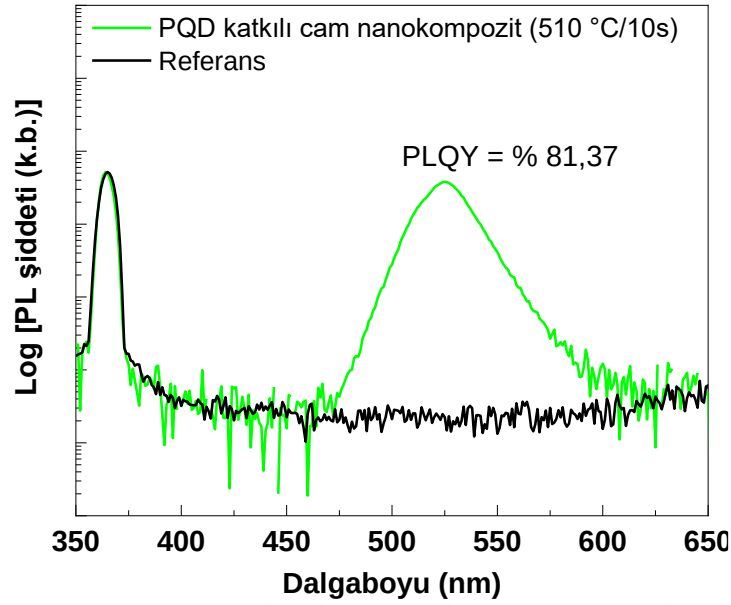
Şekil 4.33 490, 500, 510 ve 520 °C'de 10 saat ısıtılma uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin (a) PL ışıma spektrumları ve (b) CIE renklilik diyagramı

Cam nanokompozitlerin ışıma özelliklerinin daha iyi gösterimi için Şekil 4.34a'da ve Şekil 4.34b'de sırasıyla UV ışık ve lazer ışık altındaki ışıma görüntüleri paylaşılmıştır. Şekil 4.34a'daki görüntü 360 nm UV LED ışığın cam nanokompozitlere üstten tutulmasıyla; Şekil 4.34b'deki görüntü ise 395 nm UV lazerin nanokompozitlere yandan tutulmasıyla fotoğraflanmıştır. Dijital fotoğraflardan açıkça görüldüğü gibi, baz camın herhangi bir ışıması yoktur. Buna karşın, uygulanan ısıtılma sıcaklığı ve süresine bağlı olarak numunelerin çıplak gözle de farkedilen güçlü ışımaları (PL spektrumlarıyla da uyumlu bir şekilde) mavi-cam göbeği renkten yeşil renge doğru kaymaktadır. Bu durum, borosilikat cam matraste ısıtılma sıcaklığının kontrollü şekilde artırılmasıyla birlikte CsPbBr₃ PQD'lerin artan boyutlarına bağlı olarak ışıma dalga boylarının ayarlanabildiğini kanıtlamaktadır. Elde edilen bu sonuçlar optik bant aralığı değerlerinde gözlemlenen kaymalarla ve kuantum noktaların EMA denkleminde hesaplanan boyutlarıyla tutarlıdır.



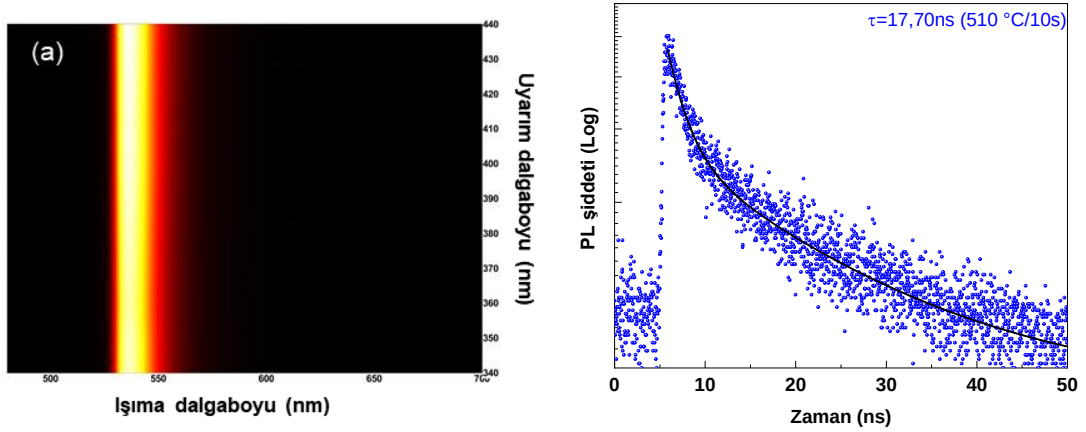
Şekil 4.34 Baz cam ve 480, 490, 500 ve 510 °C'de 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı borosiliakt cam nanokompozitlerin (a) 360 nm UV ışık altındaki ve (b) 395 nm lazer ışığı altındaki dijital görüntüleri

Borosilikat cam nanokompozitlerin 360 nm uyarım altında mutlak PLQY değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi 480, 490, 500 ve 510 °C'de 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı borosiliakt cam nanokompozitlerin PLQY değerleri sırasıyla %5,58, %34,64, %66,66, %81,37 ve 62,45 olarak bulunmuştur. 480 °C/10s numunesi, daha kısa ısıtıl işlem süresinin kuantum noktaların kristallenmesi için yeterli aktivasyon enerjisinin sağlayamadığını kanıtlayan en düşük PLQY değerini göstermiştir. Buna karşılık, Şekil 4.35'ten de anlaşılacağı gibi, 510 °C/10s numunesi %81,37 PLQY değerine sahiptir. Bu PLQY değeri bulk halde cam nanokompozitten elde edilen en yüksek değer olup, toz haline öğütme, saflaştırma vs işlemler içermemektedir. Isıl işlem sıcaklığının 520 °C'ye yükseltilmesiyle cam nanokompozitin PLQY değeri %62,45'e düşmüştür. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda artan yüzey kusurlarının cam nanokompozitlerin PL performanslarını olumsuz etkileyerek PLQY değerlerinin düşmesine neden olması ile açıklanabilir. Literatür çalışmaları incelendiğinde, mevcut borosilikat cam nanokompozit ile elde edilen %81,37 PLQY değeri literatürde CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitler için rapor edilen PLQY değerleri ile rekabetçi konumdadır. Örneğin, Chen ve diğ., 2018 yılında CsPbBr₃ PQD'leri borotellürit cam içerisinde sentezleyerek %72 PLQY değeri bildirmiştir [166]. 2019 yılında yapılan farklı bir çalışmada, Ye ve diğ., CsPbBr₃ PQD katkılı borogermanat cam nanokompozit sentezleyerek %80 PLQY değerine ulaşmıştır [53]. Zhang ve diğ. 2020 yılında CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozit ile %86 PLQY değeri elde etmiştir [187].



Şekil 4.35 510 °C’de 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitin PLQY spektrumu

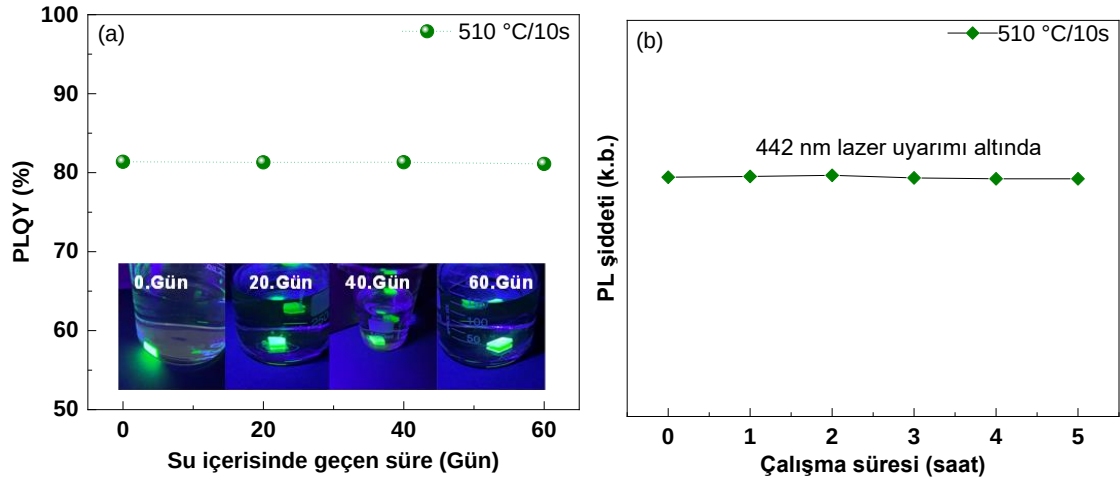
Şekil 4.34a’da, 510 °C’de 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış cam nanokompozitin 340 nm ile 440 nm aralığında değişen uyarım dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülen PL ışıma şiddetini gösteren uyarım-ışım haritası verilmiştir. Bu haritalamada, belirli uyarım dalgaboyuna karşılık elde edilen ışıma dalga boyundaki renklerde farklılık görülmekte olup; en şiddetli ışıma kırmızı renkte görülmektedir. Burada, numunenin 535 nm dalga boyuna karşılık gelen güçlü yeşil ışımalarının uyarım dalga boyundan bağımsız olduğu görülebilir. Bu davranış, ışımanın yalnızca CsPbBr₃ PQD’lerden kaynaklandığını, yani herhangi bir iç yapı kusurunun sebep olduğu bir ışımanın gerçekleşmediğini doğrulamaktadır [136]. Ayrıca, uyarım-ışım haritasına göre, CsPbBr₃ PQD cam nanokompozitler geniş bir aralıkta uyarılabilme özelliğine sahiptir. Bu durum katı hal aydınlatma cihazları tasarlarken önemli bir esneklik sağlar. Şekil 4.36b’de 510 °C’de 10 saat ısıtıl işlem görmüş cam nanokompozit için PL ışıma ömrü eğrisi verilmiştir. Seçilen cam nanokompozit için ışıma ömrü değeri 17,70 ns olarak bulunmuştur. Nanosaniye mertebelerinde hesaplanan ömür değerleri, eksiton rekombinasyon sürecinin bir göstergesidir ve elde edilen bu değerler literatürde daha önce benzer yöntemle hesaplanmış CsPbBr₃ PQD’lerin ışıma ömrü değerleriyle benzer aralıktadır [188, 189]. Sonuç olarak, üstün ışıma özelliklerine sahip mevcut silika cam nanokompozitlerin katı hal aydınlatma sistemlerinde, özellikle beyaz ışıyan LED uygulamalarında, büyük bir potansiyele sahip olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.36 510 °C'de 10 saat ısıtıl işlem uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitin (a) uyarım-ışma haritası ve (b) ışma ömrü eğrisi

4.3.4 Kimyasal, Isıl ve Foto Kararlılık Sonuçları

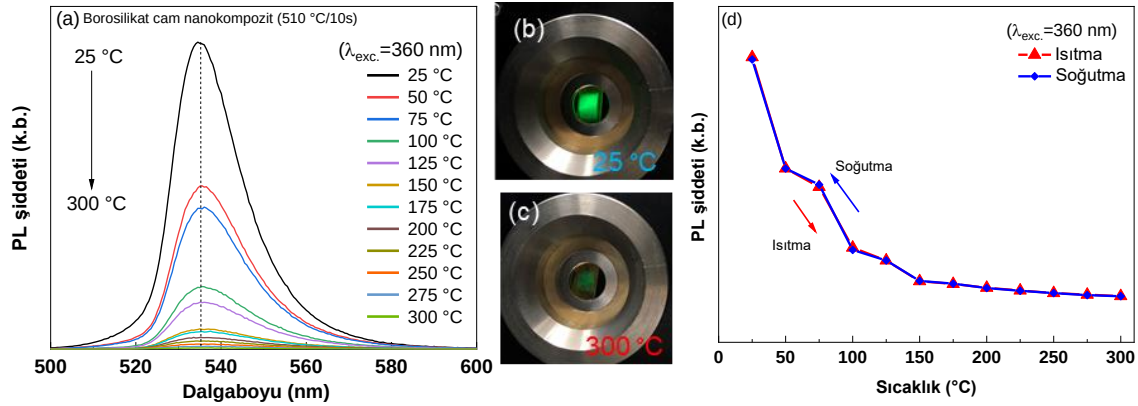
İçinde bulunulan ortama ve coğrafi koşullara göre değişmekle birlikte nem veya yüksek sıcaklık gibi günlük yaşantıda karşılaşılan doğal koşullar CsPbBr₃ PQD'lerin ışma performansları üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptirler. Bu sebeple, CsPbBr₃ PQD cam nanokompozitlerin nem, yüksek sıcaklık vb. gibi dış etkenlere maruz kaldıkları durumda fotoluminesans performanslarını muhafaza etmeleri beklenmektedir. Nemin CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitin ışma özelliklerine etkisi hakkında fikir edinebilmek için seçilen numune (510 °C/10s) beher içerisine konularak 60 gün boyunca su içerisinde bekletilmiş ve belirli zaman aralıklarında (1. gün, 30. gün, 60. gün gibi) PL spektrumları ve PLQY değerleri kaydedilerek kimyasal kararlılık testleri yapılmıştır. Kimyasal kararlılık testine ait PLQY değerlerindeki değişim eğrisi Şekil 4.37a'da verilmiştir. Ayrıca, su içerisinde bekletilen cam nanokompozitin UV ışık altındaki dijital görüntüleri de Şekil 4.37a'da ek olarak paylaşılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi, su içerisinde geçen 60 günlük bekleme süresinden sonra bile numunenin PLQY değerinde önemli bir azalma olmamıştır. Cam nanokompozitlerin foto kararlılık testi seçilen numunenin (510 °C/10s) 442 nm lazer (5 W/cm²) altında 5 saat boyunca uyarılarak belirli zaman aralıklarında PL spektrumlarının kaydedilmesiyle test edilmiştir. Şekil 4.37b'den anlaşıldığı gibi, PL şiddetinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Cam nanokompozitin lazer ile uyarımı sonrasında PL şiddetinde kayda değer bir değişiklik olmaması, WLED uygulamalarında uzun süreli kullanım için yüksek foto kararlılık özelliğini göstermektedir.



Şekil 4.37 (a) 510 °C’de 10 saat ısıtılmış borosilikat cam nanokompozitin su içerisinde geçen süreye karşı PLQY değerlerindeki değişim (ekte su içerisinde bekletilen cam nanokompozitin UV ışığı altında çekilen dijital fotoğrafları verilmiştir) ve (b) 442 nm lazer ışığı (5 W/cm²) altında 5 saat boyunca uyarılmasına karşılık PL şiddetindeki değişim

CsPbBr₃ PQD cam nanokompozitlerin ısı kararlılıkları seçilen numunenin (510 °C/10s) yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılırken eş zamanlı olarak PL spektrumlarının kaydedilmesiyle test edilmiştir (Şekil 4.38a). Cam nanokompozitin oda sıcaklığındaki ve 300 °C’deki UV altında çekilen dijital fotoğrafları da Şekil 4.38b ve Şekil 4.38c’de görülmektedir. Ek olarak, cam nanokompozitlerin ısı dayanıklılığının daha ileri düzeyde değerlendirilmesi adına ısıtma-soğutma döngüsü deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.38d). Şekil 4.38a’dan görüldüğü üzere, sıcaklık 25 °C’den 300 °C’ye yükseldikçe, PL ışıma şiddetlerinde düzenli bir azalma meydana gelmiştir. Sıcaklık yükseldikçe ışımasız geçişlerin artışının bir sonucu olarak meydana gelen ısıl sönümlenme mekanizması nedeniyle PL şiddeti kademeli olarak azalmıştır. Ancak, Şekil 4.38c’de verilen dijital görüntülerden de görülebileceği gibi, cam nanokompozitin yeşil renkteki karakteristik ışıması 300 °C gibi aşırı yüksek sıcaklıklarda bile çıplak gözle farkedilebilmektedir. Şekil 4.38d’de verilen ısıtma-soğutma döngüsü testi incelendiğinde, sıcaklık artışıyla cam nanokompozitin ışıma şiddetinde bir azalma görülmüştür. Ancak, numune oda sıcaklığına soğutulduğunda ışıma şiddeti başlangıç değerine geri dönmüştür. Bu sonuç, borosilikat cam nanokompozitin 300 °C gibi yüksek sıcaklıklarda bile yapısal bütünlüğü bozulmadan CsPbBr₃ PQD’leri etkili bir şekilde koruduğunu kanıtlamaktadır. Sonuç olarak borosilikat cam sistemi içerisinde sentezlenen CsPbBr₃ PQD’lerin dış

ortamdan gelebilecek nem ve sıcaklık gibi olumsuz ortam koşullarına karşı dayanımlarının arttırıldığı kanıtlanmıştır.

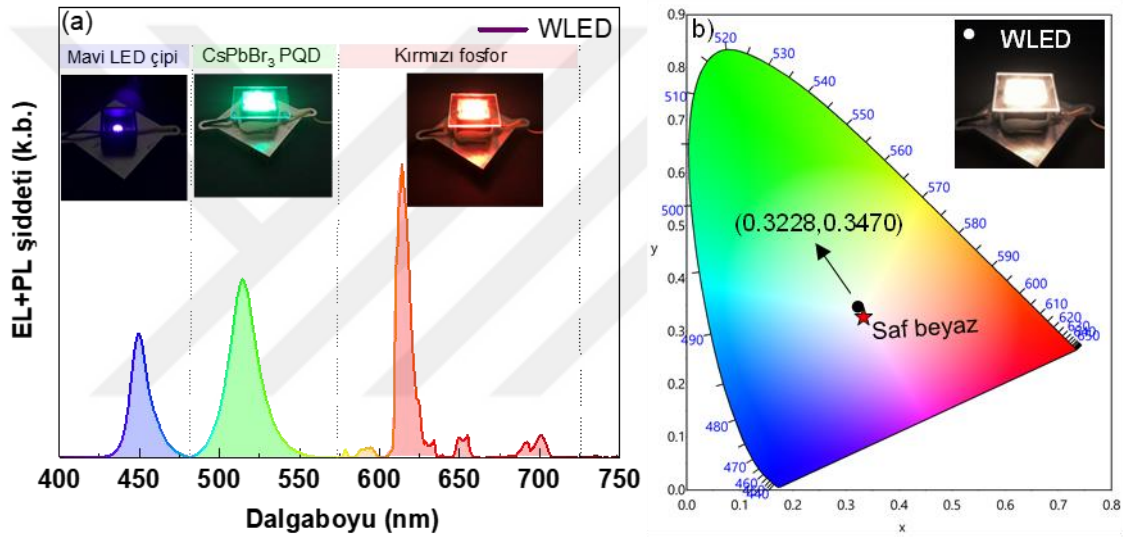


Şekil 4.38 510 °C’de 10 saat ısıtılmış CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozitlerin (a) sıcaklığa bağlı PL spektrumları (b) oda sıcaklığında UV ışık altında dijital görüntüsü, (c) 300 °C’de UV ışık altında dijital görüntüsü ve (d) ısıtma-soğutma döngüsü

4.3.5 Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları

Borosilikat CsPbBr₃ PQD cam nanokompozitlerin, mükemmel optik ve elektronik özelliklerinin yanı sıra üstün kimyasal ve ısıl kararlılıkları nedeniyle katı hal aydınlatma uygulamaları için ideal bir aday olabilecekleri düşünülmektedir. Bu sebeple, mavi LED çipi, CsPbBr₃ PQD cam nanokompozit tozu ve ticari olarak temin edilen kırmızı fosfor ile birleştirilerek bir WLED tasarlanmıştır (Şekil 4.39). Bir önceki bölümde WLED, CsPbBr₃ PQD silika cam nanokompozit ve kırmızı ışık kaynağı olarak tercih edilen CdSe QD cam nanokompozit ile tasarlanmıştır (Bölüm 4.2.5). Fakat, bu bölümde CdSe QD cam nanokompozitin PLQY değeri borosilikat CsPbBr₃ PQD cam nanokompozitten çok daha düşük olduğundan WLED tasarımı için ticari kırmızı fosfor tercih edilmiştir. Şekil 4.39a’da mavi LED çipinin, CsPbBr₃ PQD cam nanokompozitin ve kırmızı fosforun ışıma bantları görülmektedir. Işıma spektrumundan görüldüğü gibi üç ana rengin (mavi, yeşil ve kırmızı) homojen karışımı ile beyaz ışık elde edilmiştir (Şekil 4.39b). Üretilen WLED’in CCT değeri 5920 K olup, CIE renk koordinatları (x=0,3228 ve y=0,3470) ve CRI değeri 36’dır. Tasarlanan WLED, dar ışıma bantları (keskin ışıma) nedeniyle halihazırda mevcut ticari beyaz LED’lere kıyasla nispeten düşük CRI değeri sergilemiştir. Bu yöntemle elde edilen beyaz ışığın renk özelliklerini ve renk koordinatlarını karışımındaki cam nanokompozit tozu ve kırmızı fosfor arasındaki oran değiştirerek ayarlamak

mümkündür. Literatürde benzer yöntemlerle WLED üretimi yapılan çalışmalara rastlamak mümkündür. Örneğin, Yuan ve diğ. [166] InGaN mavi LED çipini CsPbBr₃ kuantum nokta cam nanokompozit tozu ve kırmızı fosforla birleştirilerek WLED tasarlamıştır. Bu çalışmada, üretilen WLED'in CIE koordinatları (x= 0,33, y= 0,35), CRI değeri 92 ve CCT değeri 5600 K olarak rapor edilmiştir. Başka bir çalışmada ise Xiang ve diğ., [178] InGaN mavi çip, yeşil ışık yayan CsPbBr₃ cam nanokompozit tozu ve kırmızı ışık yayan ticari fosfor kullanarak bir WLED tasarlamıştır. Bu WLED'in CIE koordinatları (x=0,346, y= 0.347) ve CCT değeri 4947 K olarak bildirilmiştir. Sonuç olarak bu bölümde tasarlanan WLED, son zamanda literatürde rapor edilen yeni nesil yaklaşımlara kıyasla rekabetçi renk özellikleri sergilemiştir.



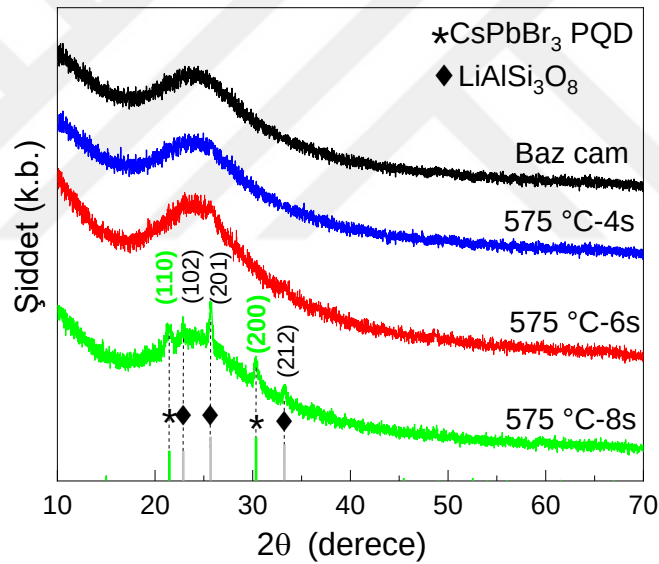
Şekil 4.39 (a) Mavi LED çipi, CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozit ve kırmızı ışık yayan fosfor kullanılarak oluşturulan WLED'in ışıma spektrumu ve (b) ışıma spektrumuna karşılık gelen CIE renklilik diyagramı (ekler tasarlanan cihazların makro fotoğraflarını göstermektedir)

4.4 CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Dy⁺³ Katkılı Cam Nanokompozitlere Ait Sonuçlar

4.4.1 Isıl Özellikler ve Faz Analizi Sonuçları

Bölüm 4.2'de silika baz cama ait ısıl analiz sonuçları detaylı şekilde anlatılmıştı (bkz. Şekil 4.14). Silika cam sisteminin ısıl analiz sonuçlarından elde edilen bilgilerin yorumlanmasıyla CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Dy⁺³ katkılı silika baz camlar için ısıl işlem sıcaklığı 575 °C olarak belirlenmiştir.

CsPbBr₃ PQD'lerin başarılı bir şekilde sentezi XRD yöntemi ile ispat edilmiştir. Baz cam ve 575 °C'de 4, 6 ve 8 saat ısıtım uygulanmış CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Dy⁺³ katkılı cam nanokompozitlere ait XRD desenleri Şekil 4.40b'de paylaşılmıştır. Baz cam ve 575 °C'de 4, 6 saat ısıtım uygulanmış numunelerin XRD deseninde kristal yapıya ait herhangi bir pik tespit edilememiştir. Buna karşın 575 °C'de 8 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozit için 21,38° ve 30,4° açılarındaki (110), (200) düzlemlerine ait piklerin kübik CsPbBr₃ PQD (COD ID: 533063 veya JCPDS:54-0752) kristal yapısına ait olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, ısıtım sırasında silika baz cam bileşiminden ikincil bir faz olarak tetragonal LiAlSi₃O₈ fazının da kristallendiği tespit edilmiştir. Daha önce, bölüm 4.2.1.'de verilen CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozitlerin XRD sonuçlarına dayanarak, bir tür β-kuvars fazı olan LiAlSi₃O₈'in, cam nanokompozitlerin geçirgenliğini engellemediği sürece faydalı olacağı belirtilmiştir (bkz. Bölüm 4.2.1).

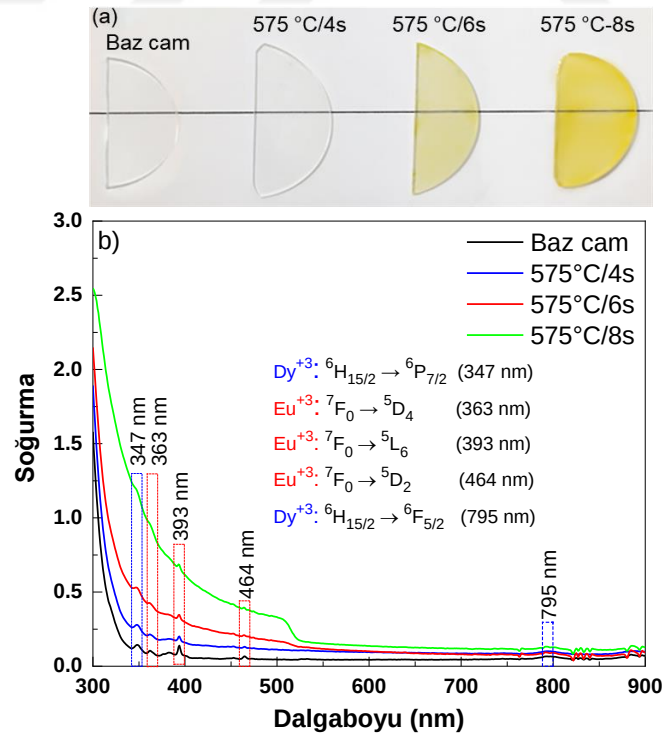


Şekil 4.40 CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Dy⁺³ katkılı silika baz cam ve 575 °C'de 4, 6 ve 8 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozitlere ait XRD desenleri

4.4.2 Optik Özellikler ve Parçacık Boyutu Belirleme

CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Dy⁺³ katkılı silika baz cam ve 575 °C'de 4, 6, 8 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş fotoğrafları ve optik soğurma spektrumu sırasıyla Şekil 4.41a ve Şekil 4.41b'de sunulmuştur. Numunelerin optik kalitesi hem çıplak gözle hem de optik mikroskop altında incelenerek tüm numunelerin homojen ve optik olarak temiz, herhangi bir kabarcık veya çizik içermedikleri tespit edilmiştir. Baz cam renksiz ve saydam iken ısıtım

sıcaklığı ve süresi arttıkça cam nanokompozitlerin renkleri sarımsıdan koyu sarıya doğru değişim sergilemiştir. Renksiz ve saydam baz camın ısıtılma işlemi ile birlikte sarı renkli cam nanokompozitlere dönüşümü, CsPbBr₃ PQD'lerin cam matris içerisinde başarılı şekilde sentezlendiğine işaret etmektedir. Numunelerde gözlemlenen renk değişimi; optik soğurma ve soğurma sınırının pozisyonu ile doğrudan ilişkilidir. Optik soğurma spektrumları, silika baz camın 340 nm civarında bir soğurma sınırına sahip olduğunu (bölüm 4.2.2'de verilen CsPbBr₃ PQD katkılı silika baz cam ile benzer şekilde) ve ısıtılma süresi arttıkça spektrumun daha yüksek dalga boyuna doğru kaydığını ortaya koymaktadır. Şekil 4.41b'den görüldüğü gibi numunelerin soğurma spektrumları 347 nm'de (Dy⁺³ : ⁶H_{15/2}→¹D₂ geçişi), 363 nm'de (Eu⁺³ : ⁷F₀→⁵D₄ geçişi), 393 nm'de (Eu⁺³ : ⁷F₀→⁵L₆ geçişi), 464 nm'de (Eu⁺³ : ⁷F₀→⁵D₂ geçişi) ve 795 nm'de (Dy⁺³ : ⁶H_{15/2}→⁶F_{5/2} geçişi) beş soğurma bandı gösterir [21, 190]. Ek olarak, optik soğurma spektrumlarından 575 °C'de 6 ve 8 saat ısıtılma işlemi uygulanmış CsPbBr₃ PQD'lerin karakteristik eksitonik geçiş tepe dalga boyları da tespit edilmiştir. Eksitonik soğurma tepe dalga boyu 575 °C/6s numunesi için 510 nm iken, ısıtılma süresi arttıkça elektromanyetik spektrumun yüksek dalga boyuna doğru hafifçe kayarak 575 °C/8s numunesi için 512 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.41 (a) CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Dy⁺³ katkılı silika baz cam ve 575 °C'de 4, 6 ve 8 saat ısıtılma işlemi uygulanmış cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş dijital fotoğrafları ve (b) ilgili soğurma spektrumları

Cam nanokompozitlerin soğurma spektrumları yardımıyla elde edilen optik bant aralığı değerleri Tauc yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. 575 °C'de 4, 6 ve 8 saat ısıtıl işlem uygulanmış CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitlerin E_g değerleri sırasıyla ~3,62, ~2,51 ve ~2,36 eV olarak elde edilmiştir (Tablo 4.4). Isıl işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça bant aralığı değerlerinde lineer bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, artan ısıtıl işlem sıcaklığı ve süresi ile kuantum noktaların boyutundaki artışı işaret etmektedir. Kuantum noktaların boyutundaki artış, kuantum sınırlama etkisini azaltmakta ve sonunda daha küçük bant aralığı nedeniyle soğurma kenarını daha yüksek dalga boylarına kaydırmaktadır.

Cam içerisinde sentezlenen kuantum nokta boyutlarının hesaplanması için Denklem 3.1'de verilen EMA yönteminden faydalanılmıştır. Böylece 575 °C'de 6 ve 8 saat ısıtıl işlem görmüş cam nanokompozitler için ortalama kristal yarıçap değerleri sırasıyla 3,90 ve 5,88 nm olarak bulunmuştur (Tablo 4.4). Elde edilen değerler literatürde benzer yöntem ile hesaplanan CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitlerin boyutları ile benzer aralıktadır [44, 45]. Bununla birlikte, yetersiz ısıtıl işlem süresi nedeniyle kayda değer bir renk değişimi görülmeyen 575 °C/4s cam nanokompozit numunesi için partikül boyutu değerleri teorik olarak hesaplanamamıştır.

Tablo 4.4 Farklı ısıtıl işlem prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Dy⁺³ katkılı cam nanokompozit numunelerin bant aralığı, parçacık yarıçapı ve PLQY değerleri (365 nm uyarım altında)

Isıl işlem sıcaklığı (°C) / süre (s)	E _g (eV)	Parçacık Yarıçapı, EMA (nm)	PLQY (%) (λ _{exc.} =365 nm)
575 °C/4s	3,62	-	-
575 °C/6s	2,51	3,90	42,4
575 °C/8s	2,36	5,88	-

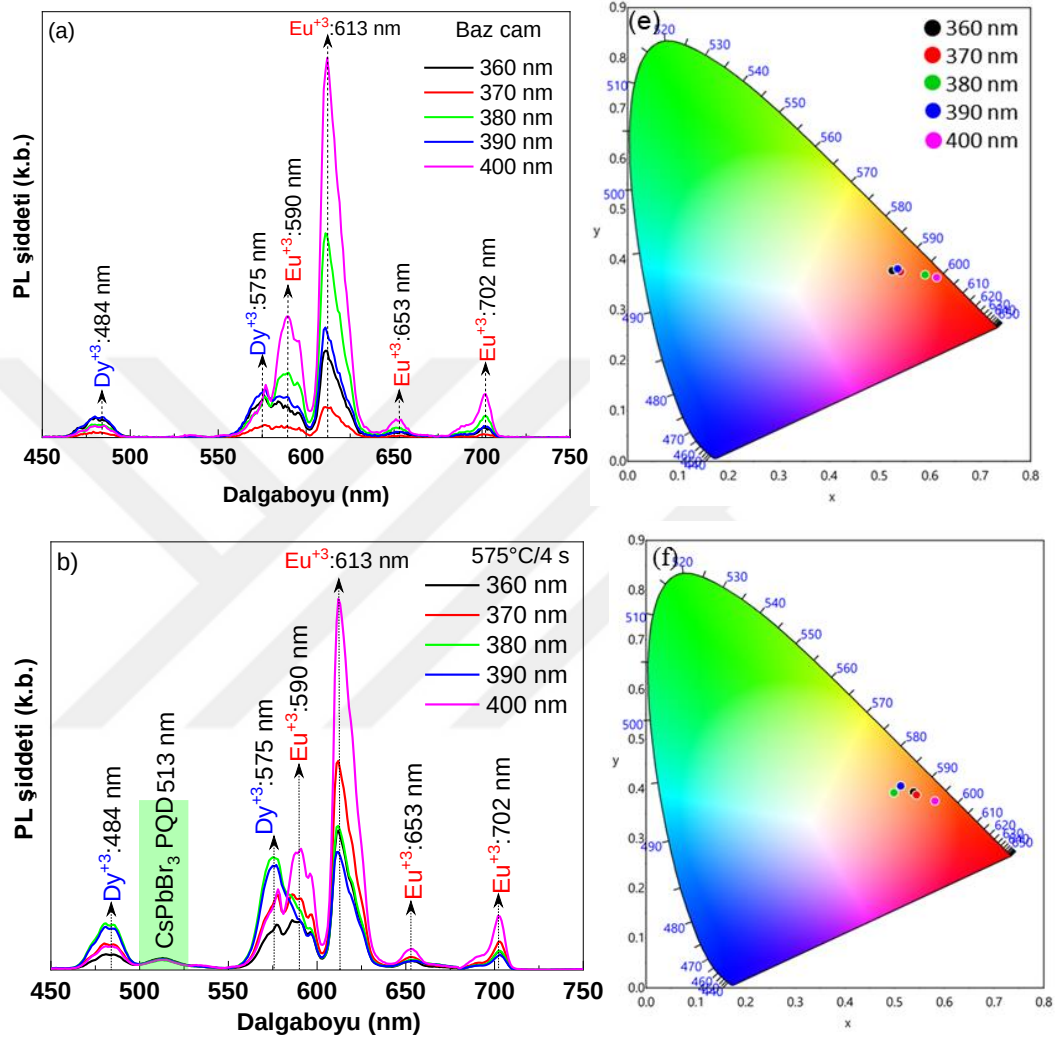
4.4.3 Fotoluminesans, Kuantum Verimi ve Renk Özellikleri

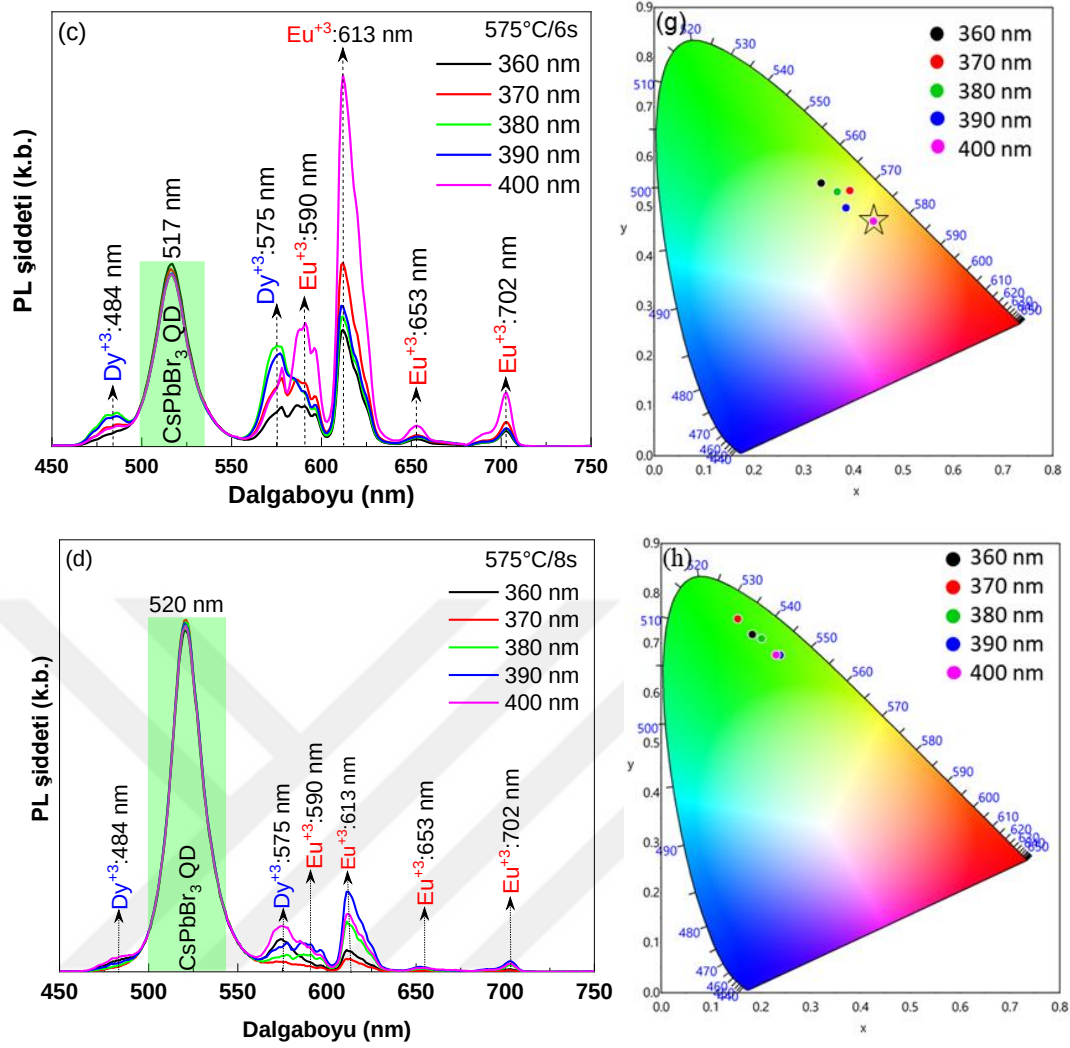
Şekil 4.42 a-h, 10 nm adımlarla 360 nm'den 400 nm'ye değişen uyarım dalga boylarında CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Dy⁺³ katkılı baz cam ve 575 °C'de 4, 6 ve 8 saat ısıtıl işlem uygulanmış cam nanokompozitlerin PL ışınım spektrumlarını ve ilgili CIE renk diyagramlarını göstermektedir. Tablo 4.5'te ise değişen uyarım dalga boylarına karşılık tüm numunelerin CIE renk koordinatları görülmektedir. PL ışınım spektrumlarından görüleceği gibi, Eu⁺³ iyonlarına ait 590 nm, 613 nm, 653 nm ve 702 nm dalga boylarında sırasıyla ⁵D₀ → ⁷F_J (J= 1, 2, 3, 4) geçişlerine karşılık gelen

beş adet PL tepe noktası tespit edilmiştir [191] Burada, sadece $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ geçişi bir manyetik dipol geçişi iken diğerleri elektrik dipol geçişleriyle ilişkilidir. Öte yandan, Dy^{+3} iyonları ise $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ manyetik dipol ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ elektrik dipol geçişlerinden dolayı sırasıyla 484 ve 575 nm'deki ışımalardan sorumludur (Şekil 4.42a-h).

Baz camdan Eu^{+3} ve Dy^{+3} iyonlarının ışımaları hariç $CsPbBr_3$ PQD'lere ait herhangi bir ışıma sinyali tespit edilememiştir (Şekil 4.42a,e). Bu durum ısıtma işlemi uygulanmamış baz cam içerisinde $CsPbBr_3$ PQD'lerin kendiliğinden kristallenmediğini ve kristalizasyon işleminin uygulanan ısıtma işlemleriyle birlikte kontrollü bir şekilde yapıldığını göstermektedir. Bununla birlikte, numunelere 575 °C'de 4, 6 ve 8 saat boyunca ısıtma işlemi uygulandığında $CsPbBr_3$ PQD'lerin PL ışıma tepe noktalarına karşılık gelen dalga boyları sırasıyla 513, 517 ve 520 nm'de tespit edilmiştir (Şekil 4.42). PL pik tepe noktalarındaki bu kayma, artan ısıtma sıcaklığı ve süresi ile kuantum noktaların boyutundaki artışı işaret etmektedir. Kuantum noktaların boyutundaki artış, kuantum sınırlama etkisini azaltmakta ve sonunda daha küçük bant aralığı nedeniyle soğurma kenarını daha yüksek bir dalga boyuna kaydırmaktadır. 575 °C/4s numunesi için $CsPbBr_3$ PQD'lerin 513 nm'deki karakteristik ışıma şiddeti Eu^{+3} ve Dy^{+3} iyonlarının ışıma şiddetlerine kıyasla düşüktür. Bu durum ısıtma süresinin $CsPbBr_3$ PQD'lerin tam olarak kristalizasyonunu gerçekleştirmek için yetersiz olduğunu kanıtlamaktadır. Bu sebeple, farklı uyarım dalga boyları (360, 370, 380, 390 ve 400 nm) altındaki 575 °C/4s numunesinin renk koordinatları CIE diyagramının kırmızı bölgesinde yer almaktadır (Şekil 4.42b,f). Öte yandan, ısıtma süresi 6 saate yükseltildiğinde, $CsPbBr_3$ PQD'lerin ışıma şiddetleri artarak yaklaşık olarak Eu^{+3} ve Dy^{+3} iyonlarınıninkine eşleşir. Buna göre, 575 °C/6s numunesi 360'dan 400 nm'ye değişen dalga boylarıyla uyarıldığında renk koordinatları CIE diyagramının açık turuncu/sarı kısmında yer almaktadır (Şekil 4.42c, g). Son olarak, Şekil 4.42d'de gösterildiği gibi, ısıtma süresi 8 saate yükseltildiğinde $CsPbBr_3$ PQD'lerin yeşil emisyonu çarpıcı bir artış göstererek Eu^{+3} ve Dy^{+3} iyonlarının emisyonlarını bastırmıştır. Bu durum, 575 °C/8s numunesinin renk koordinatlarının CIE diyagramının yeşil bölgesinde yer almasına neden olmuştur (Şekil 4.42h). Şekil 4.42c,g'den, 390 nm ve 400 nm dalga boylarının beyaz ışık yayan diyot uygulamaları için kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Ek olarak, Şekil 4.42g'de yıldız ile gösterildiği

gibi, 400 nm'nin cam nanokompozitten homojen kırmızı ve yeşil emisyonlarını elde etmek için optimum uyarım dalga boyu olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle, 575 °C/6s numunesinin 400 nm LED çipi ile birleştirildiğinde beyaz ışık üretme potansiyelinin yüksek olduğu ve WLED uygulamalarında kullanılabileceği yorumlanmıştır.





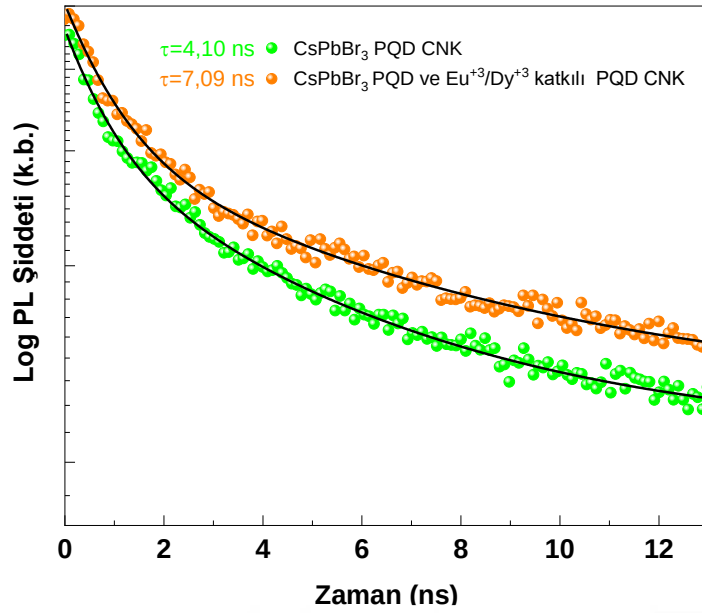
Şekil 4.42 360 ile 400 nm aralığında değişen uyarım dalga boyları altında (a, e) baz cam, (b, f) 575 °C/4s, (c, g) 575 °C/6s ve (d, h) 575 °C/8s cam nanokompozit numuneleri için PL ışıma spektrumları ve karşılık gelen CIE renk koordinatı diyagramları

Tablo 4.5 CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Dy³⁺ katkılı baz cam ve cam nanokompozitlerin değişen uyarım dalga boylarına karşılık gelen CIE renk koordinatları

Baz cam		
Uyarım Dalgaboyu (nm)	CIE-x	CIE-y
360 nm	0,5256	0,3779
370 nm	0,5423	0,3755
380 nm	0,5912	0,3700
390 nm	0,5363	0,3815
400 nm	0,6138	0,3642
575 °C/4s		
Uyarım Dalgaboyu (nm)	CIE-x	CIE-y

360 nm	0,5382	0,3936
370 nm	0,5442	0,3880
380 nm	0,4988	0,3920
390 nm	0,5123	0,4057
400 nm	0,5813	0,3755
575 °C/6s		
Uyarım Dalgaboyu (nm)	CIE-x	CIE-y
360 nm	0,3355	0,5473
370 nm	0,3928	0,5320
380 nm	0,3677	0,5296
390 nm	0,3851	0,4975
400 nm	0,4404	0,4708
575 °C/8s		
Uyarım Dalgaboyu (nm)	CIE-x	CIE-y
360 nm	0,1832	0,7175
370 nm	0,1539	0,7486
380 nm	0,2017	0,7089
390 nm	0,2388	0,6762
400 nm	0,2312	0,6767

Seçilen 575 °C/6s cam nanokompozitin 360, 380 ve 400 nm uyarımları altında PLQY değerleri sırasıyla %42,4, %37,5 ve %30,2 olarak elde edilmiştir. Hesaplanan bu değerler literatürde CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitler için rapor edilen PLQY değerleriyle benzer aralıkta veya daha yüksektir. Görüldüğü üzere, maksimum PLQY değeri 360 nm uyarım altında elde edilmiştir. Fakat, 360 nm uyarım altındaki Eu⁺³ ve Dy⁺³ iyonlarının ışıma şiddetleri CsPbBr₃ PQD'lere kıyasla çok düşük kalmıştır. Bu durum, 360 nm uyarım dalga boyuna CsPbBr₃ PQD'lerin Eu⁺³ ve Dy⁺³ iyonlarından daha duyarlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bağlamda, yukarıda da açıklandığı gibi, 400 nm Eu⁺³/ Dy⁺³ ve CsPbBr₃ PQD'lerin ışıma tepe dalga boylarının aynı anda ve eş olarak gözlemlenebildiği optimum uyarım dalga boyu olarak belirlenmiştir. Şekil 4.43te 575 °C/6s cam nanokompozit numunesinin PL ışıma ömrü eğrileri verilmiştir. Buna göre, katkısız ve katkılı CsPbBr₃ PQD cam nanokompozitler için ışıma ömrü değerleri sırasıyla 4,10 ve 7,09 ns olarak bulunmuştur. Nanosaniye mertebelerinde hesaplanan ömür değerleri, eksiton rekombinasyon sürecinin bir göstergesidir.



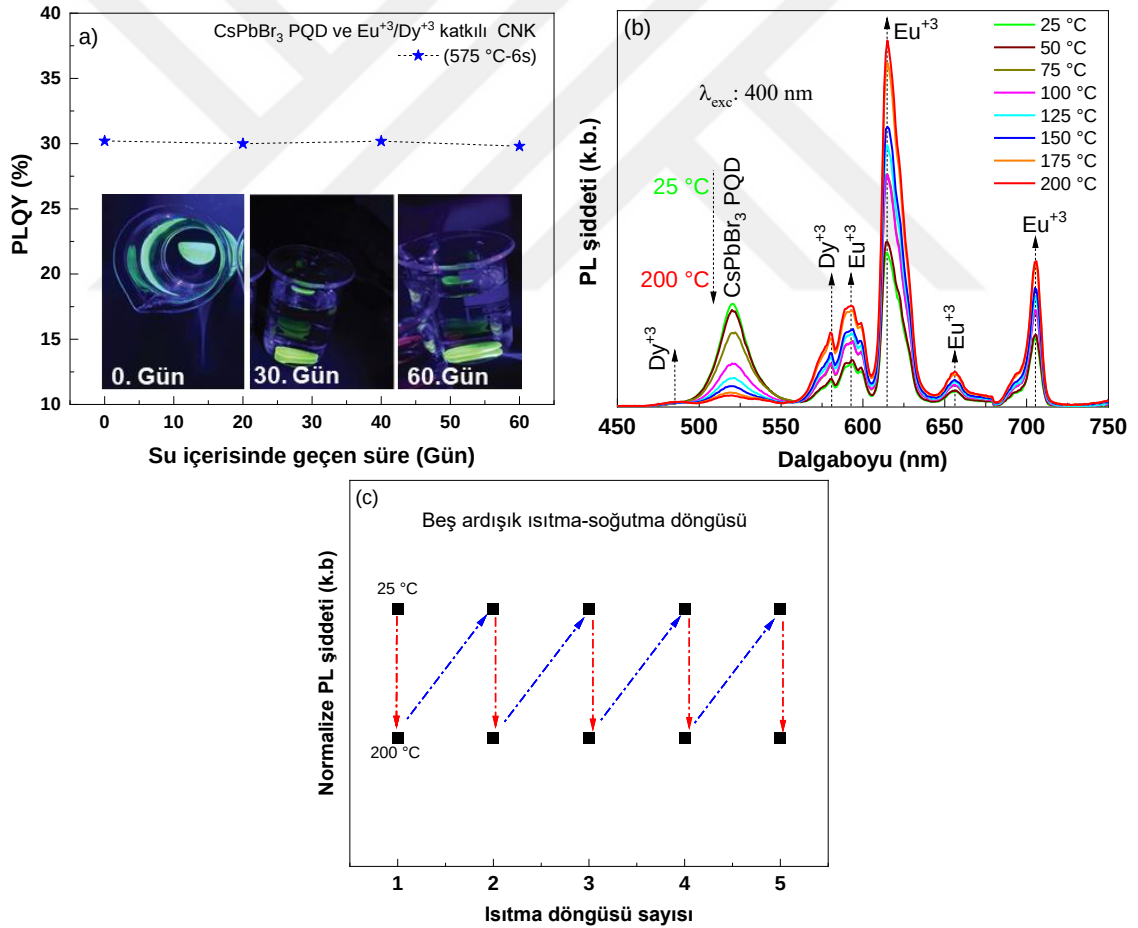
Şekil 4.43 (a) 575 °C'de 6 saat ısıtılmış CsPbBr₃ PQD cam nanokompozitin ve CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Dy⁺³ katkılı cam nanokompozitin ışıma ömrü eğrileri

4.4.4 Kimyasal, Isıl ve Foto Kararlılık Sonuçları

CsPbBr₃ PQD cam nanokompozitlerin ışıma özelliklerine nemin etkisi hakkında fikir edinebilmek için seçilen numune (575 °C/6s) beher içerisine konularak 60 gün boyunca su içerisinde bekletilerek belirli zaman aralıklarında (1. gün, 30. gün, 60. gün gibi) PLQY değerleri kaydedilerek kimyasal kararlılık testleri yapılmıştır. Kimyasal kararlılık testine ait PL şiddetlerindeki değişim eğrisi Şekil 4.44'te verilmiştir. İlaveten, su içerisinde bekletilen cam nanokompozitin UV ışık altındaki görüntüleri de Şekil 4.44'te ek olarak verilmiştir. Grafik ve şekillerden de anlaşılacağı üzere, su içerisinde geçen 60 günlük bekleme süresinden sonra bile cam nanokompozitin PLQY değerinde önemli bir kayıp gözlemlenmemiştir.

Cam matris içerisinde sentezlenen CsPbBr₃ PQD'lerin ısı kararlılıkları hakkında fikir edinebilmek için seçilen cam nanokompozitin sıcaklığa bağlı PL spektrumları kaydedilmiştir. Ek olarak, cam nanokompozitin ısı dayanıklılığının daha ileri düzeyde değerlendirilmesi adına ısıtma-soğutma döngüsü deneyleri gerçekleştirilmiştir. Cam nanokompozitin sıcaklığa bağlı PL ışıma spektrumları ve ısıtma-soğutma döngüsü eğrisi Şekil 4.44b'de ve 4.44c'de verilmiştir. Sıcaklık 25 °C'den 200 °C'ye yükseldikçe, CsPbBr₃'lerin PL ışıma şiddetlerinde ısı sönümlenme mekanizmasına bağlı olarak düzenli bir azalma meydana gelmiştir. Bunun sebebi olarak yüksek sıcaklıkların cam içerisindeki ışımasız rekombinasyon merkezlerini

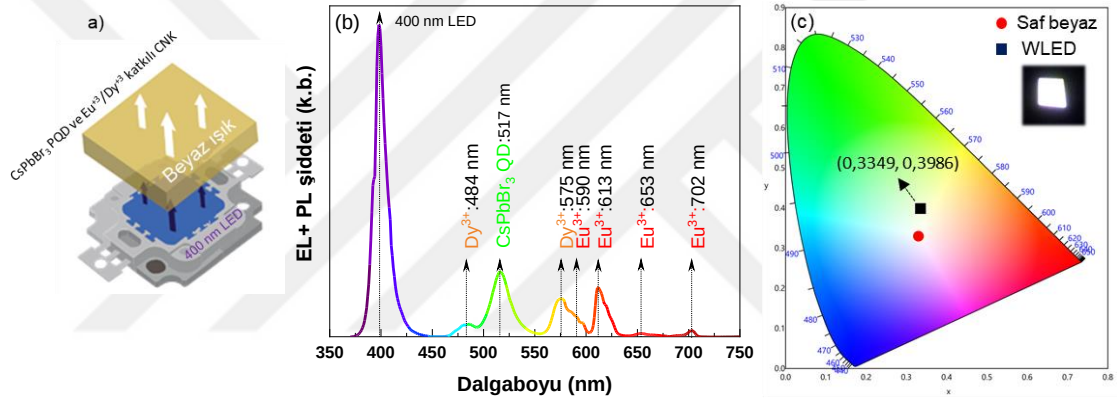
tetiklediği söylenebilir. Ancak, lantanitlerin PL spektrumlarında ısıl sönümlenme mekanizmasının tam zıttı bir durum gözlenmiştir. Yani, sıcaklık 25 °C'den 200 °C'ye yükseldikçe Eu^{+3} ve Dy^{+3} iyonlarının PL ışıma şiddetleri artmıştır. Bu durumun olası nedenlerinin, cam nanokompozitlerin güçlü ışıma şiddeti, cam matrisin sınırlayıcı etkisi veya ışıma için uygun enerji seviyelerinde kusurlar tarafından soğurulan enerjinin yeniden yayılarak kullanılması olduğu düşünülmektedir [192, 193]. Şekil 4.44c'de verilen ısıtma-soğutma döngüsü testi incelendiğinde, sıcaklık artışıyla cam nanokompozitin ışıma şiddetinde önemli bir azalma görülmüştür. Ancak, numune oda sıcaklığına soğutulduğunda ışıma şiddeti başlangıç değerine geri dönmüştür. Bu sonuç, cam nanokompozitin yapısal bütünlüğünü koruduğunu ve sıcaklık 200 °C'ye yükseltildiğinde bile CsPbBr_3 PQD'leri etkili bir şekilde koruduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.44 575 °C'de 6 saat ısıtma işlem görmüş CsPbBr_3 PQD ve $\text{Eu}^{+3}/\text{Dy}^{+3}$ katkı cam nanokompozitin (a) su içerisinde geçen süreye karşı PL ışıma şiddetindeki değişim (b) sıcaklığa bağlı PL spektrumları ve (c) ısıtma-soğutma döngüsü

4.4.5 Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları

Bu bölümde, yüksek ışıma şiddetine sahip, mükemmel ısı, kimyasal ve foto kararlılık özellikleri sergileyen CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Dy³⁺ katkılı cam nanokompozitin yüksek aydınlatma verimli WLED'lerde kullanılmak üzere potansiyellerinin değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu amaçla, 400 nm LED çipi (Şekil 4.45a), seçilen (575 °C/6s) CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Dy³⁺ katkılı CNK (Şekil 4.45b) ile birleştirilerek bir WLED tasarlanmıştır (Şekil 4.45c). Tasarlanan WLED'in CCT değeri 5436K olup, CIE renk koordinatları (x = 0.3349, y = 0.3986) ve CRI değeri 78'dir. Elde edilen sonuçlar, literatürde daha önce bildirilen Eu³⁺ [54], Sm³⁺ [194], Dy³⁺ [195], Tb³⁺/Eu³⁺ [29] veya Tm³⁺/Eu³⁺ [167] katkılı PQD cam nanokompozitler ile üretilen WLED'lere kıyasla rekabetçi veya üstün konumdadır.



Şekil 4.45 (a) Tasarlanan WLED'in şematik gösterimi, (b) CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Dy³⁺ katkılı cam nanokompozitin ışıma spektrumu ve (c) CIE renk koordinatı diyagramları (ekte WLED'in dijital görüntüsü gösterilmektedir)

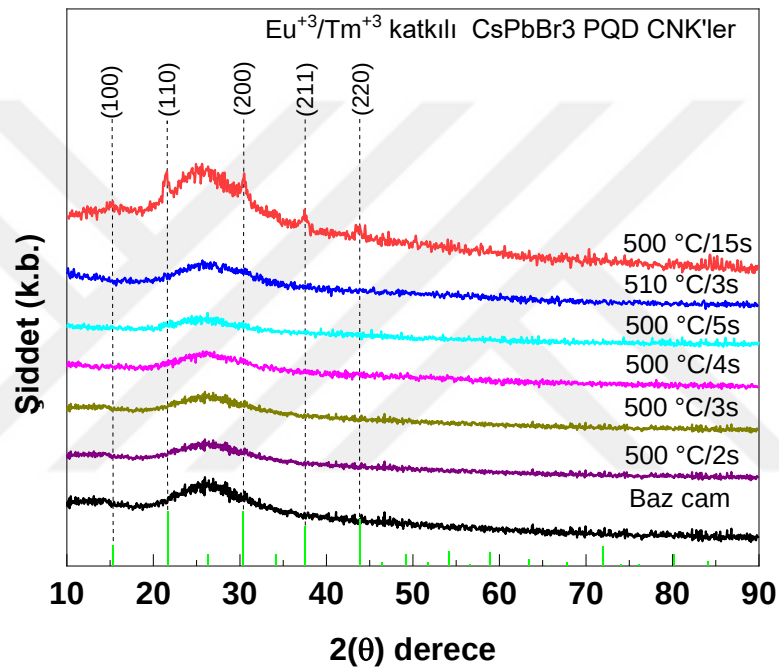
4.5 CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı Cam Nanokompozitlere Ait Sonuçlar

4.5.1 Isıl Özellikler ve Faz Analizi Sonuçları

Borosilikat baz camına ait ısı analiz sonuçlarının detaylı açıklamaları Bölüm 4.3.1'de verilmişti (bkz. Şekil 4.27). Borosilikat cam sisteminin ısı analiz sonuçlardan elde edilen bilgilerin yorumlanmasıyla CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı baz cam için ısı işlem sıcaklığı T_g değerinin (496 °C) üzerinde 500 ve 510 °C olarak seçilmiştir.

CsPbBr₃ PQD'lerin borosilikat cam matris içerisinde başarılı bir şekilde sentezi XRD yöntemi ile ispat edilmiştir. Baz cam ve Eu³⁺/Tm³⁺ ve CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitlere ait XRD desenleri Şekil 4.46b'de verilmiştir. Baz camın XRD deseninde kristal yapıya ait herhangi bir pik görülmemiş olup; bu sonuç sentezlenen

numunenin amorf karakterde olduğunu doğrulamıştır. Benzer şekilde, 500 °C’de 2, 3, 4, 5 saat ve 510 °C’de 3 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozitler için kristalin yapıya ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu durumun, düşük ısıtım sıcaklığı veya kısa ısıtım süreleri nedeniyle cam içerisindeki CsPbBr₃ PQD’lerin tam kristalizasyonu için yeterli aktivasyon enerjisinin sağlanamamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [54, 142, 196]. Buna karşın, 500 °C’de 15 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozit için 15,21°, 21,55°, 30,47°, 37,54° ve 43,66° açılarında (100), (110), (200), (211) ve (220) düzlemlerine ait piklerin kübik CsPbBr₃ perovskit (COD ID: 533063 veya JCPDS:54–0752) kristal yapısına ait olduğu tespit edilmiştir [50].



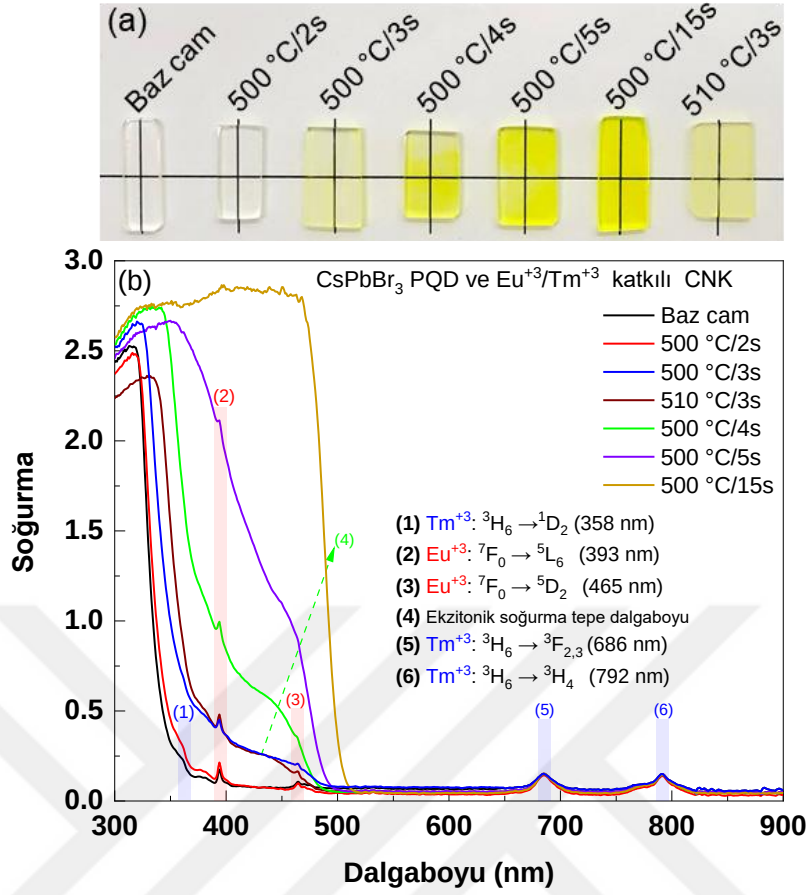
Şekil 4.46 CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı baz cam ve 500 °C’de 2, 3, 4, 5, 15 saat ve 510 °C’de 3 saat ısıtım uygulanmış cam nanokompozitlere ait XRD desenleri

4.5.2 Optik Özellikler ve Parçacık Boyutu Belirleme

CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı borosilikat baz cam ve ısıtım uygulanmış cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş fotoğrafları ve optik soğurma spektrumları sırasıyla Şekil 4.47a ve Şekil 4.47b’de verilmiştir. Çıplak gözle ve optik mikroskop altında yapılan incelemeler sonucunda tüm numunelerin homojen ve optik olarak temiz, herhangi bir kabarcık veya çizik içermedikleri anlaşılmıştır. Baz cam renksiz ve saydam iken ısıtım sıcaklığı ve süresi arttıkça cam nanokompozitlerin renkleri açık sarıdan koyu sarıya doğru değişim sergilemiştir. Renksiz ve saydam baz camın ısıtım ile birlikte sarı renge dönüşümü, CsPbBr₃ PQD’lerin cam matris içerisinde başarılı şekilde

sentezlendiğine işaret etmektedir. Şekil 4.47b'den görüldüğü gibi numunelerin soğurma spektrumları 358 nm'de (Tm^{+3} için $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ geçişi), 393 nm'de (Eu^{+3} için $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ geçişi), 465 nm'de (Eu^{+3} için $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ geçişi), 686 nm'de (Tm^{+3} için $^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$ geçişi) ve 792 nm'de (Tm^{+3} için $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ geçişi) beş farklı soğurma bandı göstermektedir [190, 197-199]. Artan ısı işlem süresiyle (2 saatten 3, 4, 5 ve 15 saate) veya artan sıcaklıkla (500 °C'den 510 °C'ye) 686 ve 792 nm'deki soğurma bantlarının şiddetleri değişmeden kalırken, 358, 393 ve 465 nm'deki bantların şiddetleri kademeli olarak kaybolmaktadır. Bu durum, artan ısı işlem süresi veya sıcaklıkla cam nanokompozitlerin renklerinin görünür spektrumun daha uzun dalga boyuna doğru (koyu sarı) kaymasına neden olan PQD'lerin kristallenmesinden kaynaklanmaktadır. Ek olarak, $CsPbBr_3$ PQD'lerin karakteristik eksitonik geçiş tepe dalga boyları, 500 °C/3s numunesinde (Şekil 4.47b'de 4 numara) gözlemlenebilir hale gelmekte ve artan ısı işlem süresi veya sıcaklığı ile elektromanyetik spektrumun yüksek dalga boylarına doğru kaymaktadır.

Numunelerde gözlemlenen renk değişimi; optik soğurma ve soğurma sınırının pozisyonu ile doğrudan ilişkilidir. Numunelerin soğurma spektrumu yardımıyla elde edilen E_g değerleri Tauc yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen E_g değerlerinden faydalanılarak cam içerisinde sentezlenen kuantum nokta boyutlarının hesaplanması için EMA yönteminden faydalanılmıştır. Buna göre, cam nanokompozitlerin bant aralığı değerleri 2,45–3,30 eV aralığında ve kristal yarıçap değerleri 2,05–4,40 nm aralığında tespit edilmiş olup, Tablo 4.6 'da verilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça bant aralığı değerlerinde lineer bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, artan ısı işlem sıcaklığı ve süresi ile kuantum noktaların boyutundaki artıştan kaynaklanmaktadır. Kuantum noktaların boyutundaki artış, kuantum sınırlama etkisini azaltır ve sonunda daha küçük bant aralığı nedeniyle soğurma kenarını daha yüksek bir dalga boyuna kaydırır.



Şekil 4.47 (a) CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı baz cam ve 500 °C'de 2, 3, 4, 5, 15 saat ve 510 °C'de 3 saat ısıtım işlem uygulanmış cam nanokompozitlerin gün ışığı altında çekilmiş dijital fotoğrafları ve (b) ilgili soğurma spektrumları

Tablo 4.6 Farklı ısıtım prosedürlerine tabi tutulan CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı cam nanokompozit numunelerin bant aralığı, parçacık yarıçapı ve PLQY değerleri

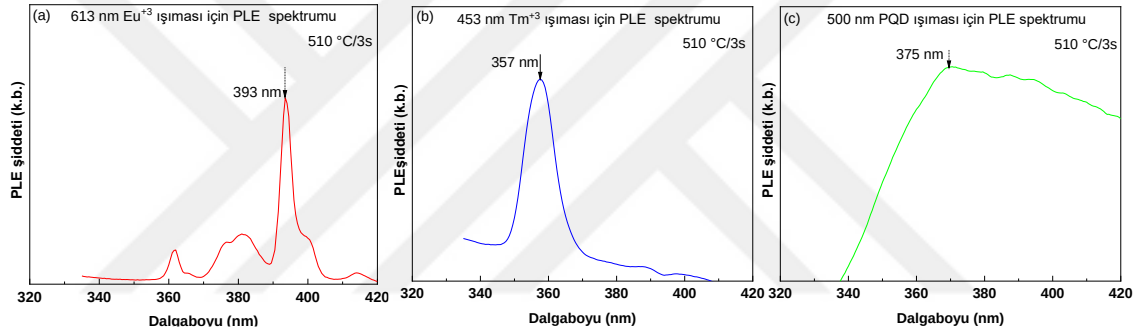
Isıtım işlem sıcaklığı (°C) / süre (s)	E _g (eV)	Parçacık Yarıçapı, EMA (nm)	PLQY (%)
Baz cam	-	-	9,37
500 °C/2s	3,30	2,05	9,95
500 °C/3s	2,59	3,45	15,02
510 °C/3s	2,56	3,59	18,02
500 °C/4s	2,54	3,71	19,48
500 °C/5s	2,51	3,90	21,50
500 °C/15s	2,45	4,40	96,75

^a Baz cam numunesinde gözlenen PLQY değeri, Eu³⁺ ve Tm³⁺ iyonlarının emisyonundan kaynaklanmaktadır.

4.5.3 Fotoluminesans, Kuantum Verimi ve Renk Özellikleri

Şekil 4.48'de seçilmiş bir CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı cam nanokompozit numunesine (510 °C'de 3 saat ısıtım işlem uygulanmış) ait PLE spektrumları paylaşılmıştır. PLE spektrumları, Eu³⁺, Tm³⁺ ve CsPbBr₃ PQD'lerin sırasıyla 613, 453

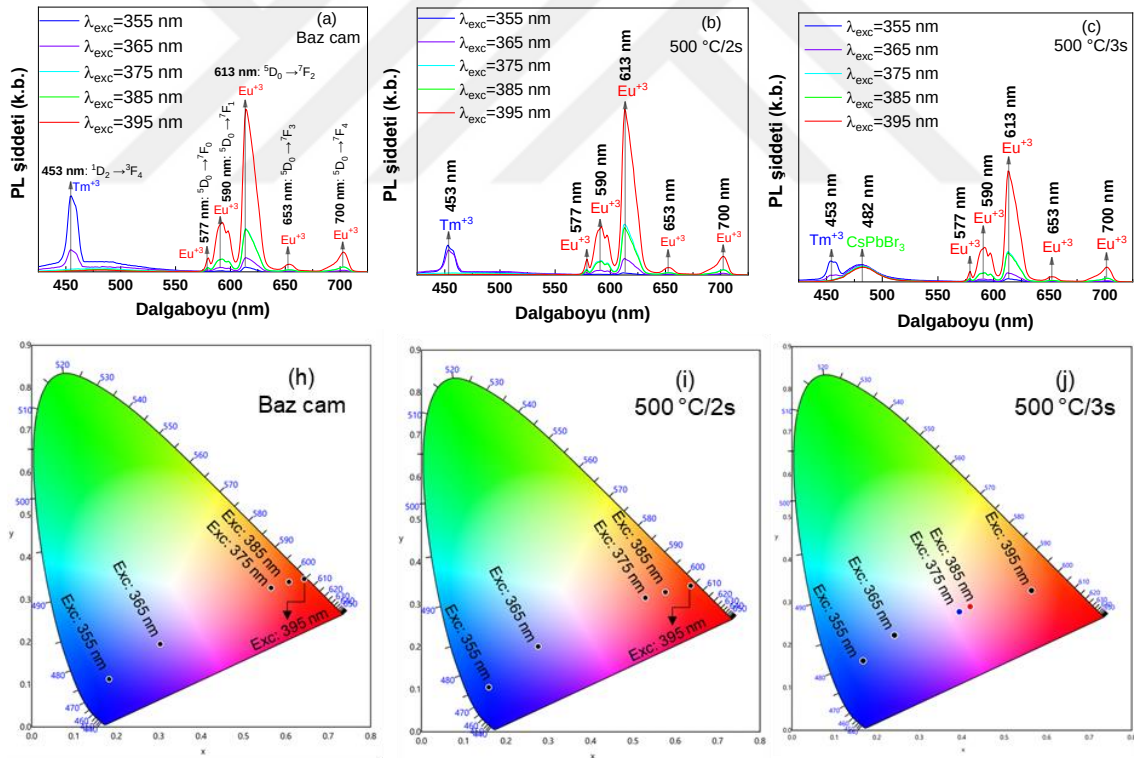
ve 500 nm dalga boylarındaki karakteristik ışıma bantları izlenerek kaydedilmiştir. PLE ölçümleri lantanit ve QD'lerin karakteristik ışımlarını en şiddetli şekilde yayabileceği uygun uyarım dalga boyunu tespit etmek için yapılmıştır. Eu^{+3} iyonlarının PLE spektrumu 350 ile 420 nm arasındaki çeşitli dalgaboylarından oluşmaktadır (Şekil 4.48a). Aralarında en şiddetlisi, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ geçişinden kaynaklanan 393 nm dalga boyunda bulunmaktadır [199]. Şekil 4.48b'de verilen Tm^{+3} iyonları için 357 nm'deki en şiddetli uyarım tepe noktası ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ geçişinden kaynaklanmaktadır [200]. CsPbBr_3 PQD'lerin en şiddetli uyarım tepe noktası ise valans banttan iletim bandına geçişe karşılık gelen 375 nm'de saptanmıştır (Şekil 4.48c). Böylece PLE ölçümleri göz önüne alınarak, numunelerin PL ışıma spektrumlarını ve ayarlanabilir ışıma özelliklerini gösterebilmek için 355, 365, 375, 385 ve 395 nm uyarım dalga boyları olarak seçilmiştir.

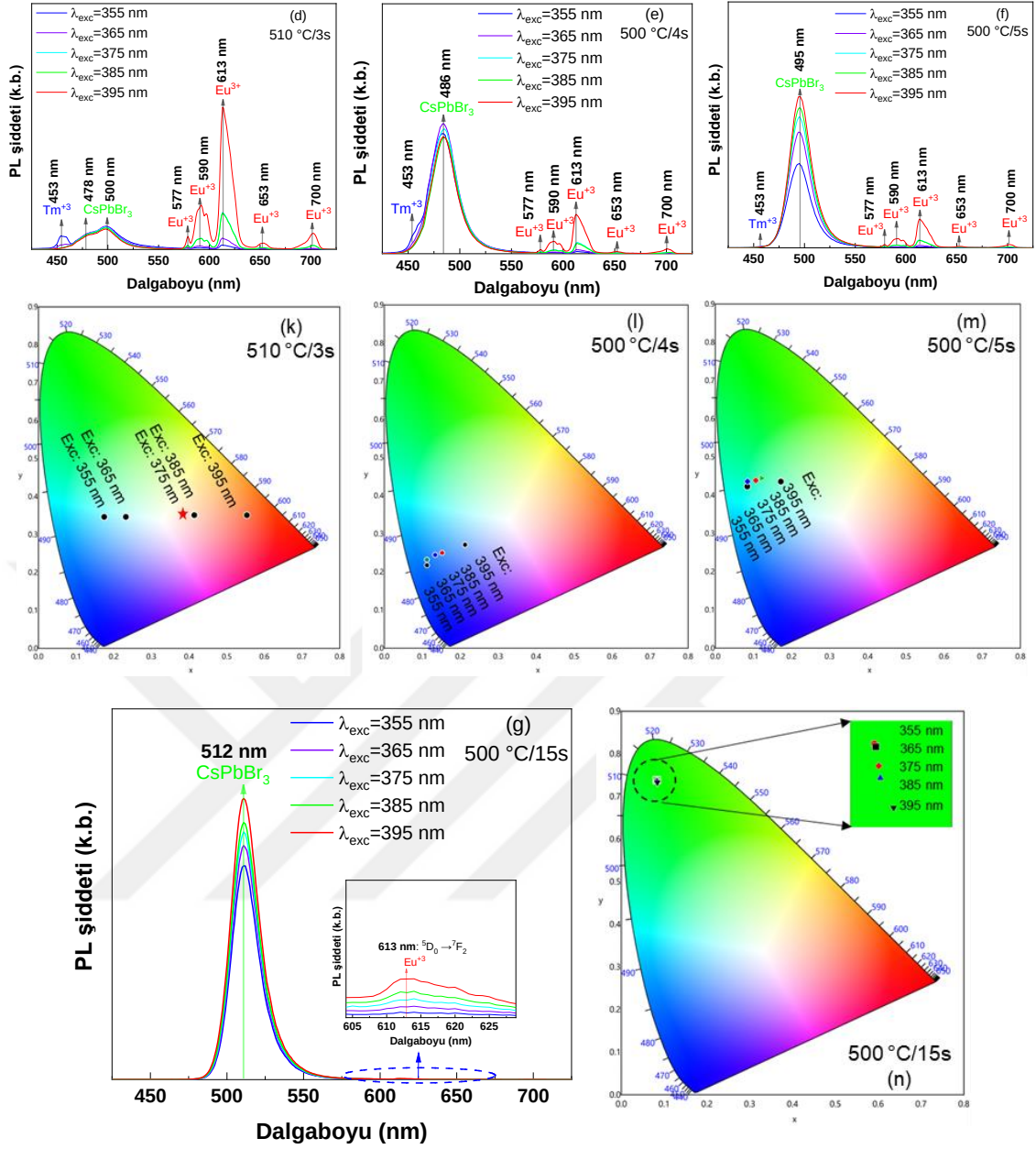


Şekil 4.48 510 °C'de 3 saat ısıtılmış CsPbBr_3 PQD ve $\text{Eu}^{+3}/\text{Tm}^{+3}$ katkılı cam nanokompozitin PLE spektrumları

Baz cam ve cam nanokompozitlerin 355, 365, 375, 385 ve 395 nm uyarım dalga boyları altında elde edilen PL spektrumları ve karşılık gelen CIE renk koordinatı diyagramları Şekil 4.49'da paylaşılmıştır. Tablo 4.7'de ise değişen uyarım dalga boylarına karşılık tüm numunelerin CIE renk koordinatları görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, uyarım dalga boyunun 355 nm'den 395 nm'ye doğru değiştirilmesiyle, numunelerin ışıma renklerinin kolay ve etkili bir şekilde ayarlanabildiği gösterilmiştir. Örneğin, benzer ışıma davranışına sahip baz cam ve 500 °C/2s numuneleri 355 nm (Tm^{+3} iyonlarının en hassas olduğu dalga boyu) ve 395 nm (Eu^{+3} iyonlarının en hassas olduğu dalga boyu) ile uyarıldıklarında sırasıyla mavi ve kırmızı ışıma sergilemektedir (Şekil 4.49a, b, h ve i). Öte yandan, 500 °C/3s numunesi için uyarım dalga boyu 355'ten 395 nm'ye değiştirildiğinde mavi, mor ve kırmızı ışıma renkleri elde edilmektedir (Şekil 4.49c ve j). Bu noktada, 500 °C/3s

numunesinin 375 nm uyarım altındaki ışıma renk kooordinatlarının beyaz ışık koordinatlarına yakın olduğu, ancak saf beyaz ışık elde etmek için yeşil ışık şiddetinde bir miktar artış gerektiği açık bir şekilde görülmektedir. Bu bilgiden hareketle, aynı ısıtım işlem süresinde (3 saat) ısıtım sıcaklığı 510 °C'ye yükseltildiğinde, 375 nm uyarım altında CsPbBr₃ PQD'lerin (481 nm ve 500 nm dalga boylarında) ve Eu³⁺ iyonlarının (577, 590, 613, 653 ve 700 nm) ışıma davranışları nedeniyle beyaz ışıma elde edilmiştir (Şekil 4.49h ve i). Fakat, 500 °C/4s (Şekil 4.49e ve l) ve 500 °C/5s (Şekil 4.49f ve m) numunelerinde Eu³⁺ ve Tm³⁺ iyonlarının ışımalarının PQD'lerin ışıması tarafından kısmen bastırılması nedeniyle bu numunelerin ışıma renkleri CIE renk koordinatı diyagramının sırasıyla mavi ve camgöbeği bölgelerinde yer almıştır. Son olarak, uzun ısıtım süresi nedeniyle tamamen kristallenmiş CsPbBr₃ PQD'lerin ışıması 500 °C/15s numunesinin PL spektrumunu domine ederek, bu numunenin ışıma renginin CIE renk koordinatı diyagramının yeşil bölgesinde bulunmasına neden olmuştur (Şekil 4.49g ve n).





Şekil 4. 49 (a, h) Baz cam, (b, i) 500 °C/2s, (c, j) 500 °C/3s, (d, k) 510 °C/3s, (e, l) 500 °C/4s, (f, m) 500 °C/5s, (g, n) 500 °C/15s cam nanokompozitleri için PL spektrumları ve ilintili CIE renk koordinatı diyagramları

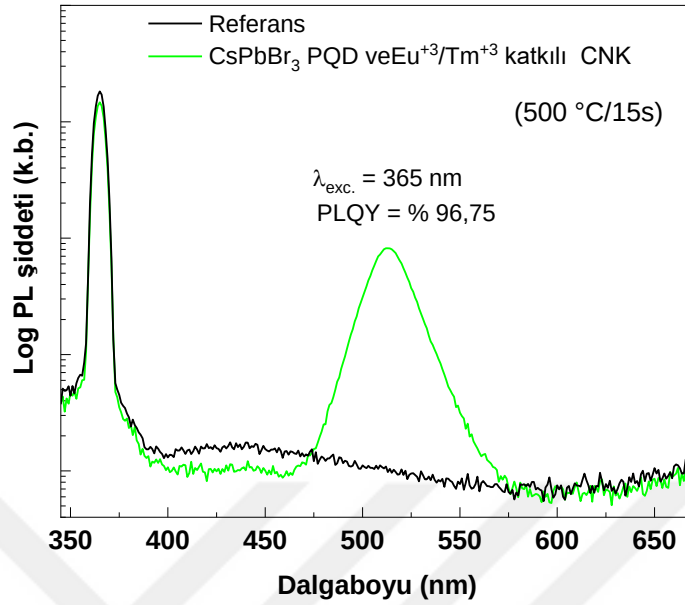
Tablo 4.7 CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı baz cam ve cam nanokompozitlerin değişen uyarım dalga boylarına karşılık gelen CIE renk koordinatları

Baz cam		
Uyarım Dalgaboyu (nm)	CIE-x	CIE-y
355 nm	0,1828	0,1126
365 nm	0,3036	0,1954
375 nm	0,5651	0,3280
385 nm	0,6075	0,3418
395 nm	0,6431	0,3491
500 °C/2s		
Uyarım Dalgaboyu (nm)	CIE-x	CIE-y

355 nm	0,1592	0,1051
365 nm	0,2759	0,2009
375 nm	0,5294	0,3160
385 nm	0,5767	0,3292
395 nm	0,6365	0,3442
500 °C/3s		
Uyarım Dalgaboyu (nm)	CIE-x	CIE-y
355 nm	0,1676	0,1629
365 nm	0,2414	0,2229
375 nm	0,3943	0,2779
385 nm	0,4197	0,2902
395 nm	0,5643	0,3279
500 °C/4s		
Uyarım Dalgaboyu (nm)	CIE-x	CIE-y
355 nm	0,1124	0,2173
365 nm	0,1123	0,2320
375 nm	0,1340	0,2444
385 nm	0,1522	0,2497
395 nm	0,2128	0,2712
500 °C/5s		
Uyarım Dalgaboyu (nm)	CIE-x	CIE-y
355 nm	0,0838	0,4225
365 nm	0,0846	0,4360
375 nm	0,1062	0,4386
385 nm	0,1217	0,4443
395 nm	0,1719	0,4354
500 °C/15s		
Uyarım Dalgaboyu (nm)	CIE-x	CIE-y
355 nm	0,0829	0,7386
365 nm	0,0830	0,7384
375 nm	0,0832	0,7371
385 nm	0,0833	0,7363
395 nm	0,0842	0,7343
510 °C/3s		
Uyarım Dalgaboyu (nm)	CIE-x	CIE-y
355 nm	0,1745	0,3464
365 nm	0,2322	0,3464
375 nm	0,3840	0,3543
385 nm	0,3920	0,3519
395 nm	0,5536	0,3507

Baz cam ve cam nanokompozitlerin PLQY değerleri Tablo 4.6’da listelenmiştir. PLQY ölçümleri Lin ve diğ. tarafından yapılan bir çalışma [48] referans alınarak, numuneler toz hale getirildikten sonra Al₂O₃ tozu ile seyrettilerek alınmıştır. 365 nm uyarım altında baz cam, 500 °C/2s, 500 °C/3s, 510 °C/3s, 500 °C/4s, ve 500 °C/5s numunelerin PLQY değerleri sırasıyla %9,37, %9,95, %15,02, %18,02, %19,48, %21,50 olarak elde edilmiştir. Fakat, Şekil 4.50’den anlaşılacağı gibi, 500 °C/15s numunesinden neredeyse %100’e yakın PLQY değeri (%96,75) elde edilmiştir.

Hesaplanan bu değer, literatürde CsPbBr₃ PQD katkıli cam nanokompozitler için rapor edilen PLQY değerlerinden oldukça yüksektir .



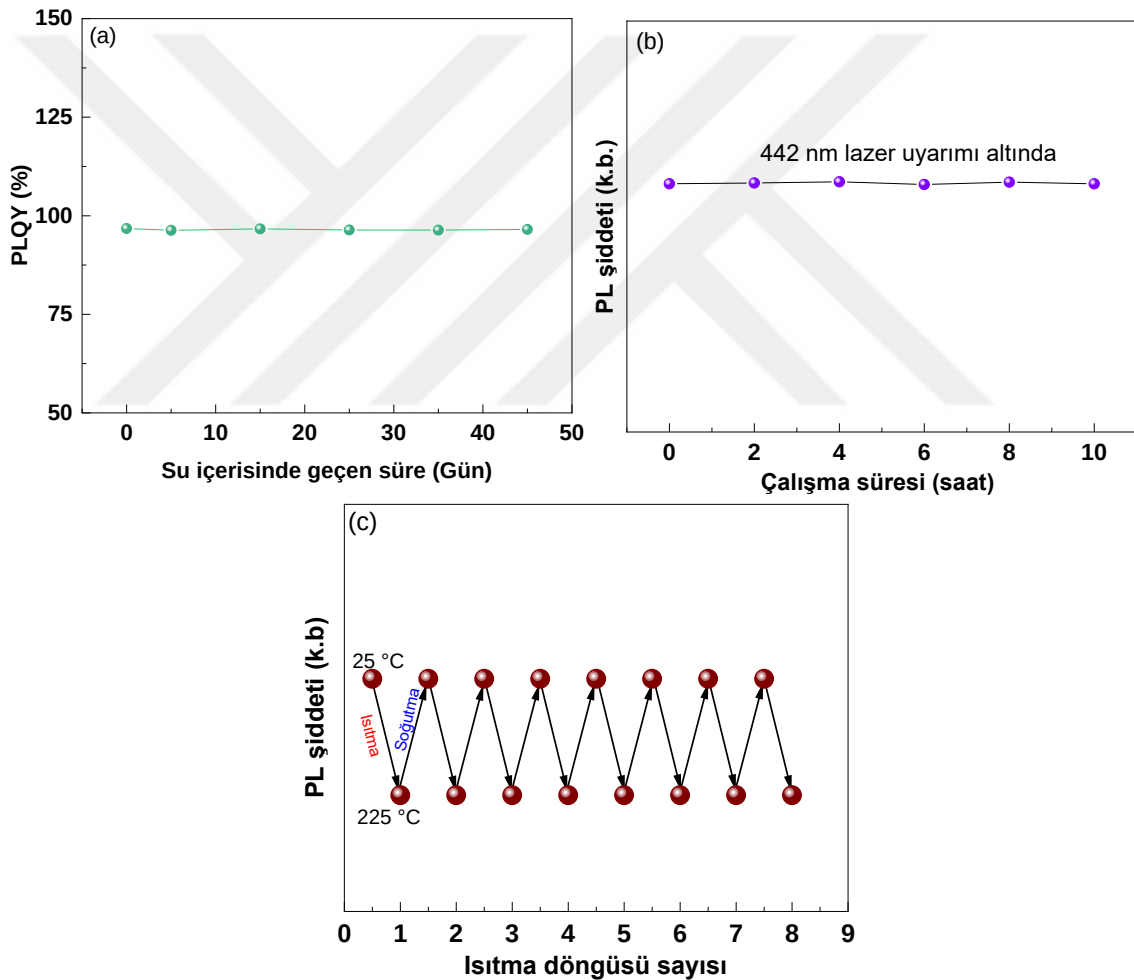
Şekil 4.50 500 °C'de 15 saat ısıtıl işlem uygulanmış CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkıli cam nanokompozitin PLQY spektrumu

4.5.4 Kimyasal, Isıl ve Foto Kararlılık Sonuçları

CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkıli cam nanokompozitlerin ışıma özelliklerine nemin etkisi hakkında fikir edinebilmek için seçilen bir numune (500 °C/15s) beher içerisine konularak 45 gün boyunca su içerisinde bekletilerek belirli zaman aralıklarında (1. gün, 30. gün, 45. gün) PLQY değerleri kaydedilerek kimyasal kararlılık testleri yapılmıştır. Kimyasal kararlılık testine ait PLQY değerlerindeki değişim eğrisi Şekil 4.51a'da verilmiştir. Su içerisinde geçen 45 günlük bekleme süresinden sonra bile PLQY değerlerinde kayda değer bir düşüş gözlemlenmemiştir (Şekil 4.51a).

Cam nanokompozitin foto kararlılıkları seçilen numunenin (500 °C/15s) 442 nm lazer (5 W/cm²) altında 10 saat boyunca uyarılarak belirli zaman aralıklarında PL spektrumlarının kayıt edilmesiyle test edilmiştir. Şekil 4.51b'den görülebileceği gibi, cam yapının mükemmel koruması nedeniyle numunenin PL şiddetinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Cam nanokompozitin yüksek güçlü lazer ışınlaması sonrasında PL şiddetinde kayda değer bir değişiklik olmaması, WLED uygulamalarında uzun süreli kullanım için yüksek foto kararlılık özelliğini göstermektedir.

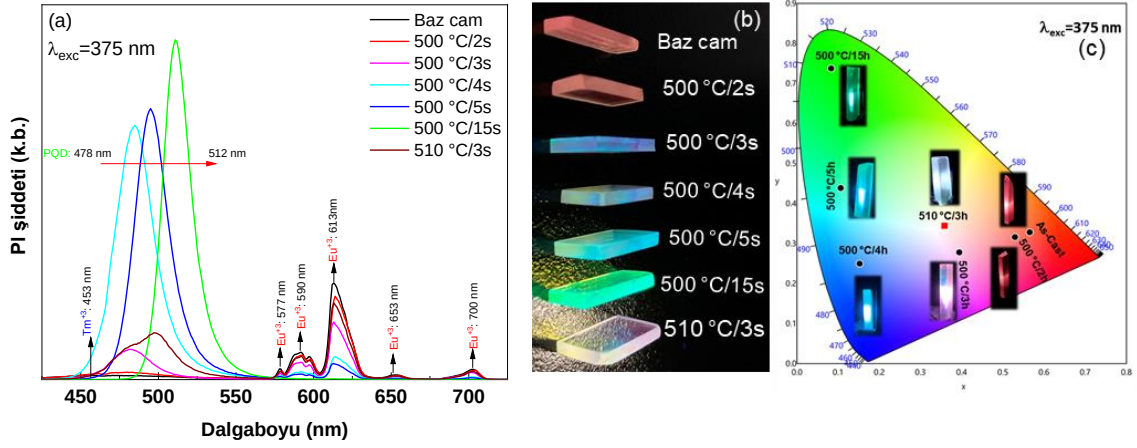
Cam nanokompozitlerin ısı kararlılıkları hakkında fikir edinebilmek için seçilen numune (500 °C/15s) ile ısıtma-soğutma döngüsü deneyleri gerçekleştirilmiştir. Cam nanokompozitin ısıtma-soğutma döngüsü eğrisi Şekil 4.51c'de verilmiştir. Sıcaklık 25 °C'den 225 °C'ye yükseldikçe, PL ışıma şiddetlerinde ısıl sönümleme mekanizmasına bağlı olarak önemli bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun sebebi olarak yüksek sıcaklıkların cam içerisindeki ışısız rekombinasyon merkezlerini tetiklediği söylenebilir. Ancak, numune oda sıcaklığına soğutulduğunda ışıma şiddeti başlangıç değerine geri dönmüştür. Bu sonuç, cam nanokompozitin yapısal bütünlüğünü koruduğunu ve sıcaklık 225 °C'ye yükseltildiğinde bile CsPbBr₃ PQD'leri etkili bir şekilde koruduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.51 500 °C'de 15 saat ısıtma işlem görmüş CsPbBr₃ PQD ve Eu⁺³/Tm⁺³ katkılı cam nanokompozitin (a) su içerisinde geçen süreye karşı PL ışıma şiddetindeki değişim, (b) 442 nm lazer ışığı (5 W/cm²) altında 10 saat boyunca uyarılmasına karşılık PL şiddetindeki değişim ve (c) ısıtma-soğutma döngüsü

4.5.5 Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları

Sabit bir uyarım dalga boyuna bağlı olarak ayarlanabilir renk emisyonu hakkında daha fazla bilgi edinmek için tüm numuneler 375 nm dalga boyunda uyarılmıştır. Buna göre baz cam ve cam nanokompozitlerin PL spektrumları, dijital görüntüleri ve ilgili CIE renk diyagramı sırasıyla Şekil 4.52a, b ve c'de paylaşılmıştır. Lantanitlerin ışıma renkleri uygulanan ısıtma işleminden bağımsız olduğundan, cam nanokompozitlerin ayarlanabilir ışıma renkleri CsPbBr₃ PQD'lerin boyutlarının ayarlanmasıyla (ısıtma işlemi yoluyla) başarılmıştır. Şekil 4.52a'dan açıkça görülebileceği gibi, ısıtma işlemi süresi 3 saatten 4, 5 ve 15 saate çıkarıldığında CsPbBr₃ PQD'lerin PL tepe noktaları sırasıyla 478'den 484, 495 ve 512 nm'ye kaymaktadır. PL spektrumundan Eu⁺³ iyonlarına ait ⁵D₀ → ⁷F_J (J=0, 1, 2, 3, 4) geçişlerine karşılık gelen dalga boyları sırasıyla 577 nm, 590 nm, 613 nm, 653 nm ve 700 nm'de olan beş adet PL tepe noktası tespit edilmiştir. Bu beş geçiş arasında, ⁵D₀ → ⁷F₂ geçişine karşılık gelen 613 nm en şiddetli olanıdır. Ancak, Tm⁺³ iyonlarına ait ¹D₂ → ³F₄ geçişine karşılık gelen 454 nm PL tepe noktası zayıf kalmıştır. Bu durum Tm⁺³ iyonlarının 375 nm uyarım kaynağına karşı hassas olmadıklarına doğrulamaktadır. Baz cam ve 500 °C/2s numuneleri kırmızı ışık yaymakta iken; ısıtma işlemi süresi 3, 4, 5 ve 15 saate çıkarıldığında cam nanokompozitler sırasıyla mor, mavi, camgöbeği ve yeşil ışık yaymaktadır (Şekil 4.52b). Özellikle, bölüm 4.5.3'de (Fotoluminesans, Kuantum Verimi ve Renk Özellikleri) detaylı şekilde anlatıldığı gibi, 510 °C/3s numunesi, CIE renk koordinatları beyaz ışığa çok yakın (x = 0,3840, y = 0,3543), CRI değeri 30,7 ve CCT değeri de 3692 K olan beyaz ışık yaymaktadır (Şekil 4.52c). Sonuç olarak, ısıtma işlemi parametrelerinin titizlikle ayarlanmasıyla, sabit bir lantanit konsantrasyonuna sahip CsPbBr₃ PQD cam nanokompozitlerden maviden, camgöbeği, mor, kırmızı, yeşil ve beyaza değişen çok renkli ışımların kolay ve etkili bir yöntemle elde edilebileceği kanıtlanmıştır.



Şekil 4.52 Baz cam ve CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı cam nanokompozitlerin 375 nm uyarım altında (a) PL spektrumları, (b) dijital görüntüleri ve (c) ilgili CIE renk diyagramı

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, CsPbBr₃ PQD'ler özel olarak tasarlanmış tellürit, silika ve borosilikat cam sistemleri içerisinde ergitme döküm ve ardından kontrollü ısıtım işlemi ile sentezlenerek fotoluminesans özellik gösteren cam nanokompozitler elde edilmiştir. Böylece CsPbBr₃ PQD'lerin ticarileşmesi yolunda önemli bir engel oluşturan ısıtım, kimyasal ve ışığa karşı duyarlılık gibi olumsuz etkilerin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır. Ayrıca, CsPbBr₃ PQD'lerin katı hal LED veya WLED uygulamalarında kullanılmak üzere çok renkli ışımaya (mavi ve kırmızı gibi) eksikliğin telafisi ve renk sunuş endeksi (CRI) gibi renkle ilişkili özelliklerini geliştirmek amacıyla Eu³⁺/Tm³⁺ ve Eu³⁺/Dy³⁺ lantanit çiftleri CsPbBr₃ PQD'ler ile birlikte cam yapıya katkılandırılarak lantanit ve kuantum nokta katkılı cam nanokompozitler sentezlenmiştir. Sentezlenen cam nanokompozitlerin ısıtım, faz, morfolojik, optik, fotoluminesans gibi özellikleri incelenmiş ve ekstrem koşullar altında kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir. Ardından, sentezlenen cam nanokompozitlerin katı hal aydınlatma uygulamalarında kullanımlarını değerlendirmek için çeşitli prototip cihazlar geliştirilmiş ve umut vaat eden sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre, tez çalışmasının genel sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

- Isıtım özellikler incelendiğinde tellürit ve silika cam sistemlerinin aksine çalışılan sıcaklık aralığında borosilikat cam matrisin kristalizasyon başlangıç (T_c) ve pik sıcaklıkları (T_p) tespit edilememiştir. Bu durum, diğer cam sistemlere kıyasla borosilikat cam matrisin kristallenmeden CsPbBr₃ PQD'lerin kristalizasyonu için geniş bir sıcaklık aralığında ısıtım işlemi uygulamaya imkân verdiğini göstermiştir.
- Tellürit, silika ve borosilikat cam nanokompozitlerin faz analizi sonuçlarından, yeterli ısıtım sıcaklığı ve süresi uygulanmadığı müddetçe CsPbBr₃ PQD'lerin tam kristalizasyonu için yeterli aktivasyon enerjisinin sağlanamadığı anlaşılmıştır. Bu sebeple her üç cam sistemde elde edilen baz camların XRD desenlerinde PQD kristalin yapısına ait herhangi bir kırınım pikine

rastlanılmamıştır. Bununla birlikte, yeterli ısı işlem ve süresinin uygulanmasıyla kübik CsPbBr_3 perovskit kristal yapısına ait kırınım piklerinin gözlenmeye başladığı tespit edilmiştir. Tellürit ve borosilikat cam sistemlerin aksine, silika cam sisteminde CsPbBr_3 PQD ile birlikte cam matrisin uygulanan ısı işlem sıcaklığında kristallenmesinden kaynaklı olarak ikincil bir faz olan $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ fazına ait kırınım piklerine rastlanmıştır.

- Tellürit ve silika cam sistemleri içerisindeki önemli miktarda Li_2O içeriği nedeniyle CsPbBr_3 PQD'lerin görüntülenmesinde problemler yaşanmıştır. Borosilikat cam matrisinin geliştirilmesiyle bu sorun aşılaraq, cam matris içinde sentezlenen CsPbBr_3 PQD'lerin varlığı TEM analizleri ile doğrulanmış ve nanometre boyutlarında oldukları ve homojen dağılım sergiledikleri kanıtlanmıştır.
- Optik analiz sonuçlarından, tellürit, silika ve borosilikat baz camlarının homojen ve optik olarak temiz, herhangi bir kabarcık veya çizik içermedikleri tespit edilmiştir. Buna karşılık, baz camlara ısı işlem uygulamasıyla birlikte hemen hemen tüm numunelerin renklerinin CsPbBr_3 PQD'lerin kristalizasyonu ile doğrudan ilişkili olarak artan ısı işlem sıcaklığı ile çok açık sarıdan koyu sarı renge doğru kaydığı gözlenmiştir. Cam sistemlere uygulanan ısı işlem sıcaklığı ve süresiyle ilişkili olarak tellürit cam sistemi içerisinde sentezlenen CsPbBr_3 PQD boyutlarının silika ve borosilikat cam sistemlerine kıyasla daha geniş bir aralıkta ayarlanabildiği ve parçacık boyutlarıyla paralel olarak bant aralığı enerjilerinin de geniş bir aralıkta kontrol edilebildiği anlaşılmıştır. Ancak, silika cam sisteminde borosilikat ve tellürit cam sistemlerine kıyasla daha dar bir aralıkta parçacık boyut ve bant aralığı enerjisi ayarlanabilmiştir.
- Fotoluminesans özellikleri incelendiğinde, tellürit, silika ve borosilikat cam nanokompozitlerin PL spektrumları genel olarak tipik bir Gaussian davranış ve oldukça küçük FWHM değerleri sergilemiştir. Isı işlem sıcaklığı ve süresinin kontrol edilmesiyle tellürit cam nanokompozitlerin PL bantlarının ve ışıma renklerinin maviden yeşile doğru ayarlanabildiği, buna karşılık silika cam nanokompozitin sadece yeşil bölgede, borosilikat cam nanokompozitlerin ise çoğunlukla yeşil bölgede ışıma yapabildiği anlaşılmıştır. Tellürit cam nanokompozitlerde en yüksek PLQY değeri %14,8 olarak tespit edilirken, silika ve borosilikat cam nanokompozitlerin PLQY değerleri sırasıyla %40,44 ve %81,37 olarak bulunmuştur. Tellürit cam nanokompozitler için hesaplanan bu değer literatürde

CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitler için belirtilen PLQY değerlerinin (%30-80) gerisinde kalmakta iken, silika cam nanokompozitlerden elde edilen PLQY değerleri literatürdeki değerlere benzer veya daha yüksek, borosilikat cam nanokompozitlerin PLQY değeri ise literatürde daha önce belirtilen değerlerin çoğundan oldukça yüksek olup, prestijli dergilerde yayınlanmış kısıtlı sayıdaki çalışma ile benzer aralıkta bulunmuştur.

- Kimyasal, ısı ve foto kararlılık sonuçları incelendiğinde, tellürit, silika ve borosilikat cam sistemleri içerisinde sentezlenen CsPbBr₃ PQD'lerin dış ortamdan gelebilecek nem, sıcaklık, ışık gibi olumsuz ortam koşullarına karşı dayanımlarının arttığı kanıtlanmıştır. Örneğin, cam nanokompozitlerin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmaları (en yüksek 300 °C), su içerisinde uzun süre bekletilmeleri (en uzun 60 gün) veya güçlü lazer ışığına maruz bırakılmaları sonrasında ışımaya performanslarında önemli bir kayıp olmadığı veya ihmal edilebilir PL şiddeti düşüşleri gözlemlendiği belirlenmiştir.

- CsPbBr₃ PQD katkılı tellürit, silika ve borosilikat cam nanokompozitlerin mavi çip uyarım kaynağı altında katı hal aydınlatma uygulamalarında kullanılmak üzere potansiyellerinin değerlendirilmesi için çeşitli LED cihaz tasarımları yapılmıştır. Tellürit cam nanokompozitlerin mavi LED çiple birlikte kullanıldığında güçlü yeşil ışımaya yaptığı görülmüştür. Tellürit cam nanokompozitler, düşük PLQY değeri ve cam sisteminin doğası gereği (WO₃ ağır metal oksit içermesinden dolayı) baz camın sarı renkli görünüm sergilemesi nedeniyle mavi-LED çipinden gelen ışığı soğurarak karşıya geçirmemektedir. Bu nedenle tellürit cam nanokompozitler WLED veya çok renkli LED çalışmalarında kullanılmamıştır. CsPbBr₃ PQD katkılı silika cam nanokompozit, CdSe QD katkılı silika cam nanokompozitler ile birleştirilerek oluşturulan WLED'in CCT değeri 3916 K olup, CIE renk koordinatları (x = 0,3697, y = 0,3614) ve CRI değeri 85'dir. Buna karşılık, CsPbBr₃ PQD katkılı borosilikat cam nanokompozit ve kırmızı fosfor kullanılarak geliştirilen WLED'in CCT değeri 5920 K olup, CIE renk koordinatları (x=0,3228 ve y=0,3470) ve CRI değeri 36'dır. Silika cam nanokompozit ile tasarlanan WLED'de kırmızı ışık kaynağı olarak geniş bant emisyonuna sahip CdSe QD'ler kullanılması nedeniyle yüksek CRI değerleri elde edilmiştir.

- Seçilen silika ve borosilikat cam sistemlerinde çok renkli ışımaya özellikleri elde etmek amacıyla CsPbBr₃ PQD ve lantanit katkılı cam nanokompozitler

sentezlenmiştir. Bu amaçla, (i) silika cam sistemi içerisinde CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Dy³⁺ katkılı cam nanokompozitler ve (ii) borosilikat cam sistemi içerisinde CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı cam nanokompozitler sentezlenmiştir. Optimum özellik gösteren numunelere yapılan ölçümler sonucu Eu³⁺/Tm³⁺/CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Dy³⁺/CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitlerden sırasıyla %42,4 ve %96,75 PLQY değerleri elde edilmiştir. CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı cam nanokompozitten neredeyse %100'e yakın PLQY değeri elde edilmiştir.

- CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Dy³⁺ katkılı cam nanokompozitten 400 nm uyarım altında CIE renk koordinatı (x = 0.3349, y = 0.3986), CRI değeri 78 ve CCT değeri 5436 K olan beyaz ışık başarıyla elde edilmiştir. Buna karşılık, CsPbBr₃ PQD ve Eu³⁺/Tm³⁺ katkılı cam nanokompozitten 375 nm uyarım altında CIE renk koordinatı (x = 0.3840, y = 0.3543), CRI değeri 30,7 ve CCT değeri 3692 K olan beyaz ışık başarıyla elde edilmiştir.

Sonuç olarak, uzun süreli kararlılıkla birlikte iyi derecede ayarlanabilen ışımaya özelliklerine sahip cam nanokompozitlerin geliştirilmesi sayesinde, CsPbBr₃ PQD'lerin ticarileşme sürecinde mevcut birçok engelin bu tez çalışması kapsamında yapılan araştırmalar sonucunda ortadan kaldırabileceği kanıtlanmıştır.

5.2 Öneriler

Yakın gelecekte PQD katkılı cam nanokompozitlerin ticarileşmeleri önündeki zorlukların aşılabilmesi için araştırma gruplarının koordineli çabasını gerektirecek bazı önemli çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple, PQD katkılı cam nanokompozitlerin ticari uygulamalarda kullanımlarının pratiğe dönüşmesine yönelik bu çalışmalardan başlıcaları aşağıda sıralanmıştır:

- Cam matris içerisinde yüksek PLQY değerine sahip PQD'lerin kristalizasyonu için uygun cam sisteminin seçilmesi kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, PQD nanokristallerin cam içerisinde çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları ile ilgili olarak daha fazla kontrol sağlamak amacıyla cam matris tasarım kriterlerinin ayrıntılı olarak incelemesini/analizini yapan çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.
- Bu tez çalışmasının araştırma konusu olmasa da mavi ışımaya yapan CsPbCl₃ PQD veya kırmızı ışımaya yapan CsPbI₃ PQD katkılı cam nanokompozitler, CsPbBr₃ PQD katkılı cam nanokompozitlerden daha düşük PLQY değerlerine sahiptir. Bu nedenle, yüksek PLQY değerlerine sahip mavi ve kırmızı ışımaya yapan PQD esaslı cam

nanokompozitlerin geliştirilmesi farklı uygulama alanları açısından büyük önem arz etmektedir.

- CsPbBr₃ PQD'lerin lazer destekli yöntemlerle cam yapı içerisinde 3 boyutlu olarak desenlenmesi hakkında son dönemde gerçekleştirilen bazı çalışmalardan elde edilen mevcut bilgiler, diğer nanokristallerin cam yapı içerisinde benzer şekilde işlenmesi çalışmalarını geliştirmek için kullanılabilir.
- Pb ve Cd içeren QD malzemelerin ticari uygulamaları, toksisiteleri nedeniyle bazı kısıtlamalara tabi olabilmektedir. Bu noktada, Sn, Bi, Sb, Cu, Ti gibi Pb içermeyen elementlerden oluşan kolloidal PQD'ler son dönemde büyük ilgi görmüş ve PLQY değerleri Pb esaslı PQD'lerle karşılaştırılabilir seviyelere ulaşmıştır. Bu nedenle, tatmin edici PLQY değerlerine sahip Pb içermeyen PQD'lerin cam yapı içerisinde kontrollü olarak kristallendirilmesi ile farklı cam nanokompozitler üzerine araştırmalar yapılması önem arz etmektedir.
- PQD katkılı cam nanokompozitler çoğunlukla gelişmiş opto-elektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Mevcut durumda, fotovoltaiik teknolojisi ve katalizör uygulamalarında kullanımları oldukça sınırlıdır. Bu kapsamda, gelecekte, hafif, çevre dostu ve yeni nesil uygulamalara adapte edilebilecek kuantum nokta katkılı cam nanokompozit uygulamalarının yaygınlaşması endüstriyel üretime faydalı olmaları açısından kritik öneme sahiptir.

- [1] J. Byun, I. Hong, B. Lee, ve S. Park. (2013). Intelligent household LED lighting system considering energy efficiency and user satisfaction. *IEEE Transactions on Consumer Electronics*, 59(1), 70-76.
- [2] E. D. Coyle ve R. A. Simmons. (2014). *Understanding the global energy crisis*. USA: Purdue University Press.
- [3] S. Nizamoglu, G. Zengin, ve H. V. Demir. (2008). Color-converting combinations of nanocrystal emitters for warm-white light generation with high color rendering index. *Applied Physics Letters*, 92(3), 031102.
- [4] S. Cao ve X. An. (2015). White light emitting ternary quantum dots phosphors with controllable chromaticity and fluorescence resonance energy transfer. *Materials Letters*, 155, 118-120.
- [5] J. Liu, W. Zhang, X. Chu, ve Y. Liu. (2016). Fuzzy logic controller for energy savings in a smart LED lighting system considering lighting comfort and daylight. *Energy and Buildings*, 127, 95-104.
- [6] J. Chen, H. Xiang, J. Wang, R. Wang, Y. Li, Q. Shan, X. Xu, Y. Dong, C. Wei, ve H. Zeng. (2021). Perovskite White Light Emitting Diodes: Progress, Challenges, and Opportunities. *ACS nano*, 15(11), 17150-17174.
- [7] E. F. Schubert ve J. K. Kim. (2005). Solid-State Light Sources Getting Smart. *Science*, 308(5726), 1274-1278.
- [8] A. Rabenau. (1967). Chemistry of the Incandescent Lamp. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 6(1), 68-73.
- [9] M. Jang, S. M. Hong, ve J. K. Park. (2005). Characterization and recovery of mercury from spent fluorescent lamps. *Waste Management*, 25(1), 5-14.
- [10] Y. K. Cheng ve K. W. E. Cheng. (2006, 12-14 Nov. 2006). *General Study for using LED to replace traditional lighting devices*. Paper presented at the 2006 2nd International Conference on Power Electronics Systems and Applications.
- [11] J. Y. Tsao, M. H. Crawford, M. E. Coltrin, A. J. Fischer, D. D. Koleske, G. S. Subramania, G. T. Wang, J. J. Wierer, ve R. F. Karlicek Jr. (2014). Toward Smart and Ultra-efficient Solid-State Lighting. *Advanced Optical Materials*, 2(9), 809-836.
- [12] J. Cho, E. F. Schubert, ve J. K. Kim. (2013). Efficiency droop in light-emitting diodes: Challenges and countermeasures. *Laser & Photonics Reviews*, 7(3), 408-421.
- [13] I. L. Azevedo, M. G. Morgan, ve F. Morgan. (2009). The Transition to Solid-State Lighting. *Proceedings of the IEEE*, 97(3), 481-510.

- [14] A. De Almeida, B. Santos, B. Paolo, ve M. Quicheron. (2014). Solid state lighting review – Potential and challenges in Europe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 30-48.
- [15] J. Cho, J. H. Park, J. K. Kim, ve E. F. Schubert. (2017). White light-emitting diodes: History, progress, and future. *Laser & Photonics Reviews*, 11(2), 1600147.
- [16] T. Gunerve M. M. Demir. (2018). A Review on Halide Perovskites as Color Conversion Layers in White Light Emitting Diode Applications. *physica status solidi (a)*, 215(13), 1800120.
- [17] S. Nakamura ve G. Fasol. (2013). *The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers*: Springer Science & Business Media.
- [18] T. Yoshizawa. (2009). *Handbook of optical metrology: Principles and Applications*: CRC press.
- [19] J. Chen, V. Hardev, J. Hartlove, J. Hofler, ve E. Lee. (2012). 66.1: *Distinguished Paper: A High-Efficiency Wide-Color-Gamut Solid-State Backlight System for LCDs Using Quantum Dot Enhancement Film*. Paper presented at the SID Symposium Digest of Technical Papers.
- [20] X. Di, Z. Hu, J. Jiang, M. He, L. Zhou, W. Xiang, ve X. Liang. (2017). Use of long-term stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots in phospho-silicate glass for highly efficient white LEDs. *Chemical Communications*, 53(80), 11068-11071.
- [21] O. Kırışlı, A. Ersundu, ve M. Ç. Ersundu. (2019). Dy³⁺ doped tellurite glasses for solid-state lighting: An investigation through physical, thermal, structural and optical spectroscopy studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 513, 125-136.
- [22] D. Chen, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, H. Yu, M. Ding, H. Lu, ve Z. Ji. (2015). Advances in transparent glass–ceramic phosphors for white light-emitting diodes—A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(3), 859-869.
- [23] Y. H. Kim, N. S. M. Viswanath, S. Unithrattil, H. J. Kim, ve W. B. Im. (2018). Review—Phosphor Plates for High-Power LED Applications: Challenges and Opportunities toward Perfect Lighting. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 7(1), R3134.
- [24] E. Erol, N. Vahedigharehchopogh, O. Kırışlı, M. Ç. Ersundu, ve A. E. Ersundu. (2021). Recent progress in lanthanide-doped luminescent glasses for solid-state lighting applications-a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33, 483001.
- [25] Y. Kim, S. Kim, F. Iqbal, H. Yie, ve H. Kim. (2015). Effect of transmittance on luminescence properties of phosphor-in-glass for LED packaging. *Optics Express*, 23(3), A43-A50.

- [26] S. Kim, H. Yie, S. Choi, A. Sung, ve H. Kim. (2015). Pore characteristics for improving luminous efficacy of phosphor-in-glass. *Optics Express*, 23(24), A1499-A1511.
- [27] W. J. Chungve Y. H. Nam. (2020). Review—A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 9(1), 016010.
- [28] J. Zhou, F. Huang, H. Lin, Z. Lin, J. Xu, ve Y. Wang. (2016). Inorganic halide perovskite quantum dot modified YAG-based white LEDs with superior performance. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(32), 7601-7606.
- [29] Y. Cheng, C. Shen, L. Shen, W. Xiang, ve X. Liang. (2018). Tb³⁺, Eu³⁺ co-doped CsPbBr₃ QDs glass with highly stable and luminous adjustable for white LEDs. *ACS Applied Materials Interfaces*, 10(25), 21434-21444.
- [30] S. Pathak, N. Sakai, F. Wisnivesky Rocca Rivarola, S. D. Stranks, J. Liu, G. E. Eperon, C. Ducati, K. Wojciechowski, J. T. Griffiths, A. A. Haghighirad, A. Pellaroque, R. H. Friend, ve H. J. Snaith. (2015). Perovskite Crystals for Tunable White Light Emission. *Chemistry of Materials*, 27(23), 8066-8075.
- [31] E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim, ve Y. Kim. (2010). White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights. *Advanced Materials*, 22(28), 3076-3080.
- [32] X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, Y. Gu, J. Song, ve H. Zeng. (2016). CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 26(15), 2435-2445.
- [33] C. Sun, Y. Zhang, C. Ruan, C. Yin, X. Wang, Y. Wang, ve W. W. Yu. (2016). Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots. *Advanced Materials*, 28(45), 10088-10094.
- [34] X. Zhang, H. Liu, W. Wang, J. Zhang, B. Xu, K. L. Karen, Y. Zheng, S. Liu, S. Chen, ve K. Wang. (2017). Hybrid perovskite light-emitting diodes based on perovskite nanocrystals with organic-inorganic mixed cations. *Advanced Materials*, 29(18), 1606405.
- [35] S. A. Kulkarni, S. G. Mhaisalkar, N. Mathews, ve P. P. Boix. (2019). Perovskite nanoparticles: synthesis, properties, and novel applications in photovoltaics and LEDs. *Small Methods*, 3(1), 1800231.
- [36] S. Wei, Y. Yang, X. Kang, L. Wang, L. Huang, ve D. J. C. C. Pan. (2016). Room-temperature and gram-scale synthesis of CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) perovskite nanocrystals with 50–85% photoluminescence quantum yields. *Chemical Communications*, 52(45), 7265-7268.
- [37] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, ve M. V. Kovalenko. (2015). Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials

showing bright emission with wide color gamut. *Nano Letters*, 15(6), 3692-3696.

- [38] S. A. Veldhuis, P. P. Boix, N. Yantara, M. Li, T. C. Sum, N. Mathews, ve S. G. Mhaisalkar. (2016). Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers. *Advanced Materials*, 28(32), 6804-6834.
- [39] X. Li, Y. Wu, S. Zhang, B. Cai, Y. Gu, J. Song, ve H. Zeng. (2016). CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 26(15), 2435-2445.
- [40] I. Konidakis, A. Karagiannaki, ve E. Stratakis. (2022). Advanced composite glasses with metallic, perovskite, and two-dimensional nanocrystals for optoelectronic and photonic applications. *Nanoscale*, 14(8), 2966-2989.
- [41] S. Li, Y. Pan, W. Wang, ve Y. Li. (2022). CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) perovskite quantum dots embedded glasses: recent advances and perspectives. *Chemical Engineering Journal*, 434, 134593.
- [42] W. Lv, L. Li, M. Xu, J. Hong, X. Tang, L. Xu, Y. Wu, R. Zhu, R. Chen, ve W. Huang. (2019). Improving the Stability of Metal Halide Perovskite Quantum Dots by Encapsulation. *Advanced Materials*, 31(28), 1900682.
- [43] H. Cho, Y.-H. Kim, C. Wolf, H.-D. Lee, ve T.-W. Lee. (2018). Improving the Stability of Metal Halide Perovskite Materials and Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 30(42), 1704587.
- [44] B. Ai, C. Liu, Z. Deng, J. Wang, J. Han, ve X. Zhao. (2017). Low temperature photoluminescence properties of CsPbBr₃ quantum dots embedded in glasses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(26), 17349-17355.
- [45] B. Ai, C. Liu, J. Wang, J. Xie, J. Han, ve X. Zhao. (2016). Precipitation and optical properties of CsPbBr₃ quantum dots in phosphate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(9), 2875-2877.
- [46] R. Zheng, J. Ueda, K. Shinozaki, ve S. Tanabe. (2022). In Situ Growth Mechanism of CsPbX₃ (X= Cl, Br, and I) Quantum Dots in an Amorphous Oxide Matrix. *Journal of Chemistry of Materials*, 34(4), 1599-1610.
- [47] V. V. Belykh, M. L. Skorikov, E. V. Kulebyakina, E. V. Kolobkova, M. S. Kuznetsova, M. M. Glazov, ve D. R. Yakovlev. (2022). Submillisecond Spin Relaxation in CsPb (Cl, Br)₃ Perovskite Nanocrystals in a Glass Matrix. *Nano Letters*, 22(11), 4583-4588.
- [48] J. Lin, Y. Lu, X. Li, F. Huang, C. Yang, M. Liu, N. Jiang, ve D. Chen. (2021). Perovskite quantum dots glasses based backlit displays. *ACS Energy Letters*, 6(2), 519-528.

- [49] K. Sun, D. Tan, X. Fang, X. Xia, D. Lin, J. Song, Y. Lin, Z. Liu, M. Gu, Y. Yue, ve J. Qiu. (2022). Three-dimensional direct lithography of stable perovskite nanocrystals in glass. *Science*, 375(6578), 307-310.
- [50] X. Huang, Q. Guo, D. Yang, X. Xiao, X. Liu, Z. Xia, F. Fan, J. Qiu, ve G. Dong. (2020). Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium. *Nature Photonics*, 14(2), 82-88.
- [51] Y. Wu, C. Wei, X. Li, Y. Li, S. Qiu, W. Shen, B. Cai, Z. Sun, D. Yang, ve Z. Deng. (2018). In situ passivation of PbBr_6^{4-} octahedra toward blue luminescent CsPbBr_3 nanoplatelets with near 100% absolute quantum yield. *ACS Energy Letters*, 3(9), 2030-2037.
- [52] M. Zhang, Z.-Q. Tian, D.-L. Zhu, H. He, S.-W. Guo, Z.-L. Chen, ve D.-W. Pang. (2018). Stable CsPbBr_3 perovskite quantum dots with high fluorescence quantum yields. *New Journal of Chemistry* 42(12), 9496-9500.
- [53] Y. Ye, W. Zhang, Z. Zhao, J. Wang, C. Liu, Z. Deng, X. Zhao, ve J. Han. (2019). Highly luminescent cesium lead halide perovskite nanocrystals stabilized in glasses for light-emitting applications. *Advanced Optical Materials*, 7(9), 1801663.
- [54] R. Yuan, L. Shen, C. Shen, J. Liu, L. Zhou, W. Xiang, ve X. Liang. (2018). CsPbBr_3 : xEu^{3+} perovskite QD borosilicate glass: a new member of the luminescent material family. *Chemical Communications*, 54(27), 3395-3398.
- [55] E. M. Purcell ve D. J. Morin. (2013). *Electricity and magnetism*: Cambridge University Press.
- [56] E. Wiedemann. (1888). Ueber fluoreszenz und phosphoreszenz i. abhandlung. *Annalen der Physik*, 270(7), 446-463.
- [57] D. Vij. (2012). *Luminescence of solids*: Springer Science & Business Media.
- [58] B. Valeur ve M. N. Berberan-Santos. (2011). A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *Journal of Chemical Education*, 88(6), 731-738.
- [59] R. Capelletti. (2017). Luminescence☆. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*: Elsevier.
- [60] M. C. Goldberg ve E. R. Weiner. (1989). The Science of Luminescence. In *Luminescence Applications* (Vol. 383, pp. 1-22): American Chemical Society.
- [61] B. Valeur. (2001). Introduction: On the Origin of the Terms Fluorescence, Phosphorescence, and Luminescence. In B. Valeur and J.-C. Brochon (Eds.), *New Trends in Fluorescence Spectroscopy: Applications to Chemical and Life Sciences* (pp. 3-6). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- [62] (2006). Instrumentation for Fluorescence Spectroscopy. In J. R. Lakowicz (Ed.), *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (pp. 27-61). Boston, MA: Springer US.
- [63] A. Ivaturive H. Upadhyaya. (2018). 13 - Upconversion and Downconversion Processes for Photovoltaics. In T. M. Letcher and V. M. Fthenakis (Eds.), *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems* (pp. 279-298): Academic Press.
- [64] J. McKittrickve L. E. Shea-Rohwer. (2014). Review: Down Conversion Materials for Solid-State Lighting. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(5), 1327-1352.
- [65] J. Zhou, Y. Teng, S. Zhou, ve J. Qiu. (2012). Quantum Cutting in Luminescent Glasses and Glass Ceramics. *International Journal of Applied Glass Science*, 3(4), 299-308.
- [66] Q. Y. Zhangve X. Y. Huang. (2010). Recent progress in quantum cutting phosphors. *Progress in Materials Science*, 55(5), 353-427.
- [67] D. L. Dexter. (1957). Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity. *Physical Review*, 108(3), 630-633.
- [68] F. Auzel. (2004). Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chemical Reviews*, 104(1), 139-174.
- [69] F. Auzel. (2020). History of upconversion discovery and its evolution. *Journal of Luminescence*, 223, 116900.
- [70] L. S. Rohwerve J. E. Martin. (2005). Measuring the absolute quantum efficiency of luminescent materials. *Journal of Luminescence*, 115(3), 77-90.
- [71] B. Valeurve M. N. Berberan-Santos. (2012). *Molecular fluorescence: principles and applications*: John Wiley & Sons.
- [72] D. Magde, R. Wong, ve P. G. Seybold. (2002). Fluorescence Quantum Yields and Their Relation to Lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in Nine Solvents: Improved Absolute Standards for Quantum Yields¶. *Photochemistry and Photobiology*, 75(4), 327-334.
- [73] P. Linkov, V. Krivenkov, I. Nabiev, ve P. Samokhvalov. (2016). High Quantum Yield CdSe/ZnS/CdS/ZnS Multishell Quantum Dots for Biosensing and Optoelectronic Applications. *Materials Today: Proceedings*, 3(2), 104-108.
- [74] M. S. T. Gonçalves. (2009). Fluorescent labeling of biomolecules with organic probes. *Chemical Reviews*, 109(1), 190-212.
- [75] N. Panchuk-Voloshina, R. P. Haugland, J. Bishop-Stewart, M. K. Bhargat, P. J. Millard, F. Mao, W.-Y. Leung, ve R. P. Haugland. (1999). Alexa dyes, a series of new fluorescent dyes that yield exceptionally bright, photostable conjugates. *Journal of Histochemistry Cytochemistry*, 47(9), 1179-1188.

- [76] A. N. Danthananarayana, J. Brgoch, ve R. C. Willson. (2022). Photoluminescent Molecules and Materials as Diagnostic Reporters in Lateral Flow Assays. *ACS Applied Bio Materials*, 5(1), 82-96.
- [77] D.-L. Ma, V. P.-Y. Ma, D. S.-H. Chan, K.-H. Leung, H.-Z. He, ve C.-H. Leung. (2012). Recent advances in luminescent heavy metal complexes for sensing. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(23-24), 3087-3113.
- [78] M. H. Keefe, K. D. Benkstein, ve J. T. Hupp. (2000). Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: a review of recent developments. *Coordination Chemistry Reviews*, 205(1), 201-228.
- [79] B. W. D'Andrade, J. Brooks, V. Adamovich, M. E. Thompson, ve S. R. Forrest. (2002). White light emission using triplet excimers in electrophosphorescent organic light-emitting devices. *Advanced Materials*, 14(15), 1032-1036.
- [80] S. Welter, K. Brunner, J. Hofstraat, ve L. De Cola. (2003). Electroluminescent device with reversible switching between red and green emission. *Nature*, 421(6918), 54-57.
- [81] G. Sauve, M. E. Cass, G. Coia, S. J. Doig, I. Lauermann, K. E. Pomykal, ve N. S. Lewis. (2000). Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with osmium and ruthenium polypyridyl complexes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29), 6821-6836.
- [82] P. Du, J. Schneider, F. Li, W. Zhao, U. Patel, F. N. Castellano, ve R. Eisenberg. (2008). Bi-and terpyridyl platinum (II) chloro complexes: molecular catalysts for the photogeneration of hydrogen from water or simply precursors for colloidal platinum? *Journal of the American Chemical Society*, 130(15), 5056-5058.
- [83] V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au, ve S. Y.-L. Leung. (2015). Light-emitting self-assembled materials based on d8 and d10 transition metal complexes. *Chemical Reviews*, 115(15), 7589-7728.
- [84] S. J. Lippard. (1978). Platinum complexes: probes of polynucleotide structure and antitumor drugs. *Accounts of Chemical Research*, 11(5), 211-217.
- [85] T. K.-M. Lee, N. Zhu, ve V. W.-W. Yam. (2010). An unprecedented luminescent polynuclear gold (I) μ_3 -sulfido cluster with a thiocrown-like architecture. *Journal of the American Chemical Society*, 132(50), 17646-17648.
- [86] E. G. Moore, A. P. Samuel, ve K. N. Raymond. (2009). From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. *Accounts of Chemical Research*, 42(4), 542-552.
- [87] J.-C. G. Bünzli. (2016). Lanthanide luminescence: from a mystery to rationalization, understanding, and applications. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. 50, pp. 141-176): Elsevier.

- [88] S. V. Eliseevave J.-C. G. Bünzli. (2010). Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 189-227.
- [89] J.-C. G. Bünzli. (2016). Chapter 287 - Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. In J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. 50, pp. 141-176): Elsevier.
- [90] J. C. G. Bünzli. (2017). Rising stars in science and technology: Luminescent lanthanide materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(44), 5058-5063.
- [91] A. de Bettencourt-Dias. (2007). Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes. *Dalton Transactions*(22), 2229-2241.
- [92] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, ve E. Tondello. (2010). Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(5), 487-505.
- [93] J. Shen, L. Zhao, ve G. Han. (2013). Lanthanide-doped upconverting luminescent nanoparticle platforms for optical imaging-guided drug delivery and therapy. *Advanced drug delivery reviews*, 65(5), 744-755.
- [94] L.-N. Sun, H.-J. Zhang, Q.-G. Meng, F.-Y. Liu, L.-S. Fu, C.-Y. Peng, J.-B. Yu, G.-L. Zheng, ve S.-B. Wang. (2005). Near-infrared luminescent hybrid materials doped with lanthanide (Ln) complexes (Ln= Nd, Yb) and their possible laser application. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13), 6174-6182.
- [95] J.-C. G. Bünzli. (2019). Lanthanide photonics: shaping the nanoworld. *Trends in Chemistry*, 1(8), 751-762.
- [96] R. Rossetti ve L. Brus. (1982). Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous cadmium sulfide colloids. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(23), 4470-4472.
- [97] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, ve M. A. El-Sayed. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 105(4), 1025-1102.
- [98] M. A. Farzin ve H. Abdoos. (2021). A critical review on quantum dots: From synthesis toward applications in electrochemical biosensors for determination of disease-related biomolecules. *Talanta*, 224, 121828.
- [99] S. Y. Lim, W. Shen, ve Z. Gao. (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 362-381.
- [100] T. Frecker, D. Bailey, X. Arzeta-Ferrer, J. McBride, ve S. Rosenthal. (2015). Quantum dots and their application in lighting, displays, and biology. *ECS Journal of Solid State Science Technology*, 5(1), R3019.

- [101] J. Chen, V. Hardev, J. Hartlove, J. Hofler, ve E. Lee. (2012). 66.1: Distinguished Paper: A High-Efficiency Wide-Color-Gamut Solid-State Backlight System for LCDs Using Quantum Dot Enhancement Film. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 43(1), 895-896.
- [102] Y. Shu, X. Lin, H. Qin, Z. Hu, Y. Jin, ve X. Peng. (2020). Quantum dots for display applications. *Angewandte Chemie*, 132(50), 22496-22507.
- [103] R. Tang, J. Xue, B. Xu, D. Shen, G. P. Sudlow, ve S. Achilefu. (2015). Tunable ultrasmall visible-to-extended near-infrared emitting silver sulfide quantum dots for integrin-targeted cancer imaging. *ACS nano*, 9(1), 220-230.
- [104] W. R. Algar, K. Susumu, J. B. Delehanty, ve I. L. Medintz, "Semiconductor quantum dots in bioanalysis: crossing the valley of death," ed: ACS Publications, 2011.
- [105] L. E. Brus. (1984). Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, 80(9), 4403-4409.
- [106] D. Sourive Z. E. Tahan. (2015). A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors. *Applied Physics B*, 119(2), 273-279.
- [107] S. Baskoutasve A. F. Terzis. (2006). Size-dependent band gap of colloidal quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 99(1), 013708.
- [108] T. Edvinsson. (2018). Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one-and zero-dimensional nanostructures. *Royal society open science*, 5(9), 180387.
- [109] E. A. Katz. (2020). Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery. *Helvetica Chimica Acta*, 103(6), e2000061.
- [110] Y. Wei, Z. Cheng, ve J. Lin. (2019). An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs. *Chemical Society Reviews*, 48(1), 310-350.
- [111] D. Chenve X. Chen. (2019). Luminescent perovskite quantum dots: synthesis, microstructures, optical properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(6), 1413-1446.
- [112] P. Whitfield, N. Herron, W. Guise, K. Page, Y. Cheng, I. Milas, ve M. Crawford. (2016). Structures, phase transitions and tricritical behavior of the hybrid perovskite methyl ammonium lead iodide. *Scientific reports*, 6(1), 1-16.
- [113] P. Cottinghamve R. L. Brutchey. (2018). Depressed phase transitions and thermally persistent local distortions in CsPbBr₃ quantum dots. *Chemistry of Materials*, 30(19), 6711-6716.

- [114] L. Chouhan, S. Ghimire, C. Subrahmanyam, T. Miyasaka, ve V. Biju. (2020). Synthesis, optoelectronic properties and applications of halide perovskites. *Chemical Society Reviews*, 49(10), 2869-2885.
- [115] L. Lei, Q. Dong, K. Gundogdu, ve F. So. (2021). Metal halide perovskites for laser applications. *Advanced Functional Materials*, 31(16), 2010144.
- [116] J. Chen, W. Du, J. Shi, M. Li, Y. Wang, Q. Zhang, ve X. Liu. (2020). Perovskite quantum dot lasers. *InfoMat*, 2(1), 170-183.
- [117] H. Dong, C. Zhang, X. Liu, J. Yao, ve Y. S. Zhao. (2020). Materials chemistry and engineering in metal halide perovskite lasers. *Chemical Society Reviews*, 49(3), 951-982.
- [118] F. Di Stasio, S. Christodoulou, N. Huo, ve G. Konstantatos. (2017). Near-unity photoluminescence quantum yield in CsPbBr₃ nanocrystal solid-state films via postsynthesis treatment with lead bromide. *Chemistry of Materials*, 29(18), 7663-7667.
- [119] X. Du, G. Wu, J. Cheng, H. Dang, K. Ma, Y.-W. Zhang, P.-F. Tan, ve S. Chen. (2017). High-quality CsPbBr₃ perovskite nanocrystals for quantum dot light-emitting diodes. *RSC advances*, 7(17), 10391-10396.
- [120] D. Yan, T. Shi, Z. Zang, T. Zhou, Z. Liu, Z. Zhang, J. Du, Y. Leng, ve X. Tang. (2019). Ultrastable CsPbBr₃ perovskite quantum dot and their enhanced amplified spontaneous emission by surface ligand modification. *Small*, 15(23), 1901173.
- [121] S. Yuan, Z.-K. Wang, M.-P. Zhuo, Q.-S. Tian, Y. Jin, ve L.-S. Liao. (2018). Self-assembled high quality CsPbBr₃ quantum dot films toward highly efficient light-emitting diodes. *ACS Nano*, 12(9), 9541-9548.
- [122] H.-S. Yun, K. Noh, J. Kim, S. H. Noh, G.-H. Kim, W. Lee, H. B. Na, T.-S. Yoon, J. Jang, ve Y. Kim. (2020). CsPbBr₃ perovskite quantum dot light-emitting diodes using atomic layer deposited Al₂O₃ and ZnO interlayers. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 14(1), 1900573.
- [123] J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio, ve L. Manna. (2019). Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties. *Chemical Reviews*, 119(5), 3296-3348.
- [124] Y. Wang ve H. Sun. (2018). All-inorganic metal halide perovskite nanostructures: from photophysics to light-emitting applications. *Small Methods*, 2(1), 1700252.
- [125] F. Palazon, Q. A. Akkerman, M. Prato, ve L. Manna. (2016). X-ray lithography on perovskite nanocrystals films: from patterning with anion-exchange reactions to enhanced stability in air and water. *ACS nano*, 10(1), 1224-1230.

- [126] H. Zhang, X. Wang, Q. Liao, Z. Xu, H. Li, L. Zheng, ve H. Fu. (2017). Embedding perovskite nanocrystals into a polymer matrix for tunable luminescence probes in cell imaging. *Advanced Functional Materials*, 27(7), 1604382.
- [127] Y. Wang, D. Yu, Z. Wang, X. Li, X. Chen, V. Nalla, H. Zeng, ve H. Sun. (2017). Solution-grown CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ perovskite nanocomposites: toward temperature-insensitive optical gain. *Small*, 13(34), 1701587.
- [128] V. K. Ravi, S. Saikia, S. Yadav, V. V. Nawale, ve A. Nag. (2020). CsPbBr₃/ZnS core/shell type nanocrystals for enhancing luminescence lifetime and water stability. *ACS Energy Letters*, 5(6), 1794-1796.
- [129] D. Parobek, Y. Dong, T. Qiao, ve D. H. Son. (2018). Direct Hot-Injection Synthesis of Mn-Doped CsPbBr₃ Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 30(9), 2939-2944.
- [130] F. Zhang, Z.-F. Shi, Z.-Z. Ma, Y. Li, S. Li, D. Wu, T.-T. Xu, X.-J. Li, C.-X. Shan, ve G.-T. Du. (2018). Silica coating enhances the stability of inorganic perovskite nanocrystals for efficient and stable down-conversion in white light-emitting devices. *Nanoscale*, 10(43), 20131-20139.
- [131] F. Zhang, Z. Shi, S. Li, Z. Ma, Y. Li, L. Wang, D. Wu, Y. Tian, G. Du, X. Li, ve interfaces. (2019). Synergetic effect of the surfactant and silica coating on the enhanced emission and stability of perovskite quantum dots for anticounterfeiting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(31), 28013-28022.
- [132] H. Yuan, Y. Min, ve L. Xu. (2021). Prediction of Dual-Doped Integrated CsPbBr₃-CsPbCl₃ Perovskite Heterostructure for Practical Photocatalytic Water Splitting with a New Descriptor. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(2), 822-828.
- [133] X. Zhang, B. Xu, J. Zhang, Y. Gao, Y. Zheng, K. Wang, ve X. W. Sun. (2016). All-inorganic perovskite nanocrystals for high-efficiency light emitting diodes: dual-phase CsPbBr₃-CsPb₂Br₅ composites. *Advanced Functional Materials*, 26(25), 4595-4600.
- [134] B. Qiao, P. Song, J. Cao, S. Zhao, Z. Shen, D. Gao, Z. Liang, Z. Xu, D. Song, ve X. Xu. (2017). Water-resistant, monodispersed and stably luminescent CsPbBr₃/CsPb₂Br₅ core-shell-like structure lead halide perovskite nanocrystals. *Nanotechnology*, 28(44), 445602.
- [135] Z. J. Li, E. Hofman, J. Li, A. H. Davis, C. H. Tung, L. Z. Wu, ve W. Zheng. (2018). Photoelectrochemically active and environmentally stable CsPbBr₃/TiO₂ core/shell nanocrystals. *Advanced Functional Materials*, 28(1), 1704288.
- [136] D. Chen, S. Yuan, J. Chen, J. Zhong, ve X. Xu. (2018). Robust CsPbX₃ (X= Cl, Br, and I) perovskite quantum dot embedded glasses: nanocrystallization, improved stability and visible full-spectral tunable emissions. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(47), 12864-12870.

- [137] Q. Pan, H. Hu, Y. Zou, M. Chen, L. Wu, D. Yang, X. Yuan, J. Fan, B. Sun, ve Q. Zhang. (2017). Microwave-assisted synthesis of high-quality “all-inorganic” CsPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) perovskite nanocrystals and their application in light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(42), 10947-10954.
- [138] W. Ma, T. Jiang, Z. Yang, H. Zhang, Y. Su, Z. Chen, X. Chen, Y. Ma, W. Zhu, ve X. Yu. (2021). Highly Resolved and Robust Dynamic X-Ray Imaging Using Perovskite Glass-Ceramic Scintillator with Reduced Light Scattering. *Advanced Science*, 8(15), 2003728.
- [139] V. V. Belykh, M. L. Skorikov, E. V. Kulebyakina, E. V. Kolobkova, M. S. Kuznetsova, M. M. Glazov, ve D. R. Yakovlev. (2022). Submillisecond Spin Relaxation in $\text{CsPb}(\text{Cl,Br})_3$ Perovskite Nanocrystals in a Glass Matrix. *Nano Letters*, 22(11), 4583–4588.
- [140] W. Zhang, Y. Ye, K. Li, ve C. Liu. (2022). Anti-Stokes Photoluminescence Regulated by Lattice Distortion of CsPbX_3 Nanocrystals in Glasses. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(15), 6678-6685.
- [141] Y. Ye, W. Zhang, Y. Zhang, K. Li, J. Han, ve C. Liu. (2022). CsPbBr_3 nanocrystals embedded glass enables highly stable and efficient light-emitting diodes. *Chemical Engineering Journal*, 445, 136867.
- [142] S. Yuan, D. Chen, X. Li, J. Zhong, ve X. Xu. (2018). In situ crystallization synthesis of CsPbBr_3 perovskite quantum dot-embedded glasses with improved stability for solid-state lighting and random upconverted lasing. *ACS Applied Materials Interfaces*, 10(22), 18918-18926.
- [143] Z. Hu, X. Huang, Z. Yang, J. Qiu, Z. Song, J. Zhang, ve G. Dong. (2021). Reversible 3D optical data storage and information encryption in photo-modulated transparent glass medium. *Light: Science & Applications*, 10(1), 1-9.
- [144] D. Wang, J. Qiu, D. Zhou, S. Hu, Y. Wen, K. Zhang, Q. Wang, Y. Yang, H. Wu, ve Z. Long. (2021). Lithium doping induced self-crystallization of CsPbBr_3 nanocrystal glass with improved quantum yield and stability. *Chemical Engineering Journal*, 421, 127777.
- [145] Z. Xu, T. Chen, D. Zhang, G. Zheng, Z. Wang, Z. Ma, J. Yan, X. Wang, X. Liu, ve J. Qiu. (2021). Tuning the optical properties in CsPbBr_3 quantum dot-doped glass by modulation of its network topology. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(21), 6863-6872.
- [146] M. Xia, J. Luo, C. Chen, H. Liu, ve J. Tang. (2019). Semiconductor quantum dots-embedded inorganic glasses: fabrication, luminescent properties, and potential applications. *Advanced Optical Materials*, 7(21), 1900851.
- [147] D. A. Porter ve K. E. Easterling. (2009). *Phase transformations in metals and alloys (revised reprint)*: CRC press.

- [148] C. Liu, J. Heo. (2007). PbS Quantum-dots in Glasses. *Ceramist- Glasses for Photonic Technologies*, 10(3), 7-14.
- [149] B. G. Potter Jr, J. H. Simmons. (1988). Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites. *Physical Review B*, 37(18), 10838.
- [150] U. Woggon. (1997). *Optical properties of semiconductor quantum dots* (Vol. 136): Springer.
- [151] X. Huang, Q. Guo, S. Kang, T. Ouyang, Q. Chen, X. Liu, Z. Xia, Z. Yang, Q. Zhang, ve J. Qiu. (2020). Three-dimensional laser-assisted patterning of blue-emissive metal halide perovskite nanocrystals inside a glass with switchable photoluminescence. *ACS nano*, 14(3), 3150-3158.
- [152] P. Li, W. Xie, W. Mao, Y. Tian, F. Huang, S. Xu, ve J. Zhang. (2020). Luminescence enhancement of CsPbBr₃ quantum dot glasses induced by two unexpected methods: mechanical and hydration crystallization. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(2), 473-480.
- [153] J. C. Zhang, C. Parent, G. Le Flem, ve P. Hagenmuller. (1991). White light emitting glasses. *Journal of Solid State Chemistry*, 93(1), 17-29.
- [154] K. Linganna, C. S. Rao, ve C. Jayasankar. (2013). Optical properties and generation of white light in Dy³⁺-doped lead phosphate glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer*, 118, 40-48.
- [155] K. V. Krishnaiah, K. U. Kumar, ve C. K. Jayasankar. (2013). Spectroscopic properties of Dy³⁺-doped oxyfluoride glasses for white light emitting diodes. *Materials Express*, 3(1), 61-70.
- [156] P. Yasakave J. Kaewkhao. (2016). *White emission materials from glass doped with rare earth ions: A review*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
- [157] P. R. Rani, M. Venkateswarlu, S. Mahamuda, K. Swapna, N. Deopa, ve A. Rao. (2019). Spectroscopic studies of Dy³⁺ ions doped barium lead alumino fluoro borate glasses. *Journal of Alloys Compounds*, 787, 503-518.
- [158] P. Karthikeyan, S. Arunkumar, K. Annapoorani, ve K. Marimuthu. (2018). Investigations on the spectroscopic properties of Dy³⁺ ions doped Zinc calcium tellurofluoroborate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, 193, 422-431.
- [159] C. Kesavulu, H. Kim, S. Lee, J. Kaewkhao, N. Chanthima, ve Y. Tariwong. (2017). Physical, vibrational, optical and luminescence investigations of Dy³⁺-doped yttrium calcium silicoborate glasses for cool white LED applications. *Journal of Alloys Compounds*, 726, 1062-1071.
- [160] R. Kaur, V. Bhatia, D. Kumar, S. Rao, S. P. Singh, ve A. Kumar. (2019). Physical, structural, optical and thermoluminescence behavior of Dy₂O₃ doped sodium magnesium borosilicate glasses. *Results in Physics*, 12, 827-839.

- [161] P. Pawar, S. Munishwar, S. Gautam, ve R. Gedam. (2017). Physical, thermal, structural and optical properties of Dy³⁺ doped lithium aluminoborate glasses for bright W-LED. *Journal of Luminescence*, 183, 79-88.
- [162] T. Lodi, M. Sandrini, A. Medina, M. Barboza, F. Pedrochi, ve A. Steimacher. (2018). Dy: Eu doped CaBAl glasses for white light applications. *Optical Materials*, 76, 231-236.
- [163] G.-h. Chen, L.-q. Yao, H.-j. Zhong, ve S.-c. Cui. (2016). Luminescent properties and energy transfer behavior between Tm³⁺ and Dy³⁺ ions in co-doped phosphate glasses for white LEDs. *Journal of Luminescence*, 178, 6-12.
- [164] H. Zhong, G. Chen, L. Yao, J. Wang, Y. Yang, ve R. Zhang. (2015). The white light emission properties of Tm³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ triply doped SrO–ZnO–P₂O₅ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 427, 10-15.
- [165] J. An, Z. Zhang, Y. Qiu, Z. Fu, Y. Zhou, ve F. Zeng. (2019). Luminescence properties of borosilicate glass doped with Ce³⁺/Dy³⁺/Eu³⁺ under ultraviolet excitation for white LED. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 503, 208-213.
- [166] S. Yuan, D. Chen, X. Li, J. Zhong, ve X. Xu. (2018). In situ crystallization synthesis of CsPbBr₃ perovskite quantum dot-embedded glasses with improved stability for solid-state lighting and random upconverted lasing. *ACS Applied Materials Interfaces*, 10(22), 18918-18926.
- [167] E. Erol, O. Kırışlı, M. Ç. Ersundu, ve A. E. Ersundu. (2022). Color tunable emission from Eu³⁺ and Tm³⁺ co-doped CsPbBr₃ quantum dot glass nanocomposites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(3), 1486-1495.
- [168] E. Erol, N. Vahedigharehchopogh, U. Ekim, N. Uza, M. Ç. Ersundu, ve A. E. Ersundu. (2022). Ultra-stable Eu³⁺/Dy³⁺ co-doped CsPbBr₃ quantum dot glass nanocomposites with tunable luminescence properties for phosphor-free WLED applications. *Journal of Alloys Compounds*, 909, 164650.
- [169] M. Çelikkilek, A. Ersundu, ve S. Aydın. (2013). Preparation and characterization of TeO₂–WO₃–Li₂O glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 378, 247-253.
- [170] O. Kırışlı, E. Erol, M. Ç. Ersundu, ve A. E. Ersundu. (2021). Robust CsPbBr₃ and CdSe/Dy³⁺ CdSe quantum dot doped glass nanocomposite hybrid coupling as color converter for solid-state lighting applications. *Chemical Engineering Journal*, 420, 130542.
- [171] E. Cao, J. Qiu, D. Zhou, Y. Yang, Q. Wang, ve Y. Wen. (2020). The synthesis of a perovskite CsPbBr₃ quantum dot superlattice in borosilicate glass. *Chemical Communications*, 56(32), 4460-4463.
- [172] M. S. Reave J. Freyssinier. (2010). Color rendering: Beyond pride and prejudice. *Color Research & Application*, 35(6), 401-409.

- [173] E. Erol, O. Kibrıslı, M. Ç. Ersundu, ve A. E. Ersundu. (2020). Size-controlled emission of long-time durable CsPbBr₃ perovskite quantum dots embedded tellurite glass nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126053.
- [174] Y. Feng, S. Lin, S. Huang, S. Shrestha, ve G. Conibeer. (2015). Can Tauc plot extrapolation be used for direct-band-gap semiconductor nanocrystals? *Journal of Applied Physics*, 117(12), 125701.
- [175] X. Pang, S. Si, L. Xie, X. Zhang, H. Huang, S. Liu, W. Xiao, S. Wang, T. Xuan, ve J. Zhuang. (2020). Regulating the morphology and luminescence properties of CsPbBr₃ perovskite quantum dots through the rigidity of glass network structure. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(48), 17374-17382.
- [176] Y. Fan, J. Li, Z. Lu, H. Zhang, W. Li, J. Zhuang, C. Hu, Y. Liu, B. Lei, ve X. Zhang. (2022). Modulating the local structure of glass to promote in situ precipitation of perovskite CsPbBr₃ quantum dots by introducing a network modifier. *Journal of Materials Chemistry C*, 10, 8634-8641.
- [177] J. Zhou, F. Huang, H. Lin, Z. Lin, J. Xu, ve Y. Wang. (2016). Inorganic halide perovskite quantum dot modified YAG-based white LEDs with superior performance. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(32), 7601-7606.
- [178] X. Xiang, H. Lin, J. Xu, Y. Cheng, C. Wang, L. Zhang, ve Y. Wang. (2019). CsPb (Br,I)₃ embedded glass: Fabrication, tunable luminescence, improved stability and wide-color gamut LCD application. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122255.
- [179] Q. Wang, Y. Tong, H. Ye, X. Liang, K. Yang, ve W. Xiang. (2021). Dual-Protective CsPbX₃ Perovskite Nanocomposites with Improved Stability for Upconverted Lasing and Backlight Displays. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(34), 11548-11555.
- [180] Z. Yang, H. Zhang, Z. Fang, J. Yi, P. Song, X. Yu, D. Zhou, J. Qiu, ve X. Xu. (2022). One-step precipitated all-inorganic perovskite QDs from amorphous media for backlighting display and reproducible laser-driven white lighting. *Chemical Engineering Journal*, 427, 131379.
- [181] E. Kleebusch, C. Patzig, T. Höche, ve C. Rüssel. (2018). A modified B₂O₃ containing Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass with ZrO₂ as nucleating agent- Crystallization and microstructure studied by XRD and (S) TEM-EDX. *Ceramics International*, 44(16), 19818-19824.
- [182] E. Kleebusch, C. Patzig, M. Krause, Y. Hu, T. Höche, ve C. Rüssel. (2018). The effect of TiO₂ on nucleation and crystallization of a Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass investigated by XANES and STEM. *Scientific reports*, 8(1), 1-8.
- [183] J. Li, Y. Fan, T. Xuan, H. Zhang, W. Li, C. Hu, J. Zhuang, R.-S. Liu, B. Lei, Y. Liu, ve X. Zhang. (2022). In Situ Growth of High-Quality CsPbBr₃ Quantum Dots with Unusual Morphology inside a Transparent Glass with a Heterogeneous Crystallization Environment for Wide Gamut Displays. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(26), 30029-30038.

- [184] D. Chen, S. Yuan, X. Chen, J. Li, Q. Mao, X. Li, ve J. Zhong. (2018). CsPbX₃ (X= Br, I) perovskite quantum dot embedded low-melting phosphosilicate glasses: controllable crystallization, thermal stability and tunable emissions. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(25), 6832-6839.
- [185] N. Vahedigharehchopogh, E. Erol, O. Kıbrıslı, A. Genç, M. Ç. Ersundu, ve A. E. Ersundu. (2022). Recyclability of CsPbBr₃ quantum dot glass nanocomposites for their long-standing use in white LEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(42), 16088-16099.
- [186] X. Zhang, H.-C. Wang, A.-C. Tang, S.-Y. Lin, H.-C. Tong, C.-Y. Chen, Y.-C. Lee, T.-L. Tsai, ve R.-S. Liu. (2016). Robust and stable narrow-band green emitter: an option for advanced wide-color-gamut backlight display. *Chemistry of Materials*, 28(23), 8493-8497.
- [187] X. Zhang, L. Guo, Y. Zhang, C. Cheng, Y. Cheng, X. Li, J. Zhang, S. Xu, Y. Cao, J. Sun, L. Cheng, ve B. Chen. (2020). Improved photoluminescence quantum yield of CsPbBr₃ quantum dots glass ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 103(9), 5028-5035.
- [188] D. Chen, Y. Liu, C. Yang, J. Zhong, S. Zhou, J. Chen, ve H. Huang. (2019). Promoting photoluminescence quantum yields of glass-stabilized CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots through fluorine doping. *Nanoscale*, 11(37), 17216-17221.
- [189] J. Lin, C. Yang, P. Huang, S. Wang, M. Liu, N. Jiang, ve D. Chen. (2020). Photoluminescence tuning from glass-stabilized CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals triggered by upconverting Tm: KYb₂F₇ nanoparticles for high-level anti-counterfeiting. *Chemical Engineering Journal*, 395, 125214.
- [190] J. Zhang, S. Gong, J. Yu, P. Li, X. Zhang, Y. He, J. Zhou, R. Shi, H. Li, ve A. Peng. (2017). Thermally stable white emitting Eu³⁺ complex@ nanozeolite@ luminescent glass composite with high CRI for organic-resin-free warm white LEDs. *ACS Applied Materials Interfaces*, 9(8), 7272-7281.
- [191] J. Lin, C. Feng, X. He, W. Wang, Y. Fang, Z. Liu, J. Li, C. Tang, ve Y. Huang. (2016). Europium(III) organic complexes in porous boron nitride microfibers: Efficient hybrid luminescent material. *Scientific reports*, 6(1), 1-7.
- [192] J. Liu, Y. Zhao, X. Li, J. Wu, Y. Han, X. Zhang, ve Y. Xu. (2019). Dual-emissive CsPbBr₃@ Eu-BTC composite for self-calibrating temperature sensing application. *Crystal Growth Design*, 20(1), 454-459.
- [193] L. Lei, D. Chen, C. Li, F. Huang, J. Zhang, ve S. Xu. (2018). Inverse thermal quenching effect in lanthanide-doped upconversion nanocrystals for anti-counterfeiting. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(20), 5427-5433.
- [194] J. Liu, S. Liu, Y. Chen, Q. Zhao, Y. Zhao, W. Xiang, X. Liang, ve B. Ren. (2019). Sm³⁺-doped CsPbBr₃ NCs glass: A luminescent material for potential use in lighting engineering. *Ceramics International*, 45(17), 22688-22693.

- [195] Y. Zhu, B. Yang, Q. Lu, L. Zhang, Y. Zhao, B. Xia, S. Mei, M. Shi, Y. Li, R. Hu, C. Guo, Y. Li, ve J. Zou. (2022). Stable Dy-doped CsPbBr₃ quantum dot glass with enhanced optical performance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 575, 121224.
- [196] D. Chen, S. Yuan, J. Chen, J. Zhong, ve X. Xu. (2018). Robust CsPbX₃ (X= Cl, Br, and I) perovskite quantum dot embedded glasses: nanocrystallization, improved stability and visible full-spectral tunable emissions. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(47), 12864-12870.
- [197] Z. Peng, X. Huang, Z. Ma, G. Dong, ve J. Qiu. (2019). Surface modification and fabrication of white-light-emitting Tm³⁺/CdS quantum dots co-doped glass fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(10), 5818-5827.
- [198] K. Jhave M. Jayasimhadri. (2017). Structural and emission properties of Eu³⁺-doped alkaline earth zinc-phosphate glasses for white LED applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(4), 1402-1411.
- [199] T. Sasikalave L. R. Moorthy. (2014). Photoluminescence properties of singly doped Tm³⁺ and co-doped Tm³⁺/Tb³⁺ ions in tellurite glasses. *Journal of Molecular Structure*, 1076, 529-534.
- [200] A. Yin, Y. Zhang, L. Sun, ve C. Yan. (2010). Colloidal synthesis and blue based multicolor upconversion emissions of size and composition controlled monodisperse hexagonal NaYF₄: Yb, Tm nanocrystals. *Nanoscale*, 2(6), 953-959.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Yayınlar (SCI-Expanded)

1. Vahedigharehchopogh, N., Erol, E., Kıbrıslı, O., Ersundu, M. Ç., Ersundu, A. E. (2022) "A Study on Recyclability of CsPbBr₃ QD Glass Nanocomposites and Their Application as a Color Converter for White LEDs." *Journal of Material Chemistry C*, 10(42), 16088-16099.
2. Erol, E., Vahedigharehchopogh, N., Ekim, U., Uza, N., Ersundu, M. Ç., Ersundu, A. E. (2022). "Ultra-stable Eu³⁺/Dy³⁺ co-doped CsPbBr₃ quantum dot glass nanocomposites with tunable luminescence properties for phosphor-free WLED applications." *Journal of Alloys and Compounds*, 909, 164650.
3. Erol, E., Kıbrıslı, O., Ersundu, M. Ç., Ersundu, A. E. (2022). "Color tunable emission from Eu³⁺ and Tm³⁺ co-doped CsPbBr₃ quantum dot glass nanocomposites." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(3), 1486-1495.
4. Erol, E., Kıbrıslı, O., Ersundu, M. Ç., Ersundu, A. E. (2020). "Size-controlled emission of long-time durable CsPbBr₃ perovskite quantum dots embedded tellurite glass nanocomposites." *Chemical Engineering Journal*, 401, 126053.

Konferans Bildirileri

1. Erol E., Çelikbilek Ersundu M., Ersundu A. E., " Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları için CsPbBr₃ Perovskit Kuantum Nokta Katkılı Cam Nanokompozitlerin Geliştirilmesi" "XI. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi", Afyonkarahisar, Türkiye, 2022

Kitap Bölümü

1. Advances in Luminescent Glass Research Towards High-end Applications in "Advances in Material Research and Technology", Series Ed.: Ikhmayies Shadia Jamil, *Springer Nature*, Erol, E., Çelikbilek M., Ersundu A.E., (Accepted, in Press)

Patentler

1. Kıbrıslı O., Erol E., Ersundu A.E., Çelikbilek Ersundu M. "CdSe ve CsPbBr₃ kuantum nokta katkı cam nanokompozit katmanlar içeren bir katı hal aydınlatma cihazı ve bunun üretim yöntemi", Patent No: 2021/01278 - WO 2022/164412.
2. Erol E., Kıbrıslı O., Ersundu A.E., Çelikbilek Ersundu M. "Işıma rengi dönüştürücüsü olarak kuantum nokta katkı cam nanokompozit ve bunun üretim yöntemi", Patent No: 2021/00883 - WO 2022/159061.

Projeler

1. Yıldız Teknik Üniversitesi Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: FDK-2021-4155 "Katı Hal Aydınlatma Uygulamaları İçin CsPbBr₃ Perovskit Kuantum Nokta ve Lantanit Katkılı Cam Nanokompozitlerin Geliştirilmesi" Araştırmacı. (2021-2023)

2. Yıldız Teknik Üniversitesi Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: FBA-2021-4544 “Sahtecilik Karşıtı Uygulamalar için CdSe ve CsPbBr₃ Kuantum Nokta Eş-Katkılı Cam Nanokompozitlerin Geliştirilmesi” Araştırmacı. (2021-2022)

3. Yıldız Teknik Üniversitesi Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: FBA-2021-4543 “Aydınlatma teknolojisinde kullanılmak üzere yüksek ısı ve kimyasal kararlılıkta CsPbBr₃ perovskit kuantum nokta ve lantanit eş-katkılı cam nanokompozitlerin geliştirilmesi”, Araştırmacı. (2021-2022)

Ödüller

1. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), 2250 - Lisansüstü Bursları Performans Programı (2022 yılı 1. dönemi)

