



**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞIR METAL TEMELLİ ALAŞIM KUANTUM
NOKTA YAPILARIN ELDE EDİLMESİ,
OPTİK VE MEMBRAN ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Canan BAŞLAK

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalını

**Ekim-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Canan BAŞLAK tarafından hazırlanan “AĞIR METAL TEMELLİ ALAŞIM KUANTUM NOKTA YAPILARIN ELDE EDİLMESİ OPTİK VE MEMBRAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 31/10/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Danışman

Prof. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

Üye

Prof. Dr. Ali TOR

Üye

Doç. Dr. Mahmut KUŞ

Üye

Doç Dr. Gülşin ARSLAN

İmza

.....

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Aşır GENÇ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S.Ü. BAP tarafından 11101015 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Canan BAŞLAK

Tarih: 31.10.2014

ÖZET

DOKTORA TEZİ

AĞIR METAL TEMELLİ ALAŞIM KUANTUM NOKTA YAPILARIN ELDE EDİLMESİ, OPTİK VE MEMBRAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Canan BAŞLAK

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

2014, 162 Sayfa

Jüri

**Danışmanın Prof. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Ali TOR
Doç. Dr. Mahmut KUŞ
Doç. Dr. Gülşin ARSLAN**

Bu çalışmada kuantum nanokristaller olarak bilinen CdTe, CdTeSe ve CdTe/CdS yapıları suda dağılılabilen şekilde kolloidal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen nanokristallerin UV-vis ve floresans spektrofotometrisi, TEM, XRD, AFM teknikleri ile analizleri ve karakterizasyonu yapılmıştır. Elektronik ve biyolojik amaçlı birçok alanda uygulama imkânı bulunan bu parçacıklar, sensör ve membranlardaki uygulamaları ile bazı kirletici maddelerin tayini için kullanılmıştır. Floresans özellik göstermeleri ve ortamdaki maddelerle etkileşimleri sonucunda spektroskopik özelliklerinin değişmesi sayesinde elde edilen CdTe nanokristalleri 2H-1N, PQ, 9-AC, Q ve dibenzil gibi polisiklik aromatik hidrokarbonlarının tayini için optik sensör geliştirilmesinde kullanılmıştır. Elde edilen bulgulara göre en yüksek sönümlenme PQ maddesi için gözlenmiştir ve fonksiyonel grupların sönümlenme üzerinde etkin olduğu gösterilmiştir. CdTeSe nanokristalleri ise polimer içerikli membran yapısına katılarak çevre kirliliği açısından büyük önem taşıyan Rodamin B boyar maddesinin membrandan seçimli transferi incelenmiştir. Bunun için besleme fazındaki Rodamin B konsantrasyonu ve membrandaki taşıyıcı (nanokristal) konsantrasyonunun etkisini incelemek için taşıma deneyleri yapılmıştır. Elde edilen optimum parametreler kullanılarak Rodamin B maddesi için % geçirgenlik değerleri ile birlikte alizarin sarısı, metilen mavisi ve reaktif black 5 boyar maddelerine karşı seçiciliği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: CdTe, CdTeSe, kuantum nanokristaller, optik sensörler, polimer içerikli membranlar

ABSTRACT

Ph.D THESIS

OBTAINING OF HEAVY METAL ALLOYED QUANTUM DOTS AND INVESTIGATION OF THEIR OPTIC AND MEMBRANE PROPERTIES

Canan BAŞLAK

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMISTRY**

Advisor: Prof. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

2014, 162 Pages

Jury

Advisor Danışmanın Prof. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Ali TOR

Doç. Dr. Mahmut KUŞ

Doç. Dr. Gülşin ARSLAN

In this study, CdTe, CdTeSe and CdTe/CdS quantum dots (nanocrystals) which are known as quantum dots were colloiddally synthesized in form of water-dispersible. Analysis and characterization of obtained nanocrystals were carried out by UV-vis and fluorescence spectrophotometry, TEM, XRD, and AFM techniques. These particles that have been facility of application in electronic and biological areas were used to detect some pollutants with sensor and membranes applications. Because of that they have fluorescence properties and their spectroscopic properties have been changed by interaction with materials around them, obtained CdTe nanocrystals were used to detect polycyclic aromatic hydrocarbons such as 2H-1N, PQ, 9-AC, Q ve dibenzyl in development of optic sensor. According to the obtained findings, the highest quenchnig was observed for PQ substance and it was shown functional groups have influence on quenching procedure. In addition, CdTeSe nanocrystals were added in polymer inclusion membrane and selective transfer of Rhodamine B which are important in terms of environmental pollution from membrane were investigated. Transport experiments were carried out to investigate the effect of the concentration of Rhodamine B in feed phase and the concentration of carrying substance (nanocrystal) in membrane. By using obtained optimum parameters, % transport values of Rhodamine B and its selectivity against alizarine yellow, methylene blue and reaktif black 5 were determined.

Keywords: CdTe, CdTeSe, optic sensors, polymer inclusion membranes, quantum dots (nanocrystals).

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım boyunca desteğini her zaman hissettiğim, çalışmalarımda yol gösterici ve destekleyici olan, bilgi birikimini ve hayat tecrübesini hiçbir zaman benden esirgemeyen, beni yönlendiren ve bir baba olarak kabullendiğim saygıdeğer danışmanım sayın Prof. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU'na en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve değerlendirilmesinde kısacası her aşamasında bir yol gösterici ve destekleyici olarak maddi ve manevi çok büyük yardımlarını gördüğüm, engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren sayın Doç. Dr. Mahmut KUŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmalarım boyunca manevi desteğini, ilgi ve alakasını eksik etmeyen sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e teşekkürlerimi sunarım. Fikirleri ile bana yol gösteren, tez çalışmamın membran uygulaması kısmında benden yardımlarını esirgemeyen, desteğini ve ilgisini gördüğüm sayın Doç. Dr. Gülşin ARSLAN ve Uzman İlker AKIN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Çalışmalarımda kristal karakterizasyonu kısmında hiçbir maddi ve manevi desteğini esirgemeyen yurt dışındaki danışmanım sayın Prof. Dr. Efrat LIFTSHITZ'e ve kendisinin çalışma grubundaki tüm arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarımda yardımlarını benden eksik etmeyen laboratuvar arkadaşlarım başta Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ ve Leyla GÜRFİDAN olmak üzere tüm İLTEK ekibine ve katkısı geçen herkese teşekkürü bir borç bilirim.

Beni yetiştiren, bugünlere getiren, hayatsal sürecimde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan, ilgisi ve sevgisiyle beni ayakta tutan canım aileme bana göstermiş oldukları sabır ve destekten ötürü saygı ve sevgilerimi sunarım.

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (BAP); 11101015 nolu projeyi desteklediğinden dolayı teşekkür ederim.

Canan BAŞLAK
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. KUANTUM NANOKRİSTALLER	3
1.1.1. Kuantum Nanokristallerin Genel Özellikleri	3
1.1.2. Kuantum Nanokristallerin Optik Özellikleri	9
1.1.3. Kuantum Nanokristallerin Absorpsiyonu	12
1.1.4. Kuantum Nanokristallerin Fotolüminesansı	13
1.1.5. Kuantum Verimi	17
1.1.6. Nanopartiküllerin Kristal yapıları	18
1.1.7. Kuantum Nano Boyutlu Malzemelerin Türleri.....	19
1.1.8. Kuantum Nanokristallerin Yüzey Özellikleri ve İşlevselliği.....	22
1.1.9. Kuantum Nanokristallerin Elde Edilme Metotları.....	31
1.1.10. Kuantum Nanokristallerin Uygulama Alanları.....	36
2. KAYNAK TARAMASI	46
3. MATERYAL METOT	62
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR	62
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR	64
3.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ	65
3.3.1. Optik Analiz Yöntemleri	65
3.3.2. Yapısal Analiz Yöntemleri	67
3.4. SUDA ÇÖZÜNEBİLEN KUANTUM NOKTA NANOKRİSTALLERİN ELDE EDİLMESİ	70
3.4.1. CdTe Çekirdek Yapılı Noktacık Nanokristallerin Elde Edilmesi.....	70
3.4.2. CdTe _x Se _{1-x} Alaşım Yapılı Noktacık Nanokristallerin Elde Edilmesi.....	72
3.4.3. CdTe/CdS Çekirdek- kabuk Yapılı Noktacık Nanokristallerin Elde Edilmesi	73
3.4.4. Farklı Yüzey Aktif Maddeler İle Yapılan Sentezler	74
3.4.5. Karakterizasyon için numune hazırlığı	75
3.5. UYGULAMALAR	75
3.5.1. CdTe Kuantum Nanokristallerinin Floresans Sensörü Çalışmaları	76
3.5.2. CdTeSe ile Hazırlanmış Membran ile Rodamin B nin tespiti	83
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	92
4.1. NOKTACIK YAPILI NANOKRİSTALLERİN OPTİK VE YAPISAL ANALİZ SONUÇLARI	92
4.1.1. CdTe Nanokristallerinin Optik Analizleri	92
4.1.2. CdTe Nanokristallerinin Yapısal Analizleri	98
4.1.3. Alaşım Yapılı Nanokristallerin Optik Analizleri.....	101
4.1.4. Alaşım Yapılı Nanokristallerin Yapısal Analizleri.....	110
4.1.5. CdTe/CdS nanokristallerinin Optik Analizleri	113
4.1.6. CdTe/CdS nanokristallerinin Yapısal Analizleri	115

4.2. SENSÖR ÇALIŞMASI SONUÇLARI	116
4.2.1. Floresans Sensörü çalışması	117
4.2.2. PAH'ların CdTe Nanokristallerinin Floresans Şiddeti Üzerine Etkisi	117
4.2.3. Stern-Volmer Grafikleri.....	120
4.2.4. PAH'lar için Hesaplanan Sönümlenme Sabiti Değerleri.....	122
4.3. MEMBRAN ÇALIŞMASI SONUÇLARI.....	124
4.3.1. PIM'lerin hazırlanması	124
4.3.2. PIM'ler için Optik Karakterizasyon	124
4.3.3 PIM'ler İçin Yüzey Karakterizasyonu	128
4.3.4. Taşıma Çalışmaları	133
4.3.5. Rodamin B taşınımı için PIM'lerin kullanımı	136
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	140
5.1. NANOKRİSTALLERİN HAZIRLANMASI.....	140
5.2. NANOKRİSTALLERİN UYGULANMASI	140
5.2.1. Sensör Çalışması Sonuçları	140
5.2.2. Membran Çalışması Sonuçları.....	141
5.3. ÖNERİLER	142
KAYNAKLAR	144
ÖZGEÇMİŞ	159

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklamalar
$h\nu$	Işık (foton)
λ	Dalga boyu
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
R_0	Förster yarıçapı
ns	Nanosaniye
D_c	Kristal çapı
L	Saçılma pikinin yarı şiddet genişliğini
θ	Saçılma açısını göstermekte
τ ve τ_0	Floresans ömrü
K_D	Dinamik sönmülenme sabiti
F_0	Florofoz malzemenin başlangıçtaki floresans şiddeti
F	Florofoz malzemenin sönmülenmeden sonraki floresans şiddeti
K_{SV}	Stern-Volmer sabiti
k_q	Sönmülenme hız sabiti
f_Q	Sönmülenmeyle sonuçlanan çarpışma kesri
k_0	Kontrollü biyomoleküler dağılma hız sabiti
$[FQ]$	Kompleksin konsantrasyonu
$[F]$	Florofozun konsantrasyonu
$[Q]$	Sönmüleyici konsantrasyonu
K_S ve V	Statik sönmülenme sabiti
K_g	Kompleks birleşme sabiti
P (m/s)	Geçirgenlik katsayısı
C_0	Başlangıçtaki besleme çözeltisindeki taşıyıcı konsantrasyonu
C_t	t (dk) anındaki besleme çözeltisindeki taşıyıcı konsantrasyonu
A (cm ²)	Membran yüzey alanı
V (ml)	Çözelti hacmi
K	Kelvin derece
π	Pi bağları

Kısaltmalar

9-AC	9-Antrasen karboksaldehit
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
bR	Bakteriyorodopsin
CdCl ₂ .5/2 H ₂ O	Kadmiyum klorür semipenta hidrat
CdS	Kadmiyum sülfür
CdTe	Kadmiyum tellür
CdTe _x Se _{1-x}	Kadmiyum tellür selenür
CIGS	Bakır indiyum galyum sülfür
CTA	Selüloz triasetat
Cy5	Siyanin-5
DDT	Dodekantiyol
DEHPA	Di-(2-etil hekzil) fosforik asit
DHLA	dihidrolipid asit
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Deimetil sülfoksit
DNA	Deosiribo nükleik asit
EDTA	Eetilen diamin tetra asetik asit
E _g	Enerji bant aralığı
eV	Elektron-volt
FRET	Förster rezonans enerji transferi
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared
FWHM	Maksimum pik yarı dalga pik genişliği
HCl	Hidroklorik asit
2H-1N	2-Hidroksi 1-Naftaldehit
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
IR	İnfrared
KCl	Potasyum klorür
KN	Kuantum nanokristal
KOH	Potasyum hidroksit
LED	Işık yayan diyot
MAA	Merkaptoasetik asit
MBP	Maltoz bağlayıcı portein
MPA	Merkaptopropiyonik asit
mPEG5-SH, mPEG45-SH	Poli etilen glikol
mRNA	Ribonükleik asit
MSA	Merkaptosüksinik asit
MUA	Merkaptoundekanoik asit
NaBH ₄	Sodyum bor tetra hidrür (Sodyum bor hidrit)
NaHSe	Sodyum hidrojen selenür
NaHTe	Sodyum hidrojen tellür
NaOH	Sodyum hidroksit
NIR	Yakın infrared
nm, µm	Nanometre, mikrometre
2-NPOE	2-nitrofenil oktil eter
OA	Oleik asit
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbon
PET	Foton indüklenmiş elektron transferi

PFO	Polifloren
PIM	Polimer içerikli membran
PMT	Foto çoğaltıcı tüplü
(pl)	İzoelektrik nokta
PL	Fotolüminesans
PPV	Polifenilen vinilen
PQ	9,10 Fenontrekinon
PVK	Polivinil karbazol
Q	Kinolin
Qd	Kuantum nokta yapılı nanokristal
QDSSC	Quantum dot esaslı (sensitized) güneş pili
QE	Kuantum verimi
QSY9	Süksinimidil ester boyası
QY	Kuantum verimi
RET	Rezonans enerji transferi
SAXS	Small-angle X-ray scattering
Se	Selenyum
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Te	Telleryum
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Tiyoglikolik asit
TOAB	Tetraoktilamonyum bromür
TOP	Trioktilfosfin
TOPO	Trioktilfosfinoksit
TPP	Trifenilfosfin
UV	Ultraviyole
UVO	UV Ozon
UV-vis	Ultraviyole görünür
XPS	X ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X ışınları difraksiyonu

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla büyümesi, buna bağlı olarak enerji ihtiyacının ve gelişmekte olan ülkelerin endüstrileşmesinin devam etmesi nedeniyle dünya enerji tüketimi ve yeryüzü kaynaklarının tüketimi çok hızlı bir şekilde artmaktadır. Artan nüfusla birlikte sınırlı oranda bulunan su kaynaklarının tüketimi hızlanmıştır. Endüstriyellemenin de artması sebebiyle mevcut kısıtlı kaynaklar birçok organik boyar maddeler, aromatik toksik bileşikler, ağır metaller gibi insan ve hayvan sağlığına zararlı pek çok toksik kimyasal malzeme yüzünden kirlenmektedir. Hem tüketimin hem de kirliliğin artması sebebiyle, bu kaynakların geri kazanımı ve çevresel kirliliklerin tespit edilip temizlenmesi yaşayan canlılar açısından önemli bir konu haline gelmiştir. Ancak su kaynaklarındaki kirlilik için mevcut konvansiyonel arıtım yöntemleri yetersiz kalmıştır. Sanayi ve arıtma teknolojilerinin pek çok alanında membranlar, konsantre hale getirme, adsorpsiyon, fraksiyonlama gibi pek çok yöntem kullanılmaktadır. Membranlar kullanılan pek çok geleneksel tekniklere göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu ve modülerlik gibi birçok avantajlara sahiptirler. Bu avantajlarından dolayı, yeni tür pek çok materyallerle birleştirilerek membran tekniği geliştirilmektedir. Farklı matriks ortamlarının ayrımı yapılabilmekte ve hatta türe duyarlı ve seçici membranlar yapılabilmektedir. Böylece membran tekniği her geçen gün yeni uygulama alanları bulmaktadır. Yeni tür materyaller arasında kuantum dotlar, altın nanopartiküller, manyetik nanopartiküller gibi fonksiyonel nano materyaller çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nano malzemelerden ağır metal temelli kuantum nokta parçacıklar, floresans özelliği göstermelerinden dolayı sensör amaçlı da kullanılabilmektedir. Böylece optik sensörler geliştirilerek atık sularındaki toksik organik pek çok yapı ve ağır metal kirleticileri teşhis edilebilmektedir (Gan ve ark., 2011; Akın ve ark., 2012; Chen ve Rosenzweig, 2002; Bo ve Ping, 2005).

1980’lerde fizikçi Daniel Chemla ve David Miller “Kuantum Nokta Parçacık (Quantum Dot) ” ismini bu parçacıklara vermiştir. Bu isim çok küçük, keskin küresel, yarıiletken kristal parçacık anlamına gelmektedir (A quantum paintbox, 2003).

Kuantum nokta parçacıklar, nanokristaller ve kolloidal nano partiküller olarak bilinmektedirler (Yang ve ark., 2005). Sınırsız uygulamaları olan bu yeni nesil yarıiletkenler pek çok endüstriyel alanda materyal olarak kullanılmaya da olanak

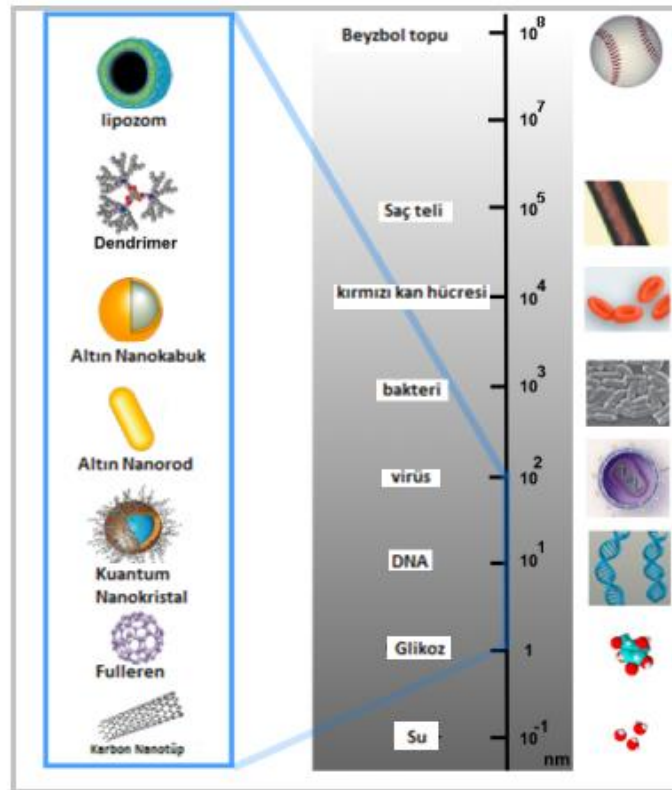
sağlamaktadır. Yarı iletken nanoparçacıklar, farklı parçacık büyüklüklerine bağlı olarak gösterdikleri farklı optik ve elektronik özelliklerden dolayı biyoteknoloji, nanoelektronikler, lazer sistemleri, optik devreler ve işaretleme ve sensörler gibi çok geniş uygulama alanlarına sahiptirler (Mansur, 2010). Yarıiletken nano malzemeleri bu denli cazip hale getiren özelliklerin başında, üretimleri sonrasındaki bazı dış etkenlerin (voltage ve ısı farkı, foton bombardımanı vs.) sayesinde elektriksel iletkenliklerinin değiştirilebilmesi gelmektedir. Bu ve diğer eşsiz özellikleri yarıiletkenlerin LED’lerde kuantum nanokristallerinin kullanılabilirliğini de gündeme getirmiştir (Nanobiotechnology Forum, 2003). Ayrıca güneşten gelen ışınların dalga boylarına uyum sağlayacak enerjide bant boşluklarına sahip nanokristallerin güneş pili çalışmalarında kullanılması da teknolojik alanda gerçekleştirilen bu konu üzerindeki çalışmaların gelişmesini ve artmasını sağlamıştır. Çalışmalara farklı bir nitelik katacak şekilde inorganik malzemelerin organik malzemelerle birlikte kullanıldığı hibrit güneş pillerinin geliştirilmesi de bu tarz uygulamalar için nanopartikülleri çok önemli materyaller haline getirmiştir (Güneş ve Sariçiftçi, 2008). Nanokristallerin biyoteknolojik uygulamalarda kullanılması ise nanoteknolojik çalışmalarda kullanımlarına paralel olarak ilerleme göstermiştir. Biyoteknolojik çalışmaların artması bu parçacıkların tıp ve biyoloji alanında kullanılmasını da artırmış ve bu sayede biyo görüntüleme, hastalıkların teşhis ve takibinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir (Carver, 2006). Bu parçacıkların optik özellikleri ve küçük boyutları sayesinde pek çok biyolojik malzemenin tayini yanında, kirlenici birçok malzemenin de tayininin yapılabildiği sensör prob çalışmaları da biyoteknolojik alandaki kullanımları ile beraber artış göstermiştir.

Bu tez çalışmasında suda çözünebilen, alaşım, çekirdek-kabuk yapısında ya da çekirdek yapısında CdTe esaslı nanokristallerin elde edilmesi ve karakterizasyonu ve bazı uygulamaları yapılmıştır. Elde edilen kuantum nanokristallerin floresans şiddeti sönmelenmesinden faydalanılarak farklı fonksiyonel grup bulunduran farklı türde polisiklik aromatik hidrokarbonlara (PAH) karşı sensör uygulamaları yapılmıştır. Aynı zamanda membran üzerine doplanmış nanokristaller sayesinde polimer içerikli membran (polymer inclusion membrane (PIM)) ile toksik bir boyar madde olan Rodamin B’nin taşınımı gerçekleştirilmiştir.

1.1. Kuantum Nanokristaller

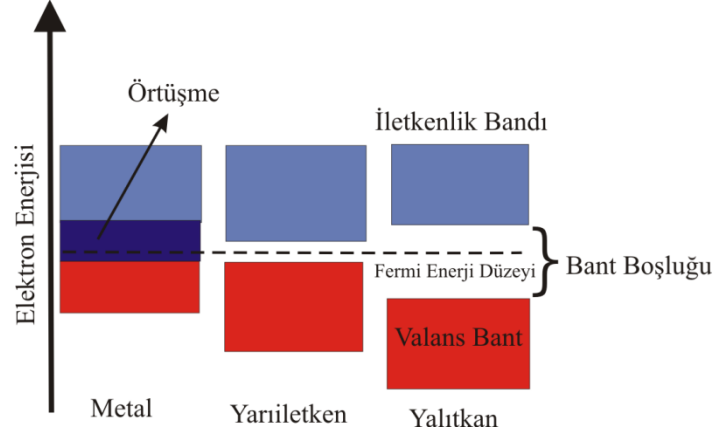
1.1.1. Kuantum Nanokristallerin Genel Özellikleri

Periyodik tabloda II-VI, III-V veya IV-VI gruplarından birer elementi içererek oluşmuş üç farklı tipte yarıiletken bileşimlerde oluşan kristallerdir. Bu parçacıklar çok küçük ebatta oldukları için, yarıiletken olarak bilinen materyaller içinde çok özel ve eşsiz bir sınıfı oluşturmaktadır. Burada küçük ebatla kastedilen, parçacık çapı olarak bir kaç nanometreyi (çapı 2-10 nm ya da 10-50 atom kadar) ifade etmektedir, ayrıca atomik yapıları nedeniyle klasik yığın haldeki yarı iletkenler ve klasik atom veya moleküller arasında bir yerde bulunmaktadır. Fiziksel boyutları eksiton Bohr yarıçapından (bir yük taşıyıcısının de-Broglie dalga boyundan daha küçük) daha küçük olan parçacıkların boyutları Şekil 1.1'deki skalada görüldüğü gibi biyolojik yapılara oldukça yakın hatta yaklaşık bir proteininki kadardır (Jiang, 2008; Jamieson ve ark., 2007).



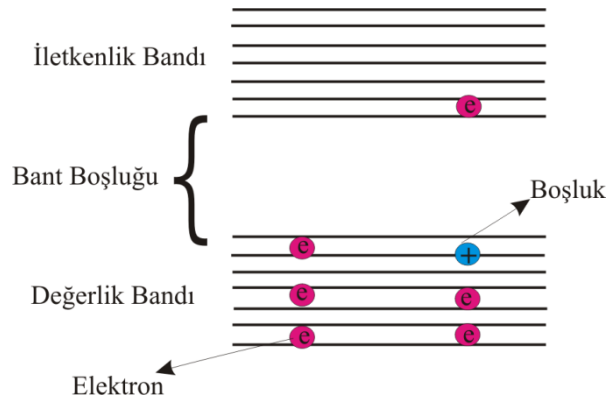
Şekil 1.1. Nano boyut skalasında materyallerin yerinin gösterimi (Jiang, 2008).

İnorganik kristaller, iletkenler (metaller), yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak 3 gruba ayrılır. Şekil 1.2 iletken, yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin bir elektronun iletimine dair enerji seviyeleri arasındaki farkı göstermektedir.



Şekil 1.2. Metaller (iletkenler), yarıiletkenler ve yalıtkanlar için enerji bariyerlerinin gösterimi (Angell, 2011).

Bunlardan yarıiletkenler dolu bir bant olan valans (değerlik) bandı ve boş olarak bilinen bir bant olan iletim bandına sahiptir (Murray ve ark., 1993). Yarıiletkenlere ışık gönderildiğinde uyarılmış hale gelirler ve değerlik bandındaki bir elektron üst enerji seviyelerine geçer. Bu elektronun uyarılması için gereken enerji, enerji bant aralığı ile belirlenir.



Şekil 1.3. Yarı iletkenlerin orbital enerji seviyeleri ve bant boşluğunun gösterimi (Jia, 2008).

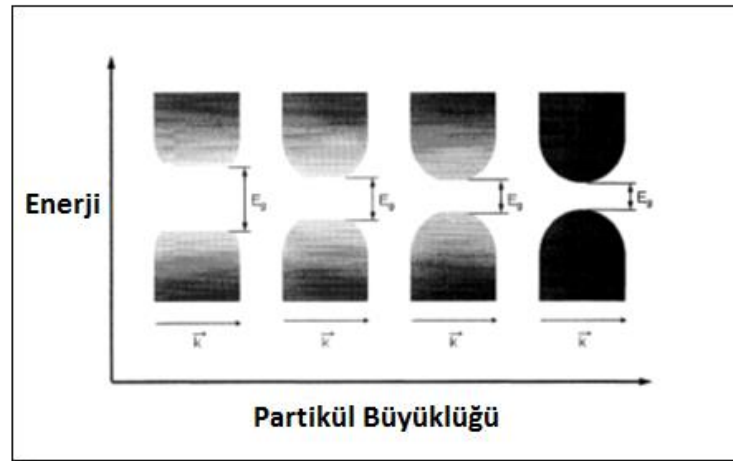
Yığın yarı iletken materyaldeki (10 nm'den daha büyük) elektronlar enerji seviyeleri arasında bant boşluğu dediğimiz enerji aralığına sahiptir. İkinci bir elektrona göre farklı enerjili bir elektron ancak farklı bir enerji seviyesinde bulunabilir ve verilen

her enerji seviyesinde sadece iki elektron yer alabilir (Şekil 1.3). Bant boşluğunun altındaki enerji seviyelerini dolduran elektronlar valans bant elektronları olarak bilinir. Aynı şekilde bant boşluğu üzerindeki enerji seviyelerini dolduran elektronlar iletkenlik bantı elektronları olarak bilinir. Bant boşluğu kuantum mekaniği ile ilgili bir olaydır ve çoğu yarıiletken için genellikle bir elektron-volt (eV) birimi ile ifade edilebilen bir enerji farkıdır. Elektronların iletkenlik bandına sıçramasını zorlaştıran bant boşluğu, valans bandı daha yüksek enerjili iletkenlik bandından ayırır. Bant boşluğu enerji seviyeleri arasındaki uzaklıktan her zaman daha büyük olmasından dolayı, çoğu elektron bant boşluğunu atlayamaz ve valans banttan iletkenlik bandına doğru geçemez. İletkenlik bandını doğal olarak dolduran elektronların çok küçük bir kısmı başlıca termal çarpışmalardan dolayı sıçrayabilmektedir.

Doğal yığın haldeki yarıiletkende, elektronların oldukça küçük bir yüzdesi iletkenlik bandını doldururken oldukça büyük bir çoğunluğu da valans bandı doldurur. Bir elektronu valans banttan iletkenlik bandına aktarmanın tek yolu bant boşluğunu geçebileceği kadar yeterli bir enerjidir. Yığın materyaldeki pek çok elektron bu enerjiye sahip değildir. Sıcaklık, voltaj, ya da foton akışı gibi bir uyarıcı enerji türü ile elektronları uyarmak mümkündür. Elektron enerji bant aralığından (E_g) daha büyük bir enerji ile uyarılırsa yarıiletkenin değerlik bandından iletkenlik bandının yüksek enerji seviyesine 1 elektron geçer. Valans bant elektron yapısında geçici bir “boşluk” meydana geldiği için, elektronların ayrıldığı valans banttaki bölgeler bir boşluk (hole) olarak ifade edilir (Şekil 1.3). Elektronun oluşan boşluk boyunca hareket ettiği ve oluşan boşluğun ise pozitif yükü ve etkili kütlesi olan bir partikül olarak davrandığı varsayılır. Elektron-boşluk çiftinin birbirine elektriksel olarak bağlı olduğu bu yapı eksiton olarak adlandırılır. Uyarılmış elektron fazla enerjisini bant boşluğu ile orantılı enerjiye sahip bir başka foton vererek kaybeder ve değerlik bandına ışınım yaparak geri döner. Meydana gelen bu emisyon ışınımı elektron-boşluk çiftinin (eksiton) birleşimi sayesinde olur (Brus, 1984). Küçük boyutlu kristallerde eksitonlar daha dar bir bölgede meydana gelir. Oluşan eksitonu sınırlamak için de çok daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur. Bunun bir sonucu olarak kuantum nokta yapılı nanokristalin enerji bant aralığı artar. Elektron-boşluk çiftinin buluşması ile meydana gelen enerji kaybından doğan ışık (emisyon) daha yüksek enerjili ve daha kısa dalga boyuna sahip olarak meydana gelir. Bunun neticesinde maviye kayma olarak tanımlanan olay meydana gelmiş olur. Sonuç

olarak, kuantum nokta yapıları nanokristalin boyutu azaldıkça absorpsiyon ve emisyon dalga boyları maviye kayar (Mattoussi ve ark., 2000; Chan ve ark., 2002; Horst, 1993)

Eksiton yapısı yarıiletkenlerde kristalin enerji bandı aralığı açısından partikül boyutuna bağlı çalışmalarda önemli bir rol oynamaktadır. Enerji bant aralığının daralmasının sebebi ise parçacığın büyümesi ile daha fazla enerji bandının iç içe girmesidir (Şekil 1.4).

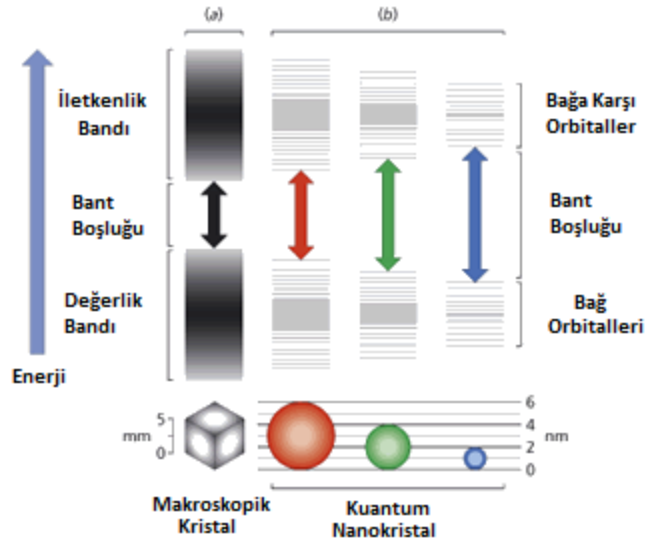


Şekil 1.4. Bulk materyal davranış sınırına kadar partikül boyutundaki artış ile E-k serilerinin diyagramsal olarak tasviri (Bailey, 2003).

Şekil 1.4'te görüldüğü gibi parçacık boyutu azaldıkça, müsadeleli enerji bölgelerinde bant uçlarındaki bölgelerin yoğunluğu sıfıra gitmektedir ve partikül büyüklüğü azaldıkça bant boşlukları da genişlemektedir.

Yığın haldeki bir materyalde, enerji seviyeleri birbirine çok yakındır. Bu yakınlık o kadar fazladır ki bu enerji seviyeleri devamlılık arz eder hale gelmiştir, öyle ki bu durum aralarında hemen hemen hiç enerji farkı yoktur anlamına gelir. Bazı enerji seviyeleri de elektronları basitçe sınırlar. Yasaklanmış elektron enerjilerine ait bu bant boşluğu bölgeleri her bir yığın materyal için farklıdır. Şekil 1.4'te en sağdaki enerji diyagramında bant boşluğu enerjisi için en düşük sınır E_g ile gösterilmiştir (bulk-yığın materyal için) ve Şekil 1.4'te de görüldüğü gibi enerji bant aralığındaki bu daralmanın da bir sınırı vardır, belli bir parçacık büyüklüğüne kadar arttıktan sonra parçacık büyüklüğüne bağlı olarak değişme olmaz. Bu artış sınır noktasından sonra enerji bantları artık tamamen iç içe geçmiş vaziyette olduğundan, bu noktadan sonra optik

özellikte bir değişme olmaz. Bu olaya “Kuantum Sınırlaması” denir. Partikül büyüklüğündeki bu kuantum sınırlama etkisinden dolayı, bulk (yığın) materyaldeki eksitonun Bohr yarıçapına yakın veya ondan daha küçük boyuta sahip olan yarıiletkenler yığın haldeki katı materyalden daha farklı davranışlar gösterirler (Murray ve ark., 2000; Ünlü, 2008; de Silva ve ark., 1997). Kısacası, kuantum nano kristaller moleküler ve yığın haldeki materyallerin arasındaki geçiş özelliklerine sahiptirler. Bu kuantum sınırlama etkisinin sonucu olarak kuantum nanokristallerde, büyüklüklerine bağlı olarak gözlenebilen yüksek emisyon kuantum verimleri, büyüklükle ayarlanabilir emisyon profilleri ve dar spektral bantlar gibi optoelektronik eşsiz özellikler meydana gelir (Yang ve ark., 2003). Küçük boyutlu bu materyallerin farklı parçacık büyüklüğüne sahip olabilmesi kontrol edilebildiği gibi, boyutlarına bağlı olarak da çok farklı renkler, optik ve elektronik davranışlar da göstermektedirler. Yığın haldeki bir materyalden geriye doğru daha küçük boyutlu bir kristale doğru yukarda bahsedilen olayların tersi düşünülürse; bantlar kristal kafesindeki atomlardan doğan moleküler orbitallerin bir sürekliliğidir. Valans banttaki moleküler orbitaller bağ yapan (bağlanma) orbitallerdir. Her biri bir çift valans (değerlik) elektronu içerir, böylece bant sonuç olarak tam doludur. Bir başka deyişle, iletkenlik bandı boş antibağ (bağ yapmayan) orbitallerinden oluşur ve sonuç olarak boştur (A quantum paintbox, 2003). Şekil 1.5a yarıiletken bir kristal için enerji seviyelerini göstermektedir.



Şekil 1.5. a) ve b) Kuantum nokta yapıların valans (değerlik) ve iletkenlik bantları arasındaki bant boşluklarının gösterimi (A quantum paintbox, 2003).

Atomlar noktacık yapının yüzeyinden gittiği zaman yarıiletken kristal büzülür. Her bir atom uzaklaştığı zaman, hem valans hem de iletkenlik bantları da uzağa gider. Sonuç olarak, kristal büzüşmeye başlayınca, ilk olarak her bir banttaki orbitallerin sürekliliği bitirilir ve bireysel orbitaller Şekil 1.5b ile gösterildiği gibi ortaya çıkarılır. İkinci olarak, bant uçlarından orbital kaldırılmasından dolayı orbital popülasyonu aralıklı olduğu için, bant boşluğu artar. Bu noktada, kristal bir kuantum nokta yapı (quantum dot) haline gelir. Bir başka değişle, noktacık yapı ne kadar küçük olursa, bant boşluğu da o kadar büyük olur. Bir örnek olarak, 2.3 ve 5.5 nm partikül büyüklüğüne sahip kadmiyum selenür noktacık yapıları için, bu parçacıklar farklı renklere sahiptir.

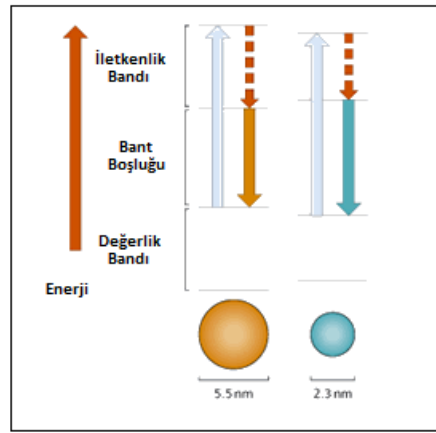


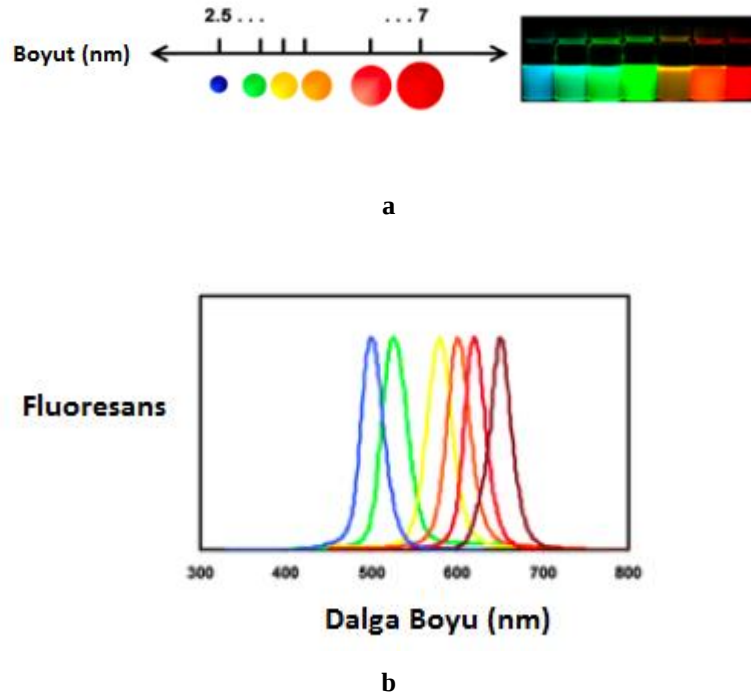
Figure 1.6. Kuantum nanokristal içerisindeki bir elektronun valans banda geri dönüşü (A quantum paintbox, 2003).

Noktasal yapılar ultraviyole ışıkla uyarıldığında zaman, bir elektron valans banttaki iletkenlik bandına yükseltilir (Şekil 1.6'nın sağ tarafında görülen açık mavi oklar; bantlardaki bireysel orbitaller daha net bir görüntü olması için ihmal edilmiştir). Noktasal yapıların bant boşlukları oldukça çok değişiklik göstermesine rağmen, elektronu iletkenlik bandındaki yüksek enerji seviyesine yükseltmek için gerekli enerji her iki noktasal yapı için hemen hemen aynıdır ve bununla birlikte her iki noktasal yapı aynı ışın kaynağı ile uyarılabilir (A quantum paintbox, 2003). Elektron daha sonra termal emisyon adımlarına ait bir seriden iletkenlik bandına ait daha düşük enerji seviyesine doğru düşer (Şekil 1.6'da kesik kırmızı oklarla gösterilmiştir). Bunun üzerine, elektron fazla enerjisini ısı enerjisinden ziyade görünür bölgede bir foton olarak yayar ve tekrar valans banda geri düşer. Bu haldeyken, 5.5 nm lik daha büyük noktacık için bant boşluğu 2.3 nm lik daha küçük parçacığın bant boşluğundan daha dar olduğu için, daha büyük olan parçacık küçük olandan daha az enerjili foton yayar. Bir fotonun

enerjisi dalga boyuyla ters orantılı olduğu için, daha büyük olan parçacık, görünür bölgenin mavi kısmına doğru bir foton yayma eğilimi olan daha küçük parçacığından daha uzun dalga boyunda ışık yayar (Şekil 1.6’da kırmızı, yeşil ve mavi oklarla gösterilmiştir). Sonuç olarak daha büyük CdSe parçacığı turuncu floresans gösterirken, buna karşılık daha küçük olan parçacık ise turkuaz rengindedir (A quantum paintbox, 2003).

1.1.2. Kuantum Nanokristallerin Optik Özellikleri

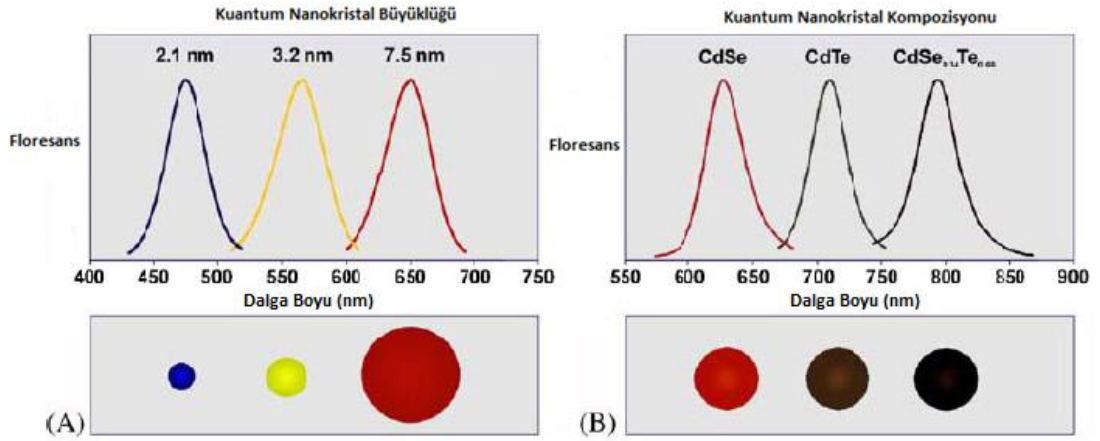
Kuantum nanokristaller, partikül büyüklüğüne bağlı olarak olağanüstü luminesans karakteristikleri ve yüksek kuantum verimine sahip olabilmektedirler (Brus, 1990). Şekil 1.7’de görüldüğü gibi, bu parçacıklar mor ötesi ışınlarla uyarıldıkları zaman görünür bölgede emisyon yapanlar boyuta bağlı olarak farklı renkte görünürler ve parçacık boyutu küçüldükçe emisyonları mavi renkte görünmektedir.



Şekil 1.7. a) ve b) Boyutlarına bağlı olarak nanopartiküllerin emisyon renklerinin değişiminin gösterimi (Jiang, 2008).

Yarıiletken nanokristallerin emisyon özellikleri sahip oldukları elektronların yoğunluğu ve elektronların bulunduğu konumun enerjisine kuvvetli bir şekilde bağlıdır.

Bu nedenle partikül büyüklüğü, şekli ve yapıları değiştikçe bu özellikler de değiştirilebilmektedir. Partikül büyüklüğü etkisini anlamak için, nanopartiküllerin sentezleri ve foto fiziksel özellikleri ile pek çok temel çalışmalar yapılmaktadır. CdSe ve CdS gibi kristallerin partikül büyüklüğü, şekil ve elektronik özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak için yapılmış bir çalışma örneği sonucu Şekil 1.8’de gösterilmiştir.

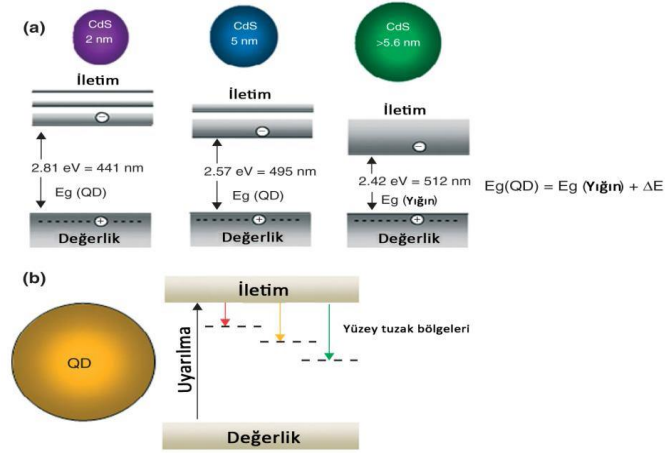


Şekil 1.8. Kompozisyon ve partikül büyüklüğüne bağılı olarak kristallerin emisyon dalgı boyu değışimi (Jia, 2008).

Şekil 1.8’de farklı partikül büyüklüğüne sahip ve 500-700 nm arasında emisyon yapan CdSe nanopartikülleri görülmektedir. Rosenthal ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada, nanopartiküllerin kimyasal kompozisyonları da değıştirilerek yakın-infrared bölgede 400-2000 nm ye kadar çok geniş emisyon dalgı boyu aralıkları elde edilebilmiştir (Rosenthal ve ark., 2002).

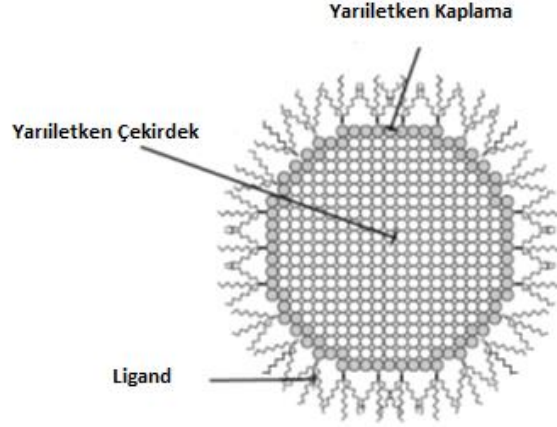
Floresans özellik gösteren bir malzeme, bütün atomların ışık yaydığı termal emisyon veya atomların sadece küçük bir kısmının ışık yaydığı lüminesans olayı ile ışık emisyonu yapabilir. Sırasıyla bu atomlar, emisyon merkezleri veya lüminesans merkezleri olarak adlandırılırlar. Emisyon merkezi ile emite edilen ışık atomun kendisine ve kristal yapısının çevresine bağılıdır. Şekil 1.9 a’da görüldüğü üzere, kuantum nokta yapıların boyutları değıştikçe değerlik ve iletim bandı arasındaki geçiş enerjisi de değışmektedir. Yüzey/hacim oranı büyük olan inorganik fosforlarda homojenlik teşkil etmeyen bir durum olarak yüzeyde bazı gevşek bağlanmalar, yerinden oynamalar ve hatalar meydana gelebilir (Jiang, 2008). Yüzeydeki bu atom boşluklarından kaynaklı yüzey tuzak bölgeleri, kuantum nanokristallerin emisyonu

üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve kristalin bant aralığında yer alan elektronik enerji seviyelerinin (Şekil 1.9b) görülmesine neden olur (Mansur, 2010; Yenel, 2012).



Şekil 1.9. Bant yapılarının şematik gösterimi **a)** Nanokristal boyutunun değişmesi üzerine kuantum sınırlama etkisi, **b)** Nanokristallerin bant aralıkları içinde yer alan enerji durumlarını gösteren yüzey tuzak bölgeleri (Yenel, 2012).

Kristal yüzeyindeki kusurların fazla olması, emisyon sırasında ışımasız yolla bir dönüşüme sebep olarak nanokristallerin floresans kuantum verimlerinin düşmesine ve bunlarla yapılacak elektronik cihazların performanslarının da azalmasına sebep olmaktadır. Kristal yüzeylerinin bu kadar kolay bozulabilmesinden dolayı yüzeylerinin çeşitli yollarla korunma altına alınması gerekir. Bunun için sentez aşamasında çekirdek nanokristal etrafında çekirdekten daha geniş bant aralığına sahip başka bir kristal kabuk yapısı ile kaplama (Şekil 1.10) ve çeşitli iletken ya da yarıiletken materyallerle kristal doplanabilir. Böylece nanokristal yüzeyinde iyileşme olmakta ve floresans şiddetinde artma gözlenmektedir.



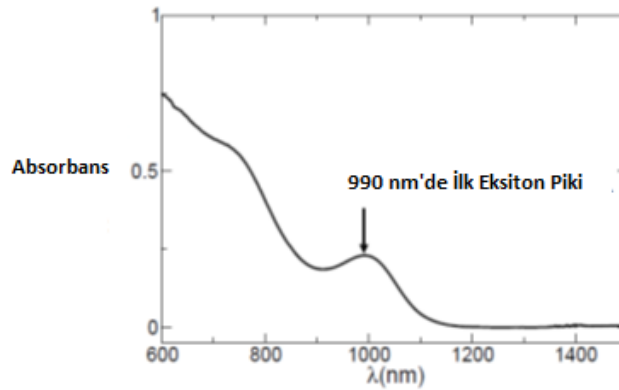
Şekil 1.10. Kolloidal bir yarıiletken kuantum nanokristalin genel bir diyagramı (Clark, 2006).

Bir nanokristal yapı olarak kristal kafesine sahiptir ve genellikle yüzeyi işlevsel hale getiren bir yüzey aktif madde ile kaplanır (Şekil 1.10). Kullanılan yüzey aktif maddeler kristali çevreler ve onun istenilen çözücünde çözünür olmasını sağlar. Ayrıca yüzey aktif maddeler de yüzeydeki tuzak bölgeleri azalmakta ve kristalin yüzeyini dış etkenlere karşı korumaktadır. Ayrıca partikül boyutu üzerinde de bilindik etkileri mevcuttur (Drbohlavova ve ark., 2009; Qu ve ark., 2001).

1.1.3. Kuantum Nanokristallerin Absorpsiyonu

Kuantum nokta yapılar için absorpsiyon spektrumu, oldukça benzer absorpsiyon spektrumu gösteren yığın haldeki yarıiletkenlere kıyasla, daha kısa dalga boylarında daha geniş hale gelen üst üste örtüşen piklerin bir serisi gibi görünür. Kuantum nokta yapılarda elektron enerji seviyeleri ayrık (farklı) doğaya sahiptir, böylece her bir pik elektron-boşluk (eksiton) enerji seviyeleri arasındaki bir enerji geçişine karşılık gelir. Kuantum nokta yapılar, ilk eksiton pikinin dalga boyundan daha uzun bir dalga boyuna sahip olan ışığı absorplayamaz. Diğer bütün elektronik ve optik özellikler gibi, ilk eksiton pikinin dalga boyu kuantum nokta yapının partikül büyüklüğü ve kompozisyonunun bir sonucudur. Örneğin, küçük kuantum nokta yapıların absorpsiyonu daha kısa dalga boylarında ilk eksiton piki ile sonuçlanır. Yarıiletken nanokristaller yüksek absorpsiyon katsayısına sahiptirler. Ayrıca görünür bölgeden yakın infrared bölgeye kadar çok geniş bir dalga boyu aralığında absorpsiyon

yapabilmektedirler. Clark (2006) yaptığı çalışmada, yakın infrared bölgede absorpsiyon yapabilen PbSe kuantum nanokristallerini sentezlemişlerdir. Şekil 1.11’de görüldüğü gibi farklı, homojen olmayan genişlikte ve farklı yerlerde ayrı absorpsiyon pikleri mevcuttur. En düşük enerji seviyesi, 990 nm deki absorpsiyon piki ilk eksiton piki olarak gösterilmiştir. İlk eksiton piki, yarıiletkenin uyarılmamış bölgesinden en düşük enerjili bir elektron bulunan bölgesi ve en düşük enerjili bir boşluk bulunan bölgesine geçiştir (Clark, 2006).



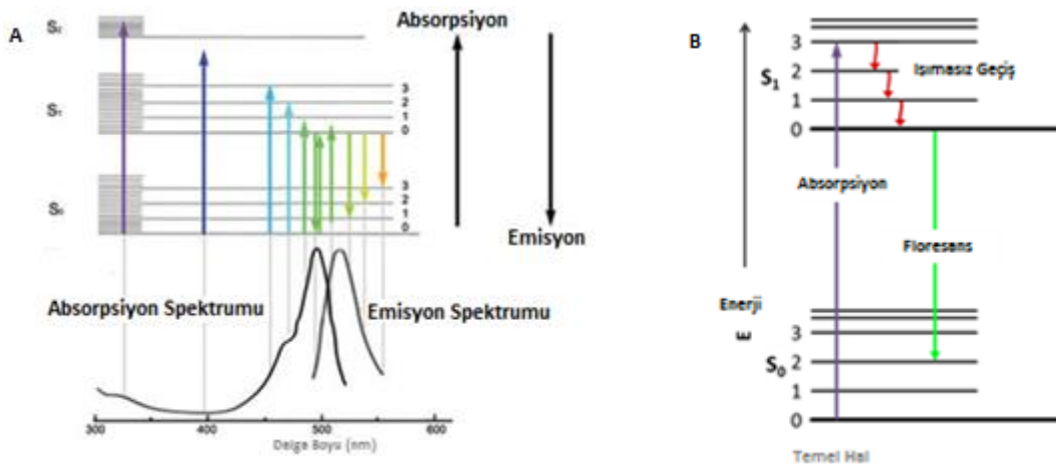
Şekil 1.11. PbSe kuantum nanokristallerinin absorbens grafiği (Clark, 2006).

1.1.4. Kuantum Nanokristallerin Fotolüminesansı

Kuantum nanokristalleri istenen uygun bir floresans dalga boyunda ve istenen bir partikül boyutunda elde etmek mümkündür. Ayarlanabilir floresans özellikleri sayesinde bu parçacıkları, kuantum nanokristal temelli optik sensör problemleri, biyolojik uygulamalar gibi pek çok alanda kullanmak mümkündür.

Floresans, soğuk cisimlerde moleküler fotonun yutulmasının daha uzun bir dalga boyunda diğer bir fotonun yayılmasını tetiklemesiyle gerçekleşen ışık verme (ışınım) olayıdır. Atom veya molekül tarafından bir foton soğurulduğunda temel hal enerji seviyesinde bulunan bir elektron daha yüksek enerji seviyeli bir orbitale kaldırılır. Şekil 1.12a’da görüldüğü gibi bir foton soğurmuş ve bu halde bulunan bir atom veya molekül uyarılmış durumdadır ve genellikle bu şekilde kararlı değildir. Uyarılmış atom veya

molekülde daha yüksek enerjili orbitallere taşınan elektronlar genellikle bir iç dönüşümle uyarılmış hal enerji seviyelerinden en düşük enerjili orbitallere geri dönerler. Uyarılmış atom veya molekülde elektron sahip olduğu enerjiyi ışık şeklinde geri vererek eski durumuna döner. Salınan bu ışık floresans olarak adlandırılır. Floresans ışına daima soğurulan dalga boyundan daha uzun dalga boylu yani daha düşük enerjilidir. Çünkü yutulan ve yayılan fotonlar arasında bir enerji farkı mevcuttur ve bu enerji farkı moleküler titreşimler ya da ısı olarak ortaya çıkar (Şekil 1.12b).

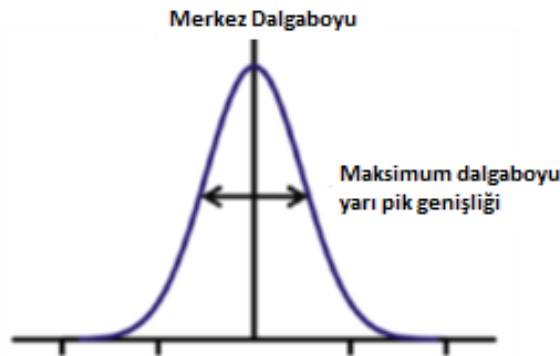


Şekil 1.12. Nanokristallerde **a)** absorpsiyon ve **b)** floresans olaylarının diyagramlarla gösterimi (Lichtman ve Conchello, 2005; Fluorescence, 2014).

Yarıiletken nanokristallerin emisyon prosesleri bant ucu emisyonu, yakın bant ucu emisyonu ve hata emisyonları gibi farklı tür emisyon mekanizmalarına sahiptir. Bir yarı iletken bant boşluğundan fazla bir ışıkla uyarıldığı zaman, iletkenlik bandındaki uyarılan elektron değerlik bandındaki bir boşluk ile birleşir ve bu bant ucu emisyonu (band edge emission) olarak isimlendirilir. Bir elektron ve boşluk çifti, bir eksiton oluşturacak birkaç meV'luk enerjili elektrostatik kulomb çekim kuvvetiyle bağlanabilir. Eksitonun ışımsal birleşmesi bant boşluğundan biraz daha düşük enerjilerdeki yakın bant ucu emisyonuna (near band edge emission) yol açar. Kuantum nanokristallerde luminesans, lokalize olmuş safsızlıklardan veya bant boşluğundaki hata bölgelerinden de gelebilir. Hata bölgeleri, bantların içine yayıldıkları zaman koyu bölgeler olarak adlandırılırlar. Bant ucu emisyonunun yokluğu ise genellikle derin tuzak bölgelerine serbest elektronların ısımasız yolla geçişine atfedilir (Khatei, 2011).

Yarıiletken nanokristallerde, bir nanokristalin bir foton emisyonu yapamadığı ışımasız yolla durulma prosesleri de mevcuttur (Şekil 1.12b). Üç tür ışımasız yolla durulma prosesi vardır. Bunlar, içsel dönüşüm, dışsal dönüşüm, Auger birleşmesidir. İçsel dönüşüm, kristal veya moleküler titreşimler vasıtasıyla ışımasız birleşmedir ve bu dönüşüm aynı zamanda Stokes kaymasının da oluşma sebebidir. Dışsal dönüşüm ise doymamış bağlardan dolayı hataların olduğu yüzey bölgelerinde ışımasız durulmanın meydana geldiği bir prosestir. Yarıiletken nanopartikülün boyutu küçüldükçe, yüzeyin hacme oranı artar. Sonuç olarak, yüzey doymamış bağlarının artmasının ortaya çıkması, küçük nanokristallerde ışımasız bozulma olan dışsal dönüşümü artırmaktadır. Işımasız bozulmanın bu türünü önlemek için partikül yüzeyi tiyoller ve tiyoalkil gibi organik ligandlar ile korunabilir (Chestnoy ve ark., 1986). Auger ışımasız durulması ise yükten yüke etkileşim gücüne bağlıdır yani fazla enerjinin bir elektrondan diğer bir elektrona transfer edilmesi ile meydana gelir ki bu diğer elektron Auger elektronu olarak da adlandırılır (Khatei, 2011).

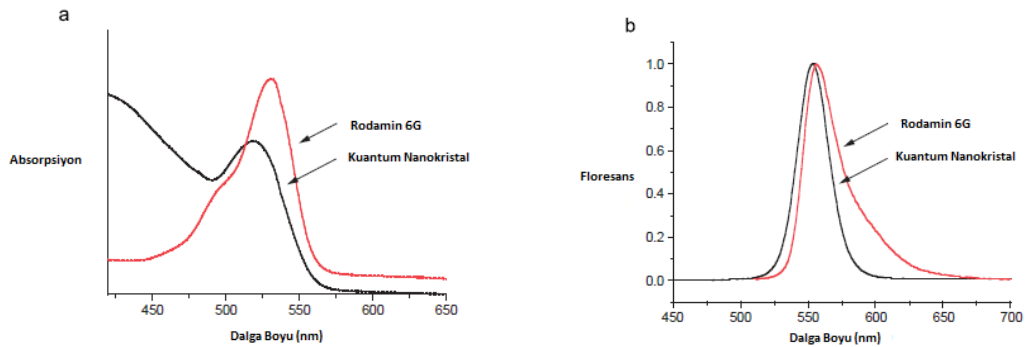
Nanokristallerin floresans pikleri Şekil 1.13'te görüldüğü gibi dar, simetrik (Gaussian eğrisine benzer) ve partikül büyüklüğü ve kompozisyonuna makul olarak uygun geniş bir dalga boyu aralığında yayılır (Bailey, 2003). Nanokristallerde emisyon piki dalga boyu, daha az enerjili eksiton (absorpsiyon) pikine göre küçük bir miktar daha uzun dalga boylarında meydana gelir. Bu enerji ayırımı Stoke's kayması olarak bilinir. Kuantum nokta yapıların ilginç bir özelliği, bu kaymanın uyarma dalga boyundan bağımsız olmasıdır.



Şekil 1.13. Floresans piklerinin Gaussian dağılımı; yarı dalga maksimum pik genişliği ve maksimum merkez pik dalga boyu (Angell, 2011).

Floresans piklerinin maksimum merkez dalga boyunun tam orta noktasından dalga boyu eksenine paralel çizilen çizgi ile Şekil 1.13'te görüldüğü gibi floresans piklerinin yarı dalga pik genişlikleri (Full Width at Half Maximum- FWHM) bulunur. Yarı dalga pik genişlikleri sayesinde yarıiletken nanokristallerin boyut dağılımı hakkında ve maksimum merkez dalga boyunun kayması sayesinde de partiküllerin emisyon rengi konusunda basit bilgiler edinilebilir. Emisyon spektrumlarının genişliği, direk olarak nanokristallerin boyut dağılımından ve sıcaklık gibi etkenlerden etkilenir. Yüksek mono dağılıma sahip numunelerin oda sıcaklığındaki spektrumları 25-35 nm'lik yarı dalga pik genişliğine sahiptir. Partiküllerin boyutları tek düze bir dağılım sergiledikçe (mono dağılım), bu parçacıklar için daha küçük yarı dalga pik genişliği anlamına gelir. Örneğin, CdSe için %5'lik bir büyüklük dağılımı 30 nm'lik yarı dalga pik genişliğine tekabül eder (Chan ve Nie, 1998).

Yarıiletken nanokristaller organik floresans özellikli boyalarla kıyaslandıkları zamanda çok daha keskin, simetrik ve dar emisyon piklerine sahip oldukları görülmektedir (Şekil 1.14b).



Şekil 1.14. Rodamin 6G ve CdSe kuantum nanokristallerinin **a)** absorpsiyon ve **b)** emisyon spektrumları (Jamieson ve ark., 2007).

Net birbirinden ayırık pikler sayesinde nanokristallerin farklı renklerde net bir şekilde görülmesi mümkündür. Ancak Rodamin gibi bir boyar madde geniş bir alana yayılan emisyon pikine sahip olduğu için farklı dalga boyunda emisyon verse bile ışımlar aynı renkmış gibi görülür. Bu yüzden çok renkli kuantum nanokristalleri eş zamanlı olarak tek bir ışın kaynağı ile uyarmak mümkündür. Ayrıca organik floroforlara nazaran kuantum nanokristallerin emisyon parlaklıklarının daha yüksek olması,

floresans verme zamanları daha uzun olması, organik boyalara oranla daha uzun süre kararlı kalabilmeleri ve üstün foto kararlılığa sahip olmaları da üstün özellikleri arasında sayılabilir (Jamieson ve ark., 2007; Costa-Fernandez ve ark., 2006).

1.1.5. Kuantum Verimi

Absorplanan fotonların emisyonla salınma oranına kuantum verimi (ürünü) (quantum yield-QY) denir. Kuantum verimi (ürünü), bir materyalin uyarıldığında, bunu floresans emisyonuna dönüştürme verimliliğini gösterir (Li ve ark., 2007). Kuantum ürünü elektromagnetik olmayan radyasyon (ışınım) üreten geçişler ve enerji seviyeleri arasındaki elektronların ve boşlukların radyoaktif olmayan geçişlerinin varlığı ile kontrol edilebilir. Radyoaktif olmayan ışıma birleşmesi noktacık yapının yüzeyinde gerçekleşir ve bu durum sonuç olarak yüzey kimyası ile ilişkilendirilir. Absorplanan her foton ışın olarak yayılmayabilir. Her absorplanan ışınım foton olarak veriliyorsa kuantum verimi %100 yani 1'dir. Kuantum nanokristallerde bu verim oldukça yüksektir (Yenel, 2012).

Kuantum verimliliğini etkileyen çeşitli faktörler vardır. Ligandlar ile kaplama, çekirdeğin etrafında kabuk yapısı oluşturma, inorganik materyallerle doplama gibi faktörler floresans şiddeti ve kuantum verimini artırmaktadır.

Kolloidal kristallerin organik ligandlar ile koordine edilerek kararlı hale getirilmesi, mono dağılımı sağladığı kadar %10-20 civarında yüksek kuantum verimi de sağlamaktadır (Angel, 2011). Kristal kafesindeki boşluklar ve doymamış bağlar (yüzey aktif maddenin kristal yüzeyine bağlandığı- dangling bağları) yüzey hatalarıdır ve bunlardan yeni enerji seviyeleri doğar. Yüzey tuzak bölgeleri olarak hareket eden bu enerji seviyeleri ışımasız birleşme bölgeleri olarak davranır (Klimov ve ark., 1999). Bu da floresans kuantum veriminin düşmesine sebep olur (Reiss ve ark., 2009).

Çekirdek yapısındaki bir kristal inorganik bir kristal kabuk (yüksek band boşluklu materyal) ile kaplandığı zaman, çekirdek yapısına göre foto oksitlenme ve çevresel etkenlere karşı daha yüksek bir kararlılık gösterdiği gibi aynı zamanda kuantum verimi de 10 kat daha büyük bir artış göstermektedir (Grabolle ve ark., 2008;

Dabbousi ve ark., 1997). Bunlara ilave olarak, kuantum nanokristaller ligand değişim prosesleri ile su içerisine transfer edilirse çözgenin yüksek polaritesinden dolayı kuantum verimleri azalmaktadır (Khattei, 2011). Su ortamında kuantum kristallerin kuantum verimini korumak ve arttırmak için, harici organik kaplama tabakası etrafında misel oluşumu (Dubertret ve ark., 2002), SiO₂ gibi ilave inorganik bir tabaka (Yang ve ark., 2004), polimer ile kaplama (Wang ve ark., 2004) ve metal katyonları ile nanokristallerin doplanması gibi pek çok çalışma yapılmaktadır (Ünlü, 2008).

Bunlara ilave olarak çok daha yeni yapılan çalışmalarda, özellikle yakın-infrared bölgede emisyon yapan PbSe gibi kristallerin yüzey hatalarını gidererek, yüzeyi kaplamak ve daha kararlı hale getirmek için halojenik anyonlar da kuantum verimini artırma amaçlı kullanılmaktadır (Abe ve ark., 2012).

1.1.6. Nanopartiküllerin Kristal yapıları

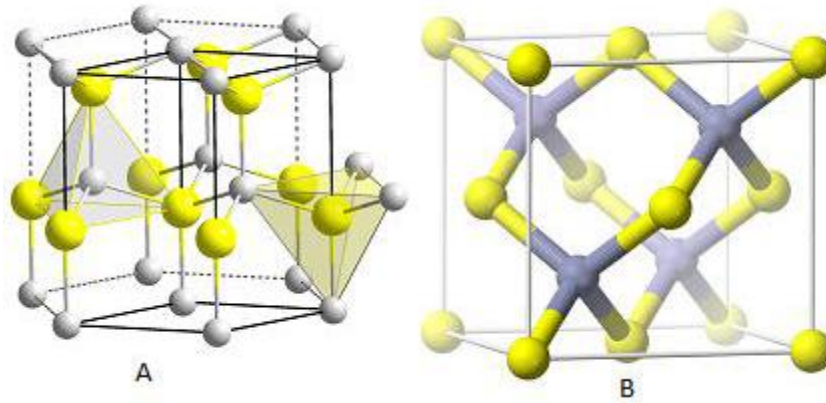


Figure 1.15. a) Wurtzite and **b)** zincblende kristal yapıları (Angell, 2011).

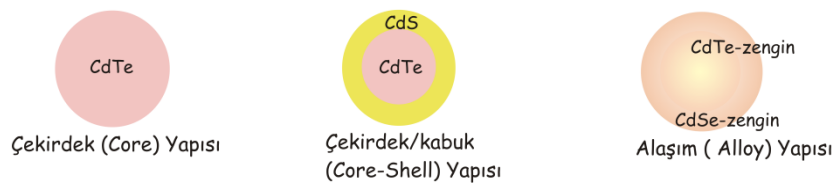
Pek ok II-VI ve III-V grubu yarıiletken materyal hekzagonal (wurtzite) ve kübik (zincblende) yapılar da kristalleşir (şekil 1.15). ZnS ve CdTe gibi bazı materyaller için hekzagonal ve kübik yapılar arasında enerjice çok küçük bir fark vardır. Sentez şartlarına bağlı olarak bu kristaller her iki yapıda kristallenebilecekleri gibi her iki yapı aynı nanopartiklde bir arada var olabilir. Örneğin kurşun kalkojenler kaya tuzu yapısında kristallenebilirken, CdSe kuantum nanokristalleri yarıçapları ancak 11nm'ye uzanırsa bu yapıda kristallenebilir. Kuantum nanokristal eldesi için malzeme seçiminde,

öncelikle materyallerin optik özelliklerine odaklanılır. Ancak kullanılacak uygulama, ağır metallerin serbest halde bulunma olasılığından dolayı toksiklik, yüzeydeki fonksiyonel grupları ve ligandları koordine etme yeteneğine göre tercihlerin yapılması en uygunu olacaktır (Angell, 2011; Sing, 2011).

1.1.7. Kuantum Nano Boyutlu Malzemelerin Türleri

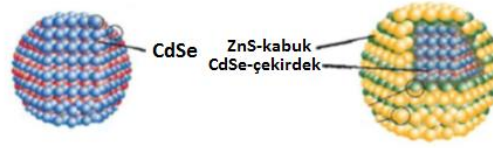
Kuantum nanokristaller kompozisyona bağlı olarak farklı tür, özellik ve şekillerde elde edilebilmektedir. Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan bu yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır.

Her yerinde aynı özelliği gösteren ikili yapı dediğimiz metal ve kalkojen elementleri ile çekirdek dediğimiz küresel yapılar meydana gelir. Çekirdek yapısı olarak farklı kalkojenler kullanılarak CdTe, CdSe, CdS, PbS, PbTe, PbSe vb. gibi farklı konseptte ikili yapılar elde edilmektedir (Li ve ark., 2009; Xing ve ark., 2008; Yu ve ark., 2009). Çekirdek yapılarının etrafı Şekil 1.16'da görüldüğü gibi kabuk yapısı ile kaplandığı zaman dış etkenlere karşı daha dayanıklı çekirdek-kabuk yapısında partiküller meydana gelir. Ayrıca 3'lü alaşım yapılar da çekirdek yapılarına göre çok daha dayanıklı yapılardır.



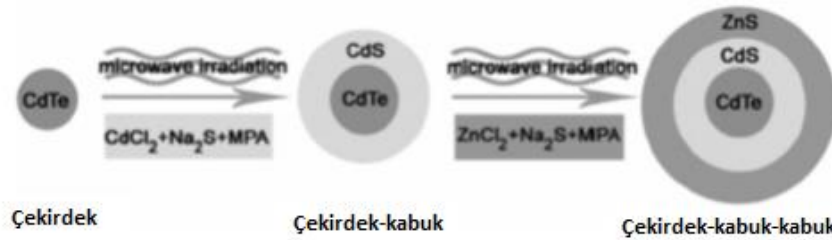
Şekil 1.16. Çekirdek, çekirdek/kabuk ve alaşım yapıları kuantum nokta yapıları.

Bu katmanlı yapı çıplak ve basit çekirdek yapısına göre fotokimyasal olarak daha yüksek reaktiviteye sahiptir. Çoğu zaman çekirdek yapısına sahip nanokristallerin yüzeyinde pek çok boşluk ve yüzey hataları mevcut olabilir (Angell, 2011).



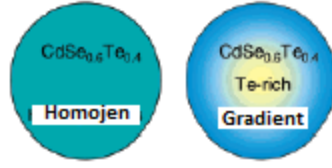
Şekil 1.17. CdSe çekirdek kuantum nanokristalinin ZnS kabuk yapısı ile kaplamadan önceki ve sonraki halinin gösterimi (Angell, 2011).

Çekirdek etrafında inorganik bir kabuk olduğu zaman bu kabuk foto yük taşıyıcıları için engel teşkil eden tuzak boşlukları doldurur, yüzey pasivasyonunu büyük ölçüde engeller ve kuantum verimini artırır (Şekil 1.17) (Pan ve ark., 2007). Böylece çekirdek nanokristallerin optik özelliklerinde gelişme elde edilir. Geniş bant boşluklu kristal yapılar ve gerçekleşebilecek foto oksidasyona karşı daha kararlı kristaller oluşturulur. Buna ilave olarak farklı sentez yöntemleri kullanılarak soğans yapılar olarak tanımlanan çekirdek-kabuk-kabuk (Şekil 1.18) yapılarının elde edilmesi de mümkündür (Du ve ark., 2012). Şekil 1.18’de görüldüğü gibi suda çözünebilen CdTe çekirdeğinin etrafı önce CdS kabuk yapısı ile daha sonra da ZnS kabuk yapısı ile kaplanmıştır.



Şekil 1.18. Mikrodalga uyarma ile elde edilmiş suda çözünebilen CdTe-CdS-ZnS çekirdek-kabuk-kabuk kuantum nanokristallerinin şematik gösterimi (Lesnyak ve ark., 2013).

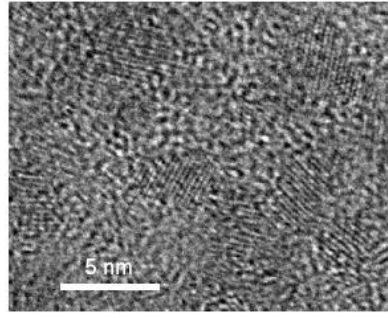
Alaşım (alloyed) yapıları nano kristaller Şekil 1.19’da görüldüğü gibi 2 türdür. Homojen ve gradient alaşım yapıları olarak bilinen bu türler partikül büyüklüğü değiştirilmeksizin optik özelliklerinde ayarlamalar yapılarak hazırlanabilmektedirler. 3’lü yapı şeklinde sentezlenen bu yapılar absorpsiyon ve emisyon enerjileri ile özellikleri bakımından temel teşkil eden 2’li sistem dediğimiz çekirdek ve çekirdek-kabuk (Şekil 1.16 ve 1.19) yapılarından farklıdır.



Şekil 1.19. Homojen ve gradient alloy yapılı kuantum nanokristal yapılarının şematik gösterimi (Bailey ve Nie, 2003).

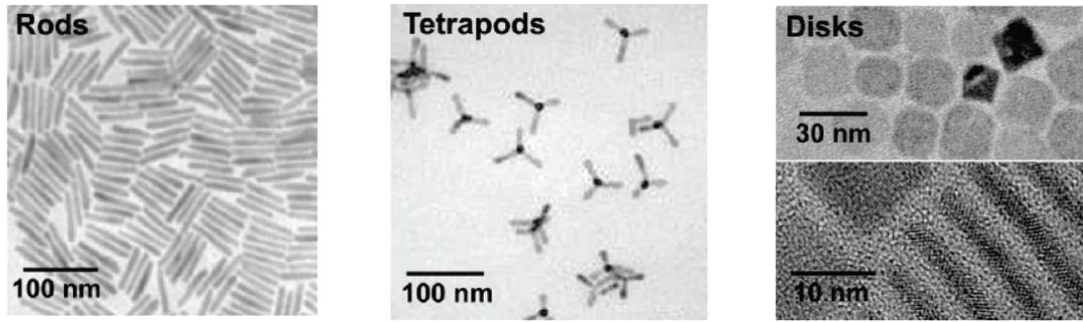
Alaşımlı kuantum nanokristaller farklı ağır metaller kullanılarak elde edilebilir. 3 elementten oluşan $(M_1A)_x(M_2A)_{1-x}$ veya basitçe $(M_1)_x(M_2)_{1-x}A$ şeklinde gösterilen alaşımlar, M_1 ve M_2 gibi 2 farklı katyon ve A gibi yaygın bir anyonun (kalkojenit) bulunduğu M_1A ve M_2A yapılarının alaşımlama işlemi ile elde edilmektedir. $M(A_1)_x(A_2)_{1-x}$ kompozisyonundaki yaygın katyon alaşımları, M katyonu ile A_1 ve A_2 gibi 2 farklı anyonun bulunduğu MA_1 ve MA_2 yapılarının alaşımlanması ile oluşturulabilir. Örneğin; $CdTe_xSe_{1-x}$ (Liang ve ark., 2010), $Zn_xCd_{1-x}Se$ (Regulacio ve Han, 2010), $CdTeS$ gibi bilinen alaşım çeşitleri literatürde mevcuttur. 4 elementten oluşan ve 4'lü (kuarterner) yapılar şeklinde de sınıflandırılabilen alaşımlar $(M_1)_x(M_2)_{1-x}(A_1)_y(A_2)_{1-y}$ ($Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$) kompozisyonuna sahiptir. Bu çeşit alaşımlara çok dikkat çeken bir örnek, $CuInSe_2$ ve $CuGaSe_2$ 'den oluşan $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ (CIGS)'tir. Boyutlarının ve kompozisyonların ayarlanabilmesi ile alaşım kuantum nanokristallerin görünür bölgeden yakın infrared bölgeye kadar geniş bir aralıkta ve çok farklı renklerde emisyon vermeleri sağlanabilmektedir.

Kullanılan sentez yöntemi, yüzey aktif maddeler ve kompozisyonlarına bağlı olarak farklı şekillere sahip kuantum nanokristaller de elde edilebilmektedir. Bunlara bir örnek olarak, Li ve ark.'nın (2007) yaptığı çalışmaya göre yüzey aktif madde olarak merkaptopropiyonik asit kullanılmış ZnS kuantum noktacık (dot) kristalleri elde edilmiştir. Partiküllerin büyüklüğü Şekil 1.20'de görüldüğü gibi yaklaşık olarak 3-5 nm civarında ve küresel fakat hafifçe yanlardan merkeze doğru basık bir haldedir (Li ve ark., 2007).



Şekil 1.20. Merkaptopropiyonik asit kaplı ZnS quantum küresel yapıların TEM görüntüsü (Li ve ark., 2007).

Küresel yapılara ilaveten uzun şekilli yani çubuksu kristaller (rodlar) (Peng ve ark., 2000; Peng, 2003), tetrapodlar (Look ve ark., 2004) ve nanodiskler farklı kristal şekilleri arasında sayılabilir (Şekil 1.21).



Şekil 1.21. CdSe rodları, tetrapotları ve disklerine ait geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri; Rodlar (Peng, 2003), Tetrapodlar (Manna ve ark., 2003) ve Diskler (Ithurria ve Dubertret, 2008).

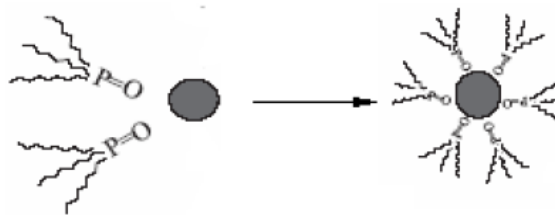
1.1.8. Kuantum Nanokristallerin Yüzey Özellikleri ve İşlevselliği

Nanokristallerin yüzeylerine koordine olmuş fonksiyonel gruplar ihtiva eden ligandlar vardır ve yüzey aktif maddeler olarak bilinen bu ligandların aracılığı ile kristaller birçok başka moleküllere bağlanabilirler ve pek çok uygulama bu fonksiyonel gruplar üzerinden gerçekleştirilebilir (Sperling ve Parak, 2010).

1.1.8.1. Yüzey Aktif Maddeler

Genel bir ifade ile yüzey aktif maddeler suda veya bir çözücünde çözündüğünde yüzey gerilimini etkileyen kimyasal bileşiklerdir. Yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığı olan “surface active agent” sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan “surfactant” (surfaktan) kelimesi de yüzey aktif madde yerine kullanılır. Kolloidal kuantum nanokristallerin sentezi, itici bir güç gibi davranarak agregatlaşmaya karşı çekirdek ve daha büyük partikülleri kararlı hale getiren ve partikülün finaldeki şekli ve büyüklüğü gibi özelliklerinin genel bir kontrolünü sağlayan yüzeye bağlanmış bu surfaktan (yüzey aktif madde) dediğimiz ligandları gerektirir. Ligand moleküllerinin seçimi nanopartikül çekirdeğinin materyaline, partikül büyüklüğüne ve çözücüye bağlıdır. Çoğu zaman yüzey aktif maddeler materyalin kombinasyonuna bağlı olarak çözücü olarak da kullanılabilir (Sperling ve Parak, 2010). Bu ligand molekülleri 3 kısımdan oluşur. Bunlar metal çekirdek yapısı yüzeyine bağlanan, fonksiyonel grupları içeren kısım, iki fonksiyonel grup arasında bulunan zincir yapısı ve zincirin diğer ucunda bulunan ve çözünmeyi sağlayan dış tarafa doğru yönelmiş kısımdan oluşur.

Ligandlarda yaygın olarak kullanılan fonksiyonel gruplara örnek olarak tiyol, amin, nitril, fosfin, fosfin oksit, fosfonik asit, karboksilik asit gibi ligandlar verilebilir ve örnekler bunlarla da sınırlı değildir. Şekil 1.22’de görülen şemada bu yüzey aktif maddelere bir örnek olan trioktilfosfinoksit (TOPO) ile bir nanoparçacığın yüzeyinin kaplanması gösterilmiştir (Nanobiotechnology Forum, 2003; Tilki, 2012).

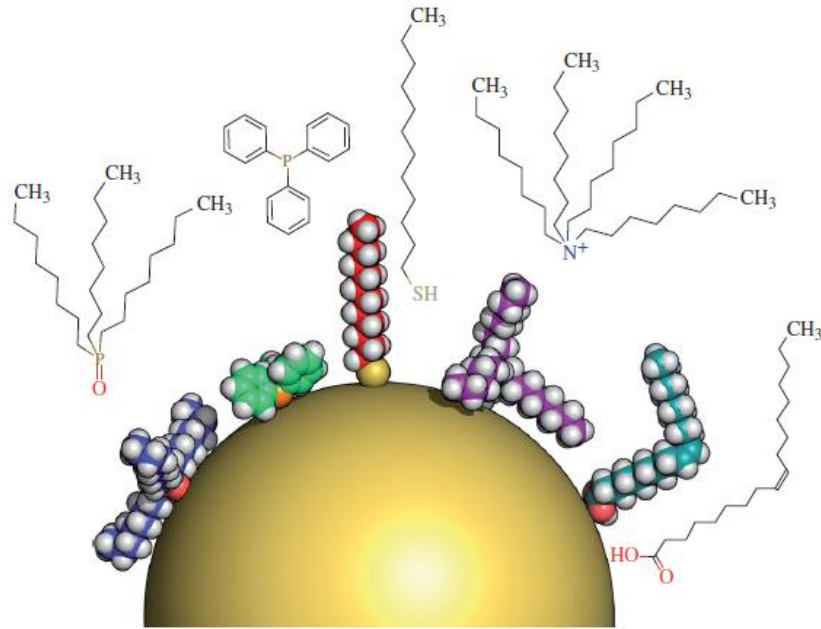


Şekil 1.22. Bir nanokristalin yüzeyinin TOPO ile kaplanması (Nanobiotechnology Forum, 2003)

Nano kristaller 1-100 nm lik aralıkta oldukça küçük boyutlara sahiptirler. O kadar küçüktürler ki, moleküllere benzetilebilirler ve birkaç yüz atomdan oluşan kafesli bir yapıda olmalarından dolayı çözünürlükleri için çözünme ya da dağılma terimleri eşit anlamda kullanılabilir (Sperling ve Parak, 2010). Yüzeye uygun moleküllerin

bağlanması ile kuantum nanokristaller hemen hemen su ve organik çözücü gibi hidrofilik ve hidrofobik her sıvıda dağılabilirler, ayrıca çeşitli organik veya inorganik filmlerin içerisine de birleştirilebilir. Bununla birlikte amfifilik nanopartiküller ise her iki tip çözücüde çözünebilmektedir.

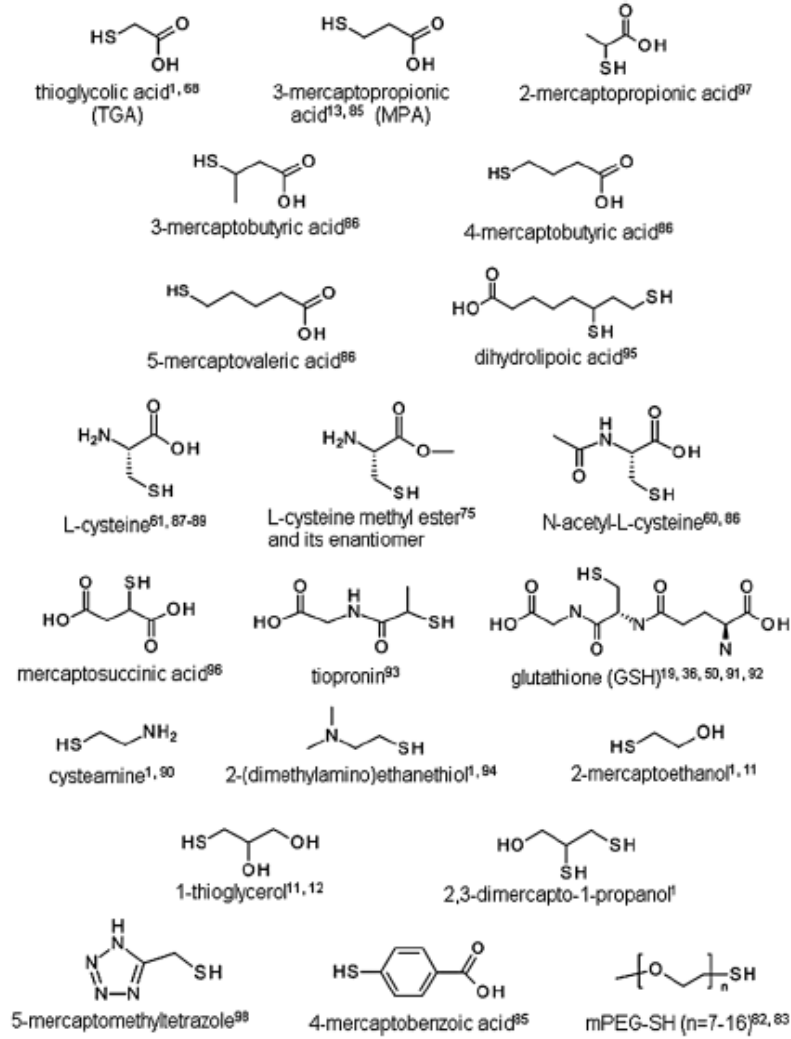
Organik çözücülerde partiküllerin çözünebilmesi ve agregatlaşmadan korunabilmesi için partiküllerin hidrofobik ligand molekülleri ile yüzeylerinin kaplanması gerekir. Bununla birlikte inorganik olan partikül yüzeyi ile ligand molekülünün örneğin tiyol (Weisbecker ve ark., 1996; Lin ve ark., 2004a; Love ve ark., 2005), amin veya fosfin (Leff ve ark., 1996) gibi, elektronca zengin (elektron verebilen) ucu dinamik bağlanmaya maruz kalır (Döllefled ve ark., 2002; Ji ve ark., 2008). Özellikle, floresans kuantum nanokristaller ışıkla uyarıldıkları zaman bu durum inorganik partikül yüzeyinin oksitlenmesini artırır. Sonuçta foto oksitlenme yüzeyin kararlı kalmasının sağlayan ligandların yüzeyi terk etmesi ile agregatlaşmaya sebep olur (Aldana ve ark., 2001; 2005; Clarke ve ark., 2006). Şekil 1.23, 5 nm yarıçap çekirdek yapısına sahip bir partikül yüzeyi üzerinde bazı yaygın olarak kullanılan hidrofobik ligand moleküllerini ve bu ligandların kristal yüzeyine hangi uçlardan bağlandıklarını göstermektedir (Sperling ve Parak, 2010).



Şekil 1.23. 5 nm yarıçapında çekirdek yapısına sahip bir partikül yüzeyi üzerinde farklı hidrofobik yüzey aktif maddeler (Sperling ve Parak, 2010).

Şekil 1.23'te görülen ligand moleküllerinin isimleri soldan sağa doğru sırasıyla şöyledir; Trioktilfosfin oksit (TOPO), trifenilfosfin (TPP), dodekantiyol (DDT), tetraoktilamonyum bromür (TOAB) ve oleik asit (OA).

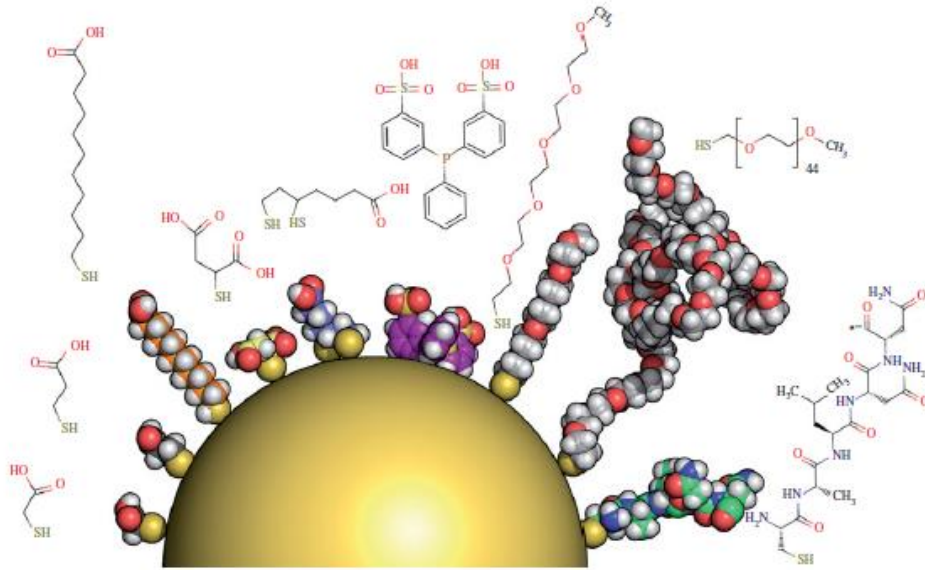
Sulu çözeltilerdeki ligand-nanopartikül arasındaki ilişki temelde hidrofobik olanlarla aynıdır, fakat önemli olan pek çok farklı etki de ortaya çıkmaktadır. Nanokristallerin sulu sentezleri için kullanılan tiyol içeren yüzey aktif madde türleri Şekil 1.24'te özetlenmiştir (Lesnyak ve ark., 2013).



Şekil 1.24. Nanokristallerin sentezi için kullanılan tiyol grubu içeren ligandların kimyasal yapıları (Lesnyak ve ark., 2013).

Çok yaygın olarak, hidrofilik nanokristaller partikül yüzeyi üzerindeki aynı yüklü ligand molekülleri arasındaki elektrostatik itme kuvveti ile kararlı halde bulunur. Bununla birlikte, yüksek tuz konsantrasyonlarının varlığında elektrik alan korunur ve

örneğin iç dipol etkileşimi olan van der Waals kuvveti veya hidrojen bağları gibi çekici güçlere kadar partiküller birbirine yaklaşabilir ve bunun sonucunda partiküller aglomerat oluşturur (Laaksonen ve ark., 2006). İzoelektrik nokta (pI) ve çözeltinin pH'ına bağlı olarak partiküller yüklerini kaybedebilir veya yüklerinin işareti değişebilir. Bu durum teorik olarak açıklanabildiği ve prensipte çok iyi anlaşılmasına rağmen, nanopartiküller basit model sistemlerden farklı pek çok özellikleri ile oldukça karmaşık objelerdir. Yüzey örtüsü heterojenliğe uğrayabilir. Örneğin, partikül yüzeyi veya ligand kabuğunda dışsal etkenlere bağlı olarak yapısal değişiklikler meydana gelebilir. (Sperling ve Parak, 2010). Yüzeye zayıf bir şekilde tutunan ligandlara göre kuvvetli bir şekilde tutunmuş ligandlar, sentezden sonraki işleme ve saflaştırma vs. gibi adımlarda yüzeyde çok daha yoğun bir kararlılık tabakası gibi bulunarak yüzeyi muhafaza ederler. Sulu çözeltilerde karboksilik veya sülfonik asit grupları gibi ligandları içeren kuvvetli bir şekilde yüklü yüzey aktif maddeler partikül yüzeyinin çok uzun süre ve yüksek tuz konsantrasyonlarında da kararlı olmasını sağlarlar. Sonuç olarak sterik kararlılık sağlayan ligand molekülleri elektrostatiksel olarak kararlı olan nanopartiküllere göre yüksek tuz konsantrasyonlarına çok daha dirençli olarak bulunur (Sakura ve ark., 2005). Bununla birlikte sterik ve elektrostatik kararlılığı bir arada bulunduran polimer veya dendrimer gibi ligandlar da mevcuttur (Stenkamp ve ark., 2001; Fritz ve ark., 2002; Wang ve ark., 2002; Zheng ve ark., 2002).



Şekil 1.25. 5 nm yarıçapında çekirdek yapısına sahip bir partikül yüzeyi üzerinde farklı hidrofilik yüzey aktif maddeler (Sperling ve Parak, 2010).

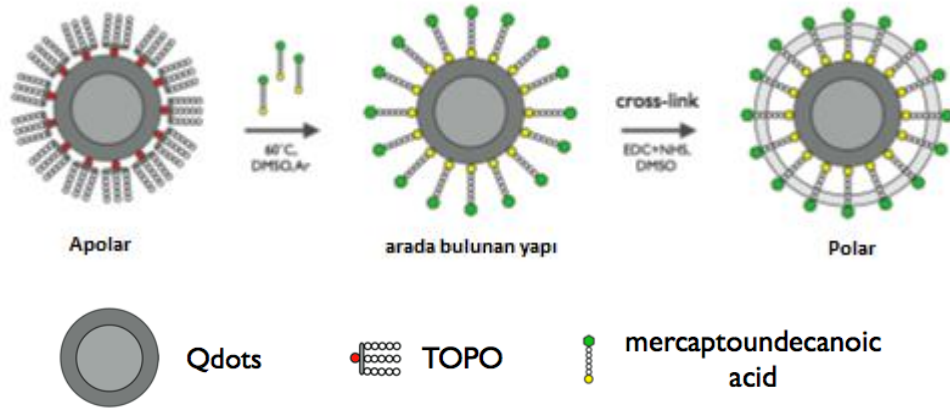
Şekil 1.25'te görülen ligand moleküllerinin isimleri soldan sağa doğru sırasıyla şöyledir; Merkaptoasetik asit (MAA), merkaptopropiyonik asit (MPA), merkaptoundekanoik asit (MUA), merkaptosüksinik asit (MSA), dihidrolipid asit (DHLLA), bis-sulfonat trifenilfosfin, mPEG5-SH, mPEG45-SH (2000 g mol⁻¹) (PEG-poli (etilen glikol)) ve CALNN peptitinin kısa bir zinciri.

1.1.8.2. Yüzey Ligand Değişimi

Nanokristallerin kararlılığını artırmak için, partikülleri fonksiyonlandırmak ve yeni özellikler kazandırmak için yüzeydeki ligand molekülleri diğerleri ile değiştirilebilir. Pek çok yönden yeni gelen ligand molekülü inorganik nanokristal yüzeyine daha kuvvetli bir şekilde bağlanır. Faz transferini gerçekleştirmek için bifonksiyonel moleküllerin seçiminin yani hidrofobik özelliklerinin (hidrokarbon zincir uzunluğu), metal bağlayıcı grupların (-S, -N, -O), ve biyomoleküllerle konjugasyon ve hidrojen bağı yapabilen hidrofilik fonksiyonel grupların (-NH₂, -COOH, -OH) dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi gerekir. Ligandlarda hidrokarbon uzunluğu için 5 karbonlu lineer zincir tipik olarak suda çözünürlüğün üst sınırıdır. Benzer şekilde, orta düzey solventlerde 8-13 karbonlu gruplar DMSO veya DMF gibi çözücülerde optimum bir çözünürlük gösterir (Jiang, 2008).

Ligand değişim stratejisinde, orijinal ilk fazlarında partikülleri kararlı tutan moleküllerin, ikinci bir faza transferini sağlayan ve yüzeye daha kuvvetli bağlanan bir diğer ligand ile yer değiştirmesidir. Yaygın olarak kullanılan moleküller arasında genellikle tiyol grupları bulunmaktadır. Bunlar, altın gümüş veya CdSe gibi nanopartiküllerin inorganik yüzeylerine kuvvetlice bağlanırlar ve sentezden gelen zayıf bir şekilde bağlanmış ligandlar ile yer değiştirir. (Gittins ve Caruso, 2002). Mesela, TOP/TOPO kaplı CdSe/ZnS kristallerinin su fazına transferi için yüzeylerindeki hidrofobik ligandların hidrofilik olanlarla yer değiştirmesi gerekir. Bunun için de genellikle tiyol merkezli ligandları kullanılır ki bunlar çeşitli merkaptokarboksilik asit (örneğin; merkaptoasetik asit, merkaptoundekanoik asit) türleridir. Partikül yüzeyine farklı fonksiyonel grupların özelliklerini kazandırmak için çoğu zaman farklı ligand moleküllerinin bir karışımı da kullanılabilir (Liu ve ark., 2008) (Şekil 1.23 ve 1.25). Böylece organometalik olarak sentezlenmiş kristalleri suda çözünebilen hale getirmek mümkün olmaktadır.

Hidrofilik partiküllerin organik faza transferi için ise aynı konsept uygulanır. Orjinal ligand molekülü ile yer değiştirebilmesi için kimyasal bir grubun nanopartikül yüzeyine kuvvetlice bağlanması gerekir ve diğer ucun hidrofobik karaktere sahip olması gerekir. Mevcut örnekler tek tiyol veya amino gruplu (Kumar ve ark., 2003) lineer hidrokarbon molekülleri ile veya bir hidrokarbon zincirinden daha çoklu molekülleri ile faz transferini ve hatta dihidrolipoik asit (Mattoussi ve ark., 2000) veya diğer ligandlar (Balasubramanian ve ark., 2001, Misra ve ark., 2006) gibi muhtemel çoklu ançor (ağlı-dallı) grupları (Zhao ve ark., 2005) ile faz transferini içerir. Su fazındaki nanopartikülleri kararlı tutmak için kullanılan merkaptokarboksilik asit gibi moleküller, toluen veya tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde kolaylıkla çözünür (Simard ve ark., 2000). Sonuç olarak, organik faz için ligandlar su fazında daha zayıf bir çözünürlüğe sahip olduğu için su fazından organik faza nanopartiküllerin transferi çok zor gerçekleşirken, organik fazdan su fazına transfer kendiliğinden meydana gelebilir (Kanaras ve ark., 2002; Algar ve Krull, 2007; Jiang, 2008). (Şekil 1.26).



Şekil 1.26. TOPO kaplı kuantum nanokristallerin çapraz bağlama ile merkaptoundekanoik asit (MUA) kullanılarak suda çözünebilir hale getirilmesi (Jiang, 2008).

Şekil 1.26’da görüldüğü gibi MUA’nın direk yüzeye adsorpsiyonu ile kuantum nanokristal yüzeyi ligand değişim prosesine maruz bırakılmıştır. MUA molekülü kuantum nanokristallerin ara bağlayıcı olarak iki çözücü arasında oluşan sınırdaki çözünürlük olmasını ve de lisin moleküllerinin çapraz bağlanma ile yüzeye bağlanmasını sağlamıştır. Böylece kuantum nanokristaller biyolojik görüntüleme uygulamaları için uzun süreli kararlılık, suda çözünürlük ve artırılmış floresans şiddeti gibi özellikler gösterir hale gelmiştir (Jiang, 2008).

Ligand değişimi yaparken iki sıvı arasında oluşan faz sınırı ile nanopartiküllerin bağlantısını kolaylaştırmak için arayüzdeki yüzey gerilimini azaltan aseton gibi ek bileşenler eklenebilir (Gaponik ve ark., 2002). Ayrıca negatif yüklü grupları protonlayan kuvvetli bir asit (Sarathy ve ark., 1997a) veya pozitif yüklü amin gruplarını deprotonlayan baz (Yang ve ark., 2004) çözeltileri de eklenebilir. Böylece partiküller daha az yüklü ve daha az oleofobik duruma gelir. İlâveten, aynı partikülün hem polar hem de apolar çözücülerde çözünmesini sağlayan amfifilik moleküller ile ligand değişim prosesleri de mevcuttur.

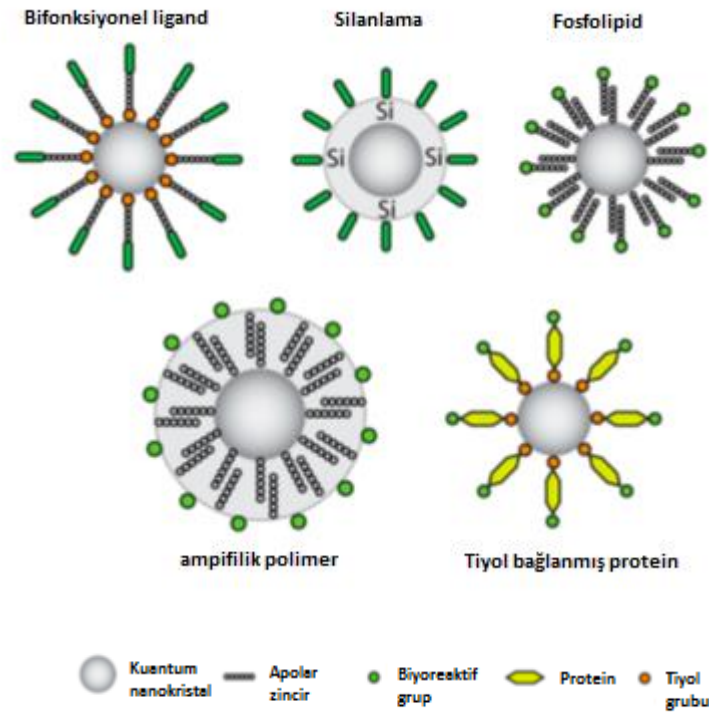
Ligand değişimi ve faz transferi bakımından göz önünde bulundurulması gereken önemli bir konu floresans kuantum nanokristallerin optik özelliklerinin kararlılığıdır. Özellikle su fazına yapılan transferlerde hem partikül hem de ligandların tiyol grupları oksitlenmeye yatkındır. Sıklıkla da floresans kuantum verimi azalır ve ligand moleküllerinin yüzeyden ayrılması neticesinde agregatlaşma bile meydana gelebilir. Bu etki partiküller ışııkla uyarıldıkça daha da çok artabilir (Aldana ve ark., 2001, 2005; Jia, 2008).

1.1.8.3. Yüzey Modifikasyonu

Kuantum nanokristallerden biyolojik ve pek çok diğer uygulamada yararlanmak için, biyomoleküllerin ve farklı kimyasal yapıların kuantum nanokristallere bağlanabilmeleri ve aralarındaki ilişkinin önemi büyüktür. Ancak bu uygulamaların yapılabilmesi için organometalik yöntemle sentezlenmiş organik çözücülerde çözünebilen kristallerin özellikle biyolojik uygulamalarda kullanılması mümkün değildir. Çünkü bu şekilde elde edilmiş nanokristallerin üzerine koordine olan yüzey ligandları çok polar olmadığı için, maalesef, hazırlanan kuantum nanokristallerin hidrofobik karakteristiği bu tarz uygulamalar için bir engeldir (Murray ve ark., 1993). Bu yüzden nanokristallerin yüzey modifikasyonu ve yüzeyin işlevsel hale getirilmesi oldukça önemlidir (Jiang, 2008). Kuantum nanokristal yüzey işlevselliği için mevcut pek çok strateji mevcuttur. Ancak bunlardan en basit ve en yaygın olarak kullanılanı yukarda da bahsettiğimiz bifonksiyonel ligand değişim prosesidir. Bu çeşit fonsiyonel gruplar kuantum nanokristallerin pek çok çevresel türler ile olan uygulanabilirliğini de büyük oranda artırmaktadır ve kuantum nanokristal yüzey kimyasındaki son dönemdeki

gelişmeler, organometalik yaklaşımla sentezlenen kuantum nanokristallerle bağlantılı olan biyoyumrluluk ve çözünürlük gibi konulardaki sorunları ortadan kaldırmaktadır. Bu gelişmeler; kuantum nanokristallerin hidrofilikliğini arttırabilen moleküllerden ampifilik polimerlerin, fosfolipitlerin, dendrimerlerin, oligomerik ligandların, bifonksiyonel moleküllerin ve genetiksel modifiye edilmiş proteinlerin kullanılmasını içermektedir (Şekil 1.27) (Jiang, 2008).

Nanokristaller uygulamalarda kovalent bağlanma (pasif adsorpsiyon), çoklu şelatlaşma veya elektrostatik etkileşimler aracılığı ile protein ya da enzim gibi biyolojik moleküllere de konjuge olabilirler (Ünlü, 2008).



Şekil 1.27: Kuantum nanokristallerin yaygın yüzey modifikasyon stratejileri (Jiang, 2008).

Kuantum nanokristallerin suda çözünebilir hale geldiği çeşitli yüzey modifikasyon metotları Şekil 1.27’de gösterilmektedir. Bunlar; biyoyumlu organik tabakanın (silanlama) direk büyütülmesini, kuantum nanokristallerin yüzeyleri üzerine amfipatik moleküllerin adsorpsiyonunu (polimerik ve fosfolipid kaplama) ve metal affinite bağlanmasını (tiyol ile bağlanma) içermektedir. İlave olarak, yüzey kimyası ile ilgili işlemler kuantum nanokristallerin parlaklığını ve elektronik yarı ömrünü içeren özelliklerini etkili bir şekilde değiştirmek için de kullanılabilir.

Bununla birlikte, organik çözücülerde çözünebilen kuantum nanokristallerin pratik uygulamalar için sulu ortam optik problemlerin içine taşınması zayıf dönüşüm ürünleri, yüzey modifikasyon metotlarındaki karmaşıklık ve yüksek fiyatlı başlatıcılar gibi durumlardan dolayı sınırlıdır. Polimer ile kaplama, örneğin floresans ürününü koruyabilen kararlı suda çözünebilir kuantum nanokristalleri üretmektedir ancak bununla birlikte böyle bir yaklaşım çok karmaşıktır ve yüzey modifikasyonuna önceden modifiye edilecek veya sentezlenecek bir polimer gerektirir. İkinci olarak, çok yüksek monodağılıma sahip ve suda çözünebilir kuantum nanokristallerin üretimi ile birlikte dönüşüm ürünü oldukça düşüktür (Jiang, 2008).

Merkaptoasetik asit gibi biyofonksiyonel ligandları kullanarak gerçekleştirilen suda çözünebilir kuantum nanokristal sentezleri yüksek kuantum verimi ile tek bir reaksiyonda ve büyük miktarlarda ürünle kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Maalesef, yüzey kaplama prosedürünün bu türü ile kuantum kristallerin kararlılığında diğer tiyol-ligand değişim prosesine benzer şekilde büyük bir sınırlama vardır. Örneğin, kuantum nanokristallerin yüzeyindeki ligandların yeniden yüzeyden bırakılmasından dolayı, kuantum nanokristallerin çökmesi sulu tampon ortamında 1-2 günden sonra meydana gelebilir ve floresans veriminde bir azalma gözlenmesi mümkündür (Jiang, 2008).

1.1.9. Kuantum Nanokristallerin Elde Edilme Metotları

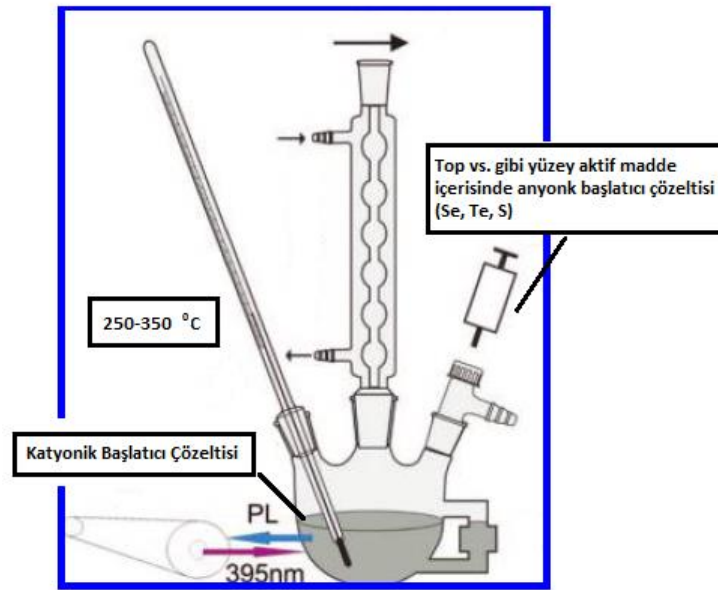
Kuantum nanokristallerin sentezi ilk kez Efros ve Ekinov tarafından 1982 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu sentezde bilim adamları cam matris içinde yarıiletkenlerin nanokristallerini ve mikrokristallerini büyütmüşlerdir. Bu çalışmadan sonra sulu çözeltilerde veya yüksek sıcaklıkta organik çözücülerin kullanıldığı ortamlarda ve katı yüzeyler üzerinde filmler halinde kuantum nanokristallerin elde edilmesi için pekçok sentez metodu rapor edilmiştir (Mansur ve ark., 1995, 1999; Alivisatos, 1996).

Temelde kuantum nanokristal sentezi için 2 yaklaşım mevcuttur. Bunlardan biri, iyonik bir başlatıcı varlığında bir çözelti içerisinde nanokristallerin kolloidal oluşumuna ve büyütülmesine dayanır. Diğer yaklaşım ise bir yarıiletkenin yüzeyinden litografik veya elektrokimyasal yöntemleri kullanarak 1 ile 10 nm büyüklüğünde oldukça küçük parçacıkların oyularak elde edilmesi esasına dayanır. Ancak bu ikinci yöntem çok özel

sistemler gerektirdiği için maliyeti oldukça yüksektir ve özel bir laboratuvar altyapısı gerektirmektedir. Bu nedenle nanokristal eldesi için çalışmaların çoğunluğu kolloidal sentez yöntemlerine yoğunlaşmıştır. İyonik başlatıcıları kapsayan bu kolloidal sentez yöntemleri maddeler halinde aşağıda verilmiştir (Mansur ve ark., 1995, 1999; Alivisatos, 1996, Crouch ve ark., 2003).

1.1.9.1 Yüksek Sıcaklıkta Organometalik Başlatıcılar ile Sentez

Organometalik başlatıcının havasız ve yüksek sıcaklıktaki çözelti ortamına enjeksiyonu ile gerçekleştirilen sentez yöntemidir. Katyonik başlatıcı olarak ağır metal, anyonik başlatıcı olarak Se, Te ve S gibi kalkojen elementler kullanılır. Kalkojenlerin çözeltileri ise yüksek sıcaklıkta kullanılabilen yüzey aktif maddeler aracılığı ile çözdürülerek hazırlanır ve ortama eklenerek reaksiyon gerçekleştirilir.



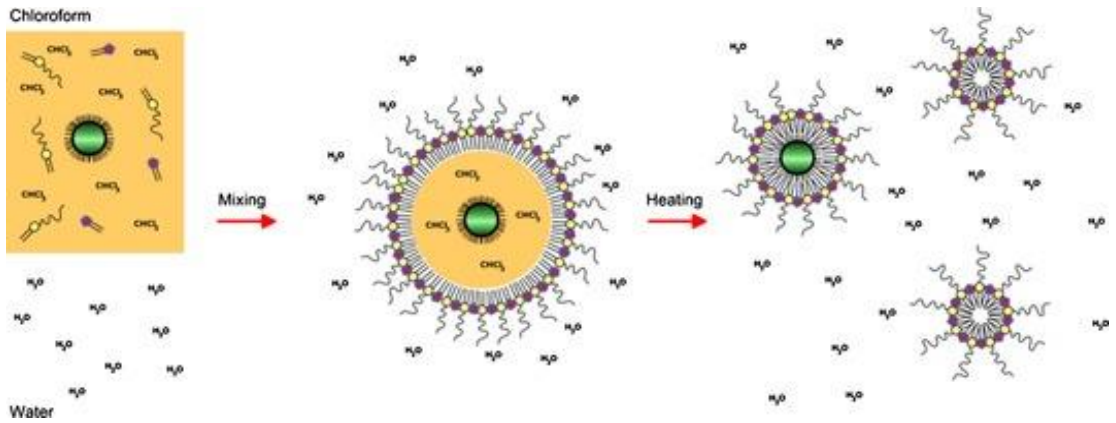
Şekil 1.28. Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile gerçekleştirilen sentezlerin şematik gösterimi (Tuinenga ve ark., 2008).

Şekil 1.28’de görüldüğü gibi bu reaksiyonlar 250-350 °C gibi çok yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. (Tuinenga ve ark., 2008; Peng ve ark., 2000).

1.1.9.2 Misel Metodu ile Nanokristal Sentezi

Bu sentez yönteminde Şekil 1.29’da görüldüğü gibi kristal yüzeyinde ikincil bir reaksiyon ile miseller oluşturulur. Kullanılan miseller sayesinde kristal yüzeyi işlevselleştirilerek büyümenin şekli ve hızı kontrol edilebilir. Mulder ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, kuantum nanokristalleri sentezledikten sonra ikincil bir reaksiyon ile kristallerin etraflarını misel tabakası ile kaplamışlardır (Şekil 1.29) (Mulder ve ark., 2010).

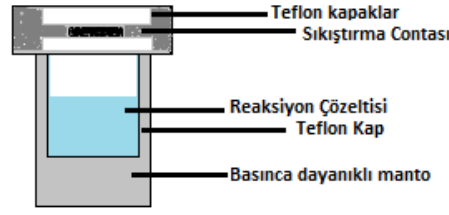
Nanoparçacıkların kristal yapılarındaki bozukluklar ve floresans verimlerinin düşük olması bu yöntemin en büyük olumsuzluklarıdır. Hedef misel türleri ile kaplanmış bu tarz kuantum nanokristallerle ilgili uygulamalara daha çok biyolojik çalışmalarda rastlanmaktadır.



Şekil 1.29. Misel kaplama ile kuantum nanokristallerin sentezinin şematik gösterimi (Mulder ve ark., 2010).

1.1.9.3 Solvothermal ve Hidrotermal Metot

Bu çeşit sentez yönteminde reaksiyonlar yüksek basınç altında kullanılan çözünün kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Yüksek basınç altında bu reaksiyonun gerçekleştirilebilmesi için ısıtılabilen ve basınca dayanıklı otoklav denilen Şekil 1.30’da görülen özel kaplar kullanılır. Reaksiyonda çözücü olarak sadece su kullanılırsa bu tarz reaksiyonların adı hidrotermal, organik bir çözücü kullanılırsa da solvothermal sentez adını alır (Wang ve ark., 2006; Williams, 2008).



Şekil 1.30. Solvatermal sentez için kullanılan otoklav.

Bu tarz reaksiyonların avantajı yüksek basınç, normal ortamda çözücü içinde tam çözünemeyen katı başlangıç maddelerinin çözünmesini ve reaksiyona girmesini hızlandırmasıdır. Parçacık büyüklüğü kontrolü kullanılan çıkış maddeleri ve çözücü oranının değiştirilmesi ile yapılabilir. Bu sentezler otoklav kaplar içinde yapıldığından aynı reaksiyonlar için sistematik çalışma yapılamamaktadır.

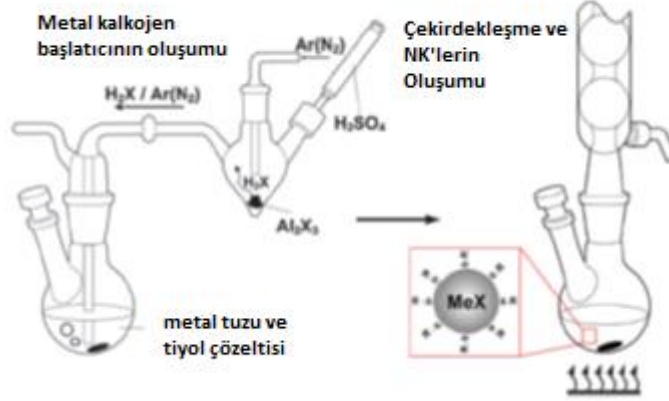
1.1.9.4. İki Fazlı Reaksiyon Ortamında Sentez

Bu sentez yönteminde birbiri ile karışmayan iki sıvı kullanılır ve nanokristal oluşumu bu karışmayan sıvıların yüzeyi arasında gerçekleştirilir. Fazlardan biri genelde sudur, diğeri ise toluen, hekzan vb. organik çözücülerdir. Reaktifler iki ayrı fazda çözündürülür ve nanoparçacıkların büyümesi fazların arayüzeyinde gerçekleştirilir. Arayüzde oluşan parçacık yüzey aktif madde etkisi ile organik faza geçmektedir. Anyonik başlatıcı olarak kullanılan kalkojenler suda çözündürülür. Metaller ise yüzey aktif madde ile kompleks oluşturmuş vaziyette organik fazda bulunur. Düşük sıcaklıkta uygulanabilen ve çok yaygın olarak kullanılan bir sentez yöntemidir. (Qiang ve ark., 2005).

1.1.9.5. Su Fazında Gerçekleştirilen Sentezler

Genel olarak su fazında gerçekleştirilen sentezler metal iyonları veya bunların komplekslerinin, kalkojen başlatıcıların ve kristalleri kararlı tutan malzemelerin

varlığında çekirdeklenme meydana gelmesi ve ısıtma ile bu çekirdeklerin büyütülmesi esasına dayanan sentez yöntemleridir.



Şekil 1.31. Sulu ortamda tiyol kaplı ikili yarıiletken nanokristallerin (ZnSe, CdSe, CdTe, HgTe) sentezi (Lesnyak ve ark., 2013).

Sentezlerde metal başlatıcıları olarak genelde metallerin perklorat ve klorür gibi suda çözünebilen tuzları kullanılır. Sülfür kaynağı olarak Na_2S , tiyoasetamid ve tiyoüre gibi bileşenler çok tercih edilmektedir. Se ve Te kaynağı olarak da alüminyum kalkojenlerin bozulması ile oluşan H_2Se ve H_2Te gibi bileşenler yanında $NaBH_4$ tuzu ile elementel Se ve Te'dan üretilmiş $NaHSe$ ve $NaHTe$ gibi bileşenler de kullanılmaktadır. H_2Te gibi reaksiyon başlatıcılarının kullanımı sadece su ile sınırlı değildir, organik çözücülerde ve hatta iyonik sıvılarda bile kullanılabilir. $NaHTe$ gibi bileşenler ise sadece suda kullanılabilir. Suda çözünebilen tiyol kaplı nanokristalleri elde etmek için kullanılan sentetik metot 3 adımdan oluşan ve tek kap içinde gerçekleştirilen bir prosestir.

1. Metal (Me) tuzunun suda çözdürülmesinden sonra uygun bir tiyolün (yüzey aktif maddenin) eklenmesi ile metal-tiyol komplekslerinin oluşumu ve sonra da pH'ın ayarlanması,
2. Tamamen içinden inert gaz (Ar , N_2) geçirilmiş metal/tiyol çözeltisinin içerisine kalkojen kaynağının enjeksiyonu ve bunun sonucunda da MeX başlatıcısının oluşumu,
3. Açık hava şartları altında reflaks ile ısıtma veya mikrodalga ısıması ile nanokristallerin çekirdek oluşumu ve büyütülmesi gibi adımlardan oluşur.

Şekil 1.31 alüminyum kalkojenlerden hidrojen kalkojen gazının üretilmesi ile suda gerçekleştirilen nanokristal sentezini göstermektedir.

1.1.10. Kuantum Nanokristallerin Uygulama Alanları

1.1.10.1. Işık veren diyot teknolojisindeki (LED) uygulamalar

Kuantum nanokristallerin floresans ışımlarına sahip oldukları için ve emisyon ve absorpsiyon aralıkları çok geniş bir aralıkta ayarlanabildiğinden ışık veren diyot teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Işık veren diyotların yapımında ışıma yapabilen organik malzemeler veya sadece inorganik floresans özellikli malzemeler kullanılabileceği gibi inorganik-organik malzemelerin beraber kullanıldığı hibrit sistemler de mevcuttur. Polivinil karbazol (PVK), polifloren (PFO), polifenilen vinilen (PPV) gibi bir organik malzemenin yarı iletken bir nanokristal ile birlikte kullanıldığı sistemler, hem daha esnek hem de daha ucuz maliyete sahip olan hibrit LED lere verilebilecek yaygın örnekler arasındadır. LED sistemlerinde kullanılan inorganik yarıiletken nanokristallerin rolü ise hem yük enjeksiyonunu sağlamak hem de yük taşınmasını geliştirmektedir (Chaudhary ve ark., 2004). Ayrıca nanokristaller LED'ler de direk ışık üretimini sağlayan malzemeler olarak da kullanılmaktadır. Bu kullanımda elektronlar ve boşluklar nanokristalin sırasıyla iletim ve değerlik bandına enjekte edilmektedir. Farklı dalga boyun emisyon veren nanokristaller kullanılarak da oldukça farklı renklerde ışık veren diyotlar yapmak da mümkündür.

1.1.10.2. Güneş pili uygulamaları

Nanokristallerin üstün özellikleri arasında optik özellikleri ve elektronik bant aralıklarının ayarlanabilmesi gelmektedir. Bu özellik sayesinde bu kristaller güneş pili uygulamalarında da vazgeçilmez malzemeler haline gelmiştir. Kristallerin boyutuna bağlı olarak farklı bölgelerde absorpsiyon ve emisyon olayları meydana gelir. Bu özellikleri sayesinde bu kristalleri kullanarak güneş ışığını UV'den IR bölgeye kadar

absorplamak mümkün hale gelir. Kristal boyutu büyüdükçe daha uzun dalga boyunda absorpsiyon ve floresans emisyonu gerçekleşir. Bunun aksine güneş piliinde kullanılan yarıiletkenin bant aralığı ne kadar büyük olursa o kadar yüksek enerjili fotonlar absorbe edilir ve verilen enerji de o kadar yüksek gerilime sahip olur. Öte yandan düşük bant aralığına sahip nanokristaller ise spektrumunun sonunda düşük enerjili kırmızı bölgedeki fotonların yakalanmasını sağlar. Bunun sonucunda da daha yüksek bir çıkış akımı ve daha düşük bir çıkış voltajı görülür. Farklı boyuttaki nanokristallerin kullanılması sayesinde yüksek verimli güneş pili elde edilebileceği gibi organik polimer ve ışık absorbe edebilen boyar maddelerle birleştirilerek de verimleri yüksek güneş pilleri elde edilebilir. Kuantum nanokristallerde 3 boyutlu kristal yapısı düzenli bir dizilim oluşturduğunda eksitonlar yüksek voltajda elektrik üretmesi için şiddetli yük taşıyıcılarının taşınması ve toplanmasını kolaylaştırmak ve daha uzun ömürlü olmalarını sağlamak amacıyla kendi aralarında güçlü bir elektronik bağlantı meydana getirirler. Ayrıca böyle bir diziliş sayesinde tek bir fotonla birden çok eksiton üretimi de mümkündür. Özetle söylemek gerekirse kuantum nanokristaller, güneş spektrumundaki ışığın daha fazla absorpsiyonu için bant aralığını genişleterek ve tek bir fotondan daha fazla yük üreterek güneş pillerinin verimini artırmaktadır (Bera ve ark., 2010). Organik malzemelere göre daha kararlı olmaları, düşük maliyetli ve zehirsiz etkileriyle çevre dostu olmaları, oksijene, neme ve UV radyasyonuna karşı daha dirençli olmaları nedeniyle kuantum nanokristallerin güneş pili teknolojisinde kullanılmaları ile ilgili çalışmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir (Li ve Zhang, 2009).

1.1.10.3. Biyoteknoloji Alanındaki Uygulamalar

Nanoteknolojinin gelişi ile nanometre skalasında madde kontrolü sağlandığı için, yeni özelliklere sahip yeni sınıf materyaller geliştirilmiş ve ayrıca pek çok uygulama alanları için yeni olanaklar elde edilmiştir. Özellikle biyoteknoloji alanında nanopartiküllerin büyüklük, şekil ve kompozisyonundaki çeşitliliği sayesinde pek çok avantaj kazanılmıştır. Bu avantajlar arasında floresans özellikli nanokristaller kullanılarak yapılan DNA ve mRNA izlenmesi, nükleik asit taylorleri, hücre içini ve dokuları görüntüleme ve etiketleme çalışmaları, biyokimyasal sensör üretimi, hastalık yapan madde teşhisi, hastalıklı hücrelerin takibi ve ilaç salınımı sayesinde hastalık

tedavisi gibi pek çok biyoteknolojik çalışma örnek olarak verilebilir. Bu tarz çalışmalarda kuantum nanokristallerin kullanılabilmesi için bu tür malzemelerin vücut içi sıvılarda ve kanda çözünebilir halde olması gerekir. Bunun için de genellikle suda dağılabilen yüzey aktif maddeler ile sentezleri gerçekleştirilir veya yüzeyleri çeşitli yüzey aktif maddelerle işlevsel hale getirilerek biyolojik uygulamalarda kullanılmaları mümkündür. Kuantum nanokristalin çevresindeki bu tarz ligandlar hücre zarındaki reseptörler ile etkileşime girer. Bu etkileşim sayesinde nanokristal hücre duvarından içeri girer ve nanokristaller işaretlenecek olan bölgeye giderek oraya tutunur. Canlı hücre görüntüleme olayları bu şekilde meydana gelmektedir (Betty ve ark., 2008). Nanokristallerin hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanımı ise kuantum nanokristale bağlı olan ve hedef kanserli hücreye özgü yapıdaki ligandlar ile kana enjekte edilir. Nanokristal kanserli hücreyi vücutta bularak bağlanır ve üzerindeki ilaç molekülünü yine ligandların yardımı ile hücre içine aktararak hücre içinde birikmesini sağlar. Şüpheli kanserli bölge UV ışın ile uyarılarak kanserli bölge kesin bir şekilde tespit edilir ve ilaç ile nanokristal arasındaki bağı koparak büyüklükte IR ışın yollanarak aralarındaki bağ koparılır böylece teşhis ve tedavi gerçekleştirilmiş olur. Nanokristaller canlı hücre ve uzun süreli görüntüleme çalışmaları, hücre içi ve dışında toksik etkisinin çok az olması, çok renklilik için kullanışlı olması, gibi birçok avantajıyla günümüzde birçok biyoteknolojik uygulamada kullanılmaktadır (Wu ve ark., 2002).

1.1.10.4. Sensör-Prob Uygulamaları

Nanokristallerin sensör uygulamalarının pek çoğu nanokristallerin luminesansındaki değişimler ile meydana geldiği için öncelikle nanokristallerin bu ışılda özelliğinden bahsetmek gerekir.

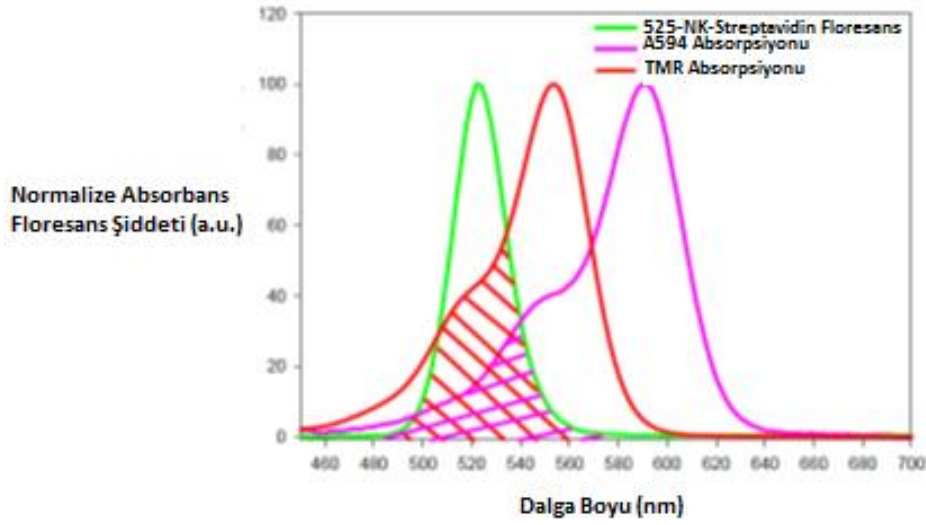
1.1.10.4.1. Işınım Sönümlenmesi ve Enerji Transferi Olayları

Işık varlığında kuantum nanokristallerin çevresi ile ilişkisi kuantum nanokristallerin luminesansını büyük ölçüde belirler. Organik ligandlar veya yüksek band boşluklu materyallerle kuantum nanokristalin yüzeyini işlevsel hale getirmek

kuantum verimini arttırmaktadır (Khattei, 2011). Kuantum nanokristallerin sulu çözeltilerinde farklı moleküllerin varlığı kuantum nanokristallerin lüminesansını azaltabilir veya arttırabilir.

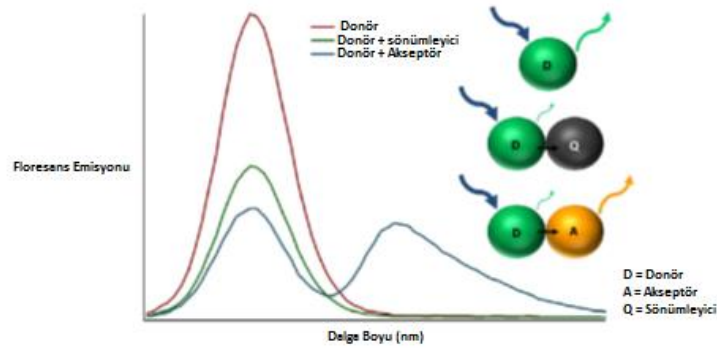
Nanokristallerin floresanslarında meydana gelen sönümlenme, özellikle suda çözünebilir kuantum nanokristaller ile biyolojik molekülleri tayin etmek için bir altyapı sağlamaktadır. Bu lüminesans sönümlenmesi ve artışı foton indüklenmiş elektron transferi (photo-induced electron transfer (PET)), rezonans enerji transferi (resonance energy transfer (RET)), floresans rezonans enerji transferi (fluorescence resonance energy transfer ((FRET))), statik ve dinamik sönümlenme gibi çeşitli mekanizmalar ile kontrol edilmektedir. Kuantum nanokristaller dar ve simetrik emisyon spektrumlarına sahip olmalarından dolayı FRET olayının gözlemlendiği mükemmel malzemelerdir (Gerard ve ark., 2013).

FRET donör bir partikülden akseptör bir partiküle dipol dipol etkileşimi ile radyoaktif olmayan enerji transferini içermektedir. Bu transfer donörlerde emisyon ve uyarılmış hal yarı ömrünün azalmasına ve akseptörlerin ise emisyon şiddetinin artmasına neden olur. FRET olayı genellikle biyolojik sistemlerde doğal olarak meydana geldiği gibi yapay olarak da gerçekleştirilebilir. Kuantum nanokristallerin emisyon spektrumlarının büyüklük ile ayarlanabilmesi, enerji transferi verimini arttırmak için akseptörün absorpsiyon spektrumu ile rezonansın içine donörün emisyon spektrumunun ayarlanmasına olanak sağlar. Aynı zamanda donör ve akseptör emisyonunun spektral çözünürlüğünü optimize etmeyi de sağlamaktadır. Kısacası, FRET temelli bir biyosensör geliştirmek için donör emisyonu ile akseptör absorpsiyon spektrumu arasında bir üst üste binmenin meydana gelmesi gerekir. Şekil 1.32 kuantum nanokristal donörü ile akseptör olarak davranan biyolojik iki farklı molekülün spektrumları arasındaki örtüşmeyi göstermektedir.



Şekil 1.32. Donör kuantum nanokristalin emisyon spektrumu ile akseptör biyolojik moleküllerin absorpsiyon spektrumları (Bull, 2004).

FRET temelli sensörlerde genellikle kuantum nanokristaller donör ve biyolojik moleküller ise akseptör olarak davranır ve aralarındaki enerji transferi sayesinde kuantum nanokristalin floresans sönümlenmesi meydana gelmektedir (Bull, 2004).



Şekil 1.33. Floresans bir donörün emisyonunun FRET modülasyonu (Dennis, 2009).

Şekil 1.33’de görüldüğü gibi, sönümleyicinin varlığında donörün emisyonu azaltılır. Floresans bir akseptöre çok yakın bir mesafede, donör FRET’inden gelen emisyon azalır ve akseptörün emisyonu gözlenir (Dennis, 2009).

Donör ve akseptör arasındaki mesafe, donörün uyarılma enerjisinin yarısının akseptöre transfer edildiği Förster uzaklığıdır (R_0). Buradaki R_0 Förster yarıçapı olarak da bilinir. Enerjinin diğer yarısı ise bütün diğer proseslerde harcanmaktadır. Verimli bir FRET olayı donör ve akseptör arasındaki bu mesafe kritik yarıçaptan (R_0) daha küçük olduğu zaman meydana gelmektedir ve bu yarıçap değeri FRET veriminin % 50 olduğu 1 ile 10 nm’lik aralığa denk gelen bir mesafe olarak tanımlanır (Khatei, 2011). Bu mesafeye duyarlılığı sayesinde FRET olayı yaşayan hücrelerdeki biyokimyasal prosesler ve biyosensörler için çok güçlü bir araç haline gelmiştir.

Diğer floresans sönümlenme türleri olan statik ve dinamik sönümlenme olayları Bölüm 3.5.1’de ayrıntılı olarak izah edilecektir.

1.1.10.4.2. Sensörler

Genel olarak bir sensör; gaz, sıvı veya katı bir matriks içindeki analit hakkında nitel veya nicel bilgi veren araç olarak tanımlanabilir. Pek çok farklı özellikte yararlanarak sensör yapmak mümkündür. En basit şekliyle mekanik, elektrokimyasal ve optik sensörlere örnek olarak, sırasıyla civa termometresi, pH cam elektrot ve rengi solmayan pH kağıt şeritler verilebilir. Kuantum nanokristalleri kullanarak çeşitli pek çok sensörlerin yapımında kullanmak mümkündür.

Floresans emisyonuna sahip olmaları ve parçacık boyutu ayarı ile optik özelliklerinin ayarlanabilmesinden dolayı geleneksel moleküler floroforlara nazaran her alanda daha çok tercih edilen malzemelerdir. Ayrıca kuantum nanokristallerin luminesansı yüzeyindeki bölgelere çok duyarlı olduğu için, verilen bir kimyasal tür ile nanopartiküllerin yüzeyi arasında meydana gelebilecek kimyasal veya fiziksel etkileşim neticesinde elektron boşluk birleşme veriminde bir değişim meydana gelir (Jia, 2008). Bu özellikler kuantum nanokristal problemlere dayalı yeni optik sensörlerin geliştirilmesi üzerine araştırma aktivitesindeki artışın temeli olmuştur. Bu yaklaşımı takiben özellikle kadmiyum temelli kuantum nanokristaller küçük molekül ve iyonların tayini için optik sensör yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Optik sensörlerin (çalışma prensibi olan) temelini oluşturan ve nanopartikülün luminesans emisyonunu etkileyen analit ile

etkileşim sonucu gerçekleşen bu sönümlenme olayı çeşitli mekanizmalarla açıklanabilir (Jia, 2008);

- 1) İçsel filtre etkisi
- 2) Işımasız yolla birleşme
- 3) Elektron transfer işlemleri
- 4) İyon-bağlayıcı etkileşimler

Hedef kimyasal tür ile nanopartikülün yüzeyi arasındaki kimyasal veya fiziksel etkileşimlere dayalı metotlar çok basittir. Şekil 1.34'te görülen çizelgede birkaç reaktif küçük molekül ve iyon duyarlı geliştirilmiş sensör örnekleri ve tayin sınırları gösterilmiştir.

QD material	QD coating	Analyte	Matrix	Detection limit	Measuring signal
CdS	Cly-His-Leu-Leu-Cys	Cu(II)	Phosphate buffer	0.5 μ M	Fluorescence quenching
CdS	Polyphosphate	Ag(I)	Water	0.8 mM Zn(II)	Fluorescence quenching
		Cu(II)		0.1 mM Cu(II)	
CdSe	Thioglycerol	Fe(II)	Water	3.2 nM	Fluorescence quenching
		Zn(II)			
CdSe	2-mercaptoethane sulfonic acid	Cu(II)	Water	10 nM	Fluorescence quenching
CdSe-ZnS	Bovine serum albumin	Cu(II)	Water	70 nM	Fluorescence quenching
CdSe	Mercaptoacetic acid + bovine serum albumin	Ag(I)	Water	0.19 ng/mL	Fluorescence quenching
CdTe	3-mercaptopropionic acid	Cu(II)	Water	–	Fluorescence quenching-enhancement
CdTe	Thioglycolic acid	Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II)	Water	–	Fluorescence quenching
CdS	Polyphosphate	I ⁻	Methanol	–	Fluorescence quenching
CdSe	Tert-butyl-n-(2-mercaptoethyl)-carbamate	CN ⁻	Methanol	0.1 μ M	Fluorescence quenching
CdSe	2-mercaptoethane sulfonic acid	CN ⁻	Water	1.1 μ M	Fluorescence quenching
CdS	L-cysteine	Ag ⁺	Water	5.0 nM	Fluorescence enhancement
CdSe	Incorporated in polymer films	Triethylamine	Gas media	–	Fluorescence quenching-enhancement
CdSe-ZnS	Thioglycolic + organophosphorous hydrolase	Paraoxon	Water	10 nM	Fluorescence quenching

Şekil 1.34. Küçük moleküller ve iyonlar için kuantum nanokristal temelli floresans problemleri (Jia, 2008).

Nanokristaller biyosensör uygulamaları yanında kimyasal ve gaz sensörü uygulamaları ile oldukça ilgi çekmektedirler. Örneğin ZnO nanokristallerinin optik olarak transparan oluşları, geniş uyarma enerjisi ile band boşluğuna sahip olmaları bu kristallerin gaz sensörleri ve lazerler gibi sayısız teknolojik uygulamada kullanılmasını sağlamaktadır (Singh, 2011).

Kuantum nanokristaller ile yapılan optik sensörler sadece biyolojik malzemelerin tayininde değil aynı zamanda toksik ve çevreye zarar veren pek çok kimyasal malzemenin, gazların ve metalik ve metalik olmayan iyonların tayininde de kullanılmaktadır (Başlak ve ark., 2014).

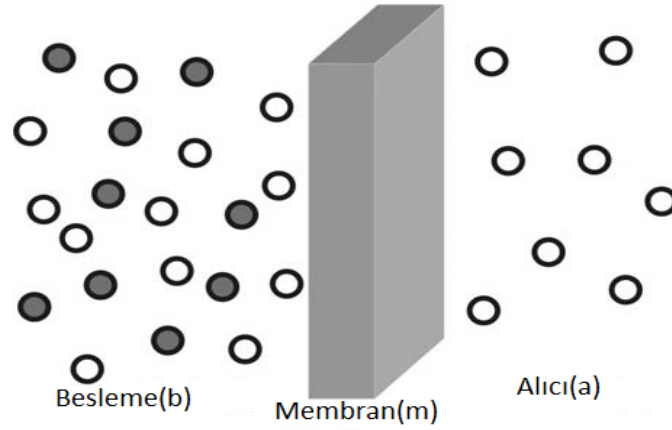
1.1.10.5. Membran Teknolojileri ile İlgili Uygulamaları

Toksik ve çevreye zararlı pek çok malzemenin tayininde kuantum nanokristaller ile yapılmış sensörlerin yanında nanokristal içerikli membran teknolojileri de kullanılmaktadır. Son yıllarda gelişen teknoloji ve artan nüfustan dolayı sınırlı miktarda bulunan kaynakların tüketimi hızlanmış ve kirlilik artmıştır. Bu durum insan sağlığı, doğal çevre ve sosyal ekonomiler açısından su kirliliğinin muamelesini gerektiren önemli bir sorun haline gelmiştir (Jiang, 2008). Sorunun çözümü için kaynakları kısmen de olsa geri kazanmayı sağlayan konvansiyonel arıtım yöntemleri ise yetersiz kalmıştır. Pek çok arıtma teknolojisi alanında membranlar saflaştırma, konsantre hale getirme ve fraksiyonlara ayırma gibi üç farklı amaç için yaygın bir kullanıma sahiptirler. Membranların kullanıldığı ayırma işlemleri, destilasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma tekniklerine göre basit olması, enerji tasarrufu sağlaması, yüksek seçicilik ve modülerlik sağlaması, kararlı olması ve düşük maliyetli olması gibi birçok avantajlara sahiptirler. Bu avantajlarından dolayı, membranlar her geçen gün yeni uygulama alanları bulmaktadır. Özellikle son yıllarda atık sulardan toksik boyar madde ve ağır metal iyonlarının tespiti ve temizlenmesinde daha yoğun bir şekilde polimer içerikli membranların (polymer inclusion membran (PIM)) kullanımı dikkat çekmektedir.

Membranlar genel olarak seçici bir bariyer veya gözenekli bir yapıya sahip olmalarından dolayı bir elek olarak da tarif edilebilirler. Membran çalışmalarında membranın iki tarafında iki ayrı faz bulunur. Bunlardan Alıcı ve besleme fazlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak membranlardaki seçicilik değişiklik gösterir (Kırdı, 2012). Bu tür membranlar ile yapılan ayırma işlemleri sıcaklık farkı, basınç ve elektriksel potansiyel gibi bir çok etkinin birleşmesi ile meydana gelmektedir (Saf, 2010). Membranların 3 türlü kullanım amacı vardır;

1. Saflaştırma amacıyla bileşendeki safsızlıkları uzaklaştırmak.
2. Deriştirme işlemiyle çözücü uzaklaştırılarak çözelti derişimini arttırmak.
3. Bileşenlerine ayırma işlemiyle malzemeyi bileşenlere ayırmaktır (Kırdı, 2012).

Membranların genel şematik bir gösterimi Şekil 1.35'te verilmiştir.



Şekil 1.35. Membranların genel şematik bir gösterimi (Saf, 2010).

Membran teknolojisinin diğer ayırma işlemlerine göre pek çok üstün özellikleri vardır. Bunlar aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

- Ayırma işleminde süreklilik vardır.
- Geleneksel ayırma araçlarıyla birlikte kullanılarak hibrid prosesler oluşturmak mümkündür.

- Enerji tasarrufu sağlanabilir.
- Maliyetleri gün geçtikçe düşmektedir.
- Kullanılan ekipmanların ve işlemler oldukça basittir ve işletim kolaylığı vardır.

Ancak bazı durumlarda membran teknolojisinin dezavantajları da olabilmektedir. Bunlar;

- Membran yüzeyinde meydana gelecek birikim,
- Membranların ömürlerinin kısa olması,
- Düşük seçicilik göstermesi gibi durumlar da dezavantajları arasında sayılabilir (Kırdı, 2012).

Geçmişten günümüze uygulanan membran sistemlerinde maksimum kararlılıkta ve seçicilikte membranlar üretmek adına PIM geliştirilmiş ve birçok çalışmada kullanılmıştır. PIM kimyasal sensörlerde, iyonların kolaylaştırılmış geçişine dayalı ayırma işlemlerinde (Arous ve ark., 2004), inorganik katyon ve anyonların, nötral ve yüklü metal komplekslerin ve organik anyonların ayrılmasında kullanılmıştır (Kırdı, 2012). Polimer içerikli membranlar şu özelliklere sahiptir;

1. Yüksek seçicilik ve kararlılığa sahiptirler.
2. Membran ayırma işlemi boyunca taşıyıcı kaybı önemsenmeyecek kadar azdır.

3. Bu tür membranlar plastikleşebilen (polimer) destek maddesi içerisine taşıyıcının fiziksel olarak sabitlenmesi ile hazırlanır. Membranların özellikleri plastikleştirici, taşıyıcı ve destek maddesinin uygun seçimi ile kolaylıkla değiştirilebilir. Bu sebeple bu tür membranları özel uygulamalar için özel olarak hazırlamak mümkündür.
4. Polimer içerikli membranlar en büyük avantajı pahalı, oldukça uçucu ve kolay alev alabilen özellikteki çözücülerin aşırı miktarda kullanıldığı çözücü ekstraksiyonuna alternatif olmalarıdır. Bununla birlikte PIM’de ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon eş zamanlı olarak gerçekleştirilmektedir. Bu sayede seçicilik ve ayırma oranı artmaktadır.

Sonuç olarak, PIM temelli sistemler uygulamada kolaylık, zararlı kimyasalların minimum düzeyde kullanılması ve membran içeriğinin ayarlanması ile istenilen seçicilik ve ayırma etkinliğini elde edilebilmesi gibi birçok avantaja sahiptirler (Kırdı, 2012).

2. KAYNAK TARAMASI

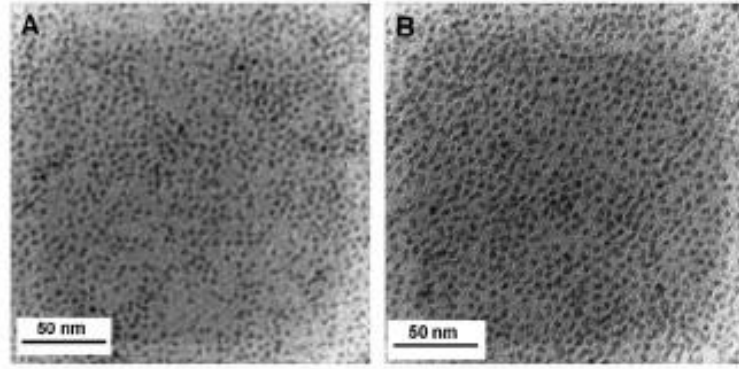
Kuantum noktacık nanokristaller ilk kez Bell Laboratuvarında çalışmaları esnasında Louis E.Brus ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Kuantum nanokristaller yarı iletken malzemeler arasında oldukça özel ve de benzersiz bir alt sınıfı oluştururlar. Bu taneciklere “kuantum dot” ismini ilk defa 1980’lerde Daniel Chemla ve David Miller isimli fizikçiler vermiştir (A quantum paintbox, 2003). Bu tarz yarı iletken parçacıklar pek çok endüstriyel kurum ve nanoteknolojik çalışmalar için sınırsız uygulamaya sahiptir. Bu malzemeler periyodik cetvelin II-VI, III-V veya IV-VI numaralı gruplarına ait elementler kullanılarak elde edilen materyallerdir.

Kuantum nanokristaller boyutlarının atomik düzeyde olması nedeniyle (2 ila 10 nanometre ya da 10 ila 50 atom çapından) pek çok alanda kullanım imkânı sağlamaktadır. Bu parçacıklar bilime ve de teknolojiye daha önce hiç görülmemiş özellikler sunarlar. Boyutlarının bu kadar küçük olması sayesinde bu parçacıklar (kuantum nanokristal-KN ya da quantum dot-QD), büyüklüklerine bağlı olarak farklı davranışlar göstermektedir. Bununla birlikte çok farklı optik davranışlar, üstün luminesans karakteristikleri ve yüksek kuantum verimi ve aynı zamanda üretim sonrasında bazı dış uyarılarla (voltaj ve ısı farkı, foton bombardımanı vs.) kullanımları esnasında elektriksel iletkenliklerinin değiştirilebilmesi üstün özellikleri arasında sayılabilir (Brus, 1990). Boyuta bağlı optik özelliklerinin değişimine, UV bölgede 2.3 nm büyüklüğündeki CdSe parçacıklarının turkuaz renk vermesine rağmen 5.5 nm büyüklüğündeki benzer materyaller portakal rengi göstermesi örnek olarak verilebilir. Bu nedenle, inorganik nanokristallerin sentezi esnasında partikül büyüklüğünün kontrol edilebilmesi de çalışmalar açısından büyük avantajlar sağlamaktadır. Zhang ve ark. (2004) yaptıkları ilk çalışmalarda, bu materyallerin büyüklükleri ve kompozisyonlarına bağlı olarak spektrumun geniş bir aralığında PL özelliklerinin ayarlanabildiği gösterilmiştir. Bu üstün özellikler sayesinde bu parçacıklar oldukça kullanışlı ve de vazgeçilmez materyaller haline gelmiştir.

Bu yüzden bu parçacıkların eldesi son yıllarda oldukça önemli bir hale gelmiştir. Nanokristallerin eldesi konusunda piyasada büyük endüstriyel kurumlardan biri olan Evident Teknoloji Şirketi ticari olarak pek çok farklı kompozisyonda kuantum nanokristal üretimi yapmaktadır.

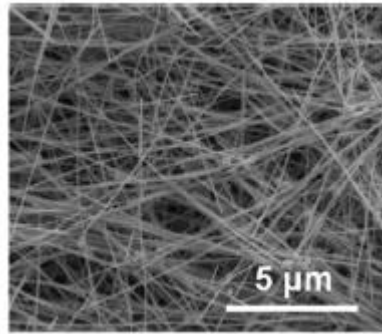
Nanokristalleri sadece ticari olarak değil aynı zamanda araştırma laboratuvarlarında uygun sentez yöntemleri ile elde etmek de mümkündür. Mesela, CdS

(Zhang ve ark., 2004), CdSe (Krauss, 2001), CdTe (Xing ve ark., 2008), ZnS (Li ve ark., 2007), ZnO (Li ve ark., 2009) ve ZnSe (Pradhan ve ark., 2007) gibi II-VI metal-kalkojen nanokristalleri, küçük kristallerde kuantum sınırlamasından dolayı verimli bir fotolüminesans (PL) göstermektedir. Çalışmalara verilebilecek bir başka örnek; Xing ve ark.'nın (2008) elde ettikleri noktasal CdTe nanokristalleridir. Şekil 2.1'de görüldüğü bu parçacıklar TEM görüntülerinde siyah noktacıklar halindedir.



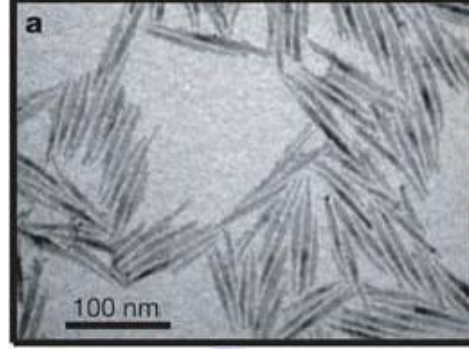
Şekil 2.1. Xing ve arkadaşlarının elde ettiği noktasal CdTe nanokristallerinin TEM görüntüsü (Xing ve ark., 2008).

Literatürde elde edilmiş partiküller sadece küresel değildir. Hong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada görüldüğü gibi, Ag'ten elde edilmiş nanotellerin çapı 100 nm ve boyları 5 μ m uzunluğundadır (Şekil 2.2) (Wei ve ark., 2009).



Şekil 2.2. Wei ve ark. (2009) tarafından sentezlenen Ag nanotellerin SEM görüntüsü.

Alivisatos ve ekibinin yaptığı sentezlerde nano boyutta parçacık şekliyle oynarak Şekil 2.3'den de görüldüğü gibi, küresel halden farklı olarak çubuk şeklinde nanokristaller elde edilebilmiştir (Manna ve ark., 2000; Milliron ve ark., 2004).

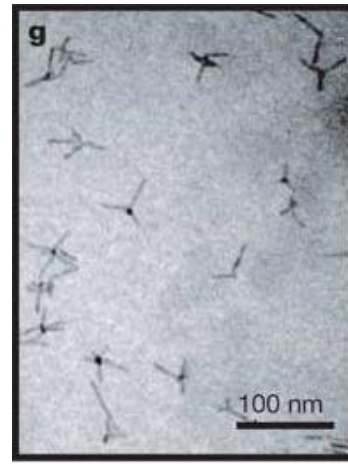


Şekil 2.3. Alivizatos ve grubu tarafından sentezlenen çubuk şeklindeki nanoparçacıkların TEM görüntüleri (Milliron ve ark., 2004).

Milliron ve ark. (2004) ve Manna ve ark. (2000) devam eden çalışmalarında parçacık şeklini kontrol etmede bir çok yöntem geliştirmişler ve Alivisatos ve ekibine ait olan bu çalışmalarda damlacık, sivri çubuklar, ve palmiye ağacı şeklinde birçok nanoparçacık sentezlemeyi başarmışlardır. Şekil 2.4'te bazı CdSe kristallerinin şekli ve büyüklüğünü gösteren TEM görüntüleri verilmiştir.



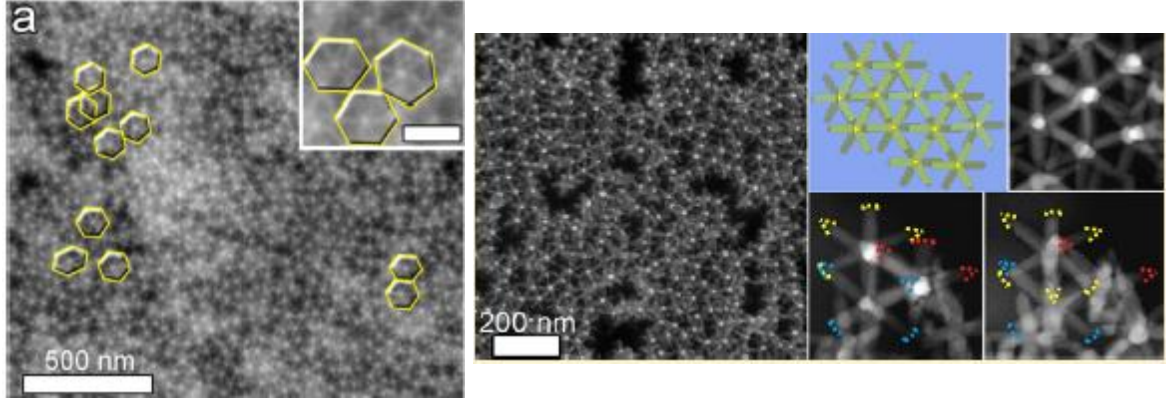
a



b

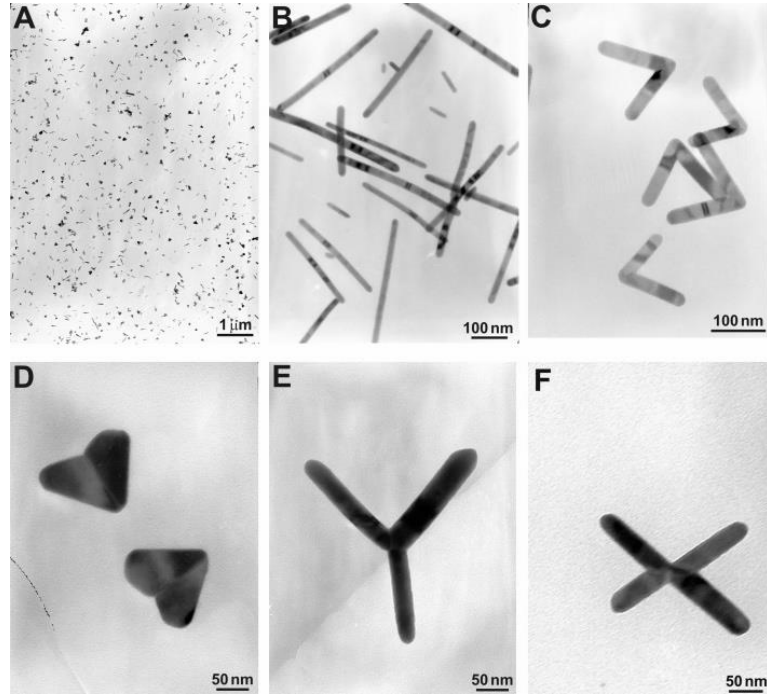
Şekil 2.4. a) ve b) Alivizatos ve arkadaşları tarafından sentezlenen bazı tetrapod şekilli CdSe nanokristallerine ait TEM görüntüleri (Milliron ve ark., 2004).

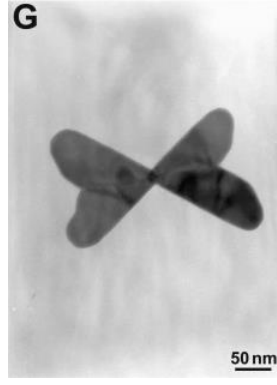
Arciniegas ve ark. (2014) ise bu şekilleri daha da çok geliştirerek oktapod şekilli CdSe/CdS nanokristallerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Arciniegas ve ark. (2014) tarafından sentezlenen oktapodların SEM görüntüleri.

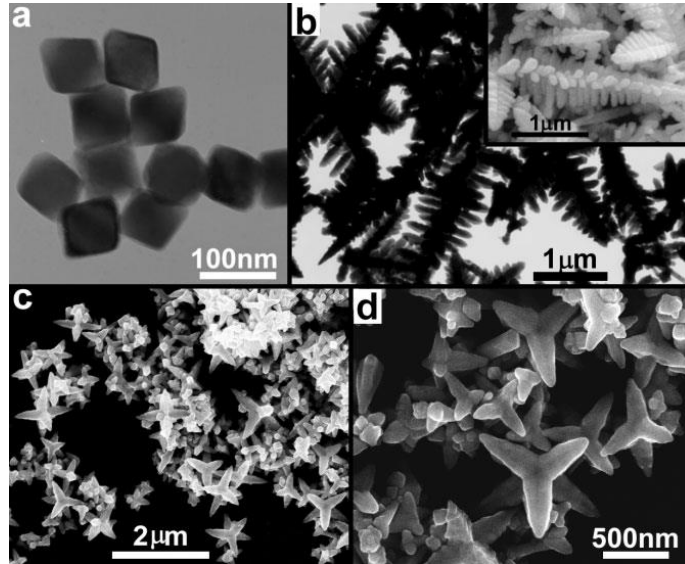
Tang ve ark. (2006) yaptıkları çalışmalarda daha da ileri düzeye ulaşmışlar ve nano boyutta partikül şekilleri oynarak Şekil 2.6'da görülen asimetric ve dallanmış şekilde parçacıkları elde etmişlerdir. Bu araştırmacılar yaptıkları bu çalışmada başlangıçta ilk önce L-sistein kullanarak CdTe noktacık kristallerini sentezlemişler ardından EDTA (etilen diamin tetra asetik asit) çözeltisi içinde uzun bir süre karanlıkta bekletmişler ve zamanla geometrik şekilleri farklı kristaller elde etmişlerdir.





Şekil 2.6. Tang ve ark. (2006) tarafından sentezlenen CdTe nanokristallerinin TEM görüntüleri; **a)** noktacıklar, **b)** nanorodlar, **c)** kontrol işareti şeklinde, **d)** pervane şeklinde, **e)** Y şeklinde, **f)** ve **g)** X şeklinde kristaller (Tang ve ark., 2006).

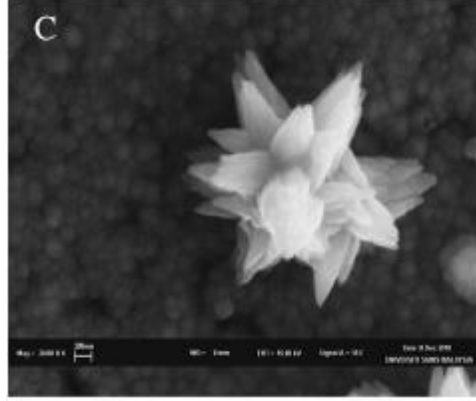
Sentez şartları yanında kullanılan yüzey aktif maddeler de partikül şekli üzerine büyük bir etkiye sahiptir. Buna en güzel örnek olarak, Zhao ve Qi'nin (2006) düşük sıcaklıkta elde ettikleri yıldız şeklindeki PbS nanokristalleridir. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler kullanılarak Şekil 2.7'de görülen PbS parçacıkları elde edilmiştir. Katyonik yüzey aktif madde olarak setil trimetilamonyum bromür, anyonik yüzey aktif madde olarak ise sodyum dodesilsülfat kullanılmıştır.



Şekil 2.7. Zhao ve arkadaşlarının sentezlediği PbS nanokristallerine ait **a, b)** TEM ve **c, d)** SEM görüntüleri (Zhao ve Qi, 2006).

Mahdi ve ark.'nın (2012) yaptıkları çalışmada ise $Zn_xCd_{1-x}S$ alaşım kristalleri için nanoçiçek şeklinde elde edilmiş yapılar rapor edilmiştir. Şekil 2.8'de görülen

$Zn_xCd_{1-x}S$ kristalleri mikrodalga yardımcı kimyasal depolama metodunu kullanarak cam yüzeyinde büyütülmüş ve araştırmacılar tarafından bu kristallerin XRD analizlerinde hekzagonal yapıda kristaller olduğu rapor edilmiştir.

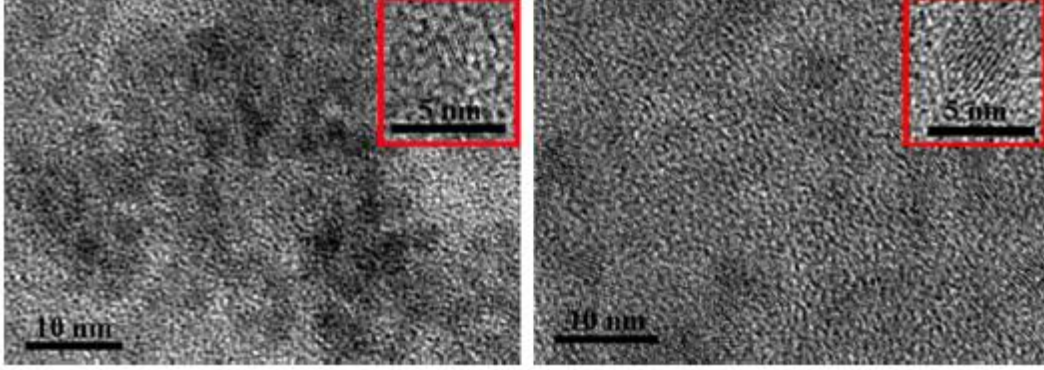


Şekil 2.8. Mahdi ve arkadaşları tarafından sentezlenen $Zn_xCd_{1-x}S$ alaşım kristallerinin SEM görüntüsü (Mahdi ve ark., 2012).

Tüm bu nanokristaller optik ve fiziksel özelliklerinin ayarlanabilmelerinden dolayı nanoskalada artan bir öneme sahiptir. Bu maddelerle ilgili yapılmakta olan çalışmalar sayesinde nanokristal türlerini çoğaltmak mümkündür. Çalışmalar, çekirdek yapıları yanında çekirdek-kabuk yapılarının (Cooper ve ark. 2010), uzun şekilli kuantum rodların (Li ve ark., 2006), doplanmış manyetik nano partiküllerin (Pradhan ve Sarma, 2011), karışık yarı iletken ve alaşım yapıları (noktacık yapı) (Gurusinghe ve ar., 2008) geliştirilmesine yol açmıştır.

Nanokristal yapısı içindeki metal ve kalkojen elementleri değiştirerek bu farklı tür kristalleri elde etmek mümkündür. Örneğin, CdS_xSe_{1-x} (Salim ve ark., 2007), $Cd_xZn_{1-x}Se$ (Schreder ve ark., 2000), CdS_xTe_{1-x} (Pons ve ark., 2009), ve $CdHgTe$ (Qian ve ark., 2007) şeklindeki II-IV numaralı yarıiletken alaşım nanokristalleri 3'lü alaşım yapıda sentezlenmiştir. $CdSe/ZnS$ (Cooper ve ark., 2010) ve $CdSe/CdS$ (Pan ve ark., 2005) şeklinde çekirdek-kabuk yapıları elde edilmiş ve $CdSe$ çıplak kristallerinin dışını ince bir tabakayla kaplayan materyaller sayesinde kristallerin PL kuantum verimi ve foto kararlılığı artırılmıştır. Wang ve Han (2010) ise yapmış olduğu çalışmada yüksek sıcaklık altında hidrotermal sentez rotasını kullanarak yakın infrared (NIR) emisyonu yapan $CdTe/CdSe$ çekirdek-kabuk nanokristallerini sentezlemişlerdir. $CdTe$

çekirdek nanokristallere kıyasla çekirdek kabuk yapısı için çok daha yüksek kuantum verimi (%44.2) ve kristalin foto kararlılığında artış rapor etmişlerdir. Şekil 2.9'da da görüldüğü gibi CdTe çekirdek yapısına ait TEM görüntüsünde kristalin kafes yapısında bazı bozukluklar görülmesine rağmen etrafı bir kabuk kristalle çevrelendiğinde kafes yapısındaki bozukluklar yok olmuştur.



Şekil 2.9. Wang ve Han tarafından elde edilen CdTe (sol) ve CdTe/CdSe (sağ) nanokristallerinin HRTEM görüntüsü (Wang ve Han, 2010).

Nanokristallerin eldesinde çok farklı sentez yöntemleri de kullanılmaktadır. Bunlardan biri de Pan ve arkadaşlarının yapmış olduğu CdSe ve CdSe/CdS sentezidir. Araştırmacılar bu parçacıkların sentezinde çift faz yöntemini kullanmışlar ve %60-80 gibi oldukça yüksek kuantum verimine sahip ve daha az toksik kristaller sentezlemişlerdir. Ayrıca bu sentez yönteminin diğer II-VI grubu elementlere de uygulanabileceğini ifade etmişlerdir.

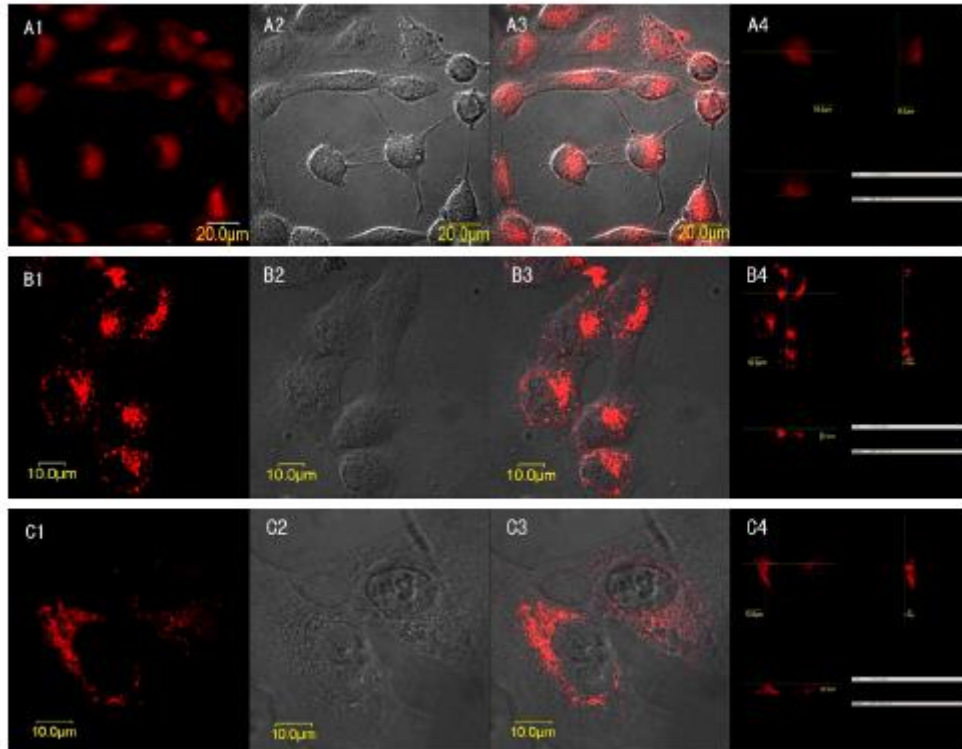
Benzer şekilde alaşım yapılar ($\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$) çekirdek yapıyı temsil etmek suretiyle yine çekirdek-kabuk ($\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{InP}$) yapıları alaşım nanokristaller ile de yapılabilmektedir. Alaşım yapıları kuantum nanokristaller çekirdek yapısında kullanılabileceği gibi bu kristalleri çekirdek etrafında kabuk olarak da oluşturmak mümkündür. Mesela, Pons ve ark.'nın (2009) elde ettiği CdTeSe/CdZnS (çekirdek-kabuk) şeklinde bu parçacıklar yakın infrared (NIR) emisyonu veren partiküllerdir. Bir başka örnek olarak Lifshitz ve ark.'nın (2008) yaptıkları çalışmada PbSe çekirdek, PbSe/PbS çekirdek-kabuk yapıları yanında $\text{PbSe}/\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$ şeklinde çekirdek kabuk yapıları da elde edilebileceğini göstermişlerdir.

Alaşım kuantum nanokristaller ile ilgili yapılan literatür çalışmalarında genellikle kadmiyum tellür temelli kompozisyonundaki yapılara oldukça çok

rastlanmaktadır. Mao ve ark. (2007) CdTeS, Liao ve ark. (2011) CdTe_xSe_{1-x}, Qian ve ark. (2007) ise yakın infrared emisyonlu CdHgTe/CdS kompozisyonunda ve su fazında kolay bir yöntemle nanokristaller sentezlemişlerdir. Bilim adamları bu sentezi tek bir reaksiyon ortamında gerçekleştirerek, yakın infrared (650-800 nm) emisyonu (Şekil 2.10) çok yüksek PL olan (özellikle PL kuantum verimleri %68) nanopartiküller elde etmişlerdir. Şekil 2.11’de görüldüğü gibi Mao ve ark. (2007) yaptıkları bu çalışmada su fazında elde ettikleri bu partiküllerin yaşayan hücrelerdeki biyolojik ve medikal uygulamalarını da gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.10. Mao ve ark. (2007) tarafından sentezlenen MPA kaplı, farklı büyüklüklerde ve yakın-infrared (NIR) emisyonu yapan CdTeS nanokristallerin UV lamba altındaki kırmızı emisyonları.



Şekil 2.11. Mao ve ark. (2007) tarafından sentezlenen 670 nm’de emisyon yapan CdTeS alaşım nanokristallerin HeLa, PLC ve QGY hücrelerindeki lazer konfokal taramalı mikroskop altındaki PL görüntüleri.

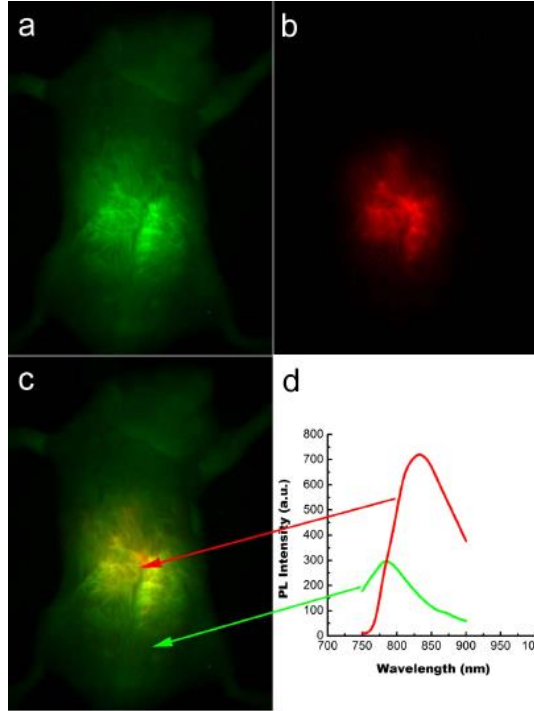
Bunun gibi literatürde yapılmış pek çok hücre görüntüleme ve etiketleme çalışması mevcuttur (Jiang ve ark., 2006; Mattoussi ve ark., 2012).

Alaşım nanokristaller ise homojen ve gradient olarak 2 tür alaşım yapı şeklinde ve partikül büyüklüğü değiştirilmeksizin optik özelliklerinde ayarlamalar yapılarak hazırlanabilmektedirler. Gurusinghe ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada CdS_xTe_{1-x} kristalleri, Wang ve ark. (2009) ise $CdTeSe$ alaşımları ile homojen türde alaşım nanokristaller sentezlemişlerdir. Ouyang ve ark. 2008 yılında yaptıkları çalışmada $Zn_xCd_{1-x}S$ 3'lü yapıda gradient alaşım nanokristalleri sentezlemişlerdir. Yaptıkları yapısal analizlerle de alaşım yapının iç kısmının kadmiyumca zengin, küresel yapının dış kısımlarının çinko ile zengin olduğunu tespit etmişlerdir (Ouyang ve ark., 2008).

Salim ve ark. (2007) trioktilfosfinoksit, trioktilfosfin, trifenilfosfin, oleilamin, hegzadesilamin, dioktilamin, trioktilamin ve 1-oktadeken gibi 8 farklı çözücüde ve 230-300 °C civarında $CdSexSy$ alaşım yapılarını sentezlemişlerdir. Bu sentezde Se/S oranını değiştirerek görünür bölgenin büyük kısmı üzerinde ayarlanabilen yüksek fotolüminesans özellikli nanokristaller elde etmişlerdir (Salim ve ark., 2007).

Kunatum nanokristallerin floresans kaliteleri çeşitli metal iyonları ile doplanarak da geliştirilebilir. Metal katyonları ile nanokristallerin doplanması, örneğin $ZnS:Mn^{2+}$ nanokristallerinin, yüksek lüminesanslı kuantum verimi gösterdiği ve ilginç optoelektronik özelliklere sahip olduğu rapor edilmesinden sonra, doplanmış yarıiletken nanokristaller son yıllarda ilgi görmektedir. Örneğin çevreyle daha dost ve daha az toksik olan Mn ve Zn gibi iyonlarla doplama literatürde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Sahoo ve ark., 2005). Mn ile doplamada Mn^{2+} iyonları, yarıiletken nanokristallerde yapısal bozuklukların yok edilmesi ve lüminesansın artırılmasında önemli bir rol oynar (Khosravi ve ark., 1995; Sooklal ve ark., 1996). Bunun yanında, Cu^{2+} (Begum ve ark., 2014) ve nadir toprak iyonlarından Eu^{2+} (Hori ve ark., 2004) gibi metal iyonları ve termal ısıtma, sol-jel prosesi, yardımcı çöktürme, mikro emülsiyonlar gibi teknikler kullanılarak ZnS gibi nanopartiküllerinin doplanması başarılı bir şekilde yapılmaktadır. Ayrıca, yüzeyi doyuran ve büyük ölçüde Mn doplu ZnS nanokristallerin radyoaktif olmayan merkezlerini azaltan, ZnO (Karar ve ark., 2004) veya SiO gibi etkili inorganik kaplama malzemeleri de fotolüminesansı artırmak için kullanılabilir. Doplanmış malzemelere bir örnek olarak; Yong'un (2009) yılında yaptığı çalışmada, Mn doplu ve yakın infrared bölgede emisyon yapabilen $CdTeSe/CdS$ nanokristallerini sentezlemiştir. Elde edilen kristallerin mükemmel lüminesans ve paramagnetik özellikler gösterdiği rapor edilmiştir. Mn doplu nanokristaller lizin biyomolekülü ile

sentezlenmiştir. Lisin bu kristallerin suda kararlı bir şekilde dağılabilmesi ve hedef moleküllere kolaylıkla konjuge olabilmelerini sağlamaktadır. Yong'un yaptığı bu çalışmada karakterizasyonda doplamak için Mn kullanıldığından dolayı partiküllerin manyetik özelliğinde artış gözlenmiştir.

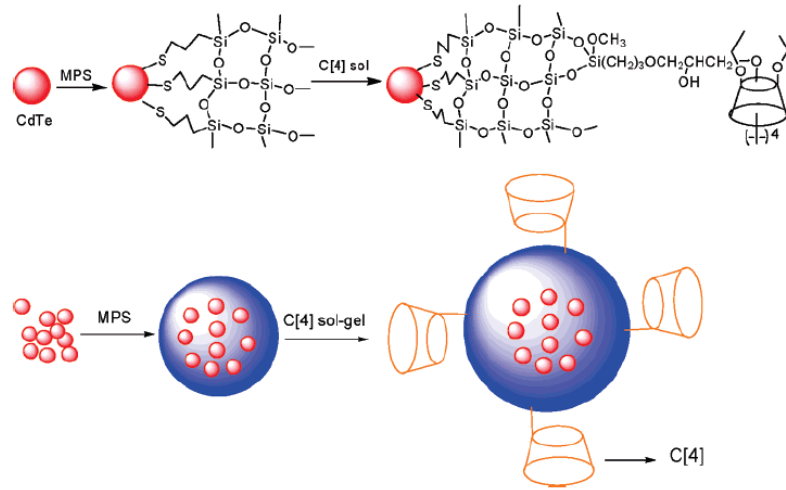


Şekil 2.12. Yong'un (2009) sentezlediği yakın infrared emisyon yapan Mn doplu nanokristallerin fare kanser hücrelerine enjekte edildikten sonra **a)** fareden gelen otofloresans, **b)** nanokristallerden gelen floresans, **c)** a ve b'nin üst üste çakıştırılmış hali, **d)** a ve b'nin ilgili floresans spektrumlarına ait görüntüleri.

Elde edilen bu kristaller reseptör yardımıyla pankreas kanser hücrelerine dağıtılarak etiketleme çalışması yapılmış ve kanserli hücreler teşhis edilebilmiştir. Şekil 2.12, fare hücrelerine enjekte edilen Mn-kuantum nanokristalleri ile gözlenen floresans emisyonlarına ait konfokal mikroskop görüntülerini göstermektedir.

Zhao ve ark. 2011 yılında yaptıkları çalışmada, hidrotermal sentez rotasını kullanarak yüksek sıcaklık ve basınç altında Zn iyonlarını kullanarak CdTe nanokristallerini sentezlemişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmada yeni bir yüzey aktif madde olarak N-asetil-L-sistein'i kullanmışlar ve elde ettikleri CdTe: Zn²⁺ kristalinin % 75.31'e kadar ulaşan yüksek kuantum verimine sahip olduğunu ayrıca yüksek kararlılık ve mükemmel biyoyumluluk gösterdiğini rapor etmişlerdir (Zhao ve ark., 2011).

Nanokristalleri kolloidal olarak suda ve organik çözücülerde çözünebilir halde elde etmek mümkün olduğu gibi yüzeylerine ligand değişim prosesleri ve modifikasyonları ile farklı ligandlar bağlamak ve farklı tür çözücülerde dağıtmak mümkündür. Ayrıca nanokristalleri pek çok uygulamada kullanabilmek için de yüzeylerinin modifiye edilmesi gerekmektedir. Li ve Qu (2007) yaptıkları çalışmada suda çözünebilir halde elde ettikleri CdTe nanokristallerinin yüzeyine sol-jel prosesi ile silika bağladıktan sonra yüzeyi aktif hale getirip kaliksaren türevlerini de bu yapıya bağlayabilmişlerdir (Şekil 2.13).

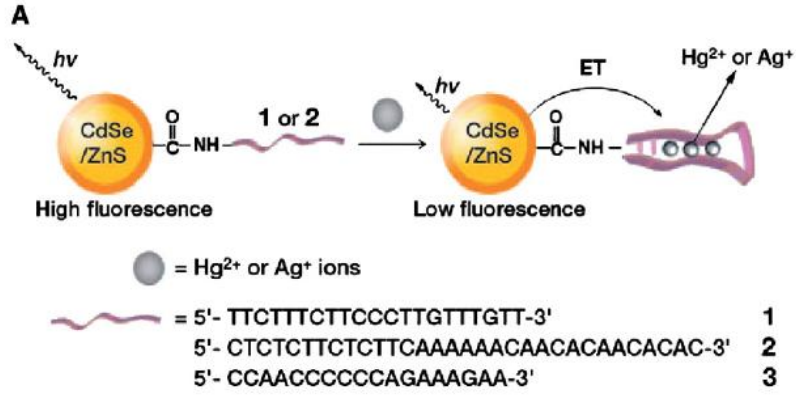


Şekil 2.13. CdTe nanokristallerinin SiO₂ ve C[4]-kaliksaren türevinin bağlanması (Li ve Qu, 2007).

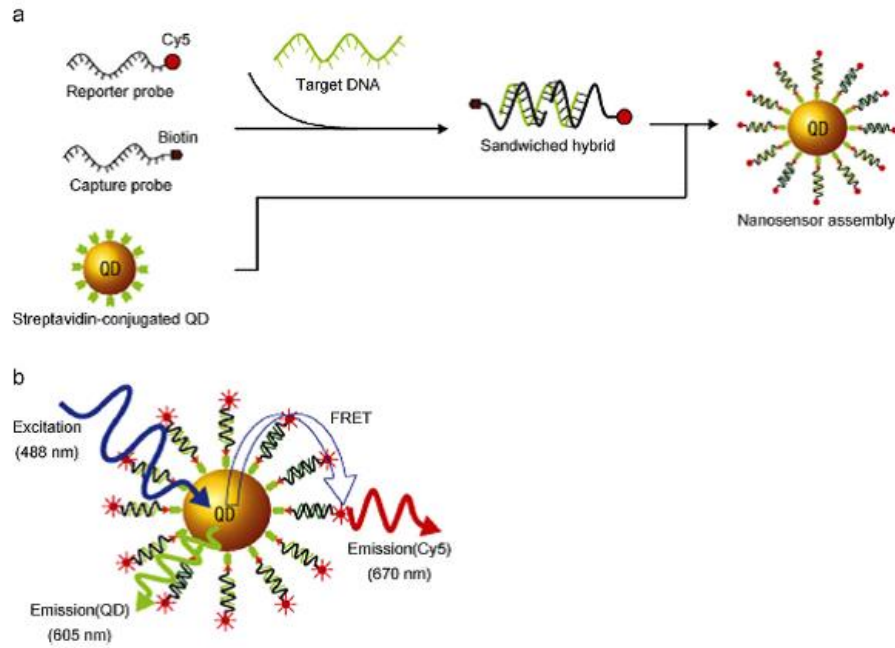
Li ve Qu (2007) elde ettikleri bu kristalleri pestisitlerin tayininde floresans sensörü yapımında kullanmışlar ve metomil pestisit maddesine özgü yüksek hassasiyete sahip lüminesans probu geliştirmişlerdir.

Bunun gibi pek çok biyolojik uygulama ile birlikte kuantum nanokristallerin biyolojik etiketleme uygulamalarında ilk defa kullanılmaları 1998’de Alivisatos ve grubu ile Nie ve grubu tarafından rapor edilmiştir (Bruchez ve ark., 1998; Chan ve Nie, 1998). Kuantum nanokristalleri kullanarak kimyasal pek çok toksik malzemeye özgü optik sensörler yanında ağır metal iyonları ve enzim, protein ve DNA gibi biyolojik pek çok moleküle özgü sensörler geliştirmek de mümkündür. Genellikle tayin edilmek istenen hedef molekül kuantum nanokristalin floresans özelliklerinde bir bozulma ve sönümlenme meydana getirir. Bu sönümlenme de genellikle kristal yüzeyinin moleküllerle etkileşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır ve hedef molekül konsantrasyonu

ile orantılı olarak bu etki görülmektedir. Böylece bu tarz sensörler kullanılarak hedef molekülün miktar tayinine yönelik analiz yapılması da mümkün olmaktadır. Bu tarz çalışmalara Freeman ve ark.'nın (2009) Hg^{+2} ve Ag^{+} metal iyonları için tiamin veya sitozin'ce zengin DNA ile yüzeyi fonksiyonlandırılmış CdSe/ZnS kuantum nanokristallerini kullanarak geliştirdikleri sensör örnek olarak verilebilir. Şekil 2.14'te görüldüğü gibi metal iyonları DNA tarafından sarılmış vaziyette iken yüksek floresans özellikli kristalden tayin edilmek istenen metal iyonlarına elektron transferi olmakta ve böylece kristal emisyonunda sönümlenme meydana gelmektedir.

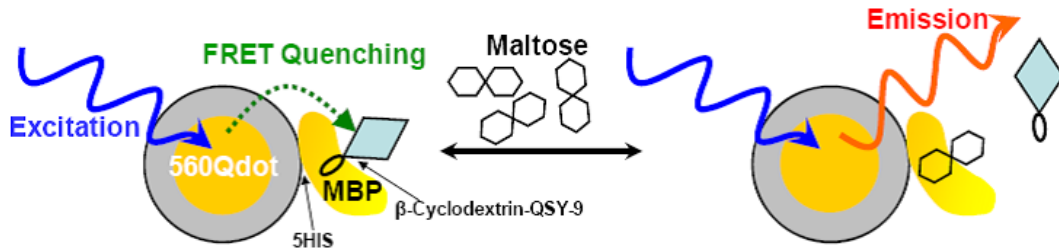


Şekil 2.14. Freeman ve ark. (2009) tarafından Hg^{+2} ve Ag^{+} iyonlarının tayini için tiamin veya sitozin'ce zengin nükleik asitlerle konjuge kuantum nanokristallere dayalı sensörün şematik gösterimi.



Şekil 2.15. Zhang ve arkadaşları tarafından geliştirilen basit bir nanokristal temelli DNA sensörünün şematik gösterimi (Zhang ve ark., 2005).

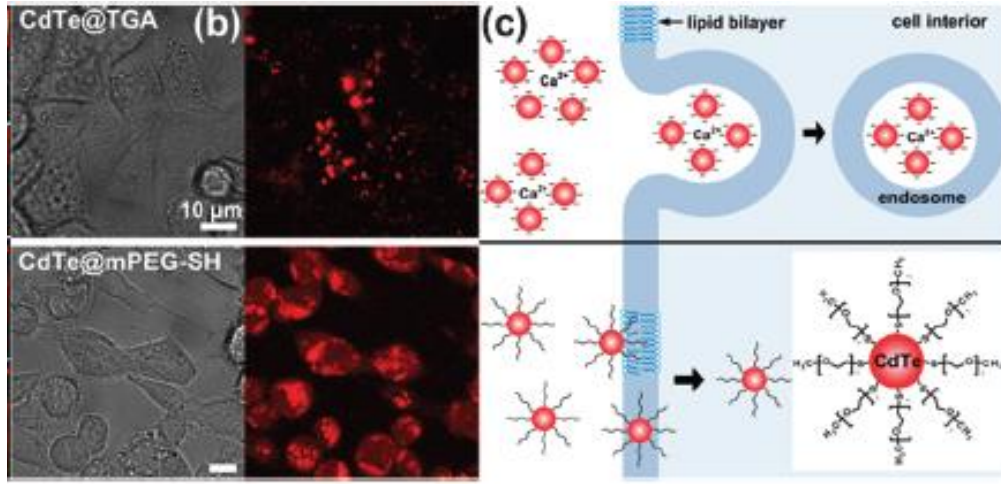
Zhang ve ark.'nın (2005) yaptığı bu çalışmada Şekil 2.15'te görüldüğü gibi DNA nanosensörü tasarımı hedef DNA dizisi biyotinle muamele edilmiş yakalama probu ve Cy5'e (Siyanin-5) bağlanmış bir kaydedici prob arasında sandviçlenmiş halde bulunmaktadır. Böylece mevcut sandviçlenmiş yapı, QD-sterptavidin konjugasyonundaki uygun hedef bölgelere oligonükleotid olarak bağlanmıştır. Şekil 2.15a hedef molekülün varlığında sensör oluşumunu, Şekil 2.15b ise, Cy5 akseptörleri ve kuantum nanokristal donörleri arasında FRET ile uyarılmış kuantum naopartikülün flüoresansının Cy5 ile emilmesini göstermektedir. Bu çalışma, tekli moleküllerin bağlanmasına göre çoklu moleküllerin bağlanması durumunda FRET veriminin daha yüksek olduğunu ve maksimum %54'e kadar arttığını göstermektedir (Zhang ve ark., 2005).



Şekil 2.16. Medintz ve ark. (2003) tarafından geliştirilen kuantum nanokristal-MBP nanosensörü.

Medintz ve ark.'nın (2003) yaptığı bu çalışma örneğinde ise CdSe/ZnS-MBP (MBP-maltoz bağlayıcı protein) ile maltoz için duyarlı bir sensör geliştirmiştir. Suda Çözünebilir CdSe kuantum nanokristaller ve MBP karşısında, MBP hem elektrostatik kendiliğinden bağlanma hemde metal affinite koordinasyonu ile kuantum nanokristallerin yüzeyine bağlanmıştır (Şekil 2.16). Çalışmaya göre, MBP'lerin fraksiyonunun artmasıyla, kuantum nanokristallerden gelen emisyon azalırken boyadan gelen emisyon artmıştır. Buna ilaveten boya ile etiketlenmiş MBP'lerden gelen emisyon şiddeti, farklı büyüklükteki kuantum nanokristallerden yayılan renge ve spektral örtüşmeye bağlıdır. β -siklodekstrin flüoresant olmayan QSY9 (süksinimidil ester boyar maddesi) sönmüleyici boyaya konjuge durumdadır ve CdSe/ZnS-MBP'nin kenarına bağlayan MBP sakkaritine bitişiktir. İkinci olarak da, maltoz β -siklodekstrin-QSY9 nun yerini değiştirir (Medintz ve ark., 2003).

Nanokristallerin elektronik ve biyolojik sahalarda pek çok uygulama alanı mevcuttur. İnorganik özellikteki bu kristallerin biyolojik alanlarda kullanılması için yüzeylerinin modifiye edilmesi ve biyoyumlu hale getirilebilmeleri gerekir. Bunu için de ligand değişim prosesleri ve yüzeyin farklı ligandlarla kaplanması önemli bir hale gelmektedir. Bu sayede nanokristalleri biyolojik etiketlemeden ilaç dağıtımında taşıyıcı olarak kullanılmasına kadar pek çok hastalıkların tedavisi amacıyla kullanmak mümkün olmaktadır (Alivisatos, 2004; Alivisatos ve ark., 2005; Prasad, 2004; Yong ve ark., 2006, 2007, 2008).



Şekil 21.7 b) CdTe-TGA ve CdTe-mPEG-SH varlığında yaşayan hücrelerin Konfokal miksorskop görüntüleri, **c)** ilgili nanokristallerin hücre içindeki şematik gösterimi (Dubavik ve ark., 2012).

Şekil 2.17’de görülen çalışmada ise Dubavik ve ark. (2012) suda dağılabilen partikül elde etmek için tiyol grubu bulunduran poli etilen glikol’ü (mPEG-SH) yüzey aktif madde olarak kullanmışlardır. Bu polimer nanokristallerin sadece suda değil aynı zamanda organik çözücülerde de dağılmasını sağlamaktadır. Şekil 2.17c’de görüldüğü gibi mPEG-SH kaplı CdTe nanokristalleri bütün hücre içinde dağılmış halde bulunurken, TGA kaplı olanlar ise şelatlaşmış metal iyonlarının varlığından dolayı yalnızca endozomların içinde bulunabilmiştir. Bu bulgu mPEG-SH kaplı CdTe nanokristallerini bütün hücreler ve hücre içi işlemleri izlemek için ajan haline getirmektedir (Dubavik ve ark., 2012).

Toksik ve çevreye zararlı pek çok malzemenin tayininde kuantum nanokristaller ile yapılmış sensörlerin yanında, kuantum nanokristalleri aynı zamanda pek çok organik ve inorganik materyaller ile kompozit malzeme oluşturmak ve bunları birçok toksik

boyar madde ve metal tayinlerinde kullanmak da mümkündür. Bu kompozit materyallere, nanokristal içerikli membranları ve membran teknolojileri örnek verilebilir. Günümüzde, pek çok kirletici madde için farklı membran prosesleri uygulanmakta ve bu proseslerin uygulama alanlarının geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar halen devam etmektedir. Bu prosesler, organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde oldukça etkili bir şekilde kullanılabilmektedir (Zhou ve Smith, 2002). Membran prosesleri içerisinde de özellikle PIM'ların, taşıma işleminde kullanımı uzun süre kararlı halde kalabilmeleri, taşımanın yüksek seçicilikte ve hızlı bir şekilde yapılabilmesi, kullanımlarının ve hazırlanmalarının kolay olması gibi pek çok avantajları vardır. PIM'lar bir taşıyıcının ve plastikleştiricinin polimer matriksi içinde homojen olarak dağıtılmasıyla hazırlanmaktadır. Bu şekilde hazırlanan PIM'lar, özellikle metal iyonlarının ve küçük organik bileşiklerin taşınmasında kullanılmıştır (Ersöz, 2007, Tor ve ark., 2009). Çalışmalarda kullanılan taşıyıcı maddeler genelde organik bileşiklerdir (Kırdı, 2012). Ancak çok yeni olmakla birlikte son yıllarda inorganik malzemeler de membranlarda taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaktadır. Bu konuda Algarra ve ark.'nın (2013) yaptığı çalışma örnek verilebilir. Bu çalışmada poli propilenimin dendrimerlerin CdSe nanokristalleri ile kaplandıktan sonra bunlar selüloz membran yapısına gömülü hale getirilmiştir. Algarra ve ark. elde ettikleri bu nanokompozit malzemenin elektrokimyasal olarak karakterizasyonunu yapmışlar ve $CdCl_2$ kullandıklarında Cd^{+2} iyonlarının varlığında elektriksel sinyallerdeki değişimlerden yola çıkarak bu malzemelerin ağır metal iyonları için sensör olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Zaitsev ve ark., (2014) ise yaptıkları çalışmada, polimer membranlar içerisine kuantum nanokristal yerleştirerek bunun bakteriorodopsin (bR) fotoevre (bacteriorhodopsin (bR) photocycle) üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmada etkileşim oluşumu ve çürüme oranlarının artması ile karakterize edilen ve enerji transferi yapabilen polimer-kuantum nanokristal komplekslerinin örnekleri elde edilmiş ve bunların biyolojik olarak basit FRET özelliği gösterdiği bulunmuştur. Basit ve önemli bir uygulama olan bu çalışma sayesinde literatüre yeni biyo-nanohibrit materyaller (membran-kuantum nanokristal) kazandırılmıştır. Ayrıca parametreler geliştirilerek fotovoltajik hücrelerin ve optoelektronik cihazların geliştirilmesinde faydalı olacağı rapor edilmiştir.

Algarra ve ark. (2013) ve Zaitsev ve ark. (2014)'nın yapmış oldukları bu çalışmalar oldukça yeni ve günceldir. Bu tez çalışması kapsamında, nanokristallerin

membran içine karıştırıldıktan sonra boyar maddelerin tayininde kullanılması da yine oldukça yeni bir tür çalışmadır ve literatüre yeni bir bakış açısı kazandırması beklenmektedir.

Kuantum nanokristallerin emisyon dalga boyları geniş bir aralıkta ayarlanabildiğinden ve yarı iletken özellikte olmalarından dolayı bu tür kristaller, güneş pili, tamamen inorganik (LED) ve organik-inorganik hibrit LED (Sullivan ve ark., 2003) olmak üzere 3 başlık altında optoelektronik cihazlarda uygulama alanı bulmaktadır. Duyarlı hale getirilmiş (quantum dot-sensitized solar cell (QDSSC)) güneş pillerini bu tarz çalışmalara örnek olarak verebiliriz. Bu şekilde kuantum verimi çok yüksek güneş pilleri elde edilebilmektedir (Prabakar ve ark. 2009). Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, güneş ışınlarının elektriğe dönüştürülebilmesi büyük bir öneme sahiptir.

Bütün bu literatür açıklamalarının verdiği aydınlatıcı bilgilerden anlaşıldığı üzere bu tarz nanokristallerin sentezlenmesi ve yaygın bir uygulama alanı bulabilmesi alternatif enerji kaynakları, çevresel analizler ve biyolojik uygulamalar açısından büyük bir önem taşımaktadır.

3. MATERYAL METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalar sırasında kuantum nanokristal sentezinde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kuantum Nanokristal Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık Derecesi
Kadmiyum klorür ($\text{CdCl}_2 \cdot 5/2 \text{ H}_2\text{O}$)	Sigma-Aldrich	Technical grade
3-merkaptopropiyonik asit (MPA)	Sigma-Aldrich	$\geq\%99$
Tiyoglikolik asit (TGA)	Sigma-Aldrich	$\geq\%99$
Toz telleryum (Te)	Fluka	200 mesh $\%99.5$
Toz selenyum (Se)	Sigma-Aldrich	100 mesh $\% 99.5$
Sodyum bor hidrit (NaBH_4 -Sodyum bor tetra hidrür)	Sigma-Aldrich	$\%99.99$
Tiyoüre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)	Sigma-Aldrich	$> \% 99$
Dodekantiyol (DDT)	Fluka	$\%98$
Potasyum hidroksit (KOH)	Fluka	Pellets pure
Etanol	Sigma-Aldrich	$\%99.5$
Propanol	Sigma-Aldrich	pure
Aseton	Sigma-Aldrich	$\%99.5$
Toluen	Sigma-Aldrich	$\%99.8$

Nanokristal sentezlerinde Milli-Q ultra saf su (Millipore) çözücü olarak kullanılmıştır. Sensör çalışması için kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Sensör Çalışmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık Derecesi
2-Hidroksi 1-Naftaldehit (2H-1N)	Sigma-Aldrich	technical grade
9,10 Fenontrekinon (PQ)	Sigma-Aldrich	%95
9-Antrasen karboksaldehit (9-AC)	Sigma-Aldrich	%97
Kinolin (Q)	Sigma-Aldrich	%98
Dibenzil	Merck	Pellets pure

PAH çözeltilerinin hazırlanmasında etanol kullanılmıştır. Çalışmalarda membran yapımında ve membran geçirgenlik çalışmasında çözeltilerin hazırlanması için kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık Derecesi
Selüloz triasetat (CTA)	Merck	Pure
Hidroklorik asit (HCl)	Merck	%37
2-nitrofenil oktil eter (C ₁₁ H ₁₅ NO ₃)	Fluka	Selectophore
Potasyum klorür (KCl)	Merck	Pure
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck	Pellets pure
Rhodamine B	Sigma-Aldrich	%97
Diklormetan	Fluka	Pure

3.2. Kullanılan Cihazlar

Çözelti hazırlama ve pH ayarlama sırasında karıştırma amacıyla WiseStir marka manyetik karıştırıcı, membran çalışmalarında saf su elde etmek için Elga marka Deiyonize ultra-saf su cihazı ve 0.0001 g duyarlılıkta tartım yapılabilen ANT marka analitik terazi tartımlar için kullanılmıştır. Çözelti hazırlama ve aktarma işlemlerinde 100-1000 μL ve 20-200 μL ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında ve ince film kaplama için yüzey temizliğinde Wise Clean marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Nanokristallerin kaplanacağı cam yüzeylerinin temizliği için Jelight marka 42-220 model UV Ozon (UVO) temizleyici cihaz ve ince film kaplama yapmak için de Laurell marka WS-400BZ-6NPP/LITE (REV.MS) model döngüsel kaplama (spin coater) cihazı kullanılmıştır.

Elde edilen nanokristallerin karakterizasyonunun yapılmasında pek çok cihaz kullanılmıştır. Kristallerin yapısal karakterizasyonu için Bruker New Advance D8 ve Rigaku marka X ışınları Difraktometresi-Küçük Açık X ışınları Saçılması (XRD-SAXS), Jeol Marka Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılmıştır.

Nanopartiküller ile elde edilmiş membranların elementel analizi için Thermo-VG SIGMA probe marka XPS cihazı, Krüss marka FM40Mk2 Easy Drop model yüzey temas açısı ölçüm cihazı ve Perkin Elmer marka Spectrum 100-ATR FTIR cihazı kullanılmıştır. Kuantum nanokristalli membranların yüzey görüntüleme işlemleri için 501 Meta Duo Scan model Lazer Taramalı Konfokal Mikroskop ve NT-MDT marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) teknikleri kullanılmıştır. Kuantum nanokristallerin yüzey görüntülemesi için çözeltilerinden ince film hazırlanmasında kullanılan camların yüzeyleri Jelight marka 42-220 model UVO temizleyici ile temizlenmiş ve nanokristal çözeltilerinden ince film kaplanması için Laurell marka WS-400BZ-GNPP/LITE model döngüsel kaplama cihazı kullanılmıştır. Membranların floresans şiddeti ölçümü için uyarma lazeri için PicoQuant marka diot laser 451 nm ve Andor marka CCD cam for PL Newton EMCCD fotolüminesans cihazı kullanılmıştır. Spektrograf olarak Princeton Instruments marka Acton SP2300i ve Grating 300 g/mm 500 blaze wavelength ve floresans ömrü ölçümü için pulse duration 300 psec ve Perkin Elmer marka APD raise time 2 ns, analizci olarak da PicoQuant marka standart çift kanallı PicoHarp 300 kullanılmıştır.

Nanokristalleri ve nanokristalle hazırlanmış membraları uyararak bunların floresans emisyonu verdiğini göstermek için 365 nm dalga boylu UV lamba kullanılmıştır. Optik absorpsiyon ölçümleri Biochrom Libra S22 marka UV-vis spektrofotometresi ve fotolüminesans çalışmaları ise HITACHI F-7000 marka floresans spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir. Kristallerin sıcaklığa duyarlı fotolüminesans ve floresans ömrü ölçümleri 420 nm dalga boylu TOPTICA marka lazer, 450-550 nm düşük geçişli Si diot ve HAMAMATSU marka foto çoğaltıcı tüplü (PMT) dedektör ve görünür bölge geçirimli filtre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanokristal ölçüm sistemini soğutmak ve farklı sıcaklıklarda ölçümü gerçekleştirmek için sıvı helyum kullanılmıştır. Soğutma işleminden ısıtma işlemi için Lake Shore marka sensör ve ısıtma cihazı kullanılmıştır. Kuantum verimi ölçümleri ise 420 nm dalga boylu ve 4 mW gücünde TOPTICA marka lazer ve Silikon Fotodiot dedektör (990 nm'ye kadar) kullanılarak, Newport's 819D (3 port), Diameter: 6" özellikli entegre küre içinde gerçekleştirilmiştir.

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1. Optik Analiz Yöntemleri

3.3.1.1. UV-görünür bölge absorpsiyon tekniği

Kuantum nanokristallerin sentezi yapılırken kristal büyümelerini kontrol etmek için sürekli olarak kullanılan bir analiz yöntemidir. Reaksiyon ilerledikçe kristaller büyüyeceği için kristalin absorpsiyon bantları da kırmızı bölgeye doğru kayacağından parçacık oluşumu ve büyümeleri bu teknik ile kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Bununla birlikte nanokristallerin hava, ışık ve nem hassasiyetleri gibi tayinlerde de bu teknik kullanılabilir. UV-görünür bölge optik absorpsiyon ölçümleri kristallerin şekli veya kristal yapısındaki bozukluklar ile ilgili kesin bilgi vermemekle beraber sentez esnasında parçacık büyüme hızının kontrolü açısından kullanılması zorunlu olan bir tekniktir. Kısaca nanokristallerin sadece optik özellikleri ve kristallerin büyüme hızlarının kontrolü işlemlerinde kullanılır (Biyoküre, 2011).

3.3.1.2. Floresans spektroskopisi tekniği

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile olduğu gibi Floresans spektroskopisi tekniği ile de floresans emisyonuna sahip olan nanokristallerin büyüme hızı kontrol edilebilir. Ancak floresans spektroskopisi tekniğinde UV-görünür bölge spektroskopisi tekniğinden farklı olarak nanokristal yüzeyinde bozukluk olup olmadığı anlaşılabilmektedir. Floresans ölçümünde kristalden gelen ana floresans bandı yanında geniş ve şiddeti düşük bantlar başka emisyon bantları gözlenirse, bu durum kristal yüzeyinde bozukluk olduğunun bir göstergesidir. Floresans spektroskopisi tekniği sayesinde floresans kuantum verimleri hesaplanabilmektedir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen yüzde değerler elde edilen nanokristallerin emisyon kalitesi hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca floresans ölçüm sistemleri bir soğutucu düzeneğe entegre edilerek sıcaklığa bağlı olarak floresans şiddeti ölçümleri yapılarak malzemelerin sıcaklıkla kuantum verimi değişimleri de belirlenebilmektedir. Floresans şiddeti ölçümleri sistemlerinde uygun aparatlar kullanılarak malzemelerin floresans ömürleri de belirlenebilmektedir (Biyoküre, 2011).

3.3.1.3. Konfokal mikroskop tekniği

Bilgisayar ve lazer ışınlarının birleştirilmesiyle elde edilen görüntünün değerlendirilmesi ve üç boyutlu görüntülerle hücre içi çalışmalarını ortaya koyan bir mikroskop türüdür. Konfokal mikroskop, bir mikroskobik görüntünün optik çözünürlüğünü ve görünür lüğünü arttırmak amacı ile noktasal ışıklandırma ve odak düzleminden daha kalın örneklerde, odaklanmamış ışığı yok etmek için pinhole denilen küçük bir düzlemsel delikçiğin kullanıldığı bir görüntüleme tekniğidir. Elde edilen görüntülerin üç boyutlu yapılarının belirlenmesini mümkün hale getirir. Bu teknik bilim ve endüstride son zamanlarda özellikle biyolojik bilimlerde, yarı iletken nanokristallerin incelemesinde ve materyal biliminde önem kazanmıştır. Özellikle floresans emisyonu veren malzemelerin lazer ile uyarılması ve elde edilen emisyon sayesinde bu malzemelerin görüntülenmesini sağlamaktadır (Konfokal mikroskobu, 2006).

3.3.2. Yapısal Analiz Yöntemleri

3.3.2.1. X Işınları saçılması (XRD) tekniği

X ışınları saçılması tekniği ile kristallerin şekli belirlenmektedir. Elde edilen 3'lü alaşım yapıların kendisini oluşturan 2'li çekirdek yapıları veya çekirdek/kabuk yapısı ile karşılaştırması yapılarak yapısal analizlerinin yapılabileceği bir tekniktir. 3'lü alaşım yapılar içindeki yapıyı oluşturan malzeme oranının değişimi sayesinde ölçülen piklerde kaymalar meydana gelir, böylece kristalin kompozisyonu takip edilebilmektedir. X ışınları saçılması ölçümü ile elde edilen piklerden Scherrer denklemi kullanılarak ortalama partikül büyüklüğü hesaplanabilmektedir.

$$D_C = \frac{0.9\lambda L}{(\cos\theta)} \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'de D_C kristal çapını, L saçılma pikinin yarı şiddet genişliğini, λ X ışını dalga boyunu, ve θ ise saçılma açısını göstermektedir. Buradan bulunan çap değerleri X ışınları taramalı analiz (Transmission-small angle X-ray scattering (T-SAXS)) sonuçları ile kıyaslanarak partikül büyüklüğü doğrulanabilir (XRD, 2014).

3.3.2.2. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu HR-TEM tekniği

Geçirimli mikroskop, optik mikroskoba benzer bir çalışma sistemine sahiptir. Tek fark, ışık ışını yerine elektron ışını kullanılmasıdır. Fiziki çalışma sistemi tamamen farklı olmasına rağmen, burada optik mercekler yerine elektron mercekleri kullanılır. Görüntü bir ekranda veya foto grafik levhada elde edilir. Elektronlar çok kolay yollarından sapabileceklerinden, bütün işlem ve görüntünün elde edilmesi tamamen bir vakum içerisinde gerçekleştirilir. Çok ince bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronların örnek ile etkileşimleri sonucu oluşan görüntü büyütülür kamera gibi bir sensör üzerine odaklanır. Bu teknik ile elde edilen kristallerin şekli, büyüklüğü, kalitesi ve atom dizilişi hakkında kesin sonuç elde edilir. Bu teknik sayesinde parçacıkların kristal yapılarındaki bozukluklar çok net bir şekilde belirlenmektedir (Yenel, 2012).

3.3.2.3. Atomik güç mikroskobu (AFM) tekniği

Atomik Kuvvet Mikroskobu maddenin yüzeyini atom inceliğinde bir manivela ile tarar. Manivela yüzey üzerinde hareket ettikçe, maniveladaki sapmalar laser demetleri ve fotodiyotlar yardımıyla belirlenir. Özellikle nanokristallerin oluşturulan ince filmlerin yüzey topolojisi ve faz farklılığı ölçümlerini belirlemede kullanılır. AFM’de nanokristalin büyüklüğü hakkında bilgi edinmek mümkündür. Ancak bunun için uygun uç (tip) kullanılması gerekir. Malzemelerin topolojinin (yüzey yapılarının) belirlenmesinin yanında faz farkı analizinden malzemenin yüzey kaplamasının kalitesi hakkında da bilgiler elde edilmektedir (Yenel, 2012).

3.3.2.4. X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği

Yüzey analiz yöntemi olan X ışını fotoelektron spektroskopisi ile atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronlar fotoelektrik olay sonucu uyarılır. Uyarılan elektronların kinetik enerjileri sayesinde bağlanma enerjileri hesaplanır ve böylece numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilebilir. X ışını fotoelektron spektrumlarındaki tepelerin (pik) enerjileri tespit edilerek numunenin hangi atomları içerdiği de bulunabilir (X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (SPECS), 2011).

3.3.2.5. Yüzey Temas Açısı Ölçüm Tekniği

Bir sıvı damlası düz katı bir yüzeye temasa ettiğinde sıvı damlasındaki moleküler kuvvetler ile sıvı ve katı arasındaki moleküler kuvvetlerin büyüklük farkına bağlı olarak sıvı damlası belli bir şekil alır ve belirli bir temas açısı ortaya çıkar. Sıvı damlası kendi yüzey alanını en küçük hale getirerek küreselleşme eğilimi gösterirken aynı zamanda temasta olduğu katı yüzeyine yayılarak yapışma eğilimi de gösterir. Temas açısı bu iki eğilim arasındaki dengenin bir ölçüsüdür. Yüzey temas açısı ölçüm cihazları sıvı damlasına ait görüntülerini kaydeder. Ayrıca zamana bağlı olarak damla şeklini otomatik olarak analizleyebilir. Sıvı damlasının şekli, sıvı yüzey gerilimi ile sıvıyı çevreleyen ortam arasındaki yoğunluk farkından dolayı meydana gelir. Temas

açısı ölçümleri, sıvının yüzey gerilimi, ıslanabilirlik, sıvı emilimi, serbest yüzey enerjisi ölçümleri, sıvı yayılması, yüzey heterojenliği, yüzey temizliği vb. gibi konularda bilgi sağlar (Yılmaz, 2006).

3.3.2.6. FT-IR Spektroskopisi Tekniği

Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. Bu tarz cihazların çalışma prensibine göre kızılötesi ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorbe edilmektedir ve ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Bu tarz cihazlarda her dalga boyunu ayrı ayrı taramaya ihtiyaç olmadan birkaç saniye içinde hızlı bir şekilde spektrumlar kaydedilir ve yarık ya da prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilir. Ayrıca alınan spektrumda sinyal/gürültü oranı diğer spektroskopi yöntemlerine göre oldukça yüksek olduğu için absorpsiyon bantları net ve şiddetli bir şekilde gözlenebilir.

Bu teknik ile moleküler bağ karakterizasyonları yapılabilir. Böylece numunedeki organik bileşiklerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar belirlenebilir. Ayrıca bu yöntem ile iki tür bileşiğin aynı olup olmadığı ile ilgili bilgi edinilebilir. Numunedeki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı gibi numune yapısı ile ilgili analiz yapılabilir. Pek çok karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve protein gibi biyokimyasal türlerin yapı analizleri açısından da belirleyici bir tekniktir (Biyoküre, 2011).

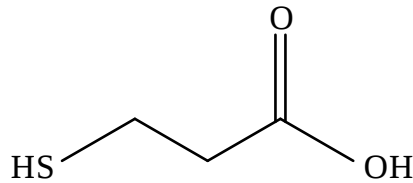
3.4. Suda Çözünebilen Kuantum Nokta Nanokristallerin Elde Edilmesi

3.4.1. CdTe Çekirdek Yapılı Noktacık Nanokristallerin Elde Edilmesi



Şekil 3.1. Nanokristallerin eldesi için kullanılan deney düzeneği.

Kristal sentezleri literatürde daha önceden verilen metoda dayanarak gerçekleştirilmiştir (Piven ve ark., 2008). Sentezlerde Şekil 3.1’de görülen reflaks sistem düzeneği kullanılmıştır. Bu reaksiyonlarda öncelikle yüzey aktif madde olarak Şekil 3.2’de yapısı görülen 3-merkaptopropiyonik asit (MPA) kullanılmıştır. Kadmiyum kaynağı olarak da kadmiyumun suda çözünebilen klorürlü tuzu kullanılmıştır.



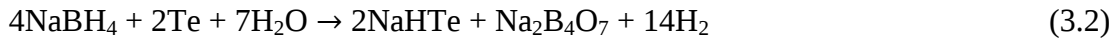
Şekil 3.2. 3-Merkaptopropiyonik Asitin (MPA) yapısı.

3.4.1.1. Katyonik Başlatıcının (Kadmiyum-tiyol kompleksinin) Hazırlanması

Katyonik başlatıcı Cd(MPA)_2 kompleksini hazırlamak için 1.0 mmol $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ ve 2.0 mmol MPA 200 mL suda çözündürülür. Bu karışımın pH'ını ayarlamak için 1.0 mol/L konsantrasyonda KOH kullanılır. Manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırmak ve sürekli olarak pH metre ile kontrolünü sağlayarak baz çözeltisi ilavesi ile çözeltinin pH'ı 12'ye ayarlanır. Hazırlanan kadmiyum-tiolat kompleksi 3 boyunlu 250 mL'lik balona aktarılıp soğutucuya bağlanır. Sentezler Şekil 3.1'de görülen reflaks sistem düzeneğinde gerçekleştirilir. Yağ banyosunun sıcaklığı çözeltinin sıcaklığının 100 °C olmasını sağlayacak şekilde ayarlanır. Kompleks çözeltisi bu sıcaklıkta 30 dakika N_2 gazı altında karışmaya bırakılır.

3.4.1.2. Anyonik Başlatıcının (NaHTe) Hazırlanması

Anyonik başlatıcı NaHTe hazırlamak için, 0.5 mmol NaBH_4 ve 0.2 mmol Te tozu tartıldıktan sonra ağzı kapalı bir balona konularak N_2 gazına doymaya bırakılır. Bu balona gaz çıkışı verilir. Yaklaşık 40 dk gaza doyurduktan sonra katı karışım üzerine 10 mL saf su ilave edilir. Bu çözelti su banyosu içinde 80 °C'ye ısıtılır. Gaz çıkışı sona erdiğinde ve çözelti hafif mor-pembe renk aldığında reaksiyon tamamlanmış olur. Reaksiyon aşağıdaki denkleme (Eşitlik 3.2) göre meydana gelmektedir.



Hazırlanmış NaHTe çözeltisinin tamamı azot gazı altında bekleyen ve karışmakta olan kadmiyum-MPA çözeltisi üzerine enjektör ile hızla enjekte edilir. 15 dakika sonra CdTe kristalleri oluşmaya başlar ve çözeltinin floresans emisyonu vermeye başladığı görülür. Oluşan çekirdek yapılarının büyümesini sağlamak için reaksiyon karışımı 100 °C sıcaklıkta ve azot gazı inert ortamında reflaks edilir. Farklı zaman aralıklarında çözeltiden alınan küçük miktarlardaki numunelerin UV-görünür absorpsiyon ve floresans spektrumları alınarak partikül büyümesi kontrol edilir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre parçacıklar istenilen boyuta ulaştığı zaman sıcaklık kapatılıp reaksiyon durdurulur. Reaksiyon durdurulduktan sonra, reaksiyon balonu içindeki karışım bir behere aktarılır ve 2-propanol ile çöktürülür. Daha sonra çöktürülen

karişım santrifüjlenir ve 2-propanol ile 3 kez yıkanır. Elde edilen kırmızımsı renkteki materyal gece boyu oda sıcaklığında kurumaya bırakılır.

Çekirdek CdTe sentezlerinde 2 farklı miktarda (molce) yüzey aktif madde kullanılmış ve yüzey aktif madde miktarının etkisi gösterilmeye çalışılmıştır. Bunun için detaylı bir şekilde bahsedilen CdTe sentezinde 2.0 mmol yüzey aktif madde ile çalışılırken, buna alternatif olarak yüzey aktif madde miktarı artırılmış ve 2.5 mmol MPA kullanılmıştır. Diğer bütün malzemelerin mol miktarları sabit tutulmuştur (Başlak ve ark., 2014).

3.4.2. CdTe_xSe_{1-x} Alaşım Yapılı Noktacık Nanokristallerin Elde Edilmesi

CdTe_xSe_{1-x} alaşım yapılı kuantum nanokristalleri elde etmek için sentezler tek bir reaksiyon kabı içinde tek seferde Piven ve ark.'nın (2008) çalışmasına göre yapılmıştır (Piven ve ark., 2008). Katyonik başlatıcı olarak 1.0 mmol CdCl₂.5/2H₂O ve 2.0 mmol MPA 200 mL suda çözöüröldükten sonra 1.0 mol/L KOH çözöeltisi ile pH 12'ye ayarlanır. Hazırlanan bu çözöelti 3 boyunlu balona alındıktan sonra inert ortamda 30 dakika N₂ gazına doyurulurken aynı zamanda 100 °C sıcaklıkta ısıtılır.

Telleryum (Te) ve Selenyum (Se) kaynağı olarak NaHTe ve NaHSe gibi suda çözöünebilen ve çok hızlı reaksiyona giren reaktifler tercih edilmiştir. 0.5 mmol NaBH₄ ve 0.2 mmol Te toz karişımı N₂ gazına iyice doyurulur. Gaza doyurulmuş yaklaşık 10 mL su ile çözöünmesi ve NaHTe oluşması için 80 °C su banyosunda mor renk gözleninceye kadar kariştırılarak bekletilir. Se kaynağı için de 0.5 mmol NaBH₄ ve 0.2 mmol Se toz karişımı reaksiyon tüpü içinde N₂ gazına iyice doyurulur ve üzerine gaze doyurulmuş yaklaşık 2 mL su ilave edilir. Oda sıcaklığında gerçöekleştirilen bu işleme reaksiyondan meydana gelen gaz çıkışı bitip siyah renkli Se tozu tamamen kayboluncaya kadar devam edilir. Se tamamen çözöündüğünde ve berrak renksiz çözöelti oluştuğunda Se kaynağı olarak kullanılacak NaHSe tuzu oluşmuş demektir. Bu tuz aşağıdaki denklemdeki reaksiyonla meydana gelmektedir (Eşitlik 3.3);



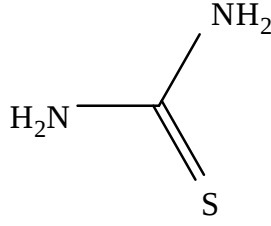
10.0 mL NaHTe ve 2.0 mL NaHSe karişımı ayrı enjektörler yardımıyla aynı anda karişmakta olan Cd-tiolat kompleksi üzerine hızlı bir şekilde ilave edilir. Bu çözöelti 100 °C'de ve N₂ gazı ortamında reflaks edilir. Yaklaşık 15 dakika sonra çözöelti

emisyona vermeye başlar. Belirli aralıklarda bu çözeltiden numuneler çekilmiş ve absorpsiyon ve floresans spektrometresi ile optik ölçümleri yapılmıştır ve parçaçık büyümesi kontrol edilmiştir. İstenilen büyüklüğe ulaşıldığında karışım uygun bir behere alınır ve üzerine 2-propanol eklenerek çökmesi sağlanır. Elde edilen çökelek santrifüjledikten sonra en az 3 kez 2-propanol ile yıkanır. Böylece reaksiyona girmemiş fazla başlatıcı ve yüzey aktif maddeler ortamdan giderilir. Kırmızımsı renkteki katı kuantum nanokristaller gece boyu oda sıcaklığında kurumaya bırakılır.

Yapılan bu sentezde eş mol miktarlarda Te ve Se kullanılmıştır. $CdTe_xSe_{1-x}$ alaşım yapılı kuantum nanokristal sentezlerinde farklı mol oranlarında anyonik başlatıcılar (Te:Se) kullanılarak farklı kompozisyona sahip nanokristaller elde edilmeye çalışılmıştır. Kullanılan farklı mol oranları, Te:Se; 1:0; 0.36:0.64; 0.5:0.5; 0.64:0.36; 1:0.5; 0:1 şeklindedir.

3.4.3. CdTe/CdS Çekirdek-Kabuk Yapılı Noktacık Nanokristallerin Elde Edilmesi

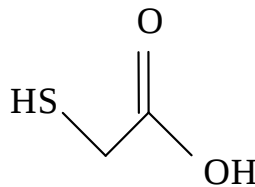
CdTe/CdS çekirdek-kabuk yapılı kuantum nanokristalleri elde etmek için sentezler tek bir reaksiyon kabı içinde Piven ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre yapılmıştır. Bu kompozisyona sahip çekirdek-kabuk yapılı kuantum nanokristal sentezleri yukarıda bahsedildiği gibi CdTe çekirdek ve $CdTe_xSe_{1-x}$ alaşım yapılı nanokristallerin senteziyle aynı yol izlenerek yapılmıştır. Cd-tiolat kompleksi Bölüm 3.4.1.1’de bahsedildiği gibi aynı yolla hazırlanmıştır. Bu tür yapıların sentezinde alaşım sentezinde kullanılan selenyum yerine sülfür telleryum ile birlikte anyonik kalkojen olarak kullanılmıştır. Şöyle ki; telleryum kaynağı olarak NaHTe gibi suda çözünmeyen ve çok hızlı reaksiyona giren bir çıkış kaynağı ve kükürt kaynağı olarak ise tiyoüre gibi kükürtlü, hidroliz yolu ile yavaş ve kontrollü bırakan bir çıkış maddesi kaynağı tercih edilmiştir. Bu şekilde oluşturulacak reaksiyon ortamında merkezi telleryumca zengin ve dışı doğru daha kontrollü bir şekilde Cd-kükürtlerin gelmesi ile kükürtçe zengin kabuk yapılar elde edilmiştir. Sentezlerde kullanılan tiyoürenin yapısı Şeki 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Tiyöürenin yapısı

CdTe/CdS çekirdek-kabuk yapısına sahip nanokristallerin sentezini gerçekleştirmek için öncelikle yukarda sentezinden bahsettiğimiz CdTe çekirdek yapısına sahip nanokristalleri elde edilmiştir. Kükürt (S) kaynağı için de, 0.2 mmol tiyöüre tozu reaksiyon tüpü içinde N₂ gazına iyice doyurulur ve üzerine gaza doyurulmuş yaklaşık 2 mL su ilave edilir. Çekirdek yapısına sahip nanokristalleri yeterli olgunluğa ulaştıktan sonra bunların üzerine ayrı bir yerde hazırlanmış ve tamamen çözünmüş tiyöüre çözeltisi enjektör yardımıyla hızlı bir şekilde ilave edilir. Bu sayede oluşan CdTe çekirdeklerinin etrafında gelen sülfür anyonları ve ortamdaki fazla kadmiyumlar, kabuk inorganik kristali oluşturur. Kabuk için kullanılan CdS yapısı CdTe çekirdeği etrafındaki boşlukları doldurarak daha kaliteli optik özelliklere sahip nanokristalleri oluşturmaktadır. Belirli aralıklarda reaksiyon çözeltisinden numuneler çekilmiş ve absorpsiyon ve floresans spektrometresi ile optik ölçümleri yapılmıştır ve parçaçık büyümesi kontrol edilmiştir. İstenilen büyüklüğe ulaşıldığında karışım uygun bir behere alınır ve üzerine 2-propanol eklenerek çökmesi sağlanır. Elde edilen çökelek santrifüjlendikten sonra en az 3 kez 2-propanol ile yıkanır.

3.4.4. Farklı Yüzey Aktif Maddeler İle Yapılan Sentezler



Şekil 3.4. Tiyoglikolik Asit (TGA) yapısı.

TGA (Şekil 3.4) kaplı kuantum nanokristalleri elde etmek için sentezler tek bir reaksiyon kabı içinde tek seferde literatüre göre yapılmıştır (Piven ve ark., 2008).

Sentez metodunda 1 mmol $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ 40 mL su içerisinde çözülür ve 1.2 mmol TGA karıştırılarak kadmiyum çözeltisi üzerine eklenir. 1.0 mol/L KOH çözeltisi ile pH 10'a ayarlanır. Hazırlanan bu çözelti 3 boyunlu balona alındıktan sonra inert ortamda 30 dakika N_2 gazına doyurulurken aynı zamanda 100 °C sıcaklıkta ısıtılır. Te kaynağı olarak 0.5 mmol NaBH_4 ve 0.2 mmol Te tozu kullanılarak 80 °C sıcaklıkta 10.0 mL taze hazırlanmış NaHTe sulu çözeltisi kullanılmıştır. Başlatıcı çözelti hızlı bir şekilde karışmakta olan reaksiyon sistemi içine hızlı bir şekilde enjekte edilir. Karışım çözelti 100 °C sıcaklıkta reflaks edilir. Reaksiyon ortamından düzenli aralıklarla floresans ve absorpsiyon karakterizasyonlarını gerçekleştirmek için numune çekilir.

3.4.5. Karakterizasyon için numune hazırlığı

Nanokristallerin özellikle AFM gibi yüzeysel görüntüleme ve karakterizasyon işlemlerinde nanokristallerin bir yüzeye tutturularak numuneleri hazırlanır ve bunların üzerinden analiz gerçekleştirilir. Bunun için de cam yüzeyler kullanılır. 1.5 x 1.5 cm ölçütlerinde kesilmiş camların yüzeylerinin temizliği için, yüzeyleri herhangi bir yere temas etmeyecek şekilde camlar, özel yapılmış teflon kaplara yerleştirilir. Bu aparata dik konumda oturtulmuş camlar ultrasonik banyo içinde sırasıyla aseton, etanol, izopropil alkol ve saf su ile 10'ar dakika yıkanır. Yüzeylere azot püskürtülerek kurutulur ve tozlardan temizlenir. Son olarak çözelti filmleri kaplanmadan önce uv-ozon işlemi uygulanarak yüzeyin hidrofiliği artırılır. Çözelti filmlerini kaplamak için nanokristallerin 10 mg/mL'lik çözeltileri deiyonize su kullanılarak hazırlanır. Yaklaşık 100 µL nanokristal çözeltisi cam yüzeyine konduktan sonra döngüsel kaplama yöntemi ile 500 rpm'de 15 sn ve 2500 rpm'de 45 sn ince film kaplama gerçekleştirilir. Kaplamadan sonra ince filmler 50-80 °C'de 20 dakika fırında bekletilerek tavlanır.

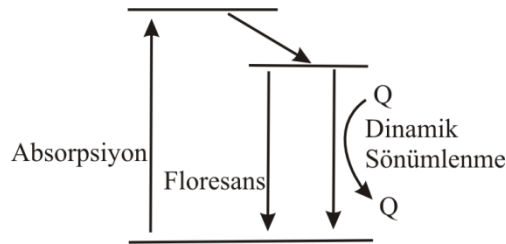
3.5. Uygulamalar

Bu tez çalışmasında kuantum nanokristallerin floresans şiddeti sönümlenmesinden faydalanılarak farklı fonksiyonel grup bulunduran farklı türde polisiklik aromatik hidrokarbonlara (PAH) karşı sensör prob yapılmaya çalışılmıştır. Aynı zamanda membran üzerine doplanmış nanokristaller sayesinde polimer içerikli membran (PIM-polymer inclusion membran) ile toksik bir boyar madde olan Rodamin B'nin taşınma ve seçiciliği tayini yapılmıştır.

3.5.1. CdTe Kuantum Nanokristallerinin Floresans Sensörü Çalışmaları

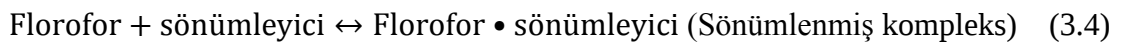
3.5.1.1. Floresans Malzemelerin Sönümlenme Mekanizmaları

Kuantum nanokristaller özellikle optik (floresans) yani biyokimyasal sensör ve görüntüleme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Optik sensörlerin çalışma temelinde floresans şiddetinde azalma (sönümlenme) veya artış meydana gelir. Genel olarak sönümlenme çeşitli bazı olaylar neticesinde floresans şiddetinin azalması ile ilgili bir prosestir. Bu olaylar konsantrasyon değişimi veya aşırı konsantrasyondan ve ışık saçılmasından dolayı meydana gelen içsel filtre etkisi olarak bilinir. Fotosönümlenme de dediğimiz bu olay floroforların kimyasal yapısındaki yıkım nedeni ile meydana gelir. Sönümlenmenin deneysel olarak yararlı bir türü ki bu floroforlar ile sönümleyici maddeler arasındaki çarpışmalardan dolayı gerçekleşen bir sönümlenmedir ve kollezyonel veya dinamik sönümlenme olarak tanımlanır. Dinamik sönümlenme ajanları uyarılmış enerji seviyesinin kaybı için radyoaktif olmayan bir rota sağlar (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Dinamik sönümlenme (Q = sönümleyici)

İkinci bir sönümlenme çeşidi statik sönümlenmedir ve çoğunlukla dinamik sönümlenme ile karıştırılır. Statik sönümlenmede florofor ile sönümleyici ajan arasında Eşitlik 3.4’te görüldüğü gibi floresans olmayan bir kompleks meydana gelir. Üçüncü bir sönümlenme çeşidi ise rezonans enerji transferidir.



Statik ve dinamik sönümlenme florofor ile sönümleyicinin birbirleriyle direk olarak teması ile gerçekleşir. Sönümleyiciler arasındaki mekanizma önemli bir şekilde değişmemesine rağmen, dinamik sönümlenme için bu temasın bir sonucu olarak temel

hale geri dönmek için floresans yolları kaybolur. Bazı sönmleyiciler sistem içindeki karşı geçişler (triplet geçişler) ile eylemini gerçekleştirir. Mesela oksijen ve iyotun bu metot ile sönmelenmesi beklenir. Aromatik aminler gibi diğer türler ise uyarılmış enerji seviyesine elektron verir. Dinamik sönmelenme durumunda, florofoz uyarılmış halde iken temas gerçekleşmelidir. Dinamik sönmelenme Stern-Volmer eşitliği (Eşitlik 3.5) ile tanımlandığı gibi konsantrasyona bağıllık göstermektedir.

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q] \quad (3.5)$$

τ_0 sönmleyici ajanın varlığında floresans ömrünü, K_D dinamik sönmelenme sabitini göstermektedir. F_0 ve F florofoz malzemenin başlangıçtaki ve sönmelenmeden sonraki floresans şiddetini göstermektedir. Eğer floresans kaybı dinamik sönmelenme yoluyla gerçekleşmiyorsa eşitlikte K_D yerine K_{SV} kullanılır. Dinamik sönmelenme için,

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\tau_0}{\tau} \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.6 kullanılmaktadır. Çünkü sönmelenme ajanı uyarılmış haldeki floresans ömrünü azaltmaktadır. Sıcaklık dağılma hızını artırdığı için dinamik sönmelenme sıcaklık ile artmaktadır.

k_q terimi sönmelenme prosesini açıklayan ikinci derece hız sabitidir. Hız sabiti sönmleyici etkinliği ve florofozun sönmleyici ile kabul edilebilir çarpışmaları ile orantılıdır. Sönmelenme hız sabiti genellikle iki terimden oluşur:

$$k_q = f_Q k_0 \quad (3.7)$$

f_Q sönmelenmeyle sonuçlanan çarpışma kesri ve k_0 kontrollü biyomoleküler dağılma hız sabitini göstermektedir.

Statik sönmelenme florofoz ile sönmleyici arasında meydana gelen floresans özellikte olmayan bir kompleksin oluşması sonucunda gerçekleşir. Sönmleyici ve florofoz kompleksi için birleşme sabiti statik sönmleyicinin etkinliğini açıklar.

$$K_S = \frac{[FQ]}{[F][Q]} \quad (3.8)$$

$[FQ]$ kompleksin konsantrasyonunu, $[F]$ ve $[Q]$ serbest haldeki sönmüleyici ve floroforun konsantrasyonlarını göstermektedir. K_S ise sönmülenme sabitini ifade etmektedir.

Toplam florofor konsantrasyonu;

$$[F]_0 = [F] + [FQ] \quad (3.9)$$

Eşitlik 3.9, Eşitlik 3.8'de yerine konursa,

$$K_S = \frac{[F]_0 - [F]}{[F][Q]} \quad (3.10)$$

Eşitlik 3.10 elde edilir. Eşitlik 3.10 yeniden düzenlenirse,

$$K_S = \frac{[F]_0}{[F][Q]} - \frac{1}{[Q]} \quad (3.11)$$

Sonuç olarak,

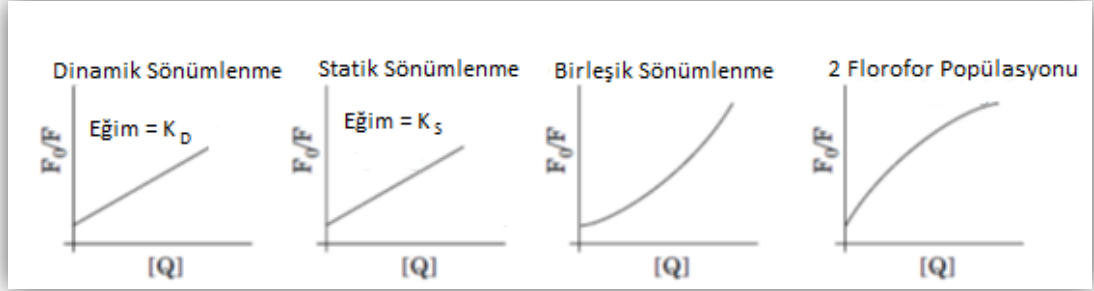
$$\frac{[F]_0}{[F]} = 1 + K_S[Q] \quad (3.12)$$

Floresansta gözlenen tüm azalmanın kompleks oluşumundan dolayı olduğunu düşünürsek, Eşitlik 3.12 elde edilir ki bu da, dinamik sönmülenme için Stern-Volmer eşitliği ile eşit form da bir denklemdir. Statik ve dinamik sönmülenme floresans ömrü ölçümleri ile de ayırt edilebilmektedir. Çünkü statik sönmülenme sadece floroforun görünen konsantrasyonunu azaltırken, dinamik sönmülenme görünen floresans ömrünü azaltır. Alternatif olarak sıcaklık etkileri her iki tür sönmülenmenin ayrılması için kullanılabilir. Difüzyon hızları, ve dinamik sönmülenme hızları sıcaklık arttıkça artış gösterir. Buna karşılık, kompleks oluşum kuvveti sıcaklık ile ters orantılıdır ve sonuç olarak statik sönmülenme çok daha düşük sıcaklıklarda yüksek oranda gerçekleşme eğilimi göstermektedir.

Çoğu zamanda sönmüleyici etkisi statik ve dinamik sönmülenme olaylarının etkilerinin birleşmesinden de kaynaklanabilir. Bu durumu gösteren eşitlik aşağıda gösterilmiştir;

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_D[Q])(1 + K_S[Q]) = 1 + (K_D + K_S)[Q] + K_D K_S [Q]^2 \quad (3.13)$$

Eşitlik 3.13’de K_D dinamik sönümlenme sabitini göstermektedir.



Şekil 3.6. Statik, dinamik sönümlenme ve her iki tür sönümlenmenin beraber olduğu durumlar için Stern-Volmer grafikleri.

Yüksek konsantrasyonlarda dinamik bir sönümleyicinin birleşik bir sönümlenme (statik ile birlikte) sergilediği görülmektedir (Şekil 3.6). Yüksek konsantrasyonlarda sönümleyici moleküllerinin önemli bir miktarı florofora çok yakın olduğu için bu durum gerçekleşmektedir.

Şekil 3.6’da görüldüğü gibi pek çok çalışmada Eşitlik 3.5 veya 3.12’ye göre çizilen grafikler lineer olmayıp üstel artan ya da azalan şekilde çıkabilir. Bu durum sönümlenmenin tam olarak kollezyonel olmadığını temel hal kompleks oluşumu veya statik sönümlenmenin de beraberinde olduğunu gösterir (Kumar ve ark., 2009). Temel hal kompleksinin oluşumu genişletilmiş Stern-volmer eşitliği kullanılarak analiz edilebilir. Bunun için Eşitlik 3.13’de kompleks oluşumu sabiti için statik sönümlenme sabiti K_S yerine K_g ifadesi kullanılabilir.

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_g[Q])(1 + K_{SV}[Q]) \quad (3.14)$$

Eşitlik 3.14 yeniden düzenlenirse aşağıda görülen Eşitlik 3.15 elde edilmektedir.

$$[(\frac{F_0}{F}) - 1]/[Q] = (K_{SV} + K_g) + K_{SV}K_g[Q] \quad (3.15)$$

Eşitlik 3.15'te K_{SV} ve K_g sırasıyla Stern-Volmer sabitini ve kompleks birleşme sabitini göstermektedir. $[(\frac{F_0}{F}) - 1]/[Q]$ değerine karşılık $[Q]$ grafiği çizildiğinde elde edilen grafik lineer olarak bulunur. Statik sönmülenme modeline göre florofoz ile sönmülenleyici arasındaki birbirine yakınlık ve mesafe çok önemlidir. Sönmülenleyici ve florofoz arasındaki reaksiyonun gerçekleştiği bu mesafe küresel bir hacim terimi ile ifade edilir. Sönmülenleyici molekülün bu küre içinde olduğu varsayılırsa hiçbir difüzyon kontrollü kollezyonel bir etkiye ihtiyaç duymadan sönmülenme meydana gelebilecektir. Sonuç olarak bu küre içindeki her sönmülenleyicinin floresansı söndüreceği varsayılırsa, Eşitlik 3.16 ile ifade edilen modifiye edilmiş Stern-Volmer eşitliği türetilebilir:

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_{SV}[Q])e^{V[Q]} \quad (3.16)$$

V statik sönmülenme sabitidir. V aynı zamanda kürenin hacmini, $[Q]$ ise sönmülenleyici konsantrasyonunu göstermektedir. V genellikle sönmülenleyici ve florofoz yarıçapı toplamı için öngörülenden biraz daha geniş bir değere sahiptir. V ve $[Q]$ değerlerine bağlı olarak bu hacim içinde ve uyarma anında sönmülenmenin meydana gelmesi muhtemeldir. Eşitlik 3.16 aynı zamanda aşağıda görülen Eşitlik 3.17 şeklinde de gösterilebilmektedir.

$$\frac{[1 - (\frac{I}{I_0})]}{[Q]} = K_{SV} \left(\frac{I}{I_0} \right) + \frac{[1 - e^{-V[Q]}]}{[Q]} \quad (3.17)$$

Eşitlik 3.17 yeniden düzenlenirse Eşitlik 3.18 elde edilir.

$$\frac{[1 - (\frac{I}{I_0})]}{[Q]} = K_{SV} \left(\frac{I}{I_0} \right) + V \quad (3.18)$$

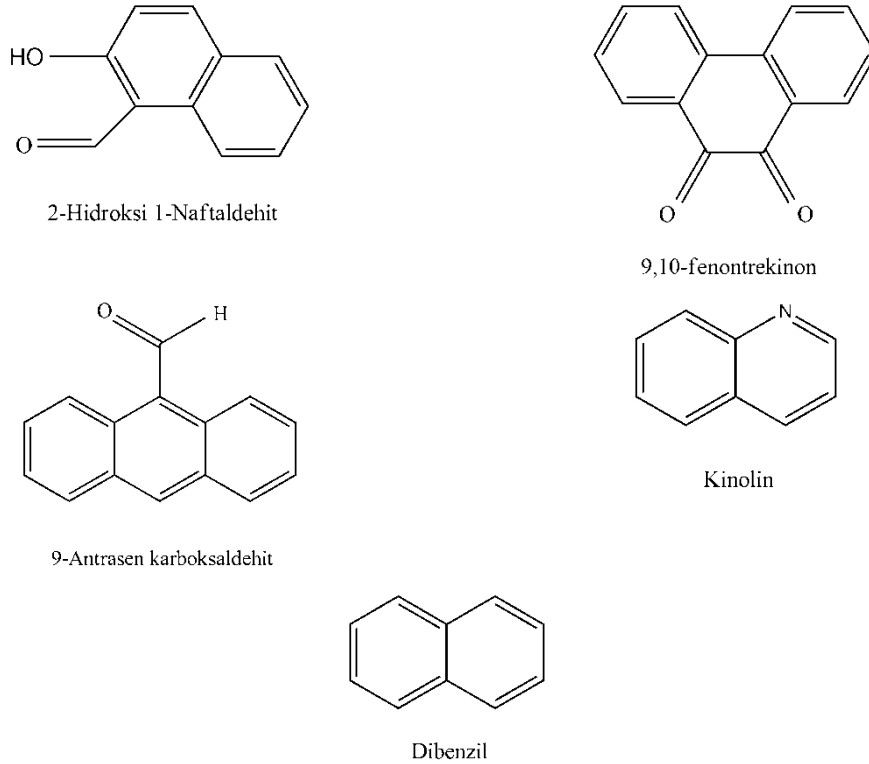
Eşitlik 3.18'de kullanılan V terimi, $\frac{[1 - e^{-V[Q]}]}{[Q]}$ teriminin yerine kullanılan bir sabittir.

$\frac{[1 - (\frac{I}{I_0})]}{[Q]}$ değerine karşılık $\left(\frac{I}{I_0} \right)$ değerinin grafiği çizildiğinde lineer grafik elde edilmekte ve analiz gerçekleştirilebilmektedir. Bu grafiğin eğiminden Stern-volmer sönmülenme sabiti bulunabilmektedir.

3.5.1.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Çözeltilerinin Hazırlanması

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) çevre açısından oldukça tehlikeli kirleticilerdir ve çok düşük miktarlara kadar tayin edilebilmeleri oldukça önemlidir. Bu çalışmada hedef farklı fonksiyonel gruplara sahip olan polisiklik aromatik kirleticilerin CdTe nanokristalleri sayesinde tespitlerinin yapılması üzerinedir. Burada kullanılan polisiklik aromatik moleküller ile CdTe nanokristallerinin seçiciliği üzerine literatürde yapılmış bir çalışma örneği bulunmamaktadır.

Kuantum nanokristallerle floresans sönümlenmesi çalışmaları için kullanılan polisiklik aromatik hidrokarbonların molekül yapıları Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Kullanılan polisiklik aromatik hidrokarbonların yapıları.

Şekil 3.7’de yapısı verilen aromatik hidrokarbonların 10^{-3} M stok standart çözeltileri yüksek saflıktaki (% 99.5) etanol/su (2:1) içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan 10^{-3} M standart çözeltiler sönümlenme çalışması için kullanılmıştır.

3.5.1.3. CdTe Nanokristallerinin Çözeltilerinin Hazırlanması

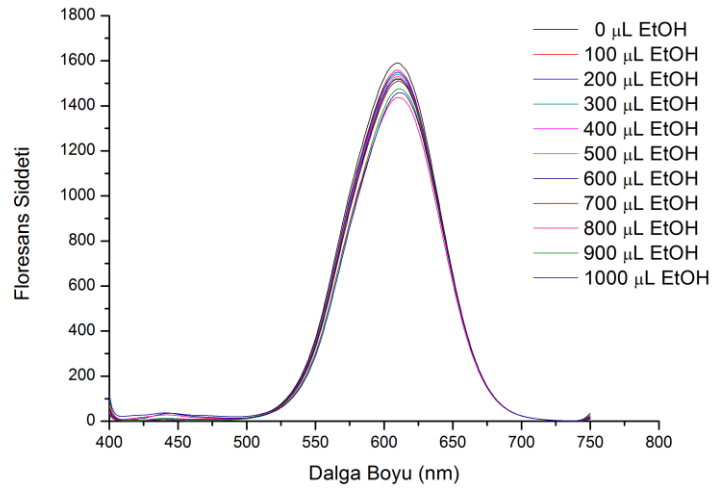
Çalışmada kullanılan CdTe çekirdek nanokristallerinin öncelikle stok olarak 10 mg/mL 10 mL çözeltisi koloidal olarak millipore saf su içerisinde dağıtılarak hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden 0.1 mg/mL CdTe nanokristal çözeltileri saf su ile seyreltilerek hazırlanmış ve çalışmada kullanılmıştır.

3.5.1.4. PAH'lar ile CdTe Nanokristallerinin Emisyonlarının Sönümlenmesi

0.1 mg/mL CdTe nanokristallerinin çözeltileri 2.5 mL olacak şekilde numune şişesine konulduktan sonra üzerine farklı hacim miktarlarında (100-1000 µL) sönümleyici (PAH) eklenir. İçerisine manyetik bir karıştırıcı konulduktan sonra yaklaşık 15 dakika karışması ve sönümlenmenin dengeye gelmesi için beklenir. Daha sonra bu şekilde elde edilen karışımlar floresans küvetine konulmuş ve CdTe nanokristallerinin floresans şiddetindeki değişimler gözlenmiştir. Floresans şiddeti değişimi ölçümleri Hitachi F-7000 marka Floresans Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uyarma dalga boyu olarak floresans özellikli kuantum nanokristallerin en şiddetli emisyon verdiği uyarma dalga boyu olan 380 nm'de ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bütün bu çalışmalar oda sıcaklığında (25±1 °C) gerçekleştirilmiştir.

3.5.1.5. Etil Alkolün CdTe Nanokristallerinin Floresans Şiddeti Üzerine Etkisi

Bu çalışma için kullanılan PAH'ların çözeltileri etil alkolde hazırlandığı için kuantum nanokristallerin floresans şiddeti üzerine etil alkolün etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Bunun için de CdTe nanokristallerinin koloidal sulu çözeltisi üzerine farklı ve artan hacimlerde PAH hazırlamakta kullanılan (% 99.5) etil alkol çözeltisinden eklenmiş ve CdTe nanokristallerinin floresans şiddeti değişimi gözlenmiştir. Maksimum 1000 µL etil alkol eklemesi yapılmıştır. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi yapılan bu denemede etil alkolün floresans şiddetini sönümleyici çok fazla etkisi olmadığı ancak % 5-6 gibi bir sönümlenmeye sebep olduğu görülmüştür. Bu sönümlenme değeri floresans sönümlenmesi çalışmasını etkileyecek kadar büyük bir etki olmadığı için etil alkol etkisi dikkate alınmamıştır.



Şekil 3.8. CdTe nanokristallerinin koloidal çözeltisi üzerine farklı miktarlarda (% 99.5) etil alkol eklendiğinde floresans şiddetinde meydana gelen değişim.

3.5.2. CdTeSe ile Hazırlanmış Membran ile Rodamin B'nin taşınımı

Membran sistemleri pek çok geleneksel ayırma tekniklerine (damıtma, adsorpsiyon, ekstraksiyon) göre alternatif teşkil edebilen bir ayırma teknolojisidir. Özellikle PIM sistemleri birçok membran ayırma sistemine nazaran daha yüksek seçicilik ve kararlılığa sahip olması nedeniyle daha çok tercih edilmektedir. Çevre kirliliğinin son yıllarda çok artması araştırmacıları kirli su arıtma sistemlerinin geliştirilmesinde yeni teknolojiler arayışı içine sokmuştur. Bunlardan biri olan PIM sistemleri özellikle floresans özellikli ve toksik özellikteki boyar maddeler ve metal iyonlarının tespiti ve arıtılması amacıyla kullanılmaya başlanmıştır (Laing, 1991; Rahimi ve ark., 2012; Hanley ve ark., 2013; Li ve ark., 2012). PIM; polimer destek maddesi, taşıyıcı ve plastikleştirici malzemelerin birleşmesinden oluşur. Bu bileşimin organik bir çözücünde çözülerek kalıba dökülür. Homojen ve ince bir film (zar) şeklinde membran elde edilir. PIM'in en büyük avantajı içeriğindeki bileşenlere bağlı olarak özelliklerinin değişiklik göstermesidir (Arslan ve ark., 2009; Tor ve ark., 2009; Saf, 2010). Bu tez çalışmasında özellikle kanserojen ve insan ve hayvan sağlığı açısından çok tehlikeli olan Rodamine B'nin (Şekil 3.11) PIM sistemi ile taşınımı yapılmıştır. Pek çok sensör sisteminde tespit ve tayin amaçlı kullanılan kuantum nanokristaller PIM'in

yapısına katılarak farklı özellikte membran sistemi elde edilmeye çalışılmıştır (Algarra ve ark.,2013; Zaitsev ve ark., 2014).

3.5.2.1. Ligand Değişim prosesi

Nanokristallerle membranların hazırlanmasından önce nanokristaller ligand değişim prosesine maruz bırakılmıştır. Bu değişim sayesinde MPA ile kaplı nanokristallerin yüzeyi daha hidrofobik özellikte DDT organik molekülleri ile kaplanmaya çalışılmıştır. Bunun için 2 mL 20 mg/mL konsantrasyonda CdTeSe kuantum nanokristal çözeltisi ultra saf su kullanılarak hazırlanır. 2 mL DDT ve 5 mL aseton bir kap içerisinde karıştırılır. Bu karışım nanokristal sulu çözeltisi üzerine ilave edilir. Karışım içine bir manyetik balık atılarak faz transferini başlatmak için hızlı bir şekilde karışmaya bırakılır. Aynı zamanda çözelti karışımı asetonun kaynama noktasında (56 °C) su banyosu içinde ısıtılır ve bu şekilde faz transferi gerçekleşene kadar karıştırıcı üzerinde bırakılır. Yaklaşık bir saat içerisinde nanokristallerin organik faz içine olan transferi gerçekleşir. Şekil 3.9 e ve f’de de görüldüğü gibi transferin gerçekleştiği renkli çözeltinin üst faza geçişinden kolaylıkla anlaşılabılır. Elde edilen nanokristaller metanol ile çöktürülür ve oda sıcaklığında gece boyu kurumaya bırakılır.



a



b



c



d



e



f

Şekil 3.9. CdTeSe nanokristallerinin DDT ile gerçekleştirilen ligand değişim prosesi; CdTeSe nanokristallerinin deiyonize su ile hazırlanmış çözeltisinin **a)** gün ışığı ve **b)** UV lamba altındaki, CdTeSe nanokristallerinin üzerine DDT-aseton karışımı ilavesinden sonraki çözelti karışımının **c)** gün ışığı ve **d)** UV lamba altındaki, ligand değişim işleminden sonra üst faza geçmiş CdTeSe nanokristallerine ait **e)** gün ışığı ve **f)** UV lamba altındaki görüntüleri.

Nanokristallerle membranların hazırlanması için ligand değişim prosesinden sonra elde edilen kristallerin çözeltileri toluen kullanılarak hazırlanır (Gaponik ve ark., 2002). Bu işlem için 10 mg/mL konsantrasyonda kuantum nanokristal stok çözeltisi kullanılır. Bu stok çözeltiden istenen konsantrasyonlarda çözeltiler toluenle seyreltilerek kullanılır.

3.5.2.2. CdTeSe nanokristalleri ile PIM'ların hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan polimer içerikli membranlar literatürdeki mevcut olan metoda göre hazırlanmıştır (Yılmaz ve ark., 2011). 1 g sellüloz triasetat (CTA) ve 100 mL diklormetan içerisinde oda sıcaklığında 1 saat çözünene kadar karışmaya bırakılır. Daha sonra bu karışımın üzerine, 25 mL diklormetan içerisinde 1.5 mL 2-nitrofeniloktileter (2-NPOE) ile hazırlanmış plastikleştirici çözelti eklenir. Hızlı bir karıştırmadan sonra, ayrı bir yerde toluen de hazırlanmış CdTeSe nanokristal çözeltisinden istenen % yüzde ağırlıkça konsantrasyonlarda alınır ve 10 mL polimer karışımı üzerine eklenir. Karışım homojen bir çözelti elde edinceye kadar yaklaşık 30 dakika karışmaya bırakılır. Daha sonra çözelti karışımı petri kaplarına dökülür ve diklormetanın buharlaşarak uzaklaşması için gece boyu kurumaya bırakılır. Elde edilen membranlar soğuk su içine tutularak cam yüzeyden ayrılır.

3.5.2.3. Membran Karakterizasyonu

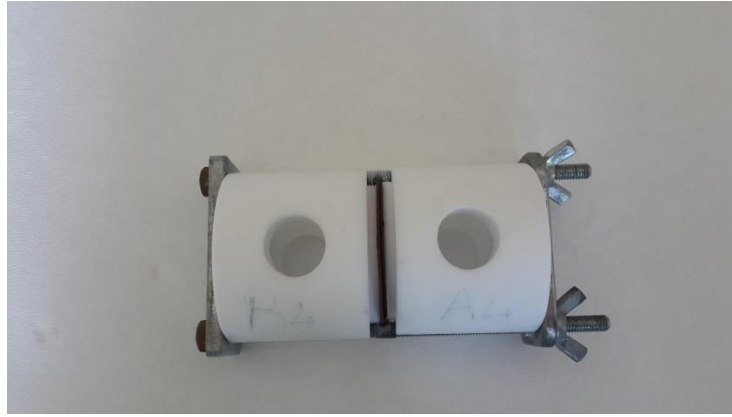
Elde edilen membranların yüzey karakterizasyonları AFM, FT-IR, XPS, yüzey temas (Contact angle) açılarının ölçümleri ve 501 Meta Duo Scan model Lazer Taramalı Konfokal Mikroskop ile yapılmıştır. Membranların yüzey yapıları, NT-MDT marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) cihaz ile semicontact (tapping) modda (48 N/m force constant) 190 kHz rezonans tarama hızında silikon problemler ile incelenmiştir. Ayrıca Perkin Elmer 100 FT-IR, ATR kullanılarak da membran yüzeylerinin Infrared spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan membranların hidrofilik bir yüzeye sahip olup olmadıklarını belirlemek için su ile temas açılarının ölçülmesi metodu kullanılmıştır. Hazırlanan membranların temas açıları 2 µL'lik deiyonize su damlası, 10 µL'lik şırınga yardımı ile membran yüzeyine bırakılmış ve temas açısı Krüss marka FM40Mk2 Easy Drop model yüzey temas açısı ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Membran yüzeyi elementel analizi için ise Thermo-VG SIGMA probe marka XPS cihazı kullanılmıştır.

Membranlar floresans emisyonu veren nanokristallerle hazırlandığı için nanokristalli membranların floresans şiddetlerinin ölçümü de uyarma lazeri için PicoQuant marka diot laser 451 nm ve Andor marka CCD cam for PL Newton EMCCD fotoluminesans cihazı kullanılmıştır. Spektrograf olarak Princeton Instruments marka

Acton SP2300i ve Grating 300 g/mm 500 blaze wavelength ve floresans ömrü ölçümü için pulse duration 300 psec ve Perkin Elmer marka APD raise time 2 ns, analizci olarak da PicoQuant marka standart çift kanallı PicoHarp 300 kullanılmıştır.

3.5.2.4. Taşıma Çalışmasının Şartları

3.5.2.4.1. Deney Düzenegi

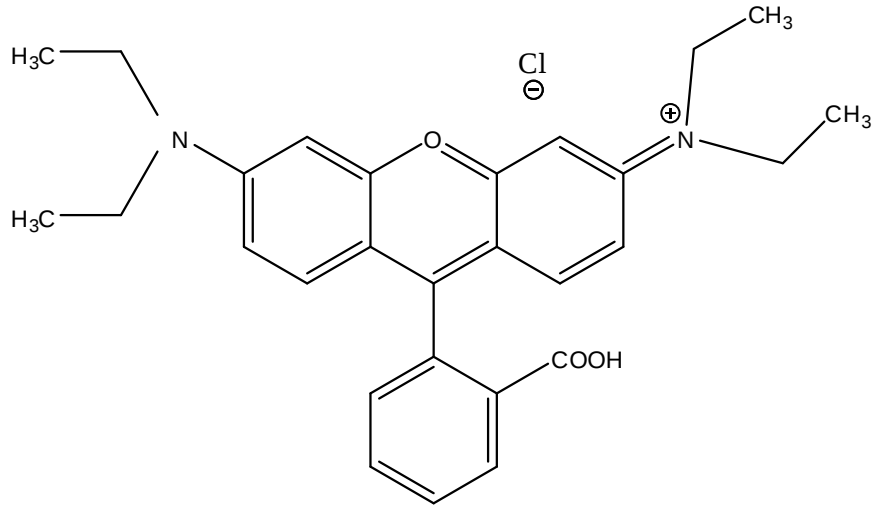


Şekil 3.10. Taşıma çalışmasının gerçekleştirildiği düzenek.

Taşıma çalışması için Arslan ve arkadaşlarının daha önceki çalışmalarında kullandıkları düzenek literatüre uygun olarak kullanılmıştır (Arslan ve ark., 2009; Tor ve ark., 2009). Çalışmada kullanılan düzenek Şekil 3.10’da gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi düzenekte çıkarılıp takılabilen özellikte 40 mL kapasiteye sahip teflon bölmeler mevcuttur. Teflonlar birbirinden ayrılabilir-takılabilir özelliktedir. Bu bölmelerden bir tanesi Rodamin B çözeltisinin bulunacağı besleme bölgesi, diğeri ise Rodamin B’yi membran yapısından çekecek çözeltinin bulunduğu çekici ya da alıcı faz olarak adlandırılan bölmedir. Bu bölmeler arasında PIM’in yerleştirilebileceği bir pencere bulunmaktadır. Pencerenin çapı yaklaşık olarak ≈ 3 cm’dir. Hücrelerden olabilecek muhtemel sızdırmayı önlemek için PIM silikon lastiklerin arasına konduktan sonra 2 tane vida yardımıyla gerginleştirilerek besleme ve alıcı bölmelerin arasına yerleştirilir ve bölmeler birbirine tutturulur. Şekil 3.10’daki düzenekte görüldüğü gibi bölmelerin üzerinde numune almak için ve çalışma esnasında pH ölçebilmek için açıklık kısımlar bulunmaktadır. Her iki bölme içine dengeyi sağlamak ve membranın zarar görmesini önlemek için eşit hacimde (40 mL) besleme ve alıcı faz çözeltilerinden

konulur. Çalışma sırasında çözeltilerin homojen olması için manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilir ve hem besleme hem de alıcı çözeltilerin içine manyetik balık atılarak karışmaları sağlanır. Her bir taşıma çalışmasında her iki faz 200 rpm sabit bir hızda karışacak şekilde ayarlanır.

3.5.2.4.2. Rodamin B ve Alıcı Faz Çözeltilerinin Hazırlanması



Şekil 3.11. Rodamin B'nin yapısı.

Taşıma çalışmasında kullanılan Rodamin B maddesinin yapısı Şekil 3.11'de verilmiştir. Öncelikle taşıma çalışmasında kullanılmak üzere ağırlıkça % 0.1'lik Rodamin B stok çözeltisi hazırlanır. Stok çözeltiden deiyonize su ile seyrelterek % 0.005, 0.010, 0.050, 0.100 konsantrasyonlarda Rodamin B çözeltileri hazırlanır ve bu çözeltiler besleme çözeltisi olarak kullanılır. Hazırlanan bu çözeltilerin pH'ı NaOH çözeltisi kullanılarak 12'ye ayarlanır. Alıcı faz çözeltisi olarak ise 1 M HCl çözeltisi hazırlanır ve kullanılır.

Bu çalışma farklı şartlarda gerçekleştirilerek taşıma üzerine farklı durumların etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır. Kullanılan her bir değişkenin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutulmuş ve seçilen değişkende değişiklik yapılarak transport çalışmaları yapılmıştır.

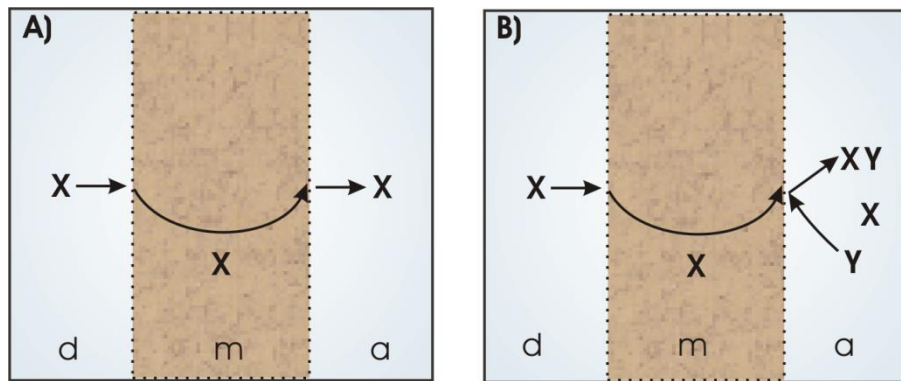
Farklı zaman denemesi, besleme çözeltisi konsantrasyonunun taşıma üzerine etkisi (% 0.005; 0.01; 0.05; 0.1) ve farklı kuantum nanokristal konsantrasyonu

kullanıldığında (% 0.1; 0.25; 0.5; 0.75 ve 1.0) gibi değişkenlerin taşımaya etkisi araştırılmaya çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmada Rodamin B pH=12’de en iyi taşıma gösterdiği için pH çalışması yapılmamıştır (Elumalai ve Muthuraman, 2013).

Rodamin B’den hariç üç farklı boyar maddenin de taşıma çalışması yapılmaya çalışılmıştır. Alizarin sarısı, metilen mavisi ve Reaktif Black 5 ticari boyaları için yapılan denemelerde aynı özellikte hazırlanmış membrandan taşıma gözlenmemiştir.

3.5.2.5. Taşıma Çalışması

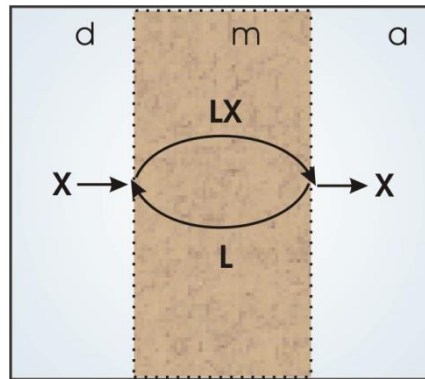
Şekil 3.10’da görülen deney düzeneği ile taşıma çalışması gerçekleştirilmiştir. Nanokristal ile elde edilen PIM taşıma çalışmasının yapılacağı düzenekteki iki bölmenin arasına yerleştirilerek verici ve alıcı fazlar ile temas etmesi sağlanır. Etkili membran alanı 7.07 cm^2 ’dir Düzenekteki bölmelerden birincisine verici faz olarak deiyonize su ile hazırlanmış % 0.005’lik Rodamin B çözeltisinden 40 mL konulur. Bölmelerin ikincisine ise alıcı faz olarak 1.0 M HCl çözeltisinden 40 mL konulur. Alıcı ve besleme fazlar manyetik karıştırıcı ile 200 rpm’de karıştırılır. Bu şartlar optimum transport şartları olarak belirlenmiştir. Çalışma başladıktan sonra her 60 dakikada bir hem alıcı hemde besleme çözeltilerinden 1 mL’lik numuneler alınır, 9 mL su ile seyreltilerek absorpsiyon ve floresans spektroskopisi ile absorbans ve floresans şiddeti ölçümleri yapılır. Bütün çalışmalar oda sıcaklığında ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Aynı çalışma taşıyıcı içermeyen membran ile de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12. a) Basit transport ve b) Alıcı fazda kimyasal reaksiyonla gerçekleşen basit transport (Saf, 2010).

Taşıma olayı basit bir şekilde izah edilecek olursa iki şekilde gerçekleşebilir. Bunlardan birinci mekanizmaya göre Şekil 3.12a'da görüldüğü gibi X maddesi, eğer membran sıvı ise membrandaki çözünürlüğün etkisiyle verici fazdan (d) membran faza (m) ekstrakte olur ve buradan da alıcı faza (a) geri ekstrakte olur. Başlangıçta X maddesinin alıcı fazdaki konsantrasyonu sıfırdır ve taşıma gerçekleştikçe giderek bu değer artar. Membranın her iki tarafındaki madde konsantrasyonları dengeleninceye kadar taşıma olayı gerçekleşmeye devam eder. Taşıma olayının bu mekanizma türü maddelerin geri kazanımına veya konsantre edilmesine izin vermemektedir. İkinci tür mekanizma ise Şekil 3.12b'de görüldüğü gibi, transport olan X maddesi, membrandaki çözünürlük farkından dolayı verici fazdan membran faza ekstrakte olması ve daha sonra membrandan da Y maddesini içeren alıcı faza geri ekstrakte olmasıyla açıklanabilir. X maddesi alıcı fazdaki Y maddesi ile birleşir ve bu birleşme tersinmez bir şekilde gerçekleşir. Böylece bu mekanizmada X maddesi konsantrasyon gradyanına (farkına) karşılık verici fazdan alıcı faza taşınmış olur. Bu mekanizmaya göre denge söz konusu değildir. Dolayısıyla bu mekanizma türü ile maddelerin geri kazanımı veya konsantre edilmesi gerçekleştirilebilir.

Bu tez çalışmasında membran içerisinde nanokristal kullanıldığı için ve verici fazdan alıcı faza membran üzerinden madde transportu nanokristal yardımıyla gerçekleştiği için kolaylaştırılmış transport olayı gerçekleşmektedir.



Şekil 3.13. Kolaylaştırılmış transport (Saf, 2010).

Membrandan bir X türünün transportunu kolaylaştırmak için bu maddeyle uygun kararlılıkta etkileşen bir taşıyıcı madde (L), membranın yapısına eklenir. Eklenen L maddesi taşınmak istenen X maddesi geri dönüşümlü bir reaksiyon verir. Bu reaksiyon seçici bir reaksiyondur. Bu yardımcı madde sayesinde hem madde akısını hem de seçici

geçirgenlik iyileştirilmiş hale gelir. Taşıyıcı L maddesi membran yüzeyinde taşınacak tür ile etkileşime girer. Taşınacak tür olan X maddesi konsantrasyon farkının da yürütücü etkisiyle membran boyunca alıcı faza difüzenir. Böylece taşıyıcı, verici fazdaki bir bileşenin alıcı faza seçimli olarak transportu gerçekleştirmiş ve bu olay da bir taşıyıcı yardımıyla meydana gelmiş olur (Şekil 3.13).

3.5.2.6. Parametrelerin Hesaplanması

Çalışmada geçirgenlik katsayısı (P), kuantum nanokristal konsantrasyonu, Rodamin B konsantrasyonu ve HCl konsantrasyonu gibi incelenen parametrelerin taşıma üzerine etkisini belirlemek amacıyla hesaplanır (Danesi, 1984).

$$P = \frac{dc}{c} \cdot \frac{1}{dt} \cdot \frac{V}{A} \quad (3.19)$$

Eşitlik 3.19'un integrali alınarak Eşitlik 3.20 elde edilmiştir.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{A}{V} \cdot P \cdot t \quad (3.20)$$

Eşitlik 3.20'de, P , geçirgenlik katsayısını (m/s), C_0 ve C_t başlangıçtaki ve t anındaki besleme çözeltisindeki Rodamin B konsantrasyonunu, A membran yüzey alanını (cm^2) ve V ise çözelti hacmini (mL) göstermektedir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

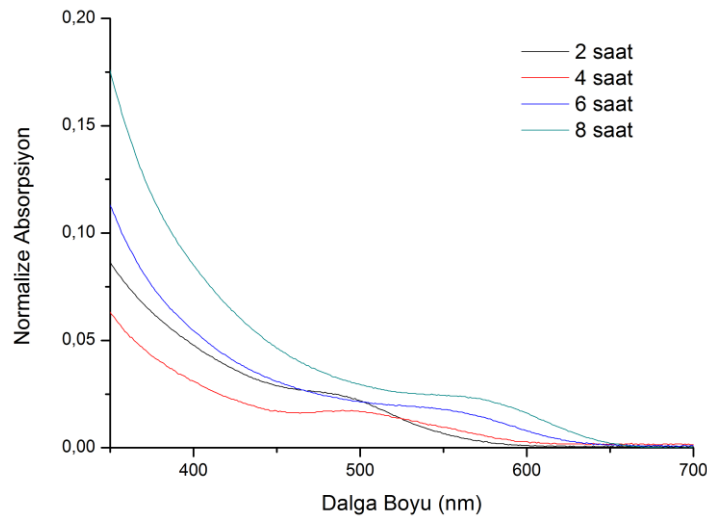
4.1. Noktacık Yapılı Nanokristallerin Optik ve Yapısal Analiz Sonuçları

4.1.1. CdTe Nanokristallerinin Optik Analizleri

Nanokristallerin sentezleri yapılırken kristallerin büyüklüklerini kontrol etmek için optik analizleri yapılmış bunun için de absorpsiyon ve floresans spektrumları takip edilmiştir. Bölüm 1.1.1 ve 1.1.2’de de bahsedildiği gibi nanokristallerin boyutları değiştikçe absorpsiyon yaptıkları dalga boyları da değişmektedir. Nanokristallerin boyutları büyüdükçe bant boşluğu küçüleceğinden absorpsiyon ve floresans spektrumları da uzun dalga boylarına doğru (kırmızı bölge) kaymaktadır.

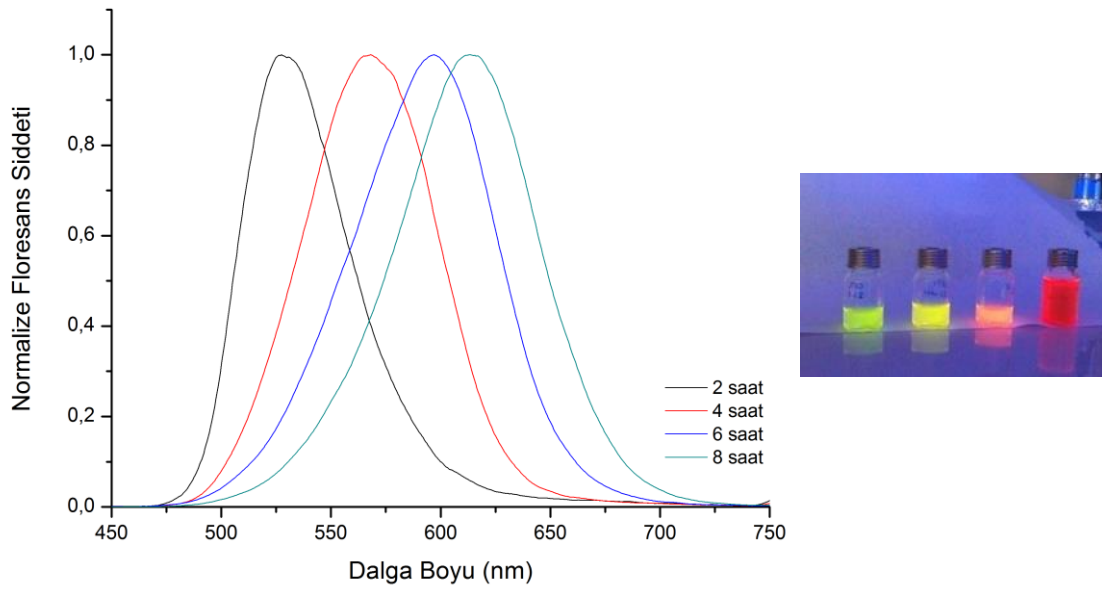
4.1.1.1. Optik Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu Analizleri

Bu tez çalışmasında nanokristallerin eldesi sırasında reaksiyon ortamından belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak bunların absorpsiyon ve floresans spektrumu ölçümleri yapılmıştır. Bu sayede reaksiyon gidişatı hakkında bilgi elde edilmiştir.



Şekil 4.1. MPA kaplı CdTe nanokristallerinin optik absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.1’de farklı reaksiyon saatlerinde reaksiyon ortamından alınan CdTe kuantum nanokristallerinin absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Reaksiyon süresi ilerledikçe partiküllerin absorpsiyon dalga boyları 500 nm’den 600 nm civarına kadar artmıştır. Buradan anlaşıldığı gibi parçacıkların boyutu da absorpsiyon dalga boyuyla orantılı olarak artış göstermiştir. Şekil 4.2’de ise elde edilen CdTe nanokristallerinin sulu çözeltilerinin floresans spektrumu ve UV lambası ile uyarıldıklarında meydana gelen emisyon renkleri görülmektedir. Reaksiyon süresi ilerledikçe elde edilen parçacıkların emisyonları yeşilden kırmızıya doğru kayma göstermiştir. 2 saat için elde edilmiş floresans spektrumunda, pik yarı dalga genişliği 50 nm civarında oldukça dar, simetrik ve keskin olan bir pik elde edilmiştir. İlerleyen reaksiyon süresi ile birlikte floresans piklerinin yarı dalga pik genişliği de küçük bir miktar artış göstermiştir.



Şekil 4.2. MPA kaplı CdTe nanokristallerinin optik floresans spektrumları ve UV lamba altındaki emisyon renkleri

Sentezler sırasında farklı yüzey aktif madde (TGA) kullanılarak elde edilen CdTe nanokristallerinin emisyon renkleri Şekil 4.3’de görülmektedir.



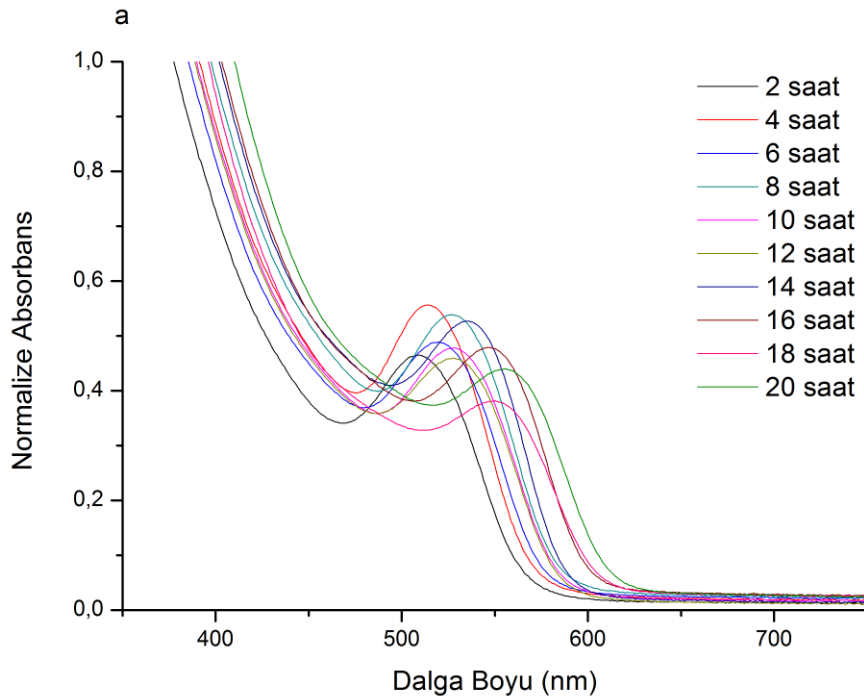
a

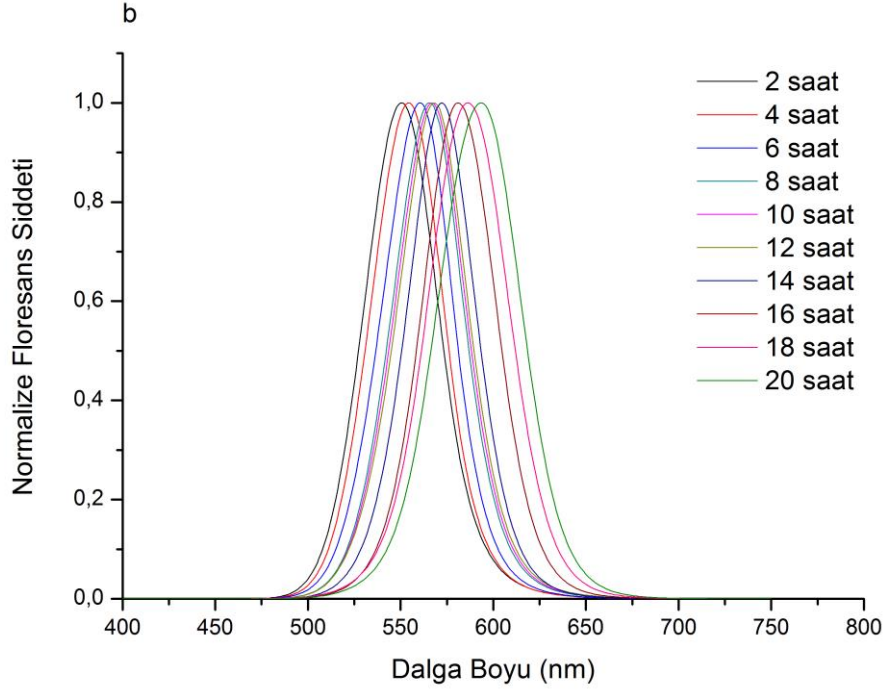


b

Şekil 4.3. TGA kaplı CdTe kuantum nanokristallerinin **a)** gün ışığı altında ve **b)** UV lamba altındaki görüntüleri.

Gün ışığı altında birbirine yakın renklerde görünen çözeltiler Şekil 4.3b’de görüldüğü gibi farklı renklerde emisyonlar vermekte ve soldan sağa doğru parçacık boyutunun arttığı emisyon renklerinden anlaşılmaktadır. Tiyoglikolik asit kullanılarak elde edilen Şekil 4.3’de görülen bu parçacıkların absorpsiyon ve floresans spektrumları ise Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

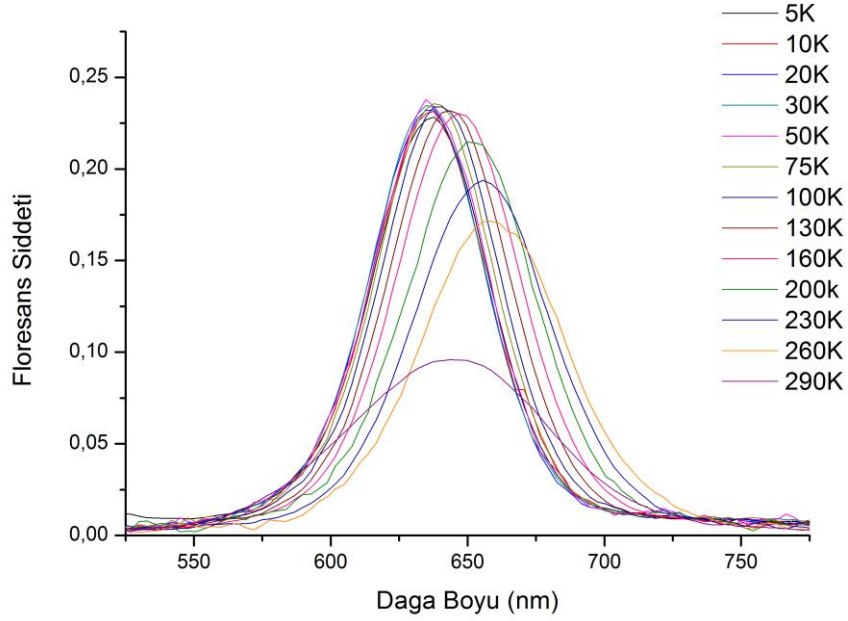




Şekil 4.4. TGA kaplı CdTe kuantum nanokristallerinin farklı reflaks sürelerinde alınmış optik **a)** absorpsiyon ve **b)** floresans spektrumları.

Elde edilen spektrumlardan da (Şekil 4.4a ve b) anlaşıldığı üzere TGA ile kaplı nanokristallerin absorpsiyon ve emisyon pikleri MPA ile kaplı olanlara göre çok daha dar ve kristal büyümeleri de çok daha yavaş gerçekleşmektedir. Ayrıca şekillerde MPA kaplı nanokristallerin uzun dalga boylarına kayan geniş bantlar verdiği görülmektedir. Bu tarz geniş bantların nedeni kristal yüzeyinde bulunan yüzey aktif maddelerin zincir uzunluğu ile alakalı olduğu düşünülmektedir. Genellikle floresans spektrumunda oluşan geniş bantların nedeni kristallerin yüzeyinde oluşan atom boşlukları ile açıklanabilir. Yüzeyde oluşan atom boşlukları absorpsiyon spektrumunda belirli olmamakla birlikte floresans spektrumunda kolayca fark edilebilmektedir. Uzun zincirli yüzey aktif maddeler kullanıldığında reaksiyonların daha hızlı gerçekleşeceği ve kristal yüzeyinde bozukluk oluşma ihtimalinin daha fazla olduğu düşünülmektedir.

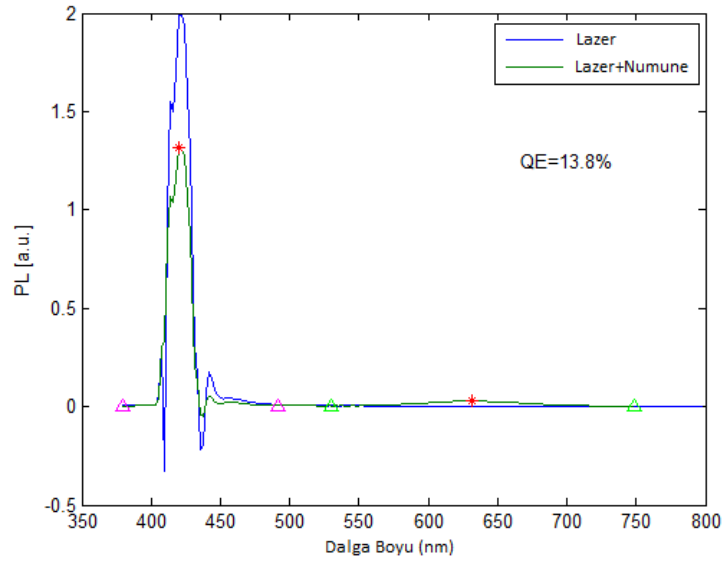
4.1.1.2. Sıcaklığa Bağlı Floresans Şiddeti Ölçümleri



Şekil 4.5. CdTe-MPA Nanokristallerinin sıcaklığa bağlı olarak ölçümle elde edilmiş optik floresans spektrumları

Nanokristallerin floresans şiddeti ölçümleri Şekil 4.5'teki floresans spektrumlarından görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için kullanılacak nanokristal çözeltileri deiyonize su ile hazırlanmıştır. Sıcaklık aralığı olarak 5 K'den 290 K'e kadar geniş bir aralık tercih edilmiştir. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi CdTe nanokristallerinin emisyonları sıcaklık arttıkça çok küçük bir miktar kırmızıya kayma göstermiştir. Ancak sıcaklık değişmesi ile nanokristallerin floresans şiddetinde azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Sonuçlar literatürle uyum içindedir (Yue ve Wang, 2012).

4.1.1.3. Kuantum Verimi Sonuçları



Şekil 4.6. CdTe-MPA nanokristallerinin kuantum verimi (QE).

Kuantum verimi hesabını yaparken lazerden, kullanılan küvet ve ölçüm ortamından gelebilecek bütün etkileri yok edilmiştir ve sadece numuneden gelen emisyon şiddeti için kuantum verimi hesaplanmıştır. Rodamin 6G boyar maddesi çok yüksek floresans şiddetine sahip olduğu için referans madde olarak kullanılmıştır.

$$E \text{ (ev)} = 1240 / \lambda \quad (4.1)$$

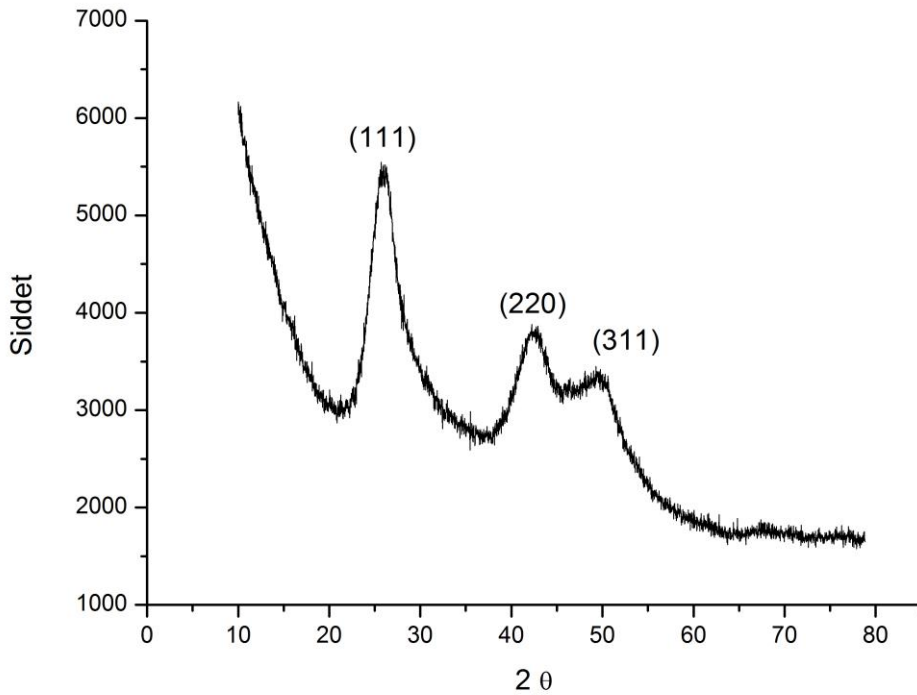
Hesaplama için Eşitlik 4.1'e göre birimler elektronvolt'a dönüştürülüp emisyon şiddeti grafiği çizildikten sonra ilgili grafikteki floresans piki bitim noktalarına kadar seçilmiş ve integrasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlemden sonra aynı işlem Rodamin 6G maddesi için de yapılmıştır. Elde edilen bölge değerleri oranlanarak yüzde kuantum verimi değerleri elde edilmiştir. Hesaplamalar için Origin pro 8.0 programı kullanılmıştır.

CdTe nanokristallerine ait elde edilen kuantum verimi sonucu Şekil 4.6'da gösterilmiştir. CdTe nanokristalleri için bu sentez rotası ile % 13.8 kuantum verimi (quantum efficiency-QE) elde edilmiştir.

4.1.2. CdTe Nanokristallerinin Yapısal Analizleri

4.1.2.1. X- ışınları Difraksiyon Analizleri

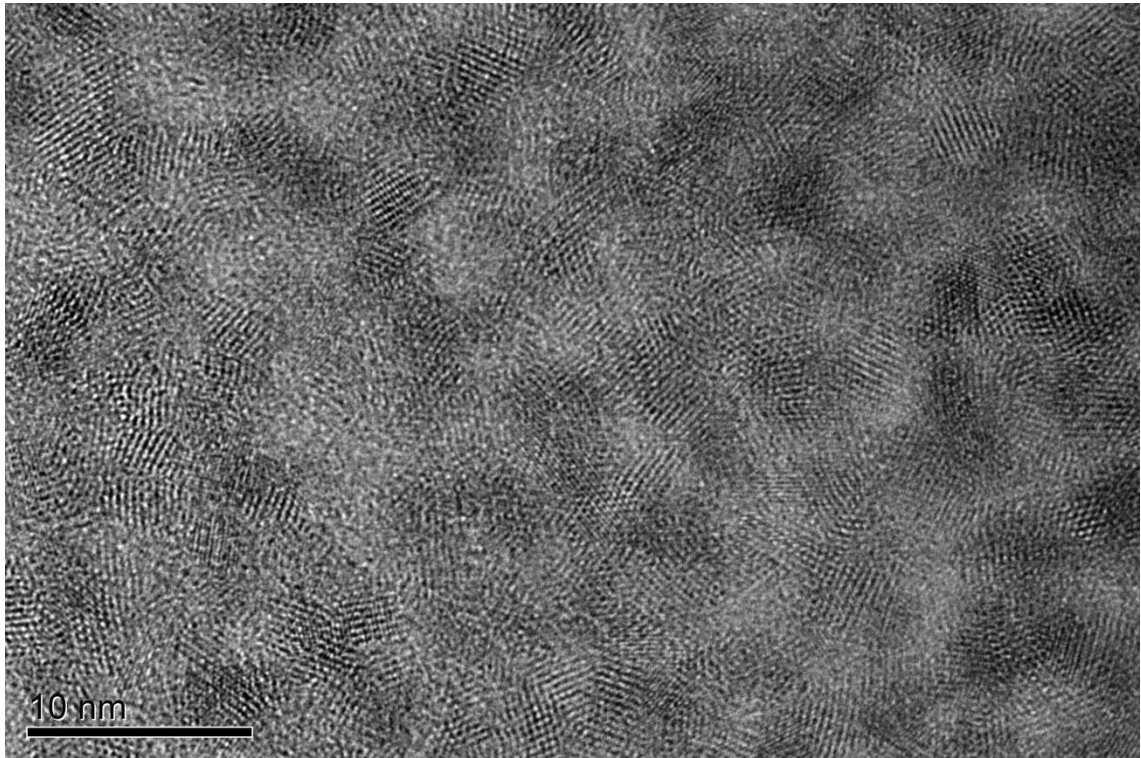
Elde edilen kristallerin kristal yapılarını araştırmak için X ışınları difraksiyonu (XRD) ölçümü gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuç Şekil 4.7’de verilmiştir. XRD piklerinden toplanan kristal kafesi parametrelerine göre, 3 tane birbirinden ayrık ve farklı 2θ [(1 1 1), (2 2 0) ve (3 1 1)] değerlerinde görülen piklerin pozisyonlarına göre elde edilen çekirdek CdTe kristalleri literatüre de uygun olarak kübik (zinc-blende) yapısına sahiptir (Xing ve ark., 2008). Şekil 4.7’de görülen yayvan pikler nanoboyuttaki kristallerden kaynaklanan böyle materyallere ait karakteristik piklerdir. Bölüm 3.3.2’de bahsedildiği gibi Eşitlik 3.1 (Scherrer Denklemi) kullanılarak XRD diyagramından ortalama partikül büyüklüğü hesaplanmış ve yaklaşık 4 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7. Elde edilen CdTe nanokristallerinin X ışınları difraksiyonu diyagramı.

4.1.2.2. HR-TEM Analizleri

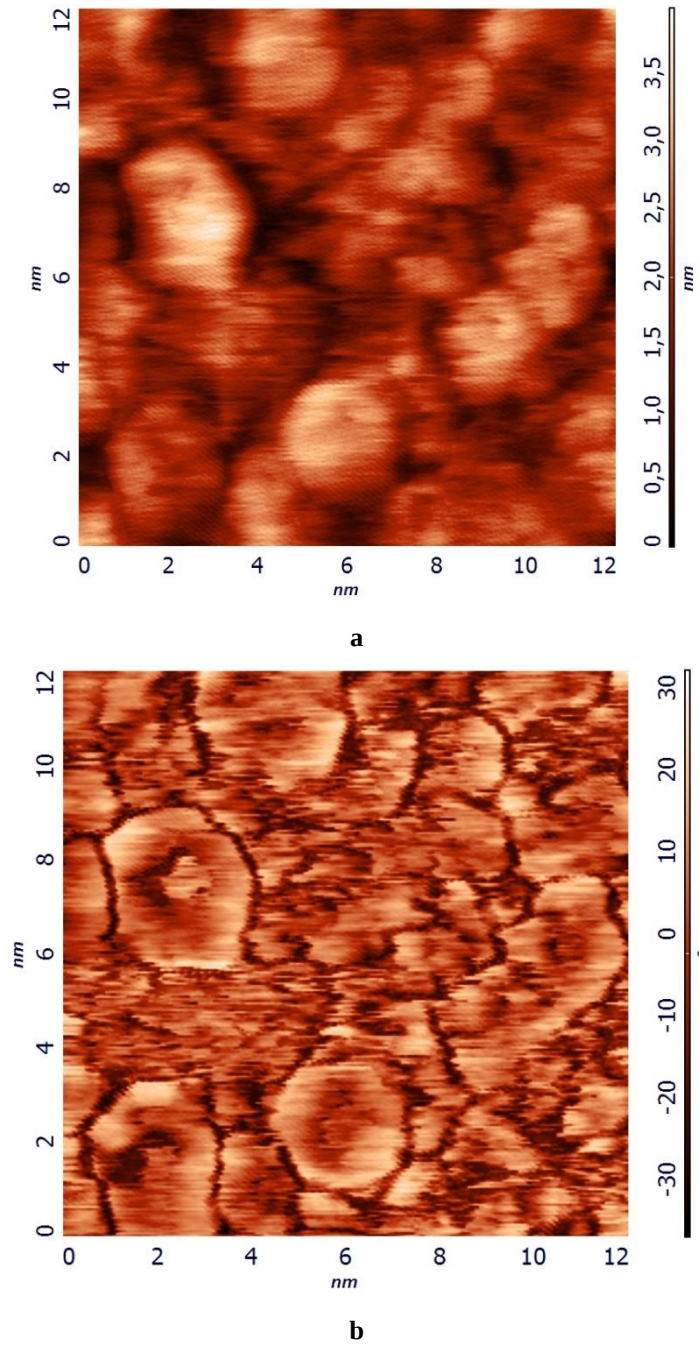
Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri nanokristallerin yapısal analizleri açısından çok önemli alternatif bir diğer yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen şekillerden kristal büyüklüğü, kristalin şekli ve hatta düzenli bir yapı gösterip göstermediği kolaylıkla tayin edilebilmektedir. Yöntemin çok pahalı olması sebebiyle elde edilen bütün örnekler yerine belli başlı elde edilen kristallerin analizi üzerinde durulmuştur.



Şekil 4.8. CdTe nanokristallerinin TEM görüntüleri.

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi elde edilen kristallerin büyük dağılımı oldukça yüksek bir homojenlik göstermektedir ve yaklaşık 4 nm civarında büyüklüğe sahip kristaller başarı ile elde edilmiştir.

4.1.2.3. AFM Analizleri



Şekil 4.9. CdTe çekirdek yapılı kuantum nanokristallerin **a)** normal yüzey topoğrafyası ve **b)** faz taraması yapılmış halinin AFM görüntüleri.

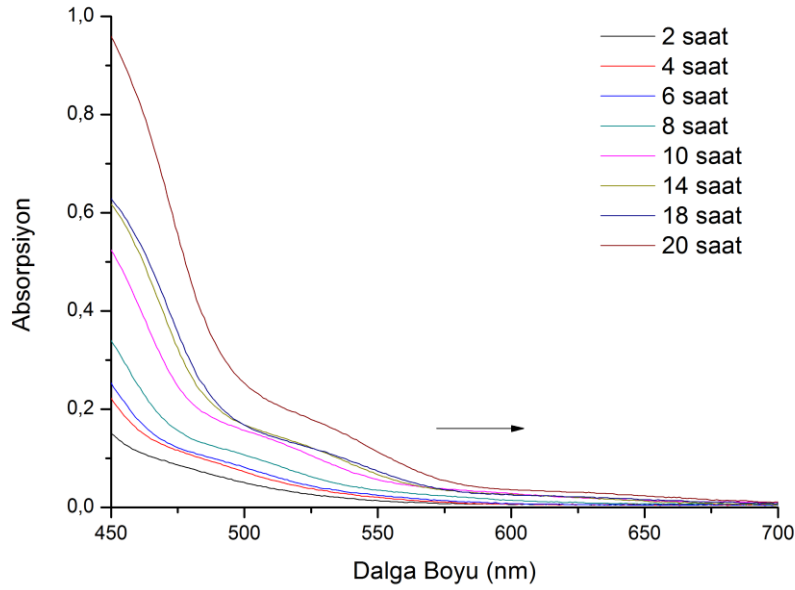
CdTe nanokristallerinin yüzey topoğrafisi ve faz taraması AFM analizleri ile belirlenmiştir. (Şekil 4.9). Cam yüzeyine oda sıcaklığında kaplanmış kuantum nanokristal ince filmlerinin semicontact (tapping) modda (48 N/m force constant) 190 kHz rezonans tarama hızında silikon problemler ile AFM görüntüleri alınmıştır. CdTe nanokristallerinin alınan AFM görüntülerinde (Şekil 4.9a) görüldüğü gibi partiküllerin

boyutları TEM görüntülerinde görülen boyutlarla uyumludur. Ayrıca Şekil 4.9b elde edilen görüntülerin nanokristallere ait olduğunu doğrulamaktadır.

4.1.3. Alaşım Yapılı Nanokristallerin Optik Analizleri

Sentez aşamasında alaşım yapılı nanokristallerin çekirdekleşme ve partikül büyüklüklerini kontrol etmek için absorpsiyon ve floresans spektrumları optik analizleri yapılmıştır.

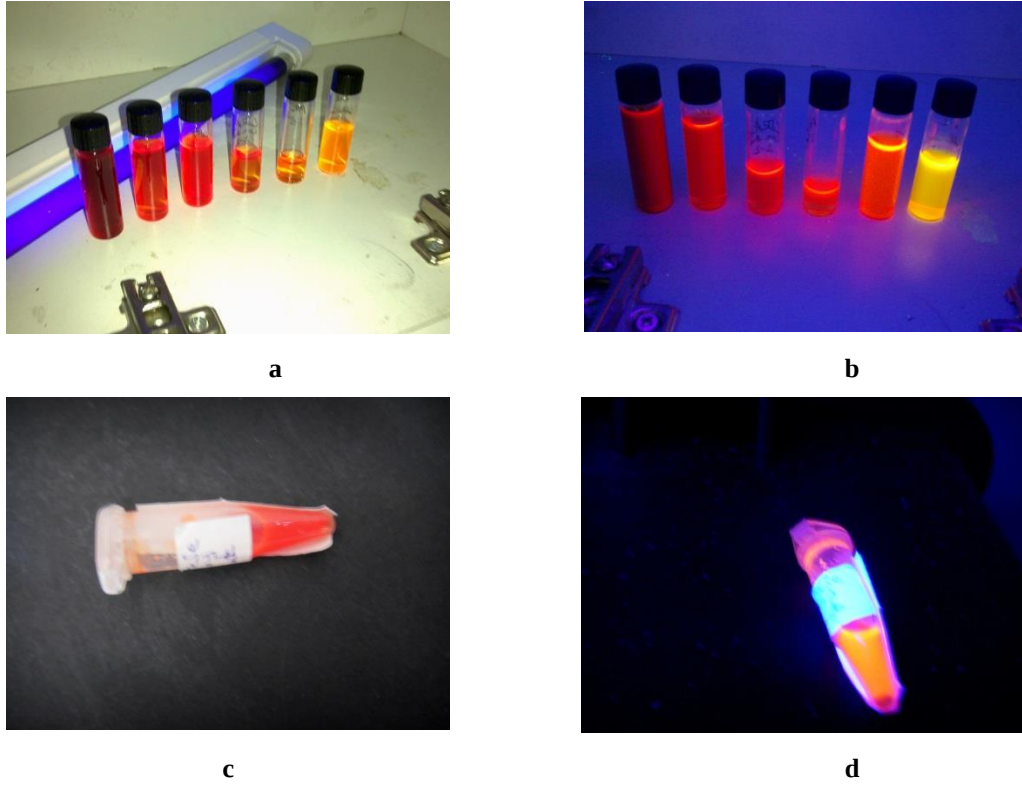
4.1.3.1. Optik Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu Analizleri



Şekil 4.10. CdTeSe nanokristallerinin optik absorpsiyon spektrumları.

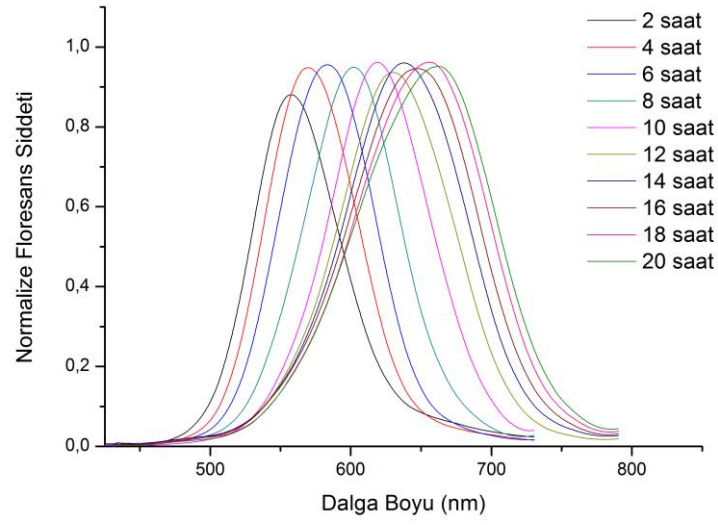
Yakın infrared bölgede emisyon yapan CdTeSe nanokristallerinin reaksiyon ortamından alınan sulu çözeltileri ile elde edilmiş absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 4.10 ve 4.12'de verilmiştir. Floresans spektrumlarında başlangıçta elde edilen sivri, dar ve keskin pikler kristal çekirdekleşmesinin başladığını göstermektedir. Hem

ilk eksiton absorpsiyon pikleri hem de emisyon pikleri ilerleyen reaksiyon süresi ile birlikte daha uzun dalga boylarına doğru kayma gösterir. Piklerdeki kayma ısıtma işlemi boyunca partiküllerin boyutsal olarak büyüdüğünü ifade etmektedir. Bununla birlikte, absorpsiyon spektrumundaki pikler 500 nm'ye oldukça yakın ve şekilsel olarak daha yayvan bir şekilde oluşmuştur. CdTeSe alaşım kuantum nanokristallerin emisyon spektrumlarına bakıldığında ise 2 saatlik bir numune ve sonrası için bile 550 nm'den daha yüksek dalga boyunda Şekil 4.12'de görüldüğü gibi ağırlıklı olarak kırmızı renkte emisyon veren partiküller elde edilmiştir.



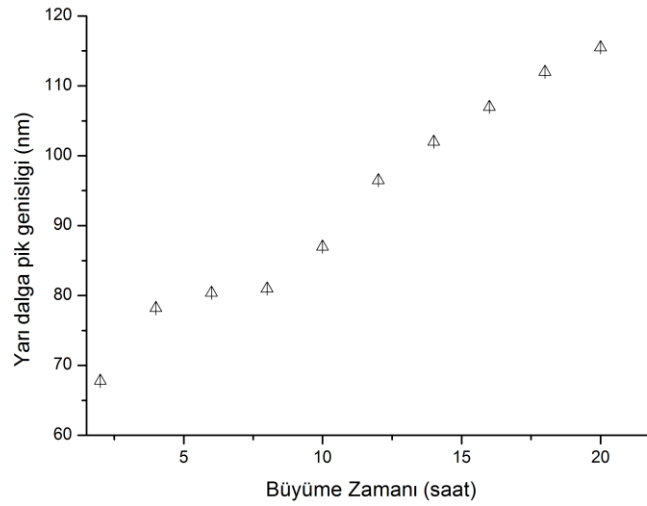
Şekil 4.11. CdTeSe nanokristallerinin **a)** ve **c)** gün ışığı; **b)** ve **d)** UV lamba altındaki emisyon renkleri

Alaşım yapılı kuantum nanokristalleri kendisini oluşturan ikili çekirdek partiküllere göre daha yüksek dalga boylarına kadar büyütme mümkündür. Şekil 4.11'de de görüldüğü gibi yakın infrared bölgeye kadar emisyon yapan parçacıklar elde edilebilmiştir.



Şekil 4.12. CdTeSe Nanokristallerinin optik floresans spektrumları.

Suda dağılabilen alaşım yapılı kristallerin literatüre göre emisyon piklerinin karakteristik özelliği reflaks zamanı ile birlikte genişliklerinin artmasıdır. Floresans spektrumlarından da anlaşılacağı üzere 20 saatlik bir numune için elde edilen piklerin yarı dalga genişliklerinin 2 saatlik bir numuneye göre neredeyse 2 katı daha fazla olduğu söylenebilir.



Şekil 4.13. CdTeSe Nanokristallerinin Floresans yarı dalga pik genişliklerinin büyüme zamanı ile değişimi.

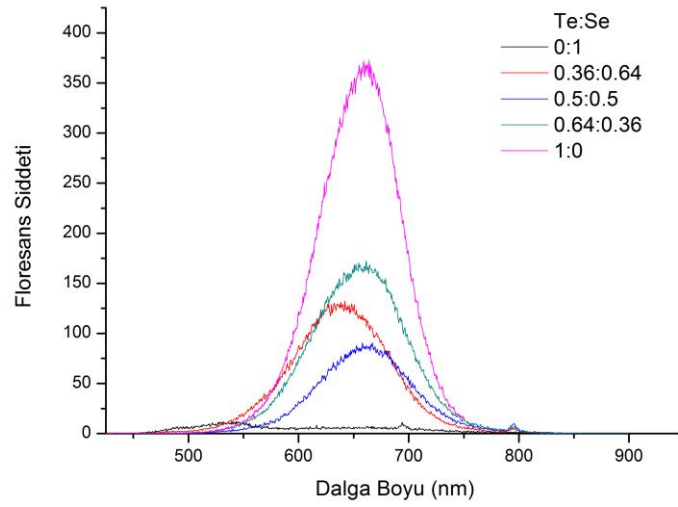
Alaşım yapılı kuantum nanokristaller büyüme boyunca maksimum yarı dalga pik genişlemesinde ve nanokristallerin homojenliğinde hızlı bir şekilde artış göstermektedir (Şekil 4.13). CdTeSe alaşım kuantum nanokristallerinin büyüme kinetikleri kendini oluşturan ikili CdTe ve CdSe nanokristallerinden farklı olarak, 3 tane kimyasal reaktife (Cd, Te, Se) ve bunların konsantrasyonlarına bağlıdır. Bu değişkenler alaşım kuantum nanokristallerin zayıf optik niteliklere sahip olmasından sorumludur.

Alaşım kristallerin floresans spektrumlarına bakıldığında oldukça düzgün pikler elde edilmiştir ve nanokristallerin yüzey bozukluklarına dair herhangi bir bant görülmemektedir. Bu durum elde edilen alaşım nanokristal yüzeylerinin oldukça düzgün olduğunu ve deformasyon olmadığını göstermektedir.

Alaşım yapılı nanokristallerin kendilerini oluşturan kalkojen elementelerin (anyonik başlatıcılar) türleri ve kristal içindeki miktarca birbirlerine olan oranlarının kristalin optik ve yapısal özelliklerinde ve hatta reaksiyon süresinde farklılıklara sebep olduğu literatürde önceden rapor edilmiştir (Jiang ve ark., 2006; Ünlü, 2008). Bu düşünceyle sentezlerde CdTeSe alaşım nanokristalleri için mol oranı farklı Te ve Se denemeleri yapılmıştır. Kullanılan mol oranları Te:Se için 1:0; 0.36:0.64; 0.5:0.5; 0.64:0.36; 1:0.5; 0:1 şeklindedir.

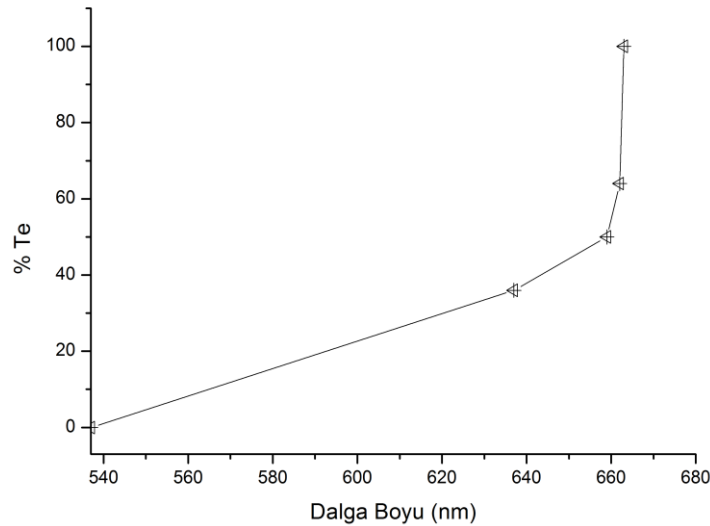
Yapılan denemeler Te'un mol miktarının Se'dan fazla olması kırmızıya kaymanın daha hızlı gerçekteştiğini ve elde edilen kristallerin floresans şiddetinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum kuantum verimi hesapları ile de doğrulanmıştır. Bunun sebebi Te elementinin Se'dan çok daha reaktif bir anyonik reaksiyon başlatıcısı olmasından dolaydır. Bu yüzden alaşımın oluşan başlangıç çekirdeğinde Te'un miktarca daha baskın olduğu düşünölmektedir.

Umulduğu üzere büyüme boyunca Te ve Se kompozisyon oranındaki değişim, kuantum nanokristallerin emisyon dalga boyları üzerinde oldukça kuvvetli bir etkiye sahiptir. Şekil 4.14 bütün oranlarda 14 saat reaksiyon süresi için elde edilmiştir. Şekil 4.14'te göröldüğü gibi nanokristal kompozisyonunda Te:Se oranında Te miktarı arttıkça floresans pikleri sağa doğru kaymıştır. Aynı şartların (katyonik başlatıcı ve yüzey aktif madde miktarı, sıcaklık, reaksiyon süresi vb.) kullanılarak yapıldığı sentezlerde sadece anyonik başlatıcı oranı değiştirilmesi ile floresans şiddetinin arttığı da gözlenmiştir.

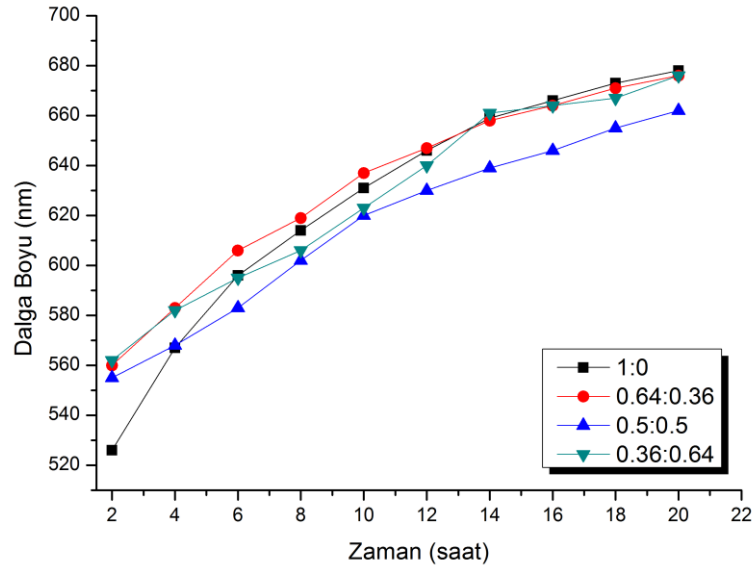


Şekil 4.14. Farklı kompozisyona sahip CdTeSe Nanokristallerinin optik floresans spektrumları.

Başlangıç kompozisyonunda anyonik başlatıcı olarak % 0 Te kullanılmış ve oldukça az floresans şiddeti elde edilmiştir. Kompozisyondaki Te yüzdesi arttıkça çok daha uzun dalga boylarında kristal oluşumu gerçekleşmiştir. Bununla birlikte bu dalga boyu kayması da belli bir noktaya kadar gerçekleşmekte ve çok daha uzun dalga boylarında bu oluşum dengeye gelmektedir. Buradan hareketle alaşım kuantum nanokristallerin yapısında reaksiyonun ilerleyen süresi içinde kalkojen elementlerin Te:Se konsantrasyonları arasında da bir denge meydana gelmektedir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. CdTeSe Nanokristallerinin sentezinde kullanılan Te anyonik başlatıcısının yüzdesi ile dalga boyu değişimi.



Şekil 4.16. Farklı kompozisyona sahip CdTeSe Nanokristallerinin zamanla floresans dalga boyu değişimi.

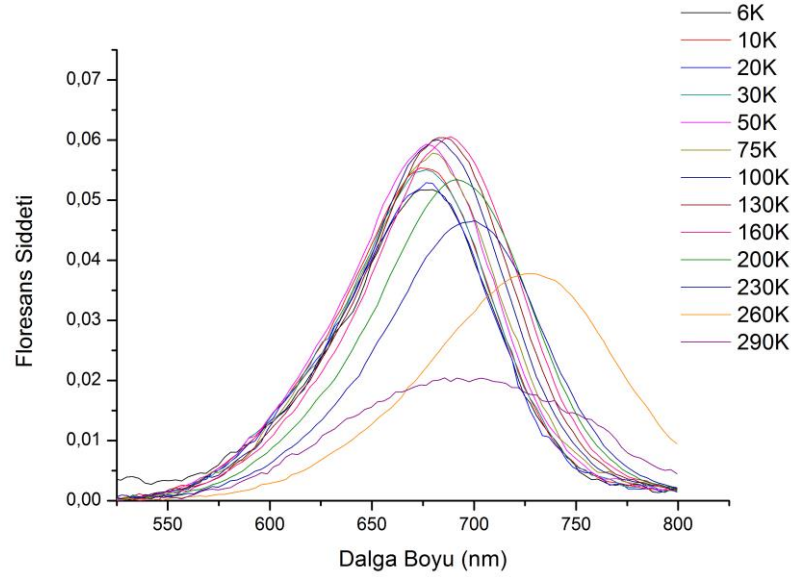
Şekil 4.16, CdTeSe alaşım kuantum nanokristallerinin farklı kompozisyonları için başlatıcıların enjeksiyonundan sonraki büyüme profillerini ve ilgili dalga boylarını göstermektedir. Nanokristal büyüme hızı nanokristal kompozisyonuna ve Te ile Se arasındaki reaktivite farkına da bağlıdır. Bu sonuçlar alaşım nanokristallerin floresans emisyonlarının büyüklük, kompozisyon veya her iki şartın kombinasyonu ile ayarlanabildiğini göstermektedir. Bunun için doğru miktarı, başlatıcı oranını ve büyüme zamanını seçmek oldukça önemlidir.

Bütün bu sonuçlara dayanarak uygulamalarda kullanılmak üzere Te:Se için eş mol oranı ve Te'un daha fazla olduğu oranlar tercih edilmiştir.

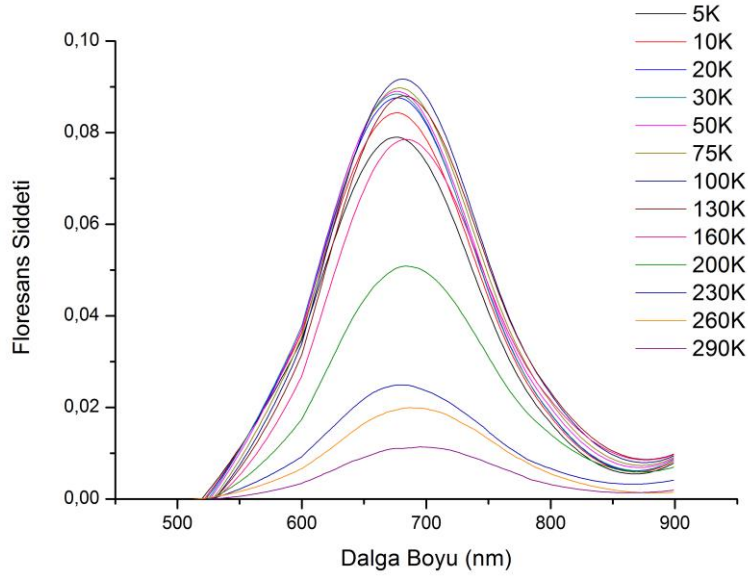
4.1.3.2. Sıcaklığa Bağlı Floresans Şiddeti Ölçümleri

CdTeSe alaşım yapıları nanokristallerin farklı sıcaklıklar için elde edilmiş floresans şiddeti ölçüm sonuçları Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Ölçümler için kullanılacak nanokristal çözeltileri deiyonize su ile hazırlanmıştır. Soğutma işlemine 5 K'den başlanıp daha sonra 290 K'e kadar ısıtma gerçekleştirilerek geniş bir sıcaklık

aralığı tercih edilmiştir. Şekil 4.17a Te:Se 1:0.5 için, Şekil 4.17b ise Te:Se 0.5:0.5 için elde edilmiştir.



a



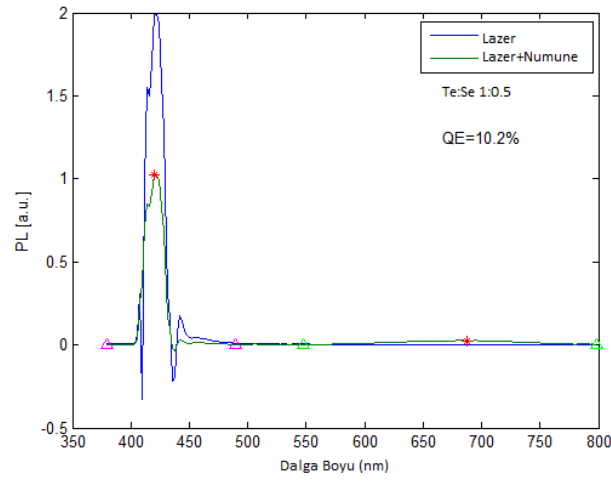
b

Şekil 4.17 a) ve b) CdTeSe Nanokristallerinin sıcaklığa bağlı olarak ölçümle elde edilmiş optik floresans spektrumları.

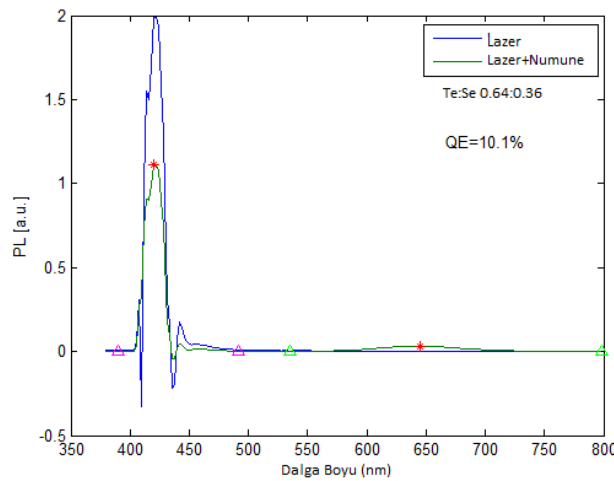
Alaşım yapıllı kuantum nanokristallerin (Şekil 4.17a ve b) floresans şiddetleri sıcaklık artışı ile birlikte küçük bir miktar artış göstermiştir. Fakat devam sıcaklık artışı ile birlikte floresans şiddetleri tekrar azalmıştır. Çok soğuk bir ortamdan tekrar oda sıcaklığına ısıtma işlemi nanokristallerin floresans şiddetini sönmölemektedir. Floresans

spektrumlarına bakılırsa Te:Se 1:0.5 kompozisyonu için emisyonlar sıcaklık arttıkça çekirdek yapıli nanokristale oranla çok daha büyük bir kırmızıya kayma göstermiştir. Ayrıca spektrumdaki piklerde genişlemeler meydana gelmiş ve bantlar halini almıştır. Spektrum genişlemelerinin sıcaklıkla artmasının kristal yüzeyinde bozulma meydana geldiği için oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 4.17b’de ise Te:Se 0.5:0.5 kompozisyonu için elde edilen floresans spektrumlarına bakılırsa sağa kayma gözlenmediği, ancak sıcaklık değişiminin bu kristallerde de sönümlenmeye sebep olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar beklendiği gibi literatürle uyum içindedir (Yue ve Wang, 2012).

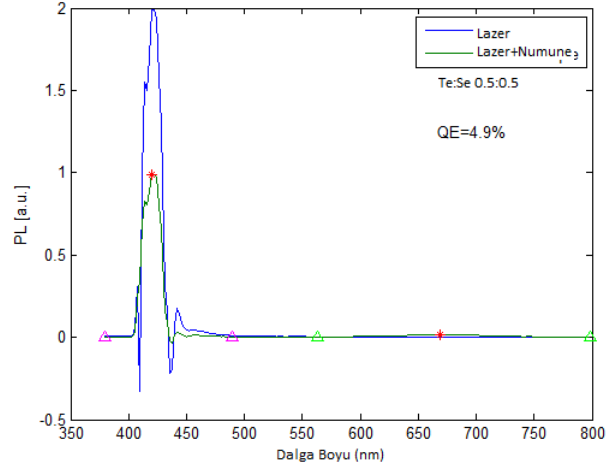
4.1.3.3. Kuantum Verimi Sonuçları



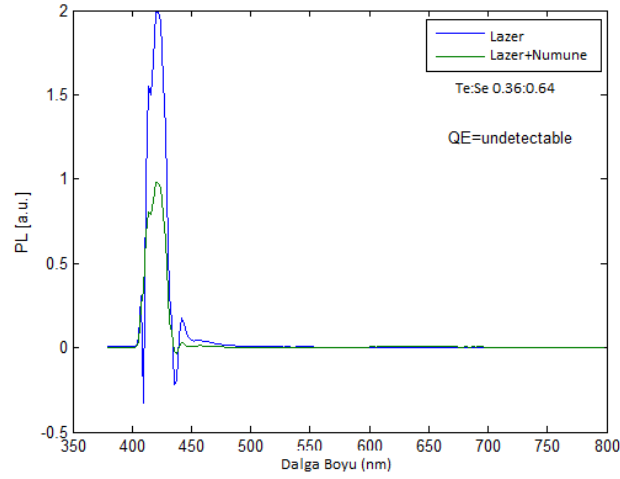
a



b



c



d

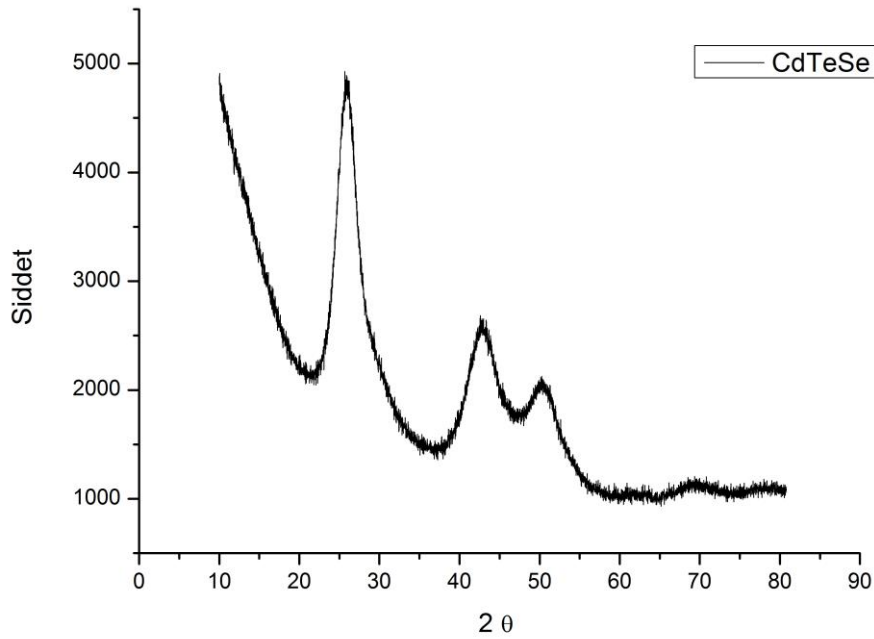
Şekil 4.18. CdTeSe nanokristallerinin kuantum verimleri; Te:Se **a)** 1:0.5, **b)** 0.64:0.36, **c)** 0.5:0.5 ve **d)** 0.36:0.64.

CdTeSe nanokristallerine ait elde edilen kuantum verimi sonuçları Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Kuantum verimi hesapları 4 farklı Te:Se (1:0.5, 0.64:0.36, 0.5:0.5, 0.36:0.64) oranına ait alaşım yapıları nanokristaller için gerçekleştirilmiştir. Buna göre, Te:Se; 1:0.5, 0.64:0.36, 0.5:0.5 oranları için sırasıyla % 10.2 , % 10.1 ve % 4.9 kuantum verimi değerleri elde edilmiştir. Te:Se; 0.36:0.64 oranı için ise kuantum verimi tespit edilememiştir. Sonuçlara göre sentez aşamasında Te elementinin mol miktarı Se elementinin mol miktarına göre daha fazla kullanıldığı zaman floresans şiddeti artmakta ve buna bağlı olarak kuantum verimleri de artmaktadır. Bu yüzden bundan sonraki diğer

analiz ve uygulamalarda floresans şiddeti daha yüksek orana sahip nanokristaller tercih edilmiştir.

4.1.4. Alaşım Yapılı Nanokristallerin Yapısal Analizleri

4.1.4.1. X- ışınları Analizleri

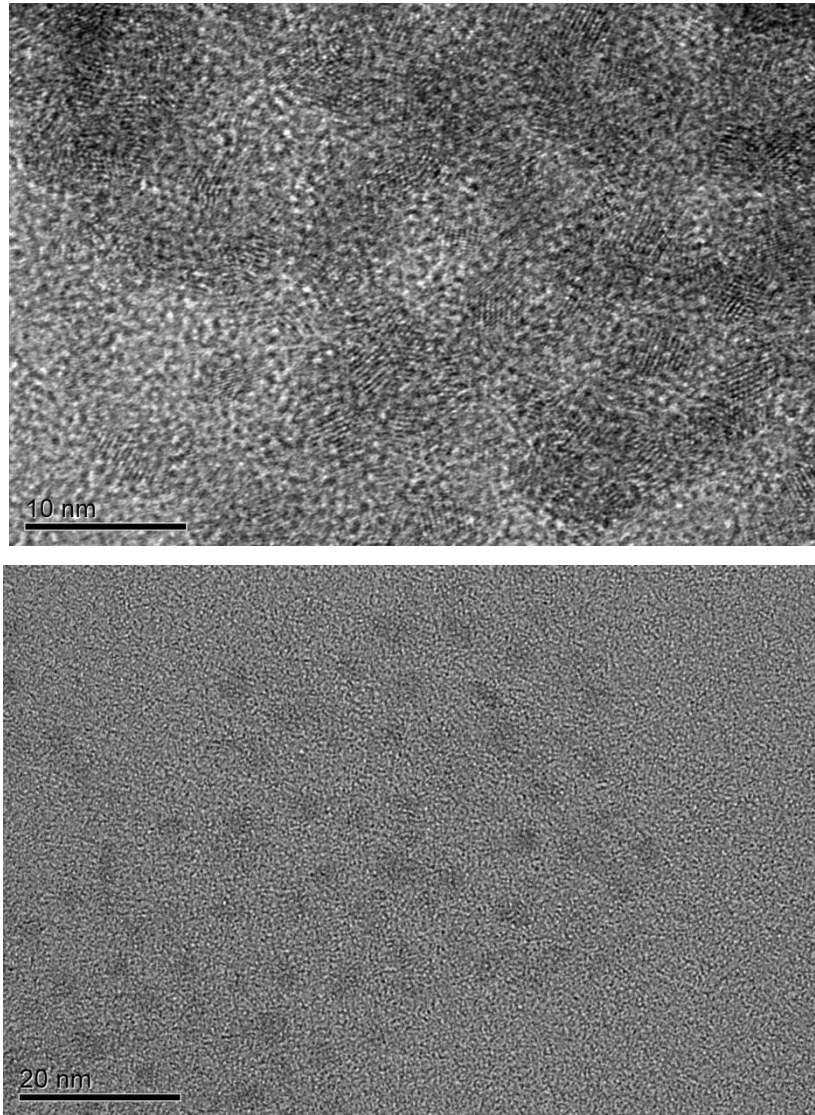


Şekil 4.19. CdTeSe Nanokristallerinin X ışınları difraksiyonu diyaframı.

Elde edilen alaşım yapıları nanokristallerin kristalografik özelliklerini araştırmak için X ışınları difraksiyonu (XRD) ölçümü gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuç Şekil 4.19’de verilmiştir. CdTeSe alaşım kuantum nanokristallerinin XRD diyaframları kendini oluşturan ikili kristallerin yapısına çok benzemektedir ve bu önceden literatürde rapor edilmiştir (Jiang ve ark., 2006). Alaşım veya çekirdek yapısına sahip kristallerin arasında karşılaştırma yapıldığı zaman CdTe nanokristallerinin yapısı içine Se elementi girdikçe X ışınları saçılması daha büyük açılara kayacaktır. Yani Te veya Se konsantrasyonunun baskın olmasına göre XRD spektrumu CdTe veya CdSe’a doğru bir kayma gözlenir. Şekil 4.19’daki XRD spektrumu Te’un Se’den 2 katı daha fazla kullanıldığı şart için elde edilen bir kristale aittir. Bu durumda XRD spektrumu

CdTe'un spektrumuna oldukça çok benzemektedir. Alaşım yapılı kuantum nanokristallerin XRD spektrumu karakteristik tiyol kaplı suda çözünebilen nanokristallerin sahip olduğu gibi bu yapının kübik (zinc-blende) olduğunu doğrulamaktadır (Piven ve ark., 2008). Ayrıca, Şekil 4.19'da da görüldüğu gibi alaşım partiküllerin büyüklüğünün artması ile XRD tepe noktası genişliğinde literatürle uyumlu olarak önemli bir miktarda daralma gözlenmiştir (Gui ve An, 2013). Elde edilen kristaller mono dağılıma sahiptir.

4.1.4.2. HR-TEM Analizleri



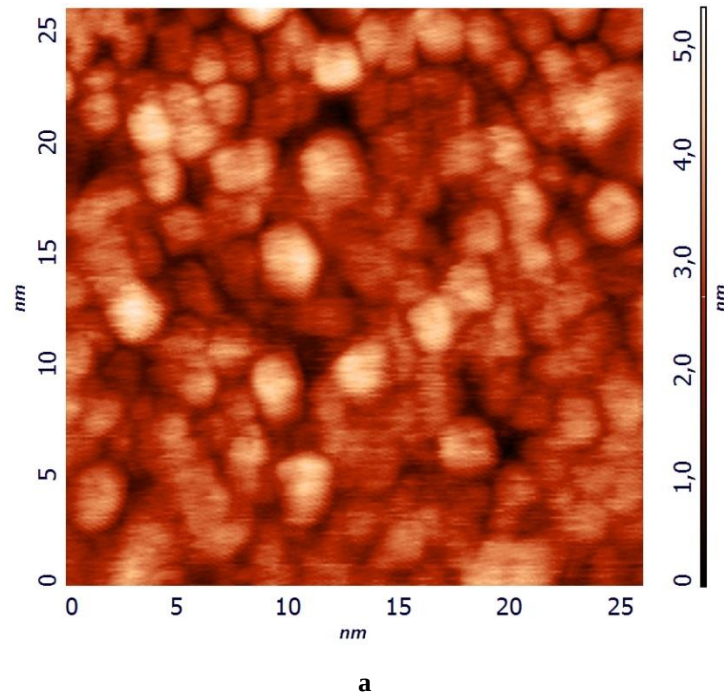
Şekil 4.20. CdTeSe Nanokristallerinin TEM görüntüleri.

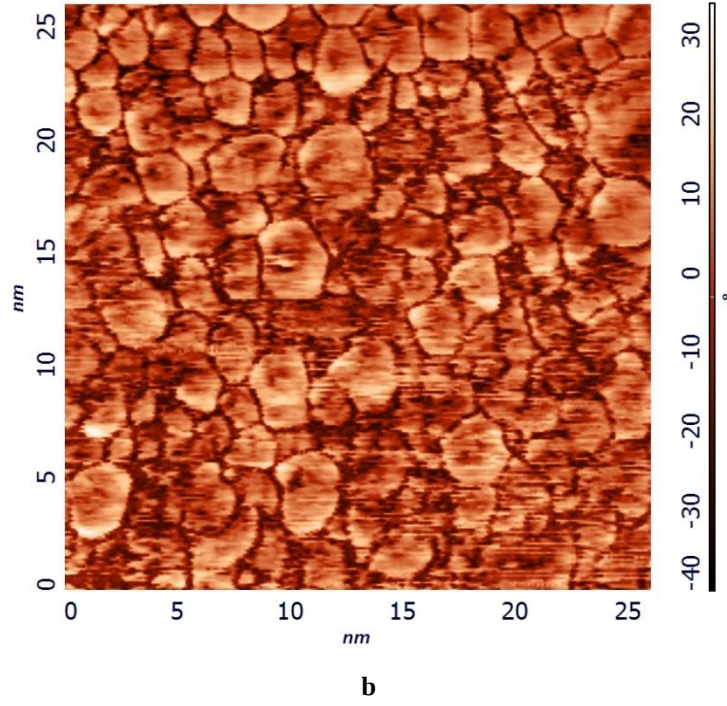
Şekil 4.20'deki CdTeSe nanokristallerinin TEM görüntülerine bakıldığında alaşım yapılı kristallere ait parmak izi şeklindeki görüntüler elde edilmiştir. Elde edilen

görüntüler alaşım yapılı kristallerin oluştuğunu, kristallliğini ve kübik yapılı olduklarını doğrulamaktadır. % 10'luk bir sapma ile parçacıklar monodağılma sahiptir ve yaklaşık olarak 5 nm partikül büyüklüğüne sahiptirler. Kristallerin şekli, küresel olarak tahmin edilsede şekillerde görüldüğü gibi çok az yanlarından basıklık ve sivrilik mevcuttur ve son zamanlarda literatürde bahsedilen tepesi kesilmiş tetrahedral model olarak da tanımlanabilir (Piven ve ark., 2008). Bununla birlikte alttaki şekilde de görüldüğü gibi kendini oluşturan ikili nanokristallere oranla çok daha küresel yapılar oluşmuştur.

4.1.4.3. AFM Analizleri

Elde edilen alaşım yapılı parçacıklara ait AFM görüntüleri Şekil 4.21'de verilmiştir. Cam yüzeyine oda sıcaklığında kaplanmış alaşım kuantum nanokristal ince filmlerinin semicontact (tapping) modda (48 N/m force constant) 190 kHz rezonans tarama hızında silikon probalar ile görüntüleri alınmıştır. Alaşım nanokristallerin AFM görüntüleri partiküllerin boyutlarının TEM görüntülerinde görülen boyutlarla uyumlu olduğunu göstermektedir ve kristal oluşumunu doğrulamaktadır. Ayrıca Şekil 4.21b elde edilen görüntülerin nanokristallere ait olduğunu doğrulamaktadır.





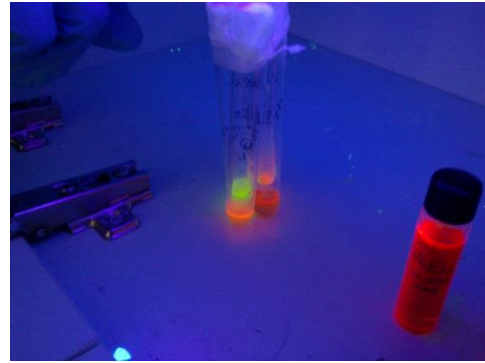
Şekil 4.21. Alaşım yapılı kuantum nanokristallerin **a)** normal yüzey topoğrafyası ve **b)** faz taraması yapılmış halinin AFM görüntüleri.

4.1.5. CdTe/CdS nanokristallerinin Optik Analizleri

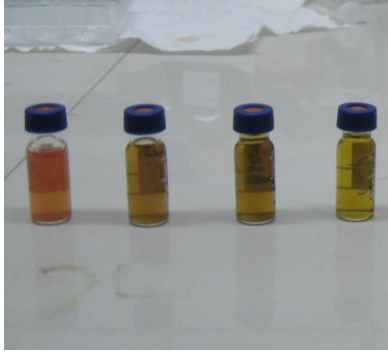
Bu tez çalışmasında sentezlenen CdTe/CdS çekirdek-kabuk yapısına sahip kristaller uygulamada kullanılmadığı için sadece optik, X-ışınları ve TEM analizleri verilecektir.



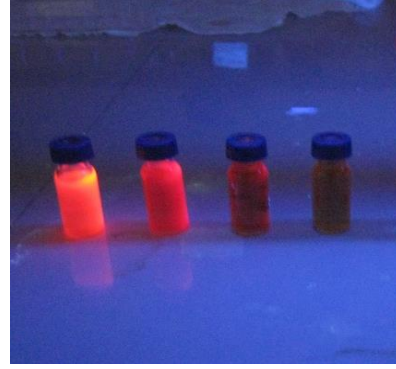
a



b



c

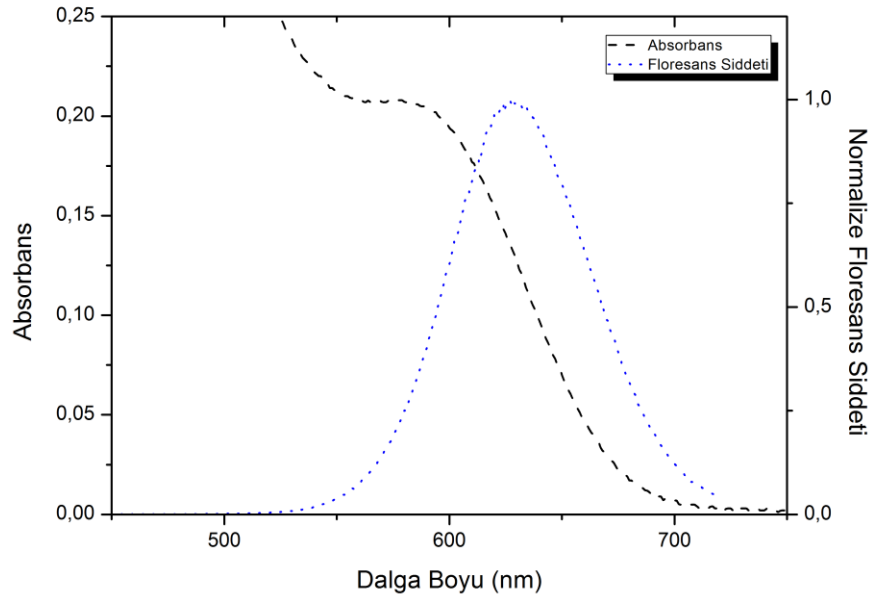


d

Şekil 4.22. CdTe/CdS çekirdek kabuk nanokristallerinin soldan sağa **a)** ve **c)** gün ışığında; **b)** ve **d)** UV lamba altındaki görüntüleri.

Şekil 4.22’de CdTe/CdS nanokristallerine ait reaksiyon sonrası elde edilen numune kısımlarının gün ışığı ve UV lamba altındaki görüntüleri görülmektedir. Görüntülerden de görüldüğü gibi çok kısa bir reaksiyon süresi (3 saat) içinde kırmızı emisyon veren parçacıklar elde edilmiş ve hatta devam eden reaksiyonla yakın infrared bölge ve ötesinde emisyon veren parçacıklar elde edilebilmiştir.

4.1.5.1. Optik Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu Analizleri

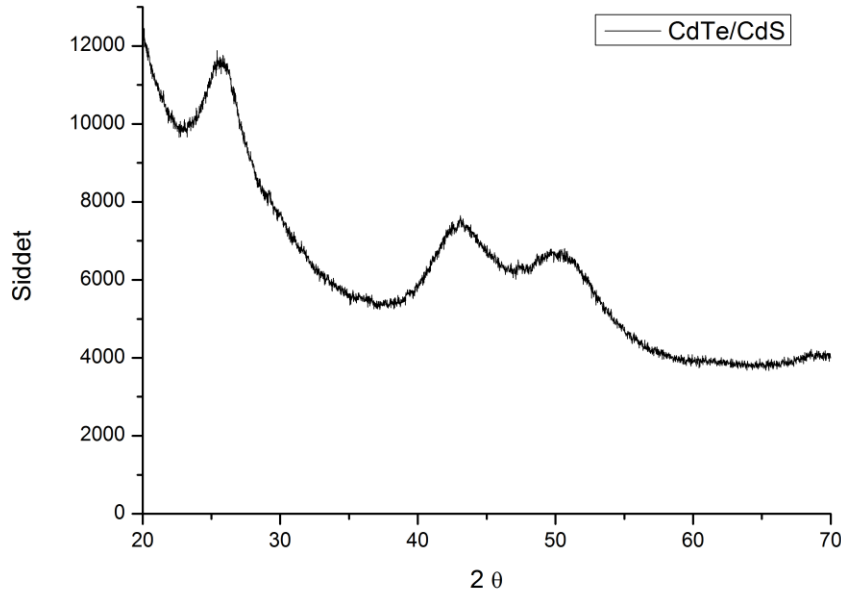


Şekil 4.23. CdTe/CdS nanokristallerinin optik absorpsiyon ve floresans spektrumları.

Reaksiyon başladıktan 3 saat sonra ortamdan çekilen numune için alınan absorpsiyon ve floresans spektrumu Şekil 4.23'te verilmiştir. Sadece 3 saat için gerçekleştirilen reaksiyonla çok uzun dalga boyunda absorpsiyon yapan ve yaklaşık 650 nm'de emisyon yapabilen çekirdek-kabuk nanokristalleri elde edilmiştir. Spektrumlar oldukça simetrik ve düzgündür. Buradan oluşan kristallerin yüzeylerinin de düzgün olduğu ve mono dağılıma sahip oldukları yorumu yapılabilir.

4.1.6. CdTe/CdS nanokristallerinin Yapısal Analizleri

4.1.6.1. X- ışınları Difraksiyonu Analizleri

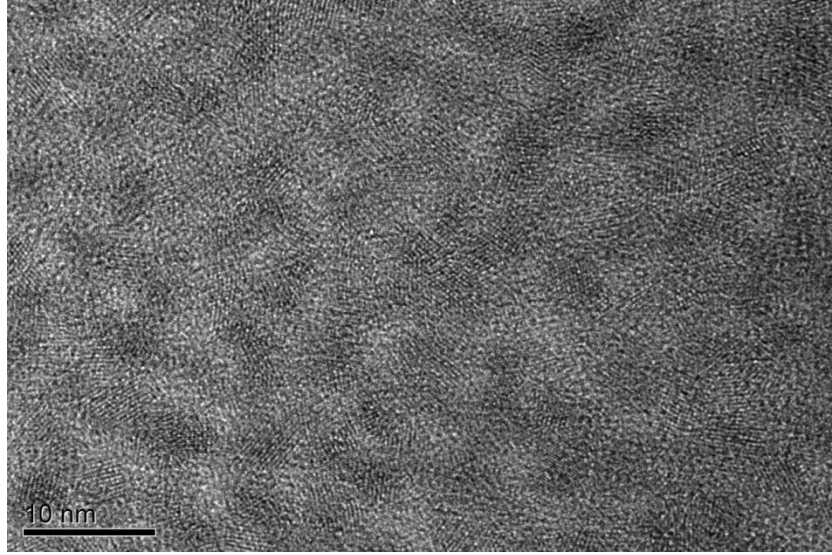


Şekil 4.24. CdTe/CdS Nanokristallerinin X ışınları difraksiyonu diyagramı.

Şekil 4.24, CdTe/CdS nanokristalleri sistematik olarak XRD ile karakterize edilmiştir ve şekilde görülen 3 farklı saçılma piki birbirinden kolaylıkla ayrılabilir. CdTe/CdS nanokristallerinin karakteristik difraksiyon pik pozisyonları şekilde görülmektedir. CdTe çekirdek kristallerinin etrafına CdS gibi kabuk biriktirildiği zaman kristalin genel diyagramında görülen kübik yapısı devam etmektedir. Ayrıca, CdS kafes sabiti CdTe'den daha küçük olduğundan dolayı çekirdek-kabuk nanokristallerinin pikleri çekirdek yapısına göre büyük açılara doğru kayma göstermiştir. Genellikle, homojen alaşım partiküllerin büyüklüğünün artması ile XRD

tepe noktası genişliğinde önemli bir daralma kendini gösterecektir (Şekil 4.19). Piklerin genişlikleri ve şekillerindeki görülen bu değişme ile birlikte, CdTe/CdS nanokristallerinin oluşumunun literatürle uyumlu olduğu ispatlanmıştır (Wei ve ark., 2012; Gui ve An, 2013; Bu ve ark., 2013).

4.1.6.2. HR-TEM Analizleri



Şekil 4.25. CdTe/CdS Nanokristallerinin TEM görüntüleri.

CdTe/CdS nanokristallerine ait TEM görüntüleri Şekil 4.25'te gösterilmiştir ve TEM görüntüleri hazırlanan parçacıkların kristal olduğunu ve oluşumun başarılı olduğunu doğrulamaktadır. Oluşan parçacıkların boyutları 5 nm civarındadır ve kafes yapıları oldukça düzgündür.

4.2. Sensör Çalışması Sonuçları

Bu çalışmada CdTe nanokristallerinin üzerine farklı hacim miktarlarında PAH çözeltileri eklenerek CdTe nanokristallerinin floresans şiddetindeki değişimler gözlenmiştir. Floresans sönümlenmesi üzerine moleküler yapı ve fonksiyonel grupların etkisini anlamak için farklı fonksiyonel grupları içeren PAH'lar seçilmiştir. Bütün PAH molekülleri için nanokristallerin emisyonlarında az ya da çok farklı miktarlarda sönümlenme meydana gelmiştir.

4.2.1. Floresans Sensörü çalışması

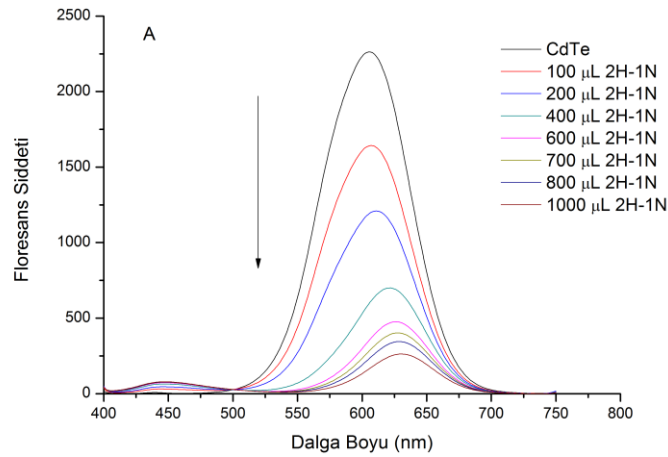
0.1 mg/mL CdTe nanokristallerinin çözeltileri 2.5 mL olacak şekilde numune şişesine konulduktan sonra üzerine farklı hacim miktarlarında (100-1000 µL) sönümleyici (PAH) eklendi. İçerisine manyetik bir karıştırıcı konulduktan sonra yaklaşık 15 dakika karışması ve sönümlenmenin dengeye gelmesi için beklendi. Daha sonra bu şekilde elde edilen karışımlar floresans küvetine konuldu ve CdTe nanokristallerinin floresans şiddetindeki değişimler gözlemlendi.

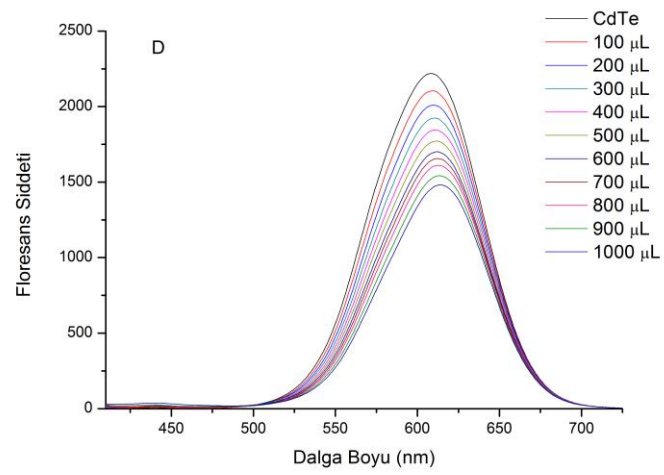
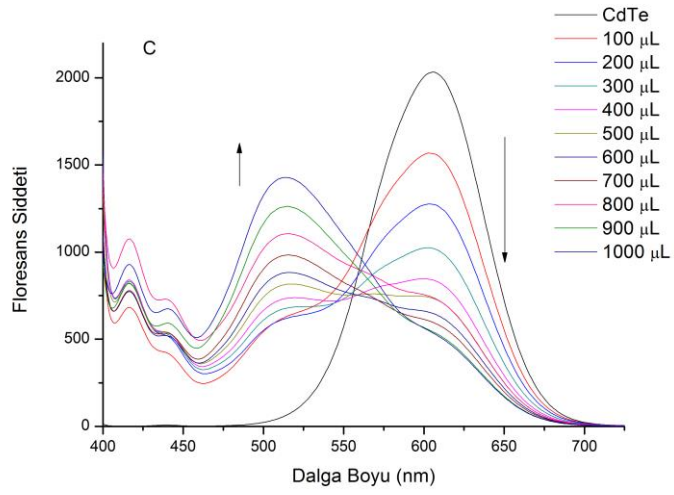
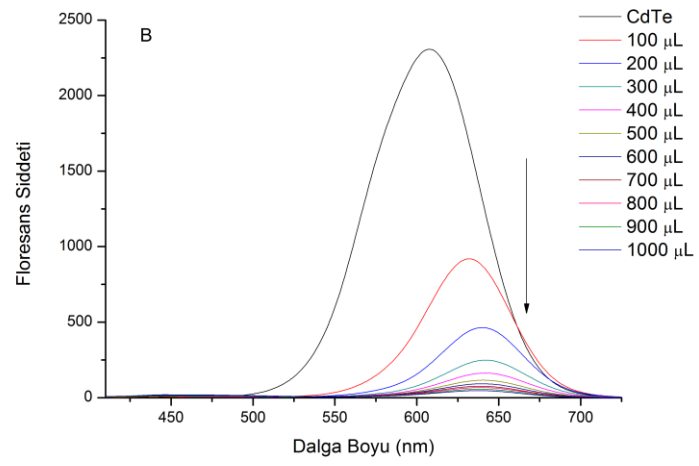
Floresans şiddeti değişimi ölçümleri Hitachi F-7000 marka Floresans Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

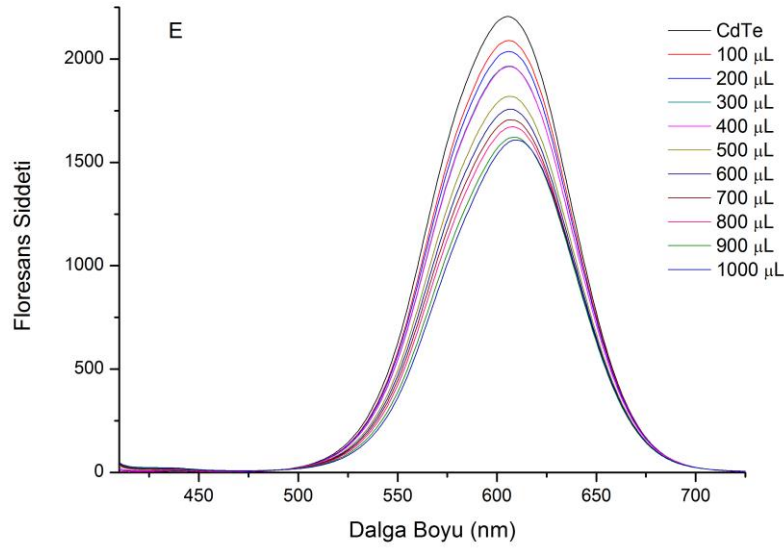
Çalışmada uyarma dalga boyu olarak floresans özellikli kuantum nanokristallerin en şiddetli emisyon verdiği uyarma dalga boyu olan 380 nm’de ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bütün bu çalışmalar oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. PAH’ların CdTe Nanokristallerinin Floresans Şiddeti Üzerine Etkisi

Yapılan bu çalışmada sönümlenme hızının kuvvetli bir şekilde moleküler yapıya bağlı olduğu görülmüştür. Karbonil grubu gibi elektron akseptörleri donörlerin aksine sönümlenme hızını artırır. Şekil 4.26 PAH’ların ilavesi ile CdTe nanokristallerinin floresans sönümlenmesini göstermektedir.







Şekil 4.26. 0.1 mg/mL CdTe Nanokristallerinin üzerine **a)** 2-Hidroksi 1-Naftaldehit, **b)** 9,10-Fenontrekinon, **c)** Antrasen 9-Karboksaldehit, **d)** Kinolin, **e)** Dibenzil moleküllerinin ((a) 100 mL, (b) 200 mL, (c) 300 mL, (d) 400 mL, (e) 500 mL, (f) 600 mL, (g) 700 mL, (h) 800 mL, (i) 900 mL, (j) 1000 mL) farklı miktarda ilavesi ile elde edilen floresans spektrumları.

Şekil 4.26'da görüldüğü gibi kinon ve dibenzil eklendiğinde zayıf sönmelenme (Şekil 4.26d ve e) meydana gelirken PQ ile en kuvvetli sönmelenme (Şekil 4.26b) meydana gelmektedir. Buna ilaveten sönmüleyici eklendiğinde 20-25 nm kadar çok küçük bir miktar kırmızıya kayma gözlenmektedir (Şekil 4.26a ve b). Bu kayma üzerinde durulacak kadar çok güçlü değildir ve pek çok yönden de kabul edilebilir bir kaymadır. En güçlü sönmüleyici olan PQ çok güçlü akseptör olan 2 tane keton karbonil grubu içermektedir. Bununla birlikte molekül yapısı içindeki elektron çeken veya akseptör olan grupların sayısı azaldıkça sönmelenme prosesi daha zayıf bir şekilde meydana gelir. İkinci sönmüleyici olan 2H-1N bir tane keton karbonil grubu ve bir hidroksil grubuna sahiptir. 9-AC ise sadece bir tek aldehit karbonil grubuna sahiptir ve üçüncü sırada sönmelenme meydana getirmektedir. Son olarak ise en zayıf sönmelenmenin meydana geldiği kinon aromatik halkada sadece bir azot içerirken dibenzil de ise hiçbir yan fonksiyonel grup bulunmamaktadır. Bununla birlikte, Ramanavicius ve arkadaşları UV uyarması ile meydana gelen polimerizasyon aracılığı ile yapısal olarak benzer pirol molekülü için floresansta meydana gelen azalma ile ilgili bir çalışma yapmışlardır (Ramanavicius ve ark., 2009). Çalışmaya göre kristal yüzeyinde π bağlarının oluşumu ve polimerizasyon ile pirol, floresans sönmelenmesine

sebeptir. Pirol ve kinolin molekülleri oldukça benzer yapıya sahip olmasına rağmen benzer etki bu tez çalışmasında görülmemektedir. Çünkü PAH'lar nanokristal yüzeyine direk olarak bağlanmamaktadır ve bu yüzden de bu iki molekülün sönümlenme çalışmasında kıyaslanması çok da uygun değildir.

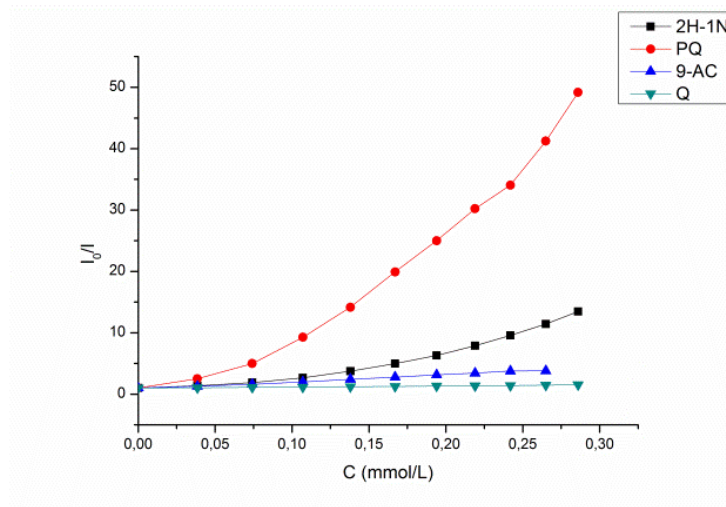
Bu çalışmaya göre elektron çekme özelliğinden dolayı karbonil gruplarının sönümlenme hızında çok kuvvetli etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.28c'de görüldüğü gibi 9-AC ilavesi ile sönümlenme meydana gelen CdTe çözeltilerinin floresans spektrumlarına göre 400-450 ve 500 nm'de yeni pikler meydana gelmektedir. 400-450 nm'deki pikler çok açık bir şekilde bellidir ki 9-AC'nin kendisinin floresans emisyonuna aittir. Fakat 500 nm'deki geniş pik 9-AC'den gelen bir emisyon değildir. Bu pikin yüksek ihtimalle CdTe ve 9-AC arasında oluşan kompleksin uyarılmış halinin meydana gelmesinden dolayı görüldüğü düşünülmektedir (Yang ve ark., 2013).

4.2.3. Stern-Volmer Grafikleri

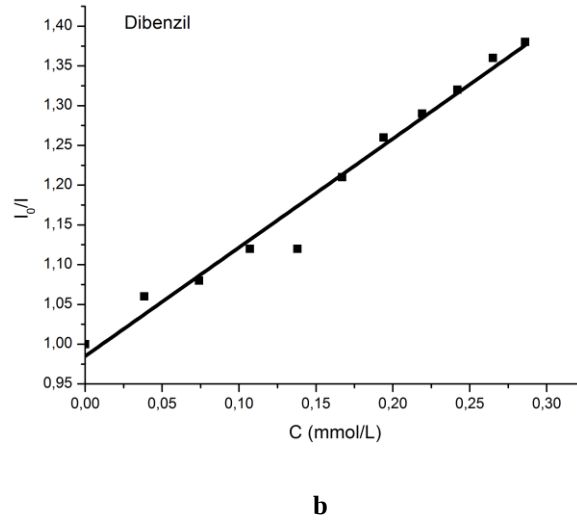
Çalışmada sönümlenme sabitinin hesaplanması için aşağıda gösterilen Stern-Volmer denklemi kullanılmıştır (Eşitlik 4.2):

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[C] \quad (4.2)$$

I_0 ve I sırasıyla sönümleyici (aromatik hidrokarbonlar) yokken ve varken floresans şiddetini, K_{SV} Stern-Volmer sönümlenme sabitini, $[C]$ ise sönümleyici konsantrasyonunu göstermektedir. Şekil 4.27, farklı sönümleyiciler eklendiğinde CdTe çözeltileri için çizilmiş Stern-Volmer grafiklerini göstermektedir.



a

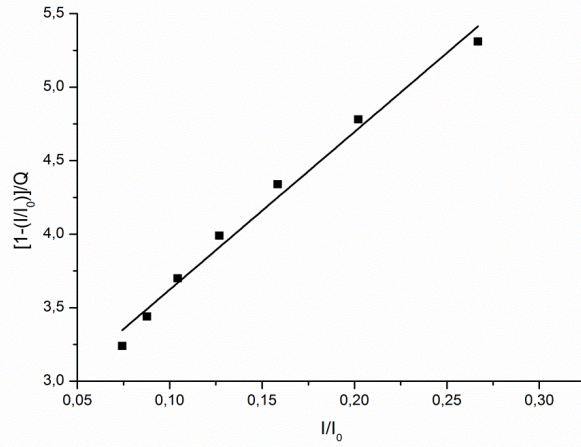


Şekil 4.27. 0.1 mg/mL CdTe üzerine farklı miktarlarda PAH; **a)** 2H-1N, PQ, 9-AC, Q ve **b)** Dibenzil eklendiğinde elde edilen Stern-Volmer grafikleri.

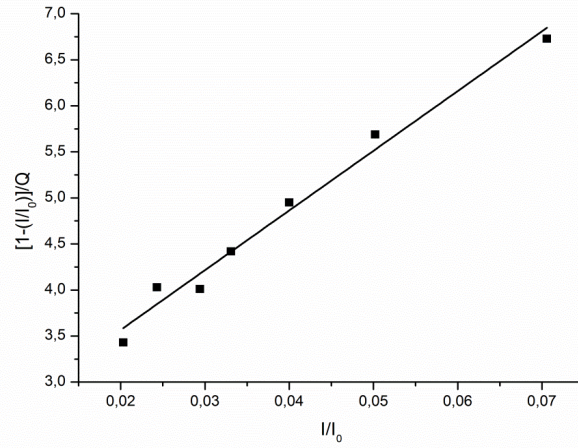
Stern-Volmer grafiklerinde 9-AC, kinolin ve dibenzil için lineer bir artış gözlenirken, 2H-1N ve PQ için ise lineer olmayan bir artış meydana gelir. Çok iyi bilindiği gibi sadece çarpışma sönümlenmesi meydana geldiği zaman, Stern-Volmer grafikleri lineer bir özellik gösterir. Bununla birlikte, hem statik hem de dinamik sönümlenme eş zamanlı meydana geldiği zaman, lineer olmayan bir eğri gözlenir. Böyle durumlarda, yeni durumu açıklamak için genişletilmiş Stern-Volmer eğrileri kullanılabilir. Genişletilmiş Stren-Volmer eşitliği şu şekilde ifade edilebilir (Hanagodimatha ve ark., 2008; Kumar ve ark., 2009):

$$\frac{1-(I/I_0)}{[Q]} = K_{SV}^D \left(\frac{I}{I_0}\right) + V \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3 kullanılarak Şekil 4.28’de görüldüğü gibi $[1-(I/I_0)]/[Q]$ karşılık I/I_0 lineer grafiği çizilmiştir. Bu grafikler sırasıyla 0.984 ve 0.979’lık değerde korelasyon katsayılarına sahip lineer grafiklerdir. K_{SV}^D değeri statik sönümlenme sabitidir ve bu grafiklerin eğiminden bulunur. V ise eğrinin eksenini kestiği noktadan hesaplanır.



a



b

Şekil 4.28. 0.1 mg/mL CdTe nanokristallerinin üzerine farklı konsantrasyonlarda **a)** 2H-1N ve **b)** PQ ilavesi ile genişletilmiş Stern-Volmer eşitliğinden elde edilen $[1-(I/I_0)]/[Q]$ karşılık I/I_0 grafiği.

Bu çalışmada 2H-1N için statik sönmülenme sabiti (K_{SV}^D) 10.73 ve V ise 2.55, PQ için ise $K_{SV}^D = 64.84$ ve $V = 2.27$ olarak bulunmuştur.

4.2.4. PAH'lar için Hesaplanan Sönmülenme Sabiti Değerleri

Çalışmada kullanılan aromatik hidrokarbonlar için bulunan sonuçlar Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. CdTe nanokristallerinin fotoluminesans şiddetinin aromatik hidrokarbonların konsantrasyonuna bağlı olarak çizilmiş eğrilerin Stern-Volmer sabitleri.

	K_{sv}^D ^a	V ^b	R
2H-1N	10.73	2.55	0.984
PQ	64.84	2.27	0.979
	K_{sv} ^c	R	
9-AC	10.660	0.932	
Q	1.852	0.983	
Dibenzil	1.367	0.973	

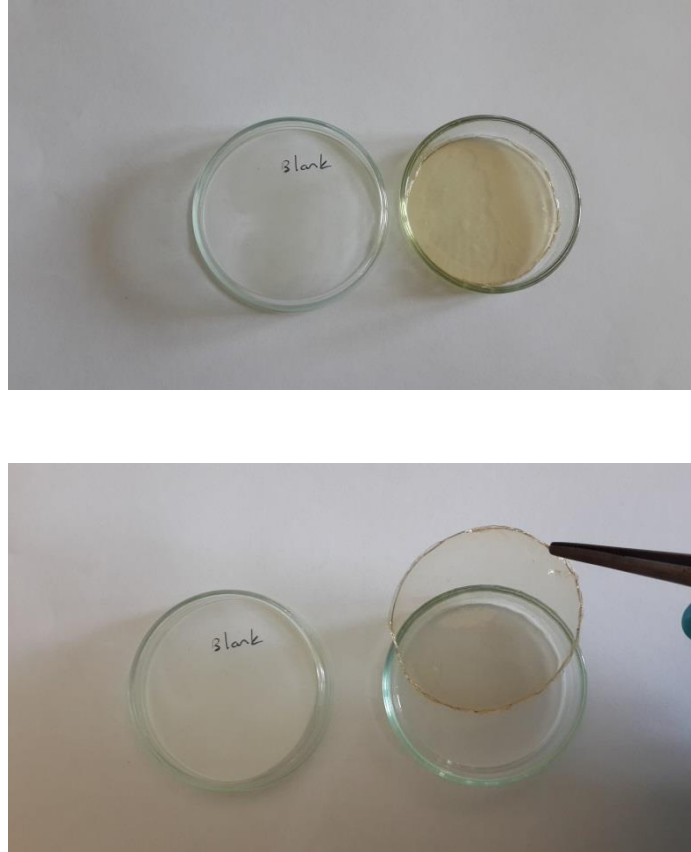
Çizelge 4.1’de ^a K_{sv}^D eşitlik 4.2’den hesaplanmış dinamik sönmülenme sabitini, ^b V eşitlik 4.2’den hesaplanmış statik sönmülenme sabitini, ^c K_{sv} ise eşitlik 4.1’den hesaplanmış Stern-Volmer sabitini göstermektedir.

Çizelge 4.1, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ile elde edilmiş sönmülenme parametrelerini özetlemektedir. Sonuçlardan açıkça anlaşıldığı gibi Stern-volmer eğrilerine göre 9-AC ve kinolin sadece çarpışma (kollozyonel-dinamik) sönmülenmesi göstermektedir. Bununla birlikte, 2H-1N ve PQ kullanıldığı zaman ise hem statik hem de dinamik sönmülenme eş zamanlı olarak meydana gelmektedir. Statik ve dinamik sönmülenmenin her ikisinin gözlendiği proseslerde karbonil ve hidroksil grupları nanokristaller ile PAH’lar arasında statik sönmülenmeyle sonuçlanan kompleks oluşumuna yol açmaktadır. 2H-1N ve PQ üzerindeki mevcut 2 fonksiyonel grup, rijit bir kompleks üreten nanokristal yüzeyi ile kuvvetli bir elektrostatik etkileşime yol açabilir. Bununla birlikte 9-AC ve kinolin üzerindeki fonksiyonel gruplar böyle kompleksler oluşturmak için oldukça zayıftır. Dibenzil de ise herhangi ek bir fonksiyonel grup yoktur. 2H-1N ve PQ’nun statik ve dinamik sönmülenme hız sabitlerini kıyaslarsak, dinamik hız sabiti statik olandan daha büyüktür. Bu durum dinamik sönmülenmenin baskın bir proses olduğunu göstermektedir. PAH’lar içinde en büyük dinamik sönmülenme sabiti ise PQ için elde edilmiştir ve 64.84 olarak hesaplanmıştır.

4.3. Membran Çalışması Sonuçları

4.3.1. PIM'lerin hazırlanması

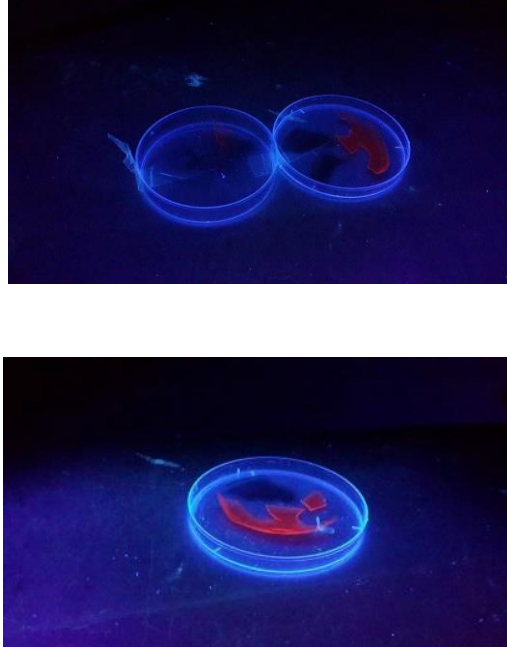
Şekil 4.29.'da hazırlanan PIM'lerin genel bir görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.29. Hazırlanan PIM'lerin genel görüntüsü.

4.3.2. PIM'ler için Optik Karakterizasyon

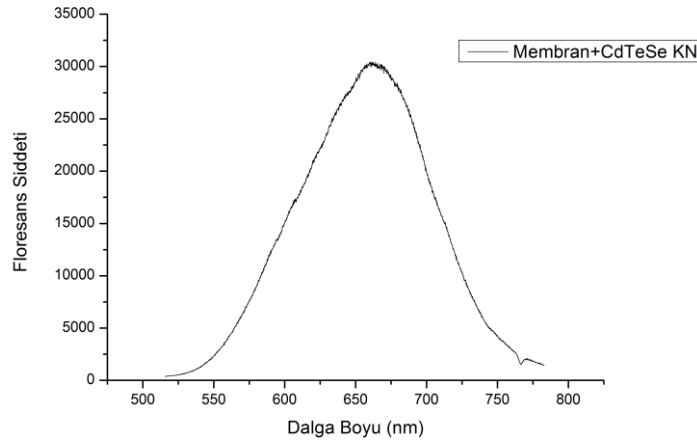
Elde edilen PIM'ların optik karakterizasyonu için floresans şiddeti ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ayrıca taramalı konfokal mikroskop ile de yüzey karakterizasyonu yapılmıştır.



Şekil 4.30. Nanokristalle hazırlanan PIM'ların UV lamba altındaki emisyon görüntüleri.

Şekil 4.30'da % 0.1 konsantrasyonda kullanılan nanokristallerle hazırlanmış membranların UV lamba ile uyarıldığında meydana gelen floresans emisyonunu göstermektedir. Şekillerde petri kabı içinde kristal kullanmadan hazırlanmış membranlar kahverengi renkte görünmekte ve floresans özellik göstermemektedir. Ancak kristalle hazırlanmış membran parçalarının kırmızı renkteki emisyonları açıkça görülmektedir.

4.3.2.1. Floresans Spektrumu Analizleri

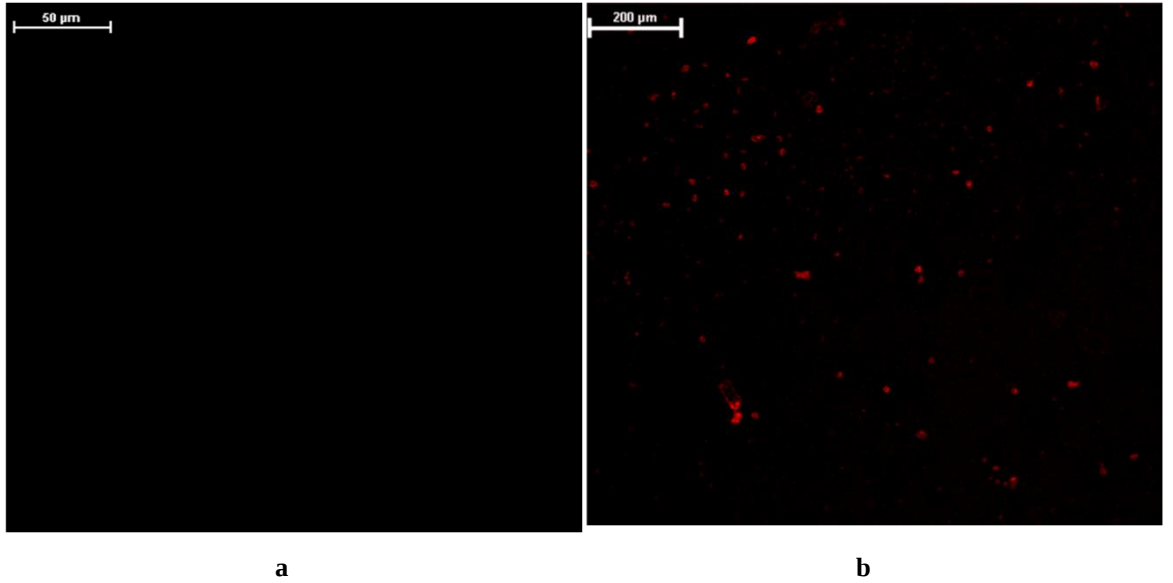


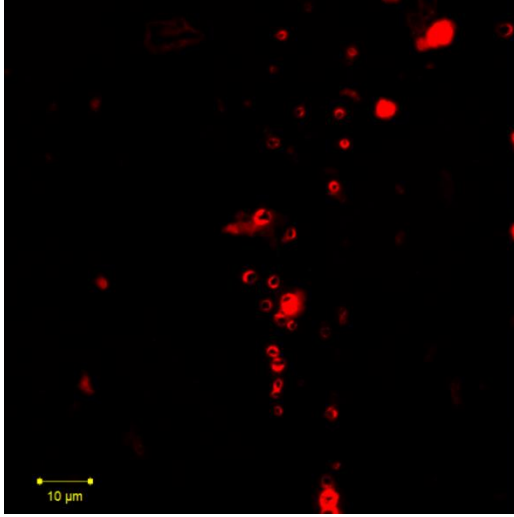
Şekil 4.31. Nanokristaller ile hazırlanan PIM'ların floresans spektrumu.

% 0.1 konsantrasyonda kullanılan nanokristal ile hazırlanmış membranların optik analizi için floresans şiddeti ölçümü yapılmış ve elde edilen spektrum Şekil 4.31’de gösterilmiştir. NK-membran yapısı temiz bir cam yüzeyine tutturulmuş ve bu şekilde cihazın numune tutucusunda direk membran yüzeyinden ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen spektruma bakılacak olursa maksimum tepe noktası yaklaşık 650 nm’ye tekabül eden geniş dalga boylu nanokristallerden kaynaklı bir floresans piki gözlenmektedir.

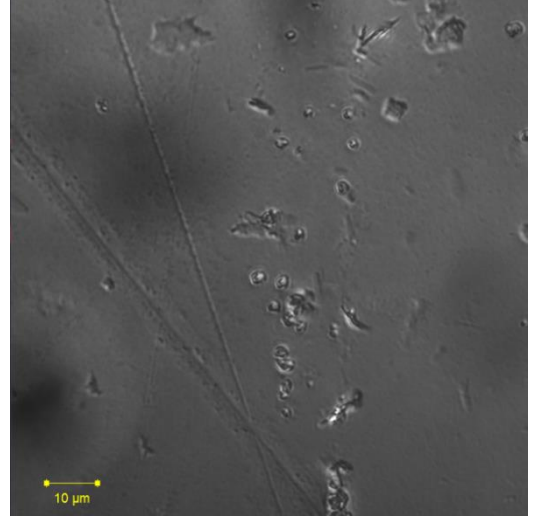
4.3.2.2. Konfokal Mikroskop Analizi

% 0.1 konsantrasyonda nanokristal kullanılarak elde edilen membranların taramalı konfokal mikroskobu görüntüleri Şekil 4.32’de görülmektedir. Şekil 4.32a blank membrana aittir.

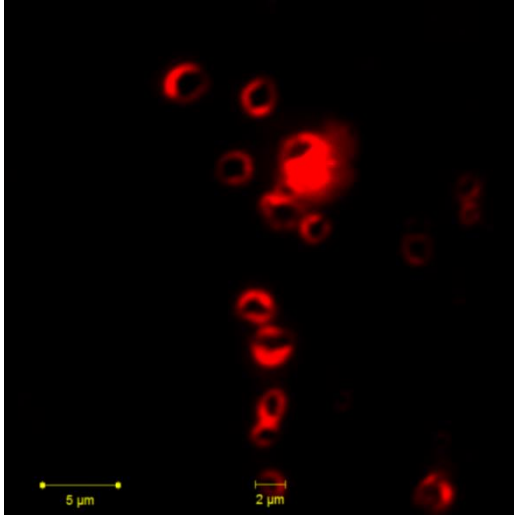




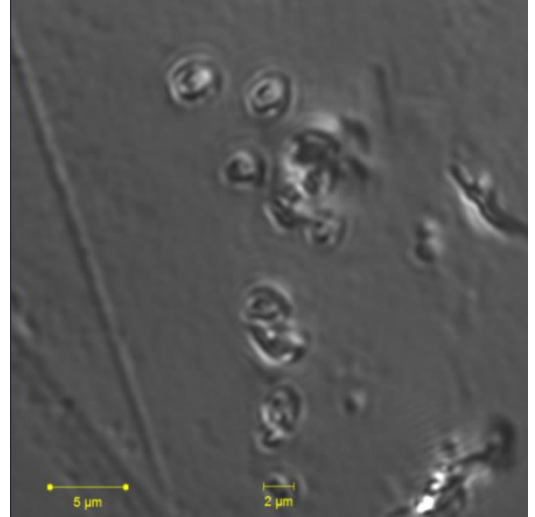
c



d



e



f

Şekil 4.32. a), b), c), d), e), ve f) CdTeSe alaşım nanokristal ile hazırlanan PIM'ların taramalı konfokal mikroskobu görüntüleri.

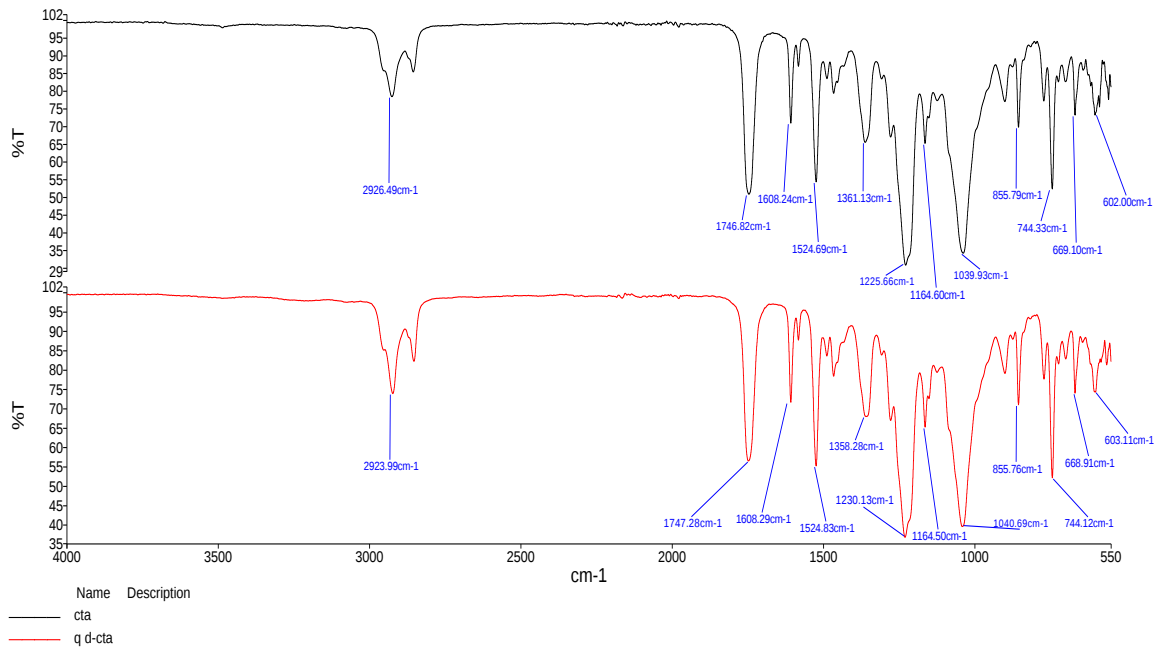
Şekil 4.32a, b, c, d, e ve f farklı uzaklıklardan membran yüzeyi üzerinden alınmış görüntülerdir ve nanokristallerin membran yapısında olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 4.32d ve f'deki renksiz görüntüler gün ışığı altında elde edilmiştir. Şekillerdeki kırmızı floresans renklerinden açıkça anlaşılacağı üzere kuantum nanokristaller membran içerisinde dağılmış vaziyette özellikle de gözeneklerin etrafında toplanmış şekilde bulunmaktadır.

4.3.3 PIM'ler İçin Yüzey Karakterizasyonu

Nanokristalle hazırlanan PIM'ların yüzey karakterizasyonları FT-IR, AFM, XPS kullanılarak ve yüzey temas açılarının ölçümü yapılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.1. FT-IR Analizi

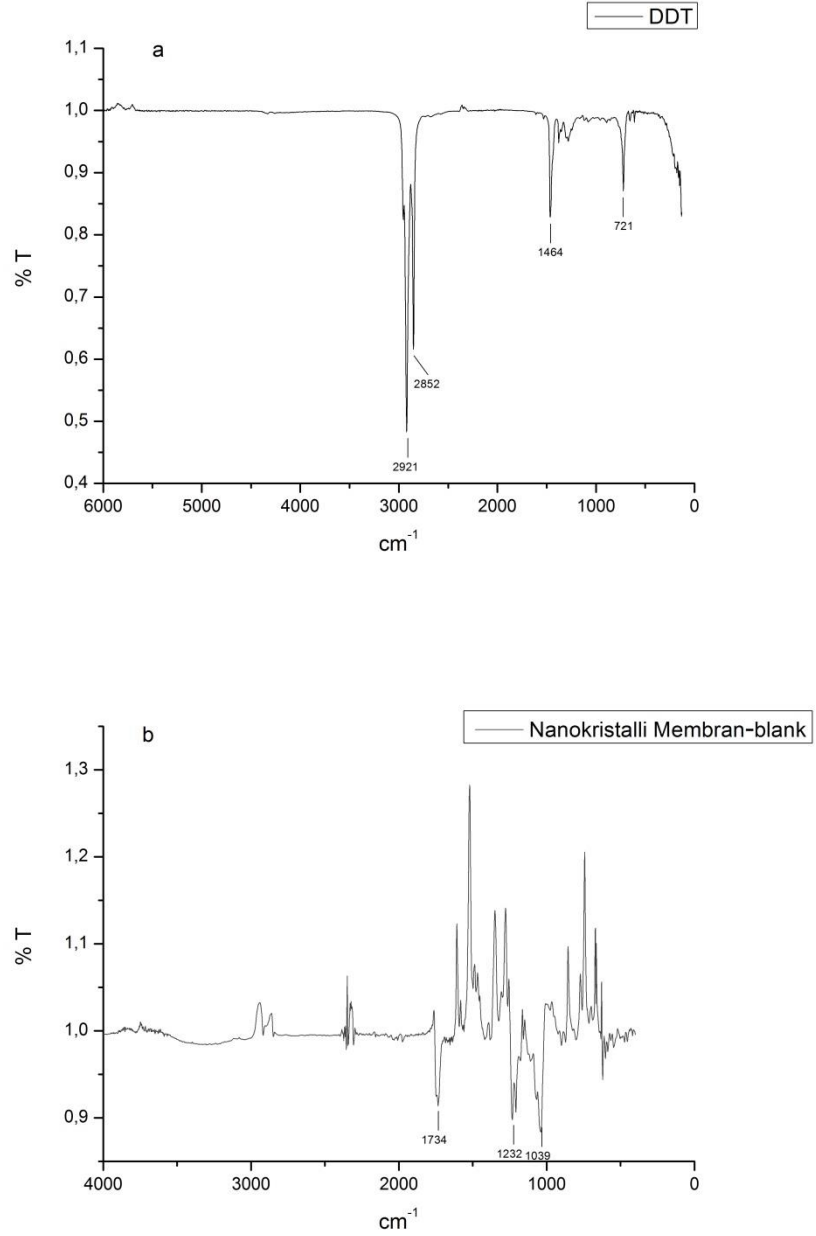
Elde edilen membranlar benzer yapılar içerdiği için FT-IR spektrumları benzer görünümündedir (Şekil 4.33). Nanokristalin ligand değişiminden önce ve sonraki FTIR'ları ile % 0,1'lik nanokristal içeren PIM'in IR spektrumları Şekil 4.33'te karşılaştırılmıştır. Ancak spektrumlarda görüldüğü gibi blank ve nanokristalli membranlar için bir farklılık gözlenmemiştir. Çünkü nanokristalin yüzey aktif maddelerine (MPA, DDT) ait spektrum pikleri membran yapısında kullanılan selüloz triasetat spektrum piklerinden dolayı maskelenmiştir. CdTeSe nanokristallerine ait spektrum pikleri ise tayin için kullanılan bu cihazın dalga boyu tarama aralığının dışındadır.

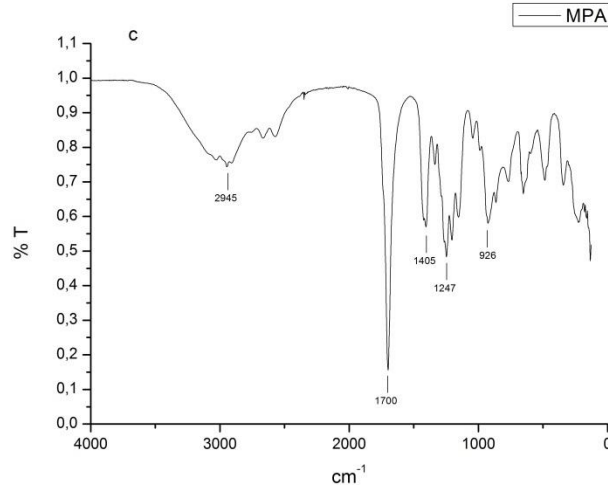


Şekil 4.33. Blank membran (cta) ve (% 0,1'lik CdTeSe) kuantum nanokristalle hazırlanmış membranın (qd-cta) nın nanokristal ile hazırlanan PIM yüzeylerine ait FT-IR spektrumları.

Blank membranin (CTA) FT-IR spektrumunda 1746 cm^{-1} dalga boyunda C=O grubuna ait titreşim piki görülmektedir. 1228 ve 1038 cm^{-1} 'deki bantlar C-O tekli bağların gerilmesine ait piklerdir. 2856 ve 2926 cm^{-1} C-H bağlarına ait bantlar 1362 , 1466 ve 1524 cm^{-1} sırasıyla C-N, $-\text{CH}_3$ ve NO_2 gruplarına ait bantlardır. Spektrum değerleri Tor ve ark.'nın 2009'daki PIM çalışması ile uyum halindedir.

Şekil 4.34'deki spektrumlardan anlaşıldığı üzere ligand değişimi sonrasında nanokristallerin etrafında bulunan DDT'nin FT-IR spektrumuna ait pikler membrandan gelen piklerle aynı noktalara denk geldiği için selüloz triasetat piklerinden dolayı masekelenmiştir.



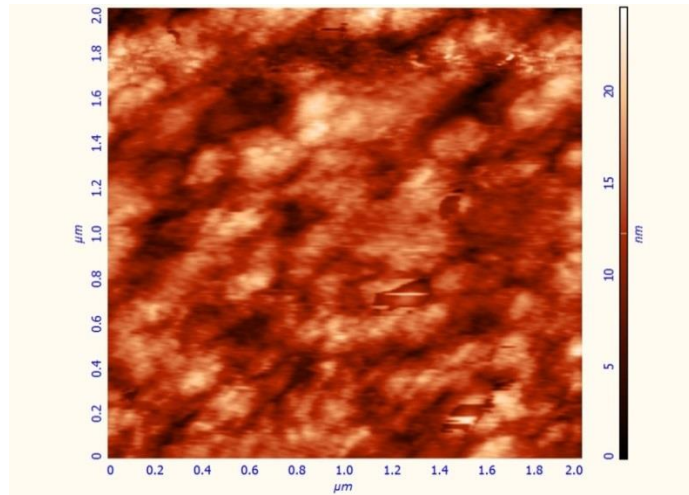


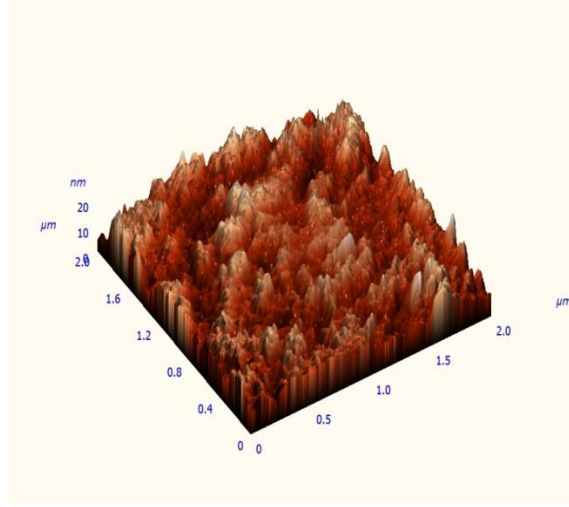
Şekil 4.34. Sırasıyla kuantum nanokristalle (% 0,1’lik CdTeSe) hazırlanmış membranın FT-IR spektrumundan blank membranın FT-IR spektrumunun çıkarılmış halı, Dodekantiyol ve 3-merkaptopropiyonik asitin FT-IR spektrumları.

Kuantum nanokristalle (% 0,1’lik CdTeSe) hazırlanmış membranın FT-IR spektrumundan blank membranın FT-IR spektrumunun çıkarıldığı grafikte MPA’nın saf haldeki FT-IR spektrumuna ait pikler görülmektedir. Sonuç olarak CdTeSe ile hazırlanmış membran yapısında nanokristallerin olduğu FT-IR spektrumları ile doğrulanmıştır.

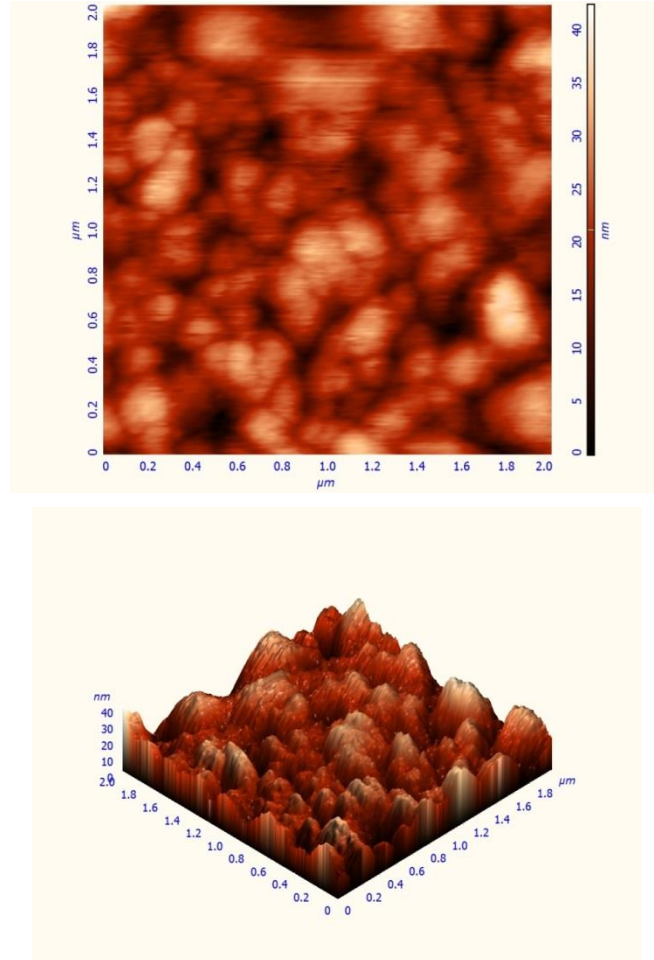
4.3.3.2. AFM Analizleri

Hazırlanan blank ve nanokristalli membranların yüzeylerinin AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36 ‘de gösterilmiştir.





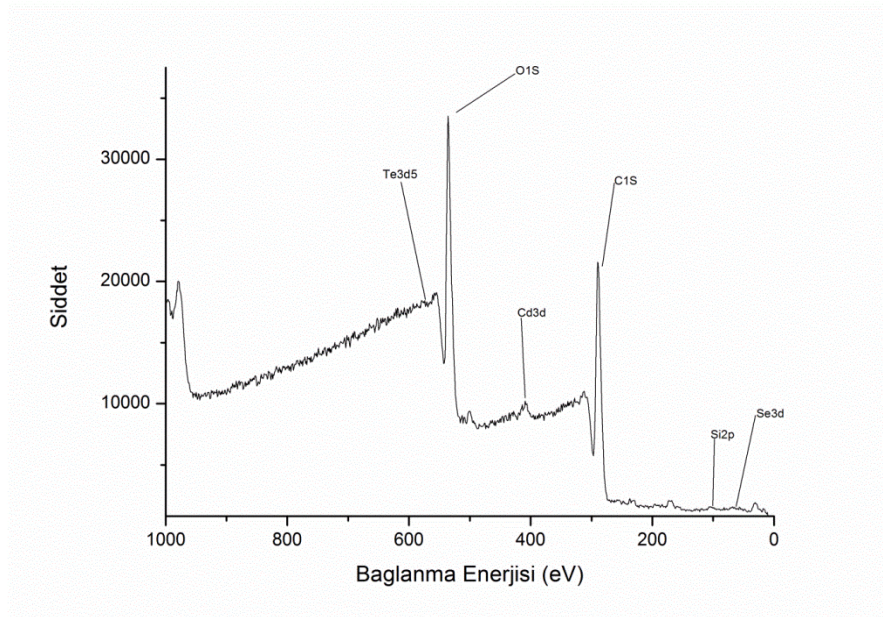
Şekil 4.35. Blank membran için PIM yüzeylerine ait AFM görüntüsü



Şekil 4.36. CdTeSe ile hazırlanmış membran için PIM yüzeylerine ait AFM görüntüsü

Şekil 4.36’da görüldüğü gibi yaklaşık 2 μm ’lik bir alandan yapılan taramada, blank membrana göre CdTeSe nanokristallerini içeren PIM’lerin yüzeyinin nanokristallerle dolduğu ve yüzeylerdeki ortalama kabartı (roughness) yüksekliklerinin arttığı anlaşılmaktadır. Ortalama kabartı değerleri blank membran için ortalama 20 nm iken % 0.1’lık CdTeSe nanokristali ile hazırlanan PIM için ortalama 40 nm olarak tespit edilmiştir. Yine şekillerde görüldüğü gibi nanokristalli membran yüzeylerinde bir yoğunlaşma ve tümseklerin daha çok belirginleştiği bir durum oluşmuştur.

4.3.3.3. XPS Analizleri



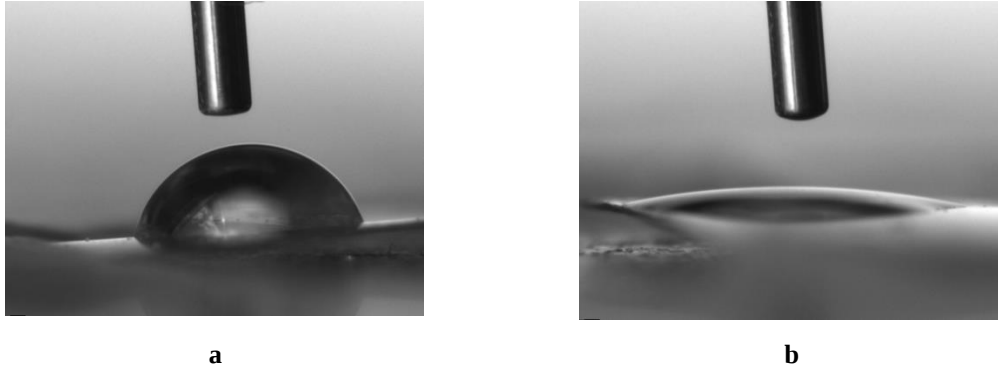
Şekil 4.37. CdTeSe ile hazırlanmış membran yüzeyinden alınmış XPS analizi grafiği.

CdTeSe nanokristali hazırlanmış PIM’ların yüzey kimyasal yapısı XPS analiz metodu ile tayin edilmeye çalışılmıştır. Genel tarama sonucu Şekil 4.37’de verilmektedir. Buna göre malzeme yüzeyinde karbon, oksijen, kadmiyum, telleryum, selenyum ve silisyum, elementleri sırasıyla 289, 537, 409, 579, 68, 104 eV bağlanma enerjilerinde gözlenmiştir. Bunların dışında bir safsızlık gözlenmemiştir. Genel tarama sonucu yüzeydeki karbon/oksijen oranı 2 olup bu oran selüloz triasetat için olması gereken teorik değere eşittir. Bu da yüzeydeki büyük oranda hibrit malzemenin büyük oranda selüloz triasetat olduğunu göstermektedir. Yüzeydeki kadmiyum, telleryum ve selenyum atom oranları sırasıyla % 0.25, 0.10, 0.25 olup, sentezde beklenen orana göre bu değerler bir miktar düşüktür. Bunun sebebi olarak membran ile muameleden önce

yapılan ligand değişim işleminde bir miktar madde kaybı olduğu düşünölmektedir. Yüzeyde gözlenen çok az miktardaki Si elementinin sentez sırasında numune tutturmak amaçlı kullanılan cam yüzeyden kaynaklandığı düşünölmektedir.

4.3.3.4. Temas Açısı Ölçümü Analizleri

Blank ve nanokristalle hazırlanan membranların hidrofilik bir yüzeye sahip olup olmadıkları su ile temas açılarının ölçölmesi ile tespit edilmiştir (Yılmaz ve ark., 2011; Tor ve ark., 2009). Yüzey temas açısı ölçümü sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.38. a) Blank ve b) CdTeSe nanokristali ile hazırlanmış PIM'lerin yüzey temas açısı ölçüm görüntüleri.

Çizelge 4.2. a) Blank ve b) CdTeSe nanokristali ile hazırlanmış PIM'lerin yüzey temas açısı sonuçları.

Membran	Blank	% 0,1'lik PIM
Yüzey temas açısı (°), (n=3)	81,9 ±6.68	14,25 ±1

Şekil 4.38'den ve Çizelge 4.2'den göröleceğı gibi, nanokristal içermeyen blank membranın yüzey teması açısı nanokristal içeren membranlara göre daha büyüktür. Bu durum nanokristalin yüzey temasını azalttığını ve yüzeyin daha hidrofilik bir yapıya kavuştuğunu göstermektedir.

4.3.4. Taşıma Çalışmaları

Rodamin B boyar maddesinin taşıma deneyinde kullanılan düzeneğın Şekil 4.39'da genel bir görüntüsü verilmiştir. Taşıma deneyi için kullanılan bu düzeneğın iki adet 40 mL kapasiteli teflondan imal edilen birbirinden ayrılabilir-takılabilir özellikte

teflon bölmesi vardır. Bu bölmelerden bir tanesi Rodamin B boyar maddesinin çözeltisinin bulunacağı besleme bölgesidir. Diğer bölme ise alıcı faz ya da çekici faz bölgesi olarak bilinir. Bu bölmede ise Rodamin B maddesini membrandan çekecek çözelti kullanılmıştır. Her iki hücre arasında nanokristal ile hazırlanmış membranın (PIM) yerleştirileceği bir pencere mevcuttur. Hazırlanan membranların çapları ile pencerenin çapı uygundur ve yaklaşık olarak 3 cm civarındadır. Membran 2 adet conta yardımıyla bu iki hücre arasına yerleştirildikten sonra Şekil 4.39’da görüldüğü gibi vidalar yardımı ile sıkıştırılmıştır ve böylece çözelti sızdırması önlenmiştir.



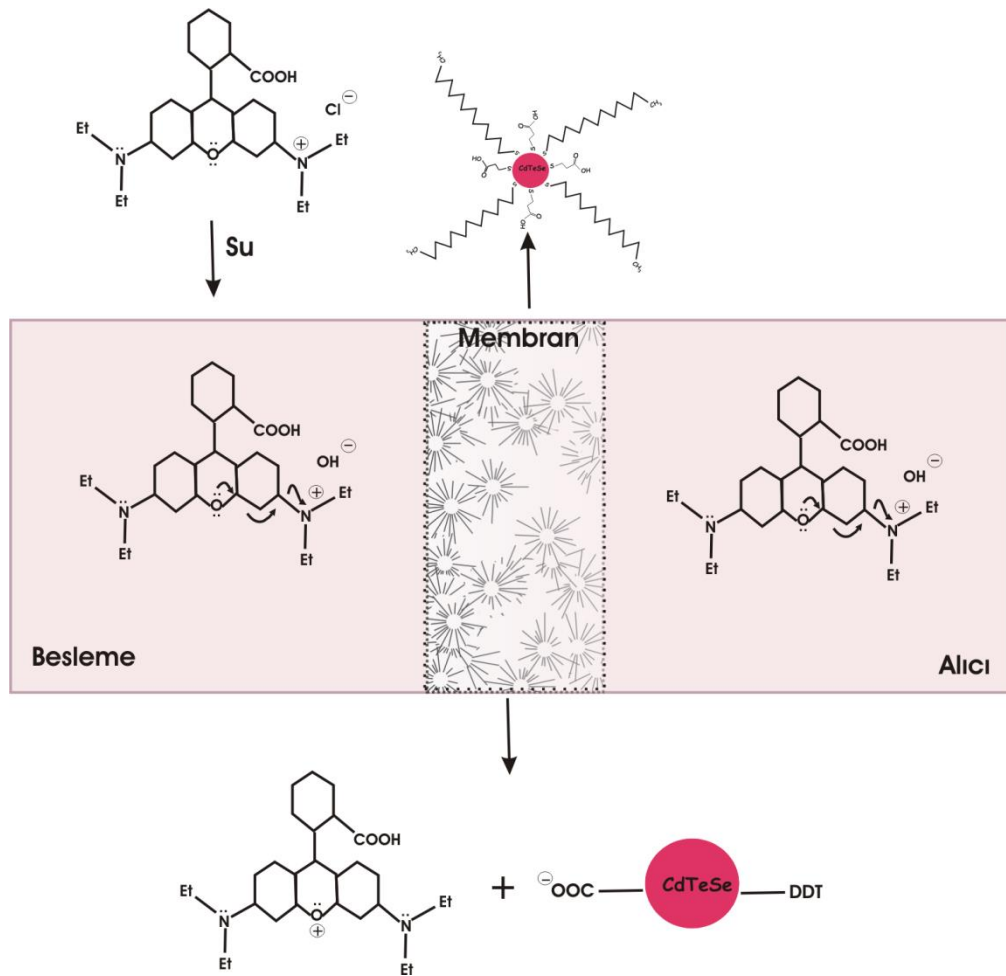
Şekil 4.39. Taşıma deneylerinde kullanılan düzenek.

Şekil 4.39’da görüldüğü üzere, her iki hücrenin üzerinde numune almak ve pH ölçümlerini gerçekleştirmek için açıklık bulunmaktadır. Her iki hücre içine manyetik balık konulmuş ve deney düzeneği manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Böylece hem besleme hem de alıcı çözeltisinin homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Taşıma çalışması başladıktan sonra hem besleme hem de alıcı faz çözeltilerinden yaklaşık 1 mL’lik numuneler alınmış ve UV-vis ve floresans spektrometresi ile absorban ve floresans şiddeti değerleri ölçülmüştür.

Nanokristalle hazırlanan membranların Rodamin B’yi taşıma mekanizması genel olarak Şekil 4.40’ta gösterilmiştir. Taşıma olayının mekanizması başlıca üç aşamadan meydana gelmektedir; (1) besleme çözeltisi membran ara yüzeyinde Rodamin B-

kuantum nanokristal kompleksinin oluşumu, (2) Rodamin B-kuantum nanokristal kompleksinin membran içinde difüzyonu ve (3) bu kompleksin membran-alıcı çözelti ara yüzeyinde bozulması (de-kompleks oluşumu) ve Rodamin B'nin alıcı faza geçmesidir (Mulder, 1996; Elumalai ve Muthuraman, 2013).

Yukarıda izah edilen taşıma mekanizması, “kolaylaştırılmış taşıma (facilitated transport)” olarak bilinmektedir. Taşıma olayının gerçekleşmesi için gerekli olan yürütücü kuvvet genel olarak besleme ve alıcı faz çözeltilerindeki H_3O^+ konsantrasyonu farkıdır (Gherrou ve ark., 2001; Gardner ve ark., 2004; Tor ve ark., 2009; Alpoğuz ve ark., 2010).



Şekil 4.40. CdTeSe nanokristal içeren membranlar Rodamin B'nin taşıma mekanizması.

Şekil 4.40'ta Rodamin B'nin taşınımı için önerilen mekanizmada CdTeSe nanokristali bazik ortamda yüksek pH'larda Rodamin B'yi taşıyabilmektedir. pH=12'de Rodamin B'nin taşınması en iyi şekilde gerçekleştiği için diğer pH'larda çalışma

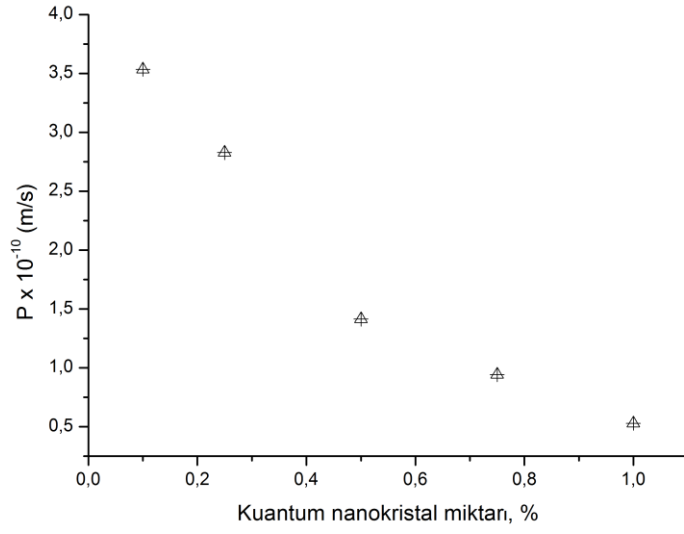
yapılmamıştır (Elumalai ve Muthuraman, 2013). Bu yüzden Rodamin B'nin etkili taşınımı için alıcı fazın pH'sı besleme fazın pH'sından daha düşük olmalıdır (Tor ve ark., 2009; Alpoğuz ve ark., 2010; Memon ve ark., 2004; Elumalai ve Muthuraman, 2013). Bilindiği gibi, Rodamin B sulu çözeltide iyonik formda bulunabilir. Rodamin B özellikle kuvvetli bazik çözeltilerde (pH=12) iyonik formda çözünür. Bu yüzden bu çalışmada bazik sulu çözelti kullanılması tercih edilmiştir. Ekstraksiyonun gerçekleşmesini sağlayan kompleksin oluşumu kuantum nanokristalin deprotonlanması ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Taşıma mekanizmasına göre, pH farkından dolayı Rodamin B iyonları membran faz boyunca kuantum nanokristal yardımıyla difüze olur ve HCl içeren alıcı faza geçer (Elumalai ve Muthuraman, 2013).

Rodamin B ile yapılan çalışmalara ek olarak aynı şekilde hazırlanmış membranlar ile; Alizarin sarısı, Metilen mavisi ve Reaktif Black 5 boyar maddeleri ile de taşıma çalışmaları denemeleri yapılmıştır, ancak Rodamin B kadar başarılı bir taşıma olayı gerçekleşmemiştir.

4.3.5. Rodamin B taşınımı için PIM'ların kullanımı

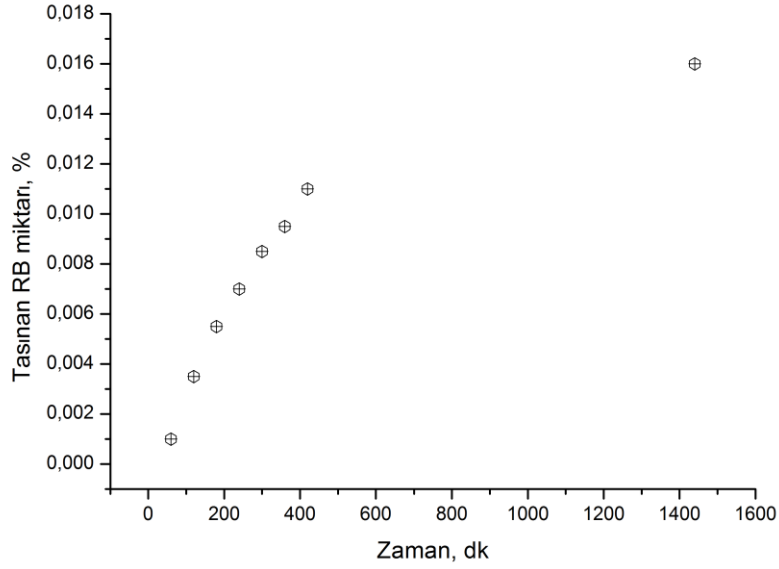
4.3.5.1. Kuantum Nanokristal Konsantrasyonunun Rodamin B Taşımaya Etkisi

Taşıyıcı konsantrasyonu genel olarak taşınan maddelerin transportu üzerinde etkili parametrelerden bir tanesidir ve genellikle taşıyıcı konsantrasyonunun artırılmasının taşımayı artırması beklenir (Gumi ve ark., 2000; Tor ve ark., 2009; Yılmaz ve ark., 2011; Kırdı, 2012). Bu tez çalışmasında farklı konsantrasyonlarda (% 0.1; 0.25; 0.5; 0.75 ve 1.0) CdTeSe nanokristal ile PIM'lar hazırlanmış ve CdTeSe nanokristal konsantrasyonunun Rodamin B taşımaya olan etkisini incelemek için taşıma denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4.41'de ve Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Taşıyıcı olarak kullanılan nanokristal konsantrasyonunun artmasıyla birlikte taşımanın ve geçirgenliğin azaldığı tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar Gumi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada (2000), Pb(II) ve Cd(II)'nin DEHPA içeren membran ile taşıma denemelerinde de gözlenmiştir. Yapısında nanokristal bulunmayan membran (blank membran) kullanılarak da yapılan taşıma deneylerinde; blank membran ile Rodamin B taşımaya gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Bu sonuç, taşıma işleminin membran yapısındaki nanokristaller tarafından gerçekleştirildiğinin de bir göstergesidir.



Şekil 4.41. Kuantum nanokristal konsantrasyonunun geçirgenlik üzerine etkisi, (Besleme çözeltisi: %0.005 Rodamin B; besleme çözeltisinin pH 12,19; alıcı çözeltisinin konsantrasyonu 1M HCl).

4.3.5.2. Rodamin B Taşınmasının Zamanla Değişimi



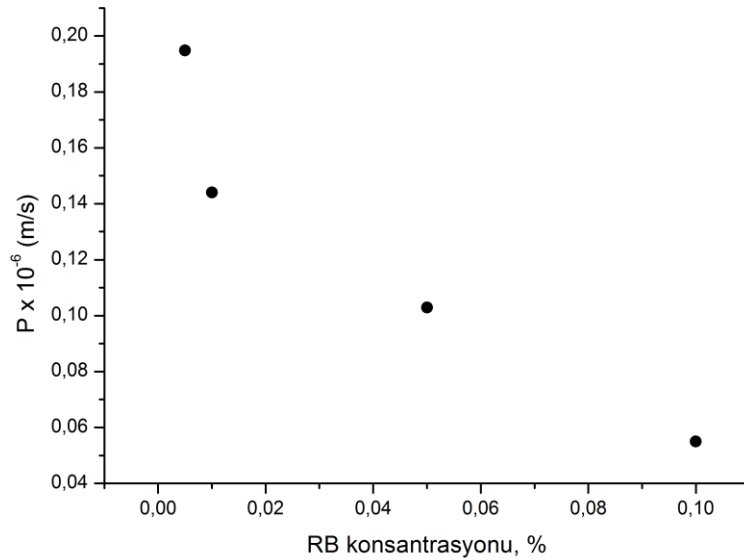
Şekil 4.42. Rodamin B taşınmasının zamanla değişimi (Besleme çözeltisi: %0.005 Rodamin B; besleme çözeltisinin pH'sı 12.19; alıcı çözeltisinin konsantrasyonu: 1M HCl; Membran içindeki kuantum nanokristal miktarı: %0.1 CdTeSe).

Rodamin B taşınmasının zamanla değişimini incelemek üzere 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 1440 dakikalarda numune alınmıştır. Alıcı fazdan alınan numnulerle elde

edilen sonuçlar Şekil 4.42’de gösterilmiştir. Bu grafikte görüldüğü gibi zamanla Rodamin B konsantrasyonu artmaktadır. Belli bir süreden sonra dengeye ulaşıldığı ve geçirgenliğin sabitlendiği tespit edilmiştir. Hesaplanan $P \times 10^{-6}$ (m/s) değeri 0.097 olarak bulunmuştur.

4.3.5.3. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Taşımaya Etkisi

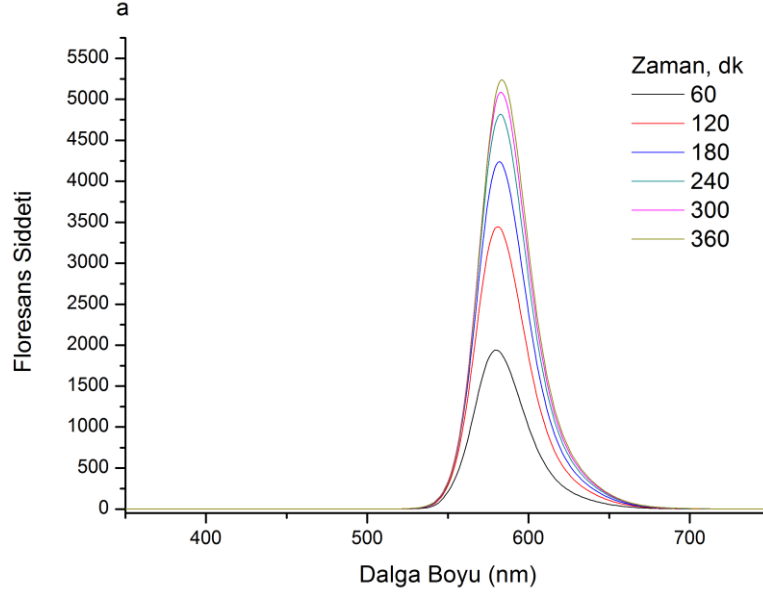
Besleme çözeltisindeki Rodamin B konsantrasyonu % 0.005, 0.010, 0.050, 0.100 olarak hazırlanmıştır. Alıcı fazdan alınan numnulerle elde edilen sonuçlar Şekil 4.43’te gösterilmiştir. Bu grafikte görüldüğü gibi Rodamin B konsantrasyonu arttıkça % 0.005’den sonra yürütücü gücün azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.43. Besleme fazının Rodamin B taşınmasına etkisi (Besleme çözeltisinin pH’sı 12.19; alıcı çözeltisinin konsantrasyonu: 1M HCl; Membran içindeki kuantum nanokristal miktarı: %0.1 CdTeSe).

Rodamin B konsantrasyonu arttıkça besleme çözeltisi-PIM yüzeyindeki Rodamin B-nanokristal kompleks oluşumu artacaktır. Buna bağlı olarak, membran yüzeyinde birikme gerçekleşmesi ve alıcı çözeltiliye taşınacak olan Rodamin B’nin de azalması beklenmektedir. UV-vis absorbans ölçümlerine ek olarak Rodamin B’nin floresans özellik göstermesinden dolayı floresans spektrometresi ile alınmış alıcı fazın floresans spektrumları Şekil 4.44’te gösterilmiştir. Floresans spektrumlarından görüldüğü üzere zamanla alıcı faza geçen Rodamin B konsantrasyonunun arttığı

floresans pik şiddetlerinin artmasından da anlaşılmaktadır. Reyes ve ark.'nın (2008) yaptığı çalışmada benzer sonuçları göstermiştir. Benzer sonuçlara Ergun ve ark. (2008); Arslan ve ark. (2009)'da yaptıkları çalışmalarda da rastlanmaktadır.



Şekil 4.44. Rodamin B taşınmasında alıcı fazdan alınan numunelerin floresans spektrumları (Besleme çözeltisi: %0.005 Rodamin B; besleme çözeltisinin pH'sı 12.19; alıcı çözeltisinin konsantrasyonu: 1M HCl; Membran içindeki kuantum nanokristal miktarı: %0.1 CdTeSe).

Rodamin B taşıma çalışmasına ait geçirgenlik değerleri Çizelge 4.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. CdTeSe nanokristallerini içeren PIM ile Rodamin B taşınması için geçirgenlik değerleri

Taşıyıcı (CdTeSe nanokristal) konsantrasyonu	Alıcı çözeltinin pH'sı	Besleme çözeltisi (Rodamin B) konsantrasyonu	$P \times 10^{-10}$, m/s
% 0.100	1.02; 1M HCl	% 0.005; pH 12.19	3.535
% 0.250			2.828
% 0.500			1.414
% 0.750			0.943
% 1.000			0.530
Taşıyıcı (CdTeSe nanokristal) konsantrasyonu	Alıcı çözeltinin pH'sı	Besleme çözeltisi (Rodamin B) konsantrasyonu	$P \times 10^{-6}$, m/s
% 0.1	1.02; 1M HCl	% 0.005	0.195
		% 0.010	0.144
		% 0.050	0.103
		% 0.100	0.055

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Nanokristallerin Hazırlanması

Bu çalışmada suda çözünebilen özellikte CdTe çekirdek, CdTeSe alaşım ve CdTe/CdS çekirdek-kabuk nanokristalleri sentezlenmiştir. Sentezlerde suda dağılmayı sağlayan merkaptopropiyonik asit yüzey aktif maddesi ağırlıklı olarak kullanılmıştır. Elde edilen parçacıklar ile ilgili optik ve yapısal pek çok karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen parçacıkların XRD diyagramları ve TEM görüntüleri yapıların oluştuğunu ve saf olduğunu doğrulamaktadır. Elde edilen optik sonuçlara göre ise bu sentez rotası ile CdTe nanokristalleri için 2.5 mmol fazla ligand kullanıldığında floresans kuantum verimleri diğer parçacıklardan daha fazla olmaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda alaşım kristalleri için ligand molekülü miktarını sentezde değiştirmek ve alaşım nanokristallerin kuantum verimini arttırmak için çalışma yapılması düşünülmektedir.

5.2. Nanokristallerin Uygulanması

Bu çalışmada hazırlanmış kuantum nanokristallerle iki türlü uygulama yapılmıştır. Yapılan uygulamalar daha çok kirlilik arz eden toksik polisiklik aromatik hidrokarbonların ve boyar maddelerin tayini üzerinedir.

5.2.1. Sensör Hazırlanması

Hazırlanan CdTe nanokristalleri ile 5 türlü polisiklik aromatik hidrokarbonun tayininde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- i. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ile elde edilmiş sönümlenme çalışmasında sönümlenme sabiti gibi parametrelerin hesabı yapılmıştır. Sonuçlardan açıkça anlaşıldığı gibi Stern-volmer eğrilerine göre antrasen 9-karboksaldehit ve kinolin sadece çarpışma (kollozyonel-dinamik) sönümlenmesi göstermektedir.
- ii. 2-hidroksi 1-naftaldehit ve 9,10-fenontrekinon kullanıldığı zaman hem statik hem de dinamik sönümlenme eş zamanlı olarak meydana gelmiştir.

- iii. Statik ve dinamik sönümlenmenin her ikisinin gözlemlendiği proseslerde karbonil ve hidroksil gruplarının, nanokristaller ile PAH'ların arasında ve de statik sönümlenmeyle sonuçlanan bir kompleks oluşumuna yol açtığı düşünülmektedir. Bu yüzden 2-hidroksi 1-naftaldehit ve 9,10-fenontrekinon üzerindeki mevcut 2 fonksiyonel grup, rijit bir kompleks üreten nanokristal yüzeyi ile kuvvetli bir elektrostatik etkileşime yol açtığı düşünülmektedir.
- iv. Antrasen 9-karboksaldehit ve kinolin gibi hidrokarbonların üzerindeki fonksiyonel grupların kompleksler oluşturmak için oldukça zayıf olduğu ve bu yüzden de bu malzemeler için yapılan sensörlerde sadece dinamik sönümlenme olduğu tespit edilmiştir. Dibenzil hidrokarbonunda ise herhangi ek bir fonksiyonel grup yoktur. Bu yüzden sönümlenme yine dinamik olarak gerçekleşmiştir.
- v. 2-Hidroksi 1-Naftaldehit ve 9,10-Fenontrekinon'nun statik ve dinamik sönümlenme hız sabitlerini kıyaslırsak, dinamik hız sabiti statik olandan daha büyüktür. Bu durum dinamik sönümlenmenin baskın bir proses olduğunu göstermiştir. PAHlar içinde en büyük dinamik sönümlenme sabiti 9,10-fenontrekinon için elde edilmiş ve 64.84 olarak hesaplanmıştır.

5.2.2. Membran Çalışması Sonuçları

CdTeSe alaşım nanokristalleri kullanılarak hazırlanan PIM ile Rodamin B taşıması çalışmalarından elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- i. Taşıyıcı (CdTeSe nanokristalleri) konsantrasyonu arttıkça Rodamin B taşıması da azalmaktadır (% 0.1). % 0.1'den daha yüksek CdTeSe nanokristal konsantrasyonunda Rodamin B taşıması azalmaktadır. Bunun sebebi taşıyıcının membran yüzeyine birikmesiyle açıklanabilir. AFM görüntülerinde de taşıyıcının yüzeyde biriktiği görülmektedir.
- ii. Besleme çözeltisinde Rodamin B konsantrasyonu % 0.005 iken ve alıcı çözeltinin pH'sı (pH 1.02) arttıkça zamanla taşıma artmaktadır.
- iii. Maksimum Rodamin B taşıması besleme çözeltisi pH'sının 12.19 olduğu durumda elde edilmiştir.
- iv. Rodamin B gibi Alizarin sarısı, Metilen mavisi ve Reaktif Black 5 boyar maddelerinin taşımada etkili olmadığı görülmüştür.

- v. Besleme çözeltisi: % 0.005 Rodamin B; pH'sı 12,19; alıcı çözeltisinin konsantrasyonu 1M HCl iken maksimum geçirgenlik 0.195×10^{-6} (m/s)'dir.
- vi. Bu çalışma ile elde edilen Rodamin B taşınması % 60'tır.

5.3. Öneriler

Gelişen teknoloji ve endüstriyelleşmenin artması ile ortaya çıkan kirliliğin yanı sıra doğal kaynaklarında hızlı bir şekilde tüketilmesi gelecekte ortaya çıkabilecek önemli çevre problemleridir. Birçok organik boyar maddeler, aromatik toksik bileşikler, ağır metaller gibi insan ve hayvan sağlığına zararlı pek çok toksik kimyasal malzeme yüzünden kirlenmektedir. Bu yüzden hem ekonomik açıdan hem de mevcut kaynakların tükenmesine imkan vermeyecek sistemlerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Hem tüketimin hem de kirliliğin artması sebebiyle, bu kaynakların geri kazanımı ve çevresel kirliliklerin tespit edilip temizlenmesi yaşayan canlılar açısından önemli bir konu haline gelmiştir.

Bütün bu nedenlerle kuantum nanokristaller özellikle optik yani biyokimyasal sensör ve görüntüleme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Floresans emisyonuna sahip olmaları ve parçacık boyutu ayarı ile optik özelliklerinin ayarlanabilmesinden dolayı geleneksel moleküler floroforlara nazaran her alanda oldukça çok tercih edilen malzemeler haline gelmişlerdir. Ayrıca kuantum nanokristallerin yüzeyindeki bölgeler çok duyarlı olduğu için, verilen bir kimyasal tür ile nanopartiküllerin yüzeyi arasında meydana gelebilecek kimyasal veya fiziksel etkileşimler, elektron boşluk birleşme veriminde ve lüminesans özelliklerinde bir değişim meydana getirir. Bu özelliklerden yararlanarak CdTe kuantum nanokristalleri kullanılarak birkaç tür polisiklik aromatik hidrokarbona özgü sensör probu geliştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan polisiklik aromatik hidrokarbonlar için daha önceden bu tarz nanokristallerle geliştirilmiş bir optik sensör olmaması nedeni ile bu sensörlerin literatüre kazandırılmış alternatif bir tayin yöntemi olduğu düşünülmektedir.

Membranlar günümüzde saflaştırma, konsantre hale getirme ve fraksiyonlara ayırma gibi üç farklı amaç için sanayi ve arıtma teknolojilerinin bir çok kolunda yaygın bir kullanıma sahiptir ve bu malzemeler polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanmaktadır. Bu çalışmada, CdTeSe nanokristallerini içeren PIM'lar sentetik Rodamin B'nin uzaklaştırılması için yeni bir membran olarak hazırlanmıştır. Elde

edilen membranın atık sulardan Rodamin B'nin giderilmesinde alternatif bir yöntem olduğu düşünölmektedir.Hazırlanan membranın literatüre kazandırılması önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Abe, S., , Capek, R. K., Geyter, B. De, and Hens, Z., 2012, Tuning the Postfocused Size of Colloidal Nanocrystals by the Reaction Rate: From Theory to Application, *Acs Nano*, 6 (1), 42-53.
- Aldana, J., Wang, Y. A. & Peng, X., 2001, Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 8844–8850. (doi:10.1021/ja016424q)
- Aldana, J., Lavelle, N., Wang, Y. & Peng, X., 2005, Size-dependent dissociation pH of thiolate ligands from cadmium chalcogenide nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2496–2504. (doi:10.1021/ja047000+)
- Algar, W. R. & Krull, U. J., 2007, Luminescence and stability of aqueous thioalkyl acid capped CdSe/ZnS quantum dots correlated to ligand ionization. *Chem. Phys. Chem.*, 8, 561–568. (doi:10.1002/cphc.200600686)
- Algarra, M., Campos, B. B., Alonso, B., Casado, C. M., Esteves da Silva, J.C.G., Benavente, J., 2013, Inclusion of thiol DAB dendrimer/CdSe quantum dots based in a membrane structure: Surface and bulk membrane modification, *Electrochimica Acta*, 89, 652– 659.
- Alivisatos, A.P., 1996, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science*, 271, 933-937.
- Alivisatos P., 2004, The use of nanocrystals in biological detection, *Nat. Biotechnol.*, 22, 47–52.
- Alivisatos, A. P., Weiwei, G. and Larabell, C., 2005, Quantum dots as cellular probes, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 7, 55-76.
- Alpoğuz, H.K., Kaya, A., Tabakci, B., Yilmaz, A., 2010, Facilitated Transport of Cr (VI) through a Bulk Liquid membrane Containing *p-Tert-Butylcalix[4]arene* Amine Derivative as a Carrier, *Separation Science and Technology*, 45, 1121-1129.
- Akın, İ., Arslan, G., Tor, A., Ersöz, M., Çengelöglu, Y., 2012, Arsenic (V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud, *Journal of Hazardous Materials*, 235, 62– 68.
- Angell, J. J., 2011, Synthesis and Characterization of CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots for Increased Quantum Yield, Yüksek Lisans Tezi, California Polytechnic State University, *The Faculty of the Department of Materials Engineering*, San Luis Obispo, 10-50.
- Arciniegas, M. P., Kim, M. R., Graaf, J. D., Brescia, R., Marras, S., Misztal, K., Dijkstra, M., Roij, R. V. and Manna, L., 2014, Self-Assembly of Octapod-Shaped Colloidal Nanocrystals into a Hexagonal Ballerina Network Embedded in a Thin Polymer Film, *Nano Lett.*, 14, 1056–1063.

- Arous, O., Kerdjoudj, H., Seta, P., 2004, Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *Journal of Membrane Science*, 241 (2),177–185.
- Arslan, G., Tor, A., Çengeloğlu, Y., Ersöz, M., 2009, Facilitated transport of Cr(III) through activated composite membrane containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) as carrier agent, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 729-735.
- A quantum paintbox, 2003, Chemistry World, Issues, September, <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2003/September/paintbox.asp>
- Bailey, R. E., 2003, A New Class of Far-red and Near-Infrared Fluorescent Labels Based on Semiconductor Quantum Dots, Doktora Tezi, Indiana University, *Department of Chemistry*, Bloomington, Indiana, 1-20.
- Bailey R. E. and Nie, S., 2003, Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size, *J. Am.Chem. Soc*, 125, 7100-7106.
- Balasubramanian, R., Xu, J., Kim, B., Sadtler, B. & Wei, A., 2001, Extraction and dispersion of large gold nanoparticles in nonpolar solvents. *J. Dispersion Sci. Technol.* ,22, 485–489. (doi:10.1081/DIS-100107857)
- Baslak, C., Kus, M., Cengeloglu, Y., Ersoz, M., 2014, A comparative study on fluorescence quenching of CdTe nanocrystals with a serial of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Luminescence*, 153, 177–181.
- Begum, R., Sahoo, A. K., Ghosh, S. S. and Chattopadhyay, A., 2014, Recovering hidden quanta of Cu²⁺-doped ZnS quantum dots in reductive environment, *Nanoscale*, 6, 953-961.
- Bera, D., Qian, L., Tseng, T.-K. and Holloway, P.H., 2010, Quantum dots and their multimodal applications: a review, *Materials*, 3, 2260-2345.
- Betty, Y.S., Kim S., Jiang, W., Oreopoulos, J., Yip, C.M., Rutka, C.T., and Chan,W.C.W., 2008, Biodegradable Quantum Dot Nanocomposites Enable Live Cell Labeling and Imaging of Cytoplasmic Targets, *Nano Lett.*, 8 (11), 3887–3892.
- Biyoküre, 2011, UV-görünür bölge spektroskopisi, Ekim, <http://biyokure.org/uv-gorunur-bolge-spektroskopisi/5276/>.
- Biyoküre, 2011, Moleküler Floresans Spektroskopisi Cihazı, Eylül, <http://biyokure.org/molekuler-floresans-spektroskopisi-cihazı/5730/>.
- Biyoküre, 2011, Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Speltroskopisi (FT-IR), Şubat, <http://biyokure.org/fourier-transform-infrared-kizilotesi-spektroskopisi-ftir/5696/>.

- Bo, C., Ping, Z., 2005, A new determining method of copper(II) ions at ngmL^{-1} levels based on quenching of the water-soluble nanocrystals fluorescence, *Anal. Bioanal. Chem.*, 381, 986–992.
- Bruchez, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S. and Alivisatos, A. P., 1998, Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science*, 281, 2013–2016.
- Brus, L.E., 1984, Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state, *J Chem Phys*, 80, 4403–4409.
- Brus, L. E. 1990, Semiconductor crystallites, *Acc. Chem. Res.*, 23, 183–188.
- Bu, H. B., Kikunaga, H., Shimura, K., Takahasi, K., Taniguchi T. and Kim, D. G., 2013, Hydrothermal synthesis of thiol-capped CdTe nanoparticles and their optical properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 2903–2911.
- Bull, D.L, 2004, A Study Of Fluorescent Nanoparticles: Quantum Dots And Silica Dots, Yüksek Lisans Tezi, *Cornell University*, 1–10.
- Carver, B. M., 2006, Intro into the Engineering and Science of Nanotechnology-Quantum dots, 0909-504-06.
- Chan, W.C.W. and Nie, S. M., 1998, Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection, *Science*, (Washington, DC), 281, 2016–2018.
- Chan, W. C. W., Maxwell, D. J., Gao, X. H., Bailey, R. E., Han, M. Y., and Nie S. M., 2002, Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging, *Current Opinion in Biotechnology*, 13 (1), 40–46.
- Chaudhary, S., Ozkan, M., Chan, W.C.W., 2004, Optical microscopy visualization of single-walled carbon nanotubes using fluorescent nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2925–2927.
- Chen, Y., Rosenzweig, Z., 2002, Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes, *Anal. Chem.* 74, 5132–5138.
- Chestnoy, N., Harris, T.D., Hull, R., and Brus, L.E., 1986, Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state, *J. Phys. Chem.*, 90, 3393–3399.
- Clark, S. W., 2006, Colloidal CdSe/ZnS, Pbse and Pbs quantum dots for use in applications, Doktora Tezi, Cornell University, *Faculty of The Graduate School of Cornell University*, 1–36.
- Clarke, S. J., Hollmann, C. A., Zhang, Z., Suffern, D., Bradforth, S. E., Dimitrijevic, N., Minarik, W. G. & Nadeau, J. L., 2006, Photophysics of dopamine-modified quantum dots and effects on biological systems. *Nat. Mater.* 5, 409–417. (doi:10.1038/nmat1631).

- Cooper, D. R., Dimitrijevic N. M. and Nadeau, J. L., 2010, Photosensitization of CdSe/ZnS QDs and reliability of assays for reactive oxygen species production, *Nanoscale*, 2, 114–121.
- Costa-Fernandez, J. M., Pereiro, R., and Sanz-Medel, A., 2006, The use of luminescent quantum dots for optical sensing, *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 207-218.
- Crouch, D., Norager, S., O'Brien, P., Park, J.H., Pickett, N., 2003, New synthetic routes for quantum dots, *Philos Trans R Soc Lond A*, 361, 297–310.
- Dabbousi, B.O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heinei, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F., and Bawendi, M. G., 1997, (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 9463-9475.
- Danesi, P.R., 1984, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Separation Science and Technology*, 19, 857-894.
- Dennis, A. M., 2009, Quantum Dot-Fluorescent Protein Pairs As Fluorescence Resonance Energy Transfer Probes, Doktora Tezi, *Georgia Institute of Technology Bioengineering, Georgia*, 1-57.
- De Silva, A. P., Gunaratne, H. Q. N., Gunnlaugsson, T., Huxley, A. J. M., McCoy, C. P., Rademacher, J. T., and Rice, T. E., 1997, Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches, *Chemical Reviews*, 97 (5), 1515-1566.
- Döllefeld, H., Hoppe, K., Kolny, J., Schilling, K., Weller, H. & Eychmüller, A., 2002, Investigations on the stability of thiol stabilized semiconductor nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 4747–4753. (doi:10.1039/b202101c)
- Drbohlavova, J., Adam, V., Kizek, R., Hubalek, J., 2009, Quantum dots characterization, preparation and usage in biological systems, *Int J Mol Sci*, 10, 656–673.
- Du, J., Li, X., Wang, S., Wu, Y., Hao, X., Xu, C. and Zhao, X., 2012, Microwave-assisted synthesis of highly luminescent glutathione-capped $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloyed quantum dots with excellent biocompatibility, *J. Mater. Chem.*, 22, 11390–11395.
- Dubavik, A., Sezgin, E., Lesnyak, V., Gaponik, N., Schwille, P. and Eychmüller, A., 2012, Penetration of Amphiphilic Quantum Dots through Model and Cellular Plasma Membranes, *ACS Nano*, 6, 2150–2156.
- Dubertret, B., Skourides, P., Norris, D. J., Noireaux, V., Brivanlou, A. H., Libchaber, A., 2002, In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles, *Science*, 298, 1759 - 1762.
- Elumalai, B. S., Muthuraman, G., 2013, Comparative Study of Liquid –Liquid Extraction and Bulk Liquid Membrane for Rhodamine, *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)* Volume 3, Issue 2.

- Ergun, E., Tor, A., Cengeloglu, Y., Kocak, I., 2008, Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions, *Separation and Purification Technology*, 64 (2), 147-153.
- Ersöz, M., 2007, Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers, *Advances in Colloid and Interface Science*, 134-135, 96-104.
- Fluorescence, 2014, Wikipedia, Lifetime, <http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescence>.
- Freeman, R., Finder, T., Willner, I., 2009, Multiplexed analysis of Hg²⁺ and Ag⁺ ions by nucleic acid functionalized CdSe/ZnS quantum dots and their use for logic gate operations, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 7818–7821.
- Fritz, G., Schädler, V., Willenbacher, N. & Wagner, N. J. 2002, Electrosteric stabilization of colloidal dispersions. *Langmuir* 18, 6381–6390. (doi:10.1021/la015734j).
- Gan, Z., Ju, J., Zhang, T., Wu, D., 2011, Preparation of Rhodamine B Fluorescent Poly(methacrylic acid) Coated Gelatin Nanoparticles, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 753705, 1-8.
- Gaponik, N., Talapin, D. V., Rogach, A. L., Eychmüller, A., and Weller, H., 2002, Efficient Phase Transfer of Luminescent Thiol-Capped Nanocrystals: From Water to Nonpolar Organic Solvents, *Nano Lett.*, 2 (8), 803-806.
- Gardner, J.S., Walker, J.O., Lamb, J.D., 2004, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 229 (1/2), 87–93.
- Gérard, V.A., Freeley, M., Defrancq, E., Fedorov, A.V. and Gun'ko, Y.K., 2013, Optical Properties and *In Vitro* Biological Studies of Oligonucleotide-Modified Quantum Dots, *Journal of Nanomaterials*, 2013, 463951-463960.
- Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Drioli, E., 2001, Facilitated transport of Ag(I), Cu(II) and Zn(II) ions by using DB18C6 and DA18C6 as carriers: Interface behavior on the ion transport, *Sep. Sci. Technol.* 36, 2289-2304.
- Gittins, D. I. and Caruso, F., 2002, Biological and physical applications of water-based metal nanoparticles synthesised in organic solution. *Chem. Phys. Chem.* 3, 110–113.
- Grabolle, M., Jan, Z., Alexei, M., Thomas, N., and Ute R.-G., 2008, Stability and fluorescence quantum yield of CdSe-ZnS quantum dots-influence of the thickness of the ZnS Shell, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1130, 235-241.
- Gui, R. and An, X., 2013, Layer-by-layer aqueous synthesis, characterization and fluorescence properties of type-II CdTe/CdS core/Shell quantum dots with near-infrared emission, *RSC Adv.*, 3, 20959–20969.

- Gumi, T., Oleinikova, M., Palet, C., Valiente, M., Munoz, M., 2000, Facilitated transport of lead(II) and cadmium(II) through novel activated composite membranes containing di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta*, 408, 65–74.
- Gurusinghe, N. P., Hewa-Kasakarage, N. N., and Zamkov, M., 2008, Composition-Tunable Properties of CdS_xTe_{1-x} Alloy Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, 112, 12795–12800.
- Güneş, S. and Sariciftci, N.S., 2008, Hybrid solar cells, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 581–588. in the Transition Region Between Solid State and Molecules, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 32, 41-53.
- Hanagodimatha, S.M., Manohara, S.R., Biradar, D.S., Hadimani, S.K.B., 2008, Fluorescence Quenching of 2,2"-Dimethyl-P-Terphenyl by Carbon Tetrachloride in Binary Mixtures, *Spectrosc. Lett.*, 41, 242-250.
- Hanley, N., Shogren, J., White. B., 2013, Introduction to Environmental Economics, *Oxford: Oxford University Press*, New York, 1–20.
- Hori, Y., Biquard, X., Monroy, E., Jalabert, D., Enjalbert, F., Dang, L. S., Tanaka, M., Oda O. and Daudin, B., 2004, GaN quantum dots doped with Eu, *Appl. Phys. Lett.* 84, 206-208.
- Horst W., 1993, Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules, *Angew. Chem. Inter. Ed.* 32, 41-53.
- Ithurria, S., Dubertret, B., 2008, Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16504–16505.
- Jamieson, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M., Seifalian, A. M., 2007, Biological applications of quantum dots, *Biomaterials*, 28, 4717–4732.
- Ji, X., Copenhaver, D., Sichmeller, C. & Peng, X., 2008, Ligand bonding and dynamics on colloidal nanocrystals at room temperature: the case of alkylamines on CdSe nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5726–5735. (doi:10.1021/ja710909f)
- Jia, X., 2008, Functionalized Quantum Dots and Its Applications, Yüksek Lisans Tezi, National University of Singapore, *Department of Chemistry*, Singapore, 1-14.
- Jiang, W., Singhal, A., Zheng, J., Wang, C. and Chan, W. C. W., 2006, Optimizing the Synthesis of Red- to Near-IR-Emitting CdS-Capped CdTe_xSe_{1-x} Alloyed Quantum Dots for Biomedical Imaging, *Chem. Mater.*, 18, 4845-4854.
- Jiang, W., 2008, Design And Characterization of Novel Nanomaterials For Cancer Imaging And Therapy, Doktora Tezi, University of Toronto, *Institute of Biomaterials And Biomedical Engineering*, Toronto, 1-5.
- Kanaras, A. G., Kamounah, F. S., Schaumburg, K., Kiely, C. J. & Brust, M. 2002 Thioalkylated tetraethylene glycol: a new ligand for water soluble monolayer protected gold clusters. *Chem. Commun.*, 2002, 2294–2295. (doi:10.1039/b207838b)

- Karar, N., Chander, H. and Shivaprasad, S. M., 2004, Enhancement of luminescent properties of ZnS:Mn nanophosphors by controlled ZnO capping, *Applied Physics Letters*, 85 (21), 5058–5060.
- Khatei, J., 2011, Optical, Electrical and Photo-physical Investigations of Cd(Hg)Te Nanostructures Synthesized by Solvothermal Method, Doktora Tezi, *Indian Institute of Science*, in the Faculty of Science, Department of Physics, Bangalore, 1-17.
- Khosravi, A. A., Kundu, M., Kuruvilla, B. A., 1995, Manganese doped zinc sulphide nanoparticles by aqueous method, *Applied Physics Letters*, 67 (17), 2506–2508.
- Kırdı, İ., 2012, Farklı Metotlar Kullanarak Kalıks[4]Aren İle Membran Hazırlanması Ve Cr(VI)'Nın Atık Sulardan Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 1-30.
- Klimov, V.I., McBranch, D.W., Leatherdale, C.A., and Bawendi, M.G., 1999, Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots, *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*, 60, 13740-13749.
- Konfokal mikroskopu, 2006, http://faik.com.tr/cihaz/_22.html
- Krauss, T. D., O'Brien, S., and Brus, L. E., 2001, Charge and Photoionization Properties of Single Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B.*, 105, 1725-1733.
- Kumar, A., Joshi, H., Pasricha, R., Mandale, A. B. & Sastry, M., 2003, Phase transfer of silver nanoparticles from aqueous to organic solutions using fatty amine molecules. *J. Colloid Interf. Sci.*, 264, 396–401. (doi:10.1016/S0021-9797(03)00567-8).
- Kumar, H. M. S., Kunabenchi, R. S., Nishti, S. V., Biradar, J. S., Kadadevarmath, J. S., 2009, Effect of Solvent Polarity on Fluorescence Quenching of New Indole Derivatives by CCl₄, *Spectroscopy Letters*, 42 (5), 226-23.
- Laaksonen, T., Ahonen, P., Johans, C. & Kontturi, K., 2006, Stability and electrostatics of mercaptoundecanoic acid-capped gold nanoparticles with varying counterion size. *Chem. Phys. Chem.*, 7, 2143–2149. (doi:10.1002/cphc.200600307)
- Laing, I.G., 1991, The impact of effluent regulations on the dyeing industry, *Rev Prog Color Relat Top*, 21(1), 56–71.
- Leff, D. V., Brandt, L. & Heath, J. R., 1996, Synthesis and characterization of hydrophobic, organically-soluble gold nanocrystals functionalized with primary amines. *Langmuir* 12, 4723–4730. (doi:10.1021/la960445u).
- Lesnyak, V., Gaponik, N., and Eychmüller, A., 2013, Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous Approach, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 2905—2929.
- Li, Y., Zhong, H., Li, R., Zhou, Y., Yang, C. and Li, Y., 2006, High-Yield Fabrication and Electrochemical Characterization of Tetrapodal CdSe, CdTe, and CdSexTe1-x Nanocrystals, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1705–1716.

- Li, H., Shih, W. Y. and Shih W.-H., 2007, Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis, *Nanotechnology*, 18, 205604-205610.
- Li, H. and Qu, F., 2007, Synthesis of CdTe Quantum Dots in Sol–Gel-Derived Composite Silica Spheres Coated with Calix[4]Arene As Luminescent Probes for Pesticides, *Chem. Mater.*, 19, 4148-4154.
- Li, M., Ouyang, J., Ratcliffe, C. I., Pietri, L., Wu, X., Leek, D. M., Moudrakovski, I., Lin, Q. Yang, B., and Yu, K., 2009, CdS Magic-Sized Nanocrystals Exhibiting Bright Band Gap Photoemission via Thermodynamically Driven Formation, *Acs Nano*, 3 (12) 3832-3838.
- Li, J., Zhang, J.Z., 2009, Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 3015–3041.
- Li, Z., Luan, Y., Wang, Q., Zhuang, G., Qi, Y., Wang, Y., and Wang, C., 2009, ZnO nanostructure construction on zinc foil: the concept from an ionic liquid precursor aqueous solution, *Chem. Commun.*, 6273–6275.
- Li, X., Zhu, J., Lv, F.J., Wang, J.G., Xie, Z.L., Hoang M., and Li, H.X., 2012, An Efficient Removal of Rhodamine B in Water by Targeted Adsorption on SnS₂ Nanosheets, *Advanced Materials Research*, 356-360, 1708-1711.
- Liang, G. X., Liu, H. Y., Zhang, J. R., Zhu, J. J., 2010, Ultrasensitive Cu²⁺ sensing by near-infrared-emitting CdSeTe alloyed quantum dots, *Talanta*, 80, 2172–2176.
- Liao, L., Zhang, H., Zhong, X., 2011, Facile synthesis of red- to near-infrared-emitting CdTe_xSe_{1-x} alloyed quantum dots via a noninjection one-pot route, *Journal of Luminescence*, 131, 322-327.
- Lichtman, J. W. and Conchello, J.-A., 2005, Fluorescence microscopy, *Nature Methods*, 2, 910-919. (<http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescence>)
- Lifshitz, E., Kigel, A., Brumer, M., Etgar, L., Kloper, V., Bashouti, M., Sashchiuk, A., Tennenbaum, R., Sirota, M., Galun, E., Burshtein, Z., Le Quang, A.Q., Ledoux-Rak, I., and Zyss J., 2008, PbSe Core, PbSe/PbS and PbSe/PbSe_xS_{1-x} Core–Shell Nanocrystal Quantum Dots: Properties and Applications, *Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics*, chapter 25, 749-772.
- Lin, S. Y., Tsai, Y. T., Chen, C.-C., Lin, C. M. & Chen, C.-H., 2004a, Two-step functionalization of neutral and positively charged thiols onto citrate-stabilized Au nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 108, 2134–2139. (doi:10.1021/jp036310w)
- Liu, W., Howarth, M., Greytak, A. B., Zheng, Y., Nocera, D. G., Ting, A. Y. & Bawendi, M. G., 2008, Compact biocompatible quantum dots functionalized for cellular imaging. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 1274–1284. (doi:10.1021/ja076069p)
- Look, D. C., Claflin, B., Alivov, Y. I. and Park, S. J., 2004, The future of ZnO light emitters, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201, 2203-2212.

- Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G. & Whitesides, G. M., 2005, Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chem. Rev.* 105, 1103–1169. (doi:10.1021/cr0300789)
- Mahdi, M.A., Hassan, J.J., Hassan, Z., Ng, S.S., 2012, Growth and characterization of $Zn_xCd_{1-x}S$ nanoflowers by microwave-assisted chemical bath deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 541, 227–233.
- Manna, L., Scher, E. C., Alivisatos, A. P., 2000, Synthesis of soluble processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12700–12706.
- Manna, L.; Milliron, D. J.; Meisel, A.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P., 2003, Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. *Nat. Mater.*, 2, 382–385.
- Mansur, H.S., Grieser, F., Urquhart, R.S., Furlong, D.N., 1995, Photoelectrochemical behaviour of Q-state CdS_xSe_{1-x} particles in arachidic acid LB films, *J Chem Soc*, 91, 3399–3404.
- Mansur, H.S., Vasconcelos, W.L., Grieser, F., Caruso, F., 1999, Photoelectrochemical behaviour of CdS Q-state semiconductor particles in 10,12 nonacosadiynoic acid polymer LB film, *J Mater Sci*, 34, 5285–5291.
- Mansur, H.S., 2010, Quantum dots and nanocomposites, *John Wiley & Sons, Inc.*, 2, 113-129.
- Mao, W., Guo, J., Yang, W., Wang, C., He, J. and Chen, J., 2007, Synthesis of high-quality near-infrared-emitting CdTeS alloyed quantum dots via the hydrothermal method, *Nanotechnology*, 18, 485611-485617.
- Mattoussi, H., Mauro, J. M., Goldman, E. R., Anderson, G. P., Sundar, V. C., Mikulec, F. V., and Bawendi, M. G., 2000, Self-assembly of CdSe-ZnS quantum dot bioconjugates using an engineered recombinant protein, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12142-12150.
- Mattoussi, H., Palui, G., Na, H. B., 2012, Luminescent quantum dots as platforms for probing in vitro and in vivo biological processes, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64 (82), 138-166.
- Medintz, I.L.; Clapp, A.R.; Mattoussi, H.; Goldman, E.R.; Fisher, B.; Mauro, J.M., 2003, Selfassembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors. *Nat. Mater.*, 2, 630–638.
- Memon, S., Roundhill, D.M., Yilmaz, M., 2004, Remediation and Liquid- Liquid Phase Transfer Extraction of Chromium(VI), A Review, *Collect. Czech.Chem. Commun.*, 69; 1231-1250.
- Milliron, D. J., Hughes, S. M., Cui, Y., Manna, L., Li, J., Wang, L. W. and A. Paul Alivisatos, 2004, Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology, *Nature*, 430, 190-195.

- Misra, T. K., Chen, T.-S. and Liu, C. Y., 2006, Phase transfer of gold nanoparticles from aqueous to organic solution containing resorcinarene. *J. Colloid Interf. Sci.* 297, 584–588. (doi:10.1016/j.jcis.2005.11.013)
- Mulder, W. J. M., Strijkers, G. J., Nicolay, K., Griffioen, A. W., 2010, Quantum dots for multimodal molecular imaging of angiogenesis, *Angiogenesis*, 13, 131–134.
- Murray, C.B., Norris, D.J., Bawendi, M.G., 1993, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J Am Chem Soc*, 115, 8706–8715.
- Murray, C.B., Kagan, C.R. and Bawendi, M.G., 2000, Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystal assemblies, *Annual Review of Materials Science*, 30, 545–610.
- Nanobiotechnology Forum, 2003, Quantum dot corporation, shinae, *J. Nanotechnology*.17, 3892.
- Ouyang, J., Ratcliffe, C. I., Kingston, D., Wilkinson, B., Kuijper, J., Wu, X., Ripmeester, J. A. and Yu, K., 2008, Gradiently Alloyed $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ Colloidal Photoluminescent Quantum Dots Synthesized via a Noninjection One-Pot Approach, *J. Phys. Chem. C*, 112, 4908-4919.
- Pan, D., Wang, Q., Jiang, S., Ji, X. And An, L., 2005, Synthesis of extremely small CdSe and high luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals via a novel two-phase thermal approach, *Adv. Mater.*, 15 (2), 176-179.
- Pan, D., Wang, Q., Jiang, S., Ji, X., An, L., 2007, Low-Temperature Synthesis of Oil-Soluble CdSe, CdS, and CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals by Using Various Water-Soluble Anion Precursors, *J. Phys. Chem. C*, 111, 5661-5666.
- Peng, X.G.; Manna, L., Yang, W.D., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich, A. and Alivisatos, A.P., 2000, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature*, 404, 59-61.
- Peng, X. G., 2003, Mechanisms for the shape-control and shape-evolution of colloidal semiconductor nanocrystals. *Adv. Mater.*, 15, 459–463.
- Piven, N., Susha, A. S., Döblinger, M., Rogach, A.L., 2008, Aqueous Synthesis of Alloyed $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Nanocrystals, *J.Phys.Chem.C*, 112, 15253-15259.
- Prabakar, K., Hyunwoong, S., Minkyu, S. Heeje, K., 2009, CdS quantum dots sensitized TiO_2 photoelectrodes, *Materials Chemistry and Physics*, 117, 26–28.
- Pradhan, N., Battaglia, D. M., Liu, Y. and Peng, X., 2007, Efficient, Stable, Small, and Water-Soluble Doped ZnSe Nanocrystal Emitters as Non-Cadmium Biomedical Labels, *Nano Lett.*, 7 (2), 312-317.
- Pradhan, N. and Sarma, D. D., 2011, Advances in Light-Emitting Doped Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 2818–2826.
- Prasad, P. N., 2004, Foundations for Nanophotonics, *Nanophotonics*, Chapter 2, (New York: Wiley–Interscience).

- Pons, T., Lequeux, N., Mahler, B., Sasnouski, S., Fragola, A. and Dubertret, B., 2009, Synthesis of Near-Infrared-Emitting, Water-Soluble CdTeSe/CdZnS Core/Shell Quantum Dots, *Chem. Mater.*, 21, 1418–1424.
- Qian, H., Dong, C., Peng, J., Qiu, X., Xu, Y. and Ren, J., 2007, High-Quality and Water-Soluble Near-Infrared Photoluminescent CdHgTe/CdS Quantum Dots Prepared by Adjusting Size and Composition, *J. Phys. Chem. C*, 111, 16852-16857.
- Qiang, W., Daocheng, P., Shichun, J., Xiangling, J., Lijia, A., and Bingzheng, J., 2005, A new two-phase route to high-quality CdS nanocrystals, *Chem. Eur. J.*, 11, 3843–3848.
- Qu, L.H., Peng, Z.A., Peng, X., 2001, Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals, *Nano Lett*, 1, 333–337.
- Rahimi, R., Bathaee, H., Rabbani, M., 2012, 16th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-16), 1-3 November.
- Ramanavicius, A., Karabanovas, V., Ramanaviciene, A., Rotomskis R., 2009, Stabilization of (CdSe)ZnS quantum dots with polypyrrole formed by UV/VIS irradiation initiated polymerization, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9, 1909-1915.
- Regulacio, M. D., and Han, M. Y., 2010, Composition-Tunable Alloyed Semiconductor Nanocrystals, *Accounts of Chemical Research*, 43 (5), 621-630.
- Reiss, P., Myriam P., and Liang L., 2009, Core/Shell Semiconductor Nanocrystals, *Small* 5 , 154-168.
- Reyes-Aguilera, J.A., Gonzalez, M.P., Navarro, R., Saucedo, T.I., Avila-Rodriguez, M., 2008, Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions, *Journal of Membrane Science*, 310, 13–19.
- Rosenthal, S. J., Tomlinson, I., Adkins, E. M., Schroeter, S., Adams S., Swafford, L., McBride, J., Wang, Y., DeFelice, L. J., and Blakely, R. D., 2002, Targeting cell surface receptors with ligand-conjugated nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 124, 4586-4594.
- Saf, A. Ö., 2010, Kromat İyonlarının Transportunun Tiyadiazin Türevi İçeren Polimer İçerikli Membranlar ile İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 4-42.
- Sahoo, Y., Poddar, P., Srikanth, H., Lucey, D. W. and Prasad, P. N., 2005 , Chemically fabricated magnetic quantum dots of InP:Mn, *J. Phys. Chem. B* 109 15221-15225.
- Sakura, T., Takahashi, T., Kataoka, K. & Nagasaki, Y., 2005, One-pot preparation of monodispersed and physiologically stabilized gold colloid. *Colloid Polym. Sci.*, 284, 97–101. (doi:10.1007/s00396-005-1339-9).
- Salim, N. A., Young, A. G., Tilley, R. D., McQuillan, A. J. And Xia, J., 2007, Synthesis of CdSeS Nanocrystals in Coordinating and Noncoordinating

Solvents: Solvent's Role in Evolution of the Optical and Structural Properties, *Chem. Mater.*, 19, 5185-5193.

- Sarathy, K. V., Kulkarni, G. U. & Rao, C. N. R., 1997a, A novel method of preparing thiolderivatised nanoparticles of gold, platinum and silver forming superstructures. *Chem. Commun.* 6, 537–538. (doi:10.1039/a700738h)
- Schreder B., KuKmmell, T., Bacher, G., Forchel, A., Landwehr, G., Materny, A., Kiefer, W., 2000, Raman investigation of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}/\text{ZnSe}$ quantum wires: length dependence of the strain relaxation, *Journal of Crystal Growth*, 214/215, 787- 791.
- Simard, J., Briggs, C., Boal, A. K. & Rotello, V. M., 2000, Formation and pH-controlled assembly of amphiphilic gold nanoparticles. *Chem. Commun.*, 1943–1944. (doi:10.1039/b004162i)
- Singh T., 2011, Atomic-Scale Modeling of Transition-Metal Doping of Semiconductor Nanocrystals, Doktora Tezi, University of Massachusetts, *Department of Chemical Engineering*, 1-15.
- Sooklal, K., Cullum, B. S., Angel, S. M. and Murphy, C. J., 1996, Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially localized Mn^{2+} , *Journal of Physical Chemistry*, 100 (11), 4551–4555.
- Sperling, R. A. and Parak, W. J., 2010, Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368, 1333–1383.
- Stenkamp, V. S., McGuiggan, P. & Berg, J. C., 2001, Restabilization of electrosterically stabilized colloids in high salt media. *Langmuir*, 17, 637–651. (doi:10.1021/la001086c)
- Sullivan, C. S., Woo, W. K., Steckel, J. S., Bawendi, M., Bulovic, V., 2003, Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices, *Organic Electronics*, 4, 123–130.
- Tang, Z., Wang, Y., Shanbhag, S., Giersig, M. and Kotov, N. A., 2006, Spontaneous Transformation of CdTe Nanoparticles into Angled Te Nanocrystals: From Particles and Rods to Checkmarks, X-Marks, and Other Unusual Shapes, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 6730-6736.
- Tilki, S., 2012, Flüoresans Nanokrsital Yapıların Sentezi, Kristal Yapılarının İncelenmesi Ve Polimer Hibrid Işık Veren Diyodlarda Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen bilimleri Enstitüsü, Konya, 1-27.
- Tor A., Arslan, G., Muslu, H., Çeliktaş, A., Çengelöğlu, Y., Ersöz, M., 2009, Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), *Journal of Membrane Scienc*, 329, 169-174.

- Tuinenga, C., Jasinski, J., Iwamoto, T., and Chikan, V., 2008, In Situ Observation of Heterogeneous Growth of CdSe Quantum Dots: Effect of Indium Doping on the Growth Kinetics, *Acs Nano*, 2 (7), 1411-1421.
- Ünlü, C., 2008, Development of semiconductor nanocrystals for biotechnological applications, Doktora Tezi, *İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, İzmir, 1-27.
- Wang, Y. A., Li, J. J., Chen, H. & Peng, X., 2002, Stabilization of inorganic nanocrystals by organic dendrons. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 2293–2298. (doi:10.1021/ja016711u)
- Wang, X. S., Dykstra, T. E., Salvador, M. R., Manners, I., Scholes, G. D., Winnik, M. A., 2004, Surface passivation of luminescent colloidal quantum dots with poly(dimethylaminoethyl methacrylate) through a ligand exchange process, *Journal of American Chemical Society*, 126, 7784 – 7785.
- Wang, R., Calvignanello, O., Ratcliffe, C. I., Wu, X., Leek, D. M., Zaman, Md. B., Kingston, D., Ripmeester, J. A., and Yu, K., 2009, Homogeneously-Alloyed CdTeSe Single-Sized Nanocrystals with Bandgap Photoluminescence, *J. Phys. Chem. C*, 113, 3402–3408.
- Wang, J. and Han, H., 2010, Hydrothermal synthesis of high-quality type-II CdTe/CdSe quantum dots with near-infrared fluorescence, *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, 83–87.
- Wei, H., Ratchford, D., Li, X. E., Xu, H., and Shih, C. K., 2009, Propagating Surface Plasmon Induced Photon Emission from Quantum Dots, *Nano Lett.*, 9 (12), 4168-4171.
- Wei, F., Yu, H., Hu, M., Xu, G., Cai, Z., Yang, J., Lib L., and Hu, Q., 2012, Manganese modified CdTe/CdS quantum dots as a highly selective probe to detect trace copper element in beer samples, *Anal. Methods*, 4, 1438-1444.
- Weisbecker, C. S., Merritt, M. V. & Whitesides, G. M., 1996, Molecular self-assembly of aliphatic thiols on gold colloids. *Langmuir*, 12, 3763–3772. (doi:10.1021/la950776r)
- Williams, J. V., 2008, Hydrothermal Synthesis and Characterization of Cadmium Selenide Nanocrystals Saf, Doktora Tezi, *The University of Michigan Chemical Engineering*, Michigan, 1-42.
- Wu, H., Dittmer, J.J., Alivisatos, A.P., 2002, Hybrid nanorod-polymer solar cells, *Science*, 295, 2425–7.
- X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (SPECS), 2011, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı, <http://merlab.metu.edu.tr/x-isini-fotoelektron-spektrometresi-specs>.
- Xing, B., Li, W.-w., Sun, K., 2008, A novel synthesis of high quality CdTe quantum dots with good thermal stability, *Materials Letters*, 62, 3178–3180.

- XRD, 2014, XRD-X ışını kırınım cihazı, Kasım, <http://www.selcukiltek.com/equipment-109-xrd--x-isini-kirinim-cihazı.aspx>.
- Yang, R. H., Chan, W. H., Lee, A. W. M., Xia, P. F., Zhang, H. K., and Li, K. A., 2003, Ratiometric fluorescent sensor for Ag⁺ with high selectivity and sensitivity, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 2884-2885
- Yang, H., Holloway, P. H., Santra, S., 2004, Water-soluble silica-overcoated CdS : Mn/ZnS semiconductor quantum dots, *Journal Chemical Physics*, 121, 7421–7426.
- Yang, J., Deivaraj, T. C., Too, H.-P. & Lee, J. Y., 2004, An alternative phase-transfer method of preparing alkylamine-stabilized platinum nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 108, 2181–2185. (doi:10.1021/jp036190s)
- Yang, Y. K., Yook, K. J., Tae, J., 2005, Rhodamine-based fluorescent and colorimetric chemodosimeter for the rapid detection of Hg²⁺ Ions in aqueous media, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 16760-16761.
- Yang, L., Song, Q., Damit-Og, K., Cao, H., 2013, Synthesis and spectral investigation of a Turn-On fluorescence sensor with high affinity to Cu²⁺, *Sens. Actuators B*, 176 (2013) 181-185.
- Yenel, E., 2012, Kuantum Noktacık Temelli Hibrit Güneş Pillerine Yönelik Kuantum Nokta Yapılarının Eldesi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 1-40.
- Yılmaz, O., 2006, Balıkesir-Bigadiç Bor Artıklarının Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Danışman Yrd. Doç. Dr. İmdat KADAN, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Yılmaz, A., Arslan, G., Tor, A., Akin, İ., 2011, Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent, *Desalination*, 277, 301–307.
- Yong, K. T., Sahoo, Y., Choudhury, K. R., Swihart, M. T., Minter, J. R. and Prasad, P. N., 2006, Shape control of PbSe nanocrystals using noble metal seed particles, *Nano Lett.*, 6, 709–714.
- Yong, K.T., Qian, J., Roy, I., LeeH, H., Bergey, E. J., Tramposch, K. M., He, S., Swihart, M. T., Maitra, A. and Prasad, P. N., 2007, Quantum rod bioconjugates as targeted probes for confocal and two-photon fluorescence imaging of cancer cells, *Nano Lett.*, 7 (3), 761–765.
- Yong, K.T., Roy, I., Pudavar, H. E., Bergey, E. J., Tramposch, K. M., Swihart, M. T. and Prasad, P. N., 2008, Multiplex imaging of pancreatic cancer cells by using functionalized quantum rods, *Adv. Mater.*, 20, 1412–1417.
- Yong, K. T., 2009, Mn-doped near-infrared quantum dots as multimodal targeted probes for pancreatic cancer imaging, *Nanotechnology*, 20, 015102-015111.

- Yu, K., Ouyang, J., Zaman, Md. B., Johnston, D., Yan, F. J., Li, G., Ratcliffe C. I., Leek, D. M. Wu, X., Stupak, J., Jakubek, Z., and Whitfield, D., 2009, Single-Sized CdSe Nanocrystals with Bandgap Photoemission via a Noninjection One-Pot Approach *J. Phys. Chem. C*, 113, 3390–3401.
- Yue Y. and Wang X., 2012, Nanoscale thermal probing, *Nano Rev.*, 3: 10.3402/nano.v3i0.11586.
- Zaitsev, S. Y., Lukashev, E. P., Solovyeva, D. O., Chistyakov, A. A., Oleinikov, V. A., 2014, Controlled influence of quantum dots on purple membranes at interfaces, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 117, 248–251.
- Zhang, Z. H.; Chin, W. S.; Vittal, J. J., 2004, Water-Soluble CdS Quantum Dots Prepared from a Refluxing Single Precursor in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B*, 108, 18569-18574.
- Zhang, C. Y., Yeh, H. C., Kuroki, M.T., Wang, T.H., 2005, Single-quantum-dotbased DNA nanosensor, 2005, *Nat Mater*, 4, 826–31.
- Zhao, Y., Perez-Segarra, W., Shi, Q. & Wei, A., 2005, Dithiocarbamate assembly on gold. *J. Am.Chem. Soc.*, 127, 7328–7329. (doi:10.1021/ja050432f)
- Zhao N. and Qi, L., 2006, Low-Temperature Synthesis of Star-Shaped PbS Nanocrystals in Aqueous Solutions of Mixed Cationic/Anionic Surfactants, *Adv. Mater.*, 18, 359–362.
- Zhao, D., Fang, Y., Wang, H. and He, Z., 2011, Synthesis and characterization of high-quality water-soluble CdTe: Zn²⁺ quantum dots capped by N-acetyl-L-cysteine via hydrothermal method, *J. Mater. Chem.*, 21, 13365-13370.
- Zheng, J., Stevenson, M. S., Hikida, R. S. & Patten, P. G. V., 2002, Influence of pH on dendrimerprotected nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 106, 1252–1255. (doi:10.1021/jp013108p)
- Zhou, H., Smith, D.W., 2002, Advanced technologies in water and wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, 247–264.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Canan BAŞLAK
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : 18.05.1981
Telefon : (332) 223 3887
Faks : (332) 241 2499
e-mail : cananbaslak@gmail.com; cbaslak@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Erbil Koru Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı Lise), Selçuklu, Konya	1999
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Meram, Konya	2005
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Meram, Konya	2008
Doktora	: Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Selçuklu, Konya	Devam ediyor

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2008-halen	Selçuk Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

UZMANLIK ALANI

Fizikokimya, Analitik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

Doktora çalışmaları sırasında nanoteknoloji, nanokristal eldesi, floresans sensörleri, ince filmler ve karakterizasyonları gibi alanlarda uzmanlık kazanılmıştır.

YAYINLAR

SCI,SSCI, AHCI listelerinde yer alan yayınlar

1. **BASLAK Canan**, BINGOL Haluk, COSKUN Ahmet, ATALAY Tevfik, Synthesis of a Novel Thiadiazine Derivative and Electrochemical Properties for Pb2+

Transfer Across Water/1,2-Dichloroethane Interface, Acta Phys. -Chim. Sin. 2011, 27 (8), 1859-1862.

2. **Canan Baslak** and Tefvik Atalay, Voltammetric Determination of Facilitated Ion Transfer Across the Water/1,2-Dichloroethane Interface, The Russian journal of electrochemistry, 2014, Vol. 50, No. 2, pp. 180–185 (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

3. **Canan Baslak**, Mahmut Kus, Yunus Cengelöglu, Mustafa Ersoz, A comparative study on fluorescence quenching of CdTe nanocrystals with a serial of polycyclic aromatic hydrocarbons, C. Baslak, M. Kus, Y. Cengelöglu, M. Ersoz, Journal of Luminescence, 153 (2014) 177-181 (Doktora tezinden yapılmıştır).

4. **Canan Baslak**, Meltem Demirel Kars, Mustafa Karaman, Mahmut Kus, Yunus Cengelöglu, Mustafa Ersoz, Biocompatible Multi-Walled Carbon Nanotube-CdTe Quantum Dot-Polymer Hybrids For Medical Applications, Journal of Luminescence, (under review after revision), 2014.

Uluslar arası yabancı dilde yapılan bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler;

1. Atalay T., **Baslak C.** and Bingöl H., Electrochemical Investigation of Cd(II) Ion Transfer Assisted by 4-Morpholinoacetophenone-4-Ethyl-3-Thiosemicarbazone at The Liquid/Liquid Interface, 21st Conference of the European Colloid and Interface Society, 10-14 Eylül 2007, Cenova, İsviçre.

2. **Canan Baslak**, Esma Yenel, Serhad Tilki, Mahmut Kuş, Mustafa Ersöz, Quantum Dot Solar Cells based on Ternary alloy CdSexTe1-x and CdSexS1-x nanocrystals, European Materials Research Society (E-MRS) 2011 Spring Meeting Iumrs Icam 2011 & E-Mrs / Mrs Bilateral Conference On Energy,9-13 Mayıs 2011, Nice, Fransa.

3. Esma Yenel, **Canan Baslak**, Faruk Ozel, Mahmut Kus, Mustafa Ersoz, Composition Effect of Ternary Alloyed CdSexS1-x Quantum Dots on Performance of Nanocrystal Polymer Hybrid Solar Cell, European Materials Research Society (E-MRS) 2011 Spring Meeting Iumrs Icam 2011 & E-Mrs / Mrs Bilateral Conference On Energy,9-13 Mayıs 2011, Nice, Fransa.

4. **Canan Baslak**, Mahmut Kus, Yunus Cengelöglu, Mustafa Ersoz, Polymer/Semiconductor Photovoltaiccells Based on CdTeSe Alloys, European

Materials Research Society (E-MRS) 2012 Spring Meeting Iumrs Icam 2012 & E-Mrs/Mrs Bilateral Conference On Energy, 14-18 Mayıs 2012, Nice, Fransa.

5. **Canan Baslak**, Mahmut Kus, Yunus Cengeloglu, Mustafa Ersöz, Gradient and Homogenous CdTeSe Alloys as inks for Device Fabrication, LOPE-C; Large-aera, Organic & Printed Electronics, 19-21 Haziran 2012, Munich/Germany (Oral Presentation).

6. B. Ertekin, H. Yilmaz, **C. Baslak**, M. Kus, Decoloruzation of industrial textile wastewater by TiO₂ nanoparticle immobilized surface using solar irradiation, Nano Tr VIII, 25-29 Haziran 2012, Ankara, Türkiye.

7. Mahmut KUŞ, Faruk OZEL, Nurhan Mehmet VARAL, **Canan BAŞLAK**, Yunus ÇENGELÖĞLU, Mustafa ERSOZ, Colloidal Quantum Dot Based Organic-Inorganic Hybrid materials for QDSSC, Solar Tr II, 7-9 Kasım 2012, Antalya, Türkiye.

8. İmren Hatay Patir, Emre Aslan, **Canan Baslak**, Okan Birinci, Mahmut Kus, Mustafa Ersoz, Photocatalytic hydrogen evolution under visible light over CdSeS, Smart and Green Interfaces, Materials, Physical and Nanosciences Cost Action MP1106, 21-22.03.2013, Prague, Czech Republic.

9. **Canan Baslak**, Mahmut Kus, Yunus Cengeloglu, Mustafa Ersoz, CdTeSe, CdTe/CdS quantum dots-sensitized TiO₂ photoelectrodes, Solar Energy for World Peace, 17-19 August 2013, İstanbul, Turkey.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler;

1. Bingöl H, Akgemci E.G, **Başlak C.**, Atalay T., Ersöz M., “Bazı Geçiş Metallerinin Su/1,2-DCE Arayüzünden 4-Morfolinoasetofenon-4-Fenil-3-Tiyosemikarbazon İle Yardımlı Transferlerinin Voltametrik İncelenmesi” VII. Ulusal Elektrokimya Günleri, 28-30 Haziran 2006, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

2. **Canan Başlak (Sönmez)**, Haluk Bingöl, E. Güler Akgemci, Ahmet Coşkun, Mustafa Ersöz, Tefvik Atalay, Pb(II) iyonunun 2-hidrazinil-4-(4-fenoksifenil)tiazol ile Sıvı-Sıvı Arayüzden (ITIES) Yardımlı Transferinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, 6-10 Ekim 2008, Gazimagusa, KKTC.

3. Betul Ertekin, **Canan Başlak**, Hilal İncebay, TiO₂ İnce Filmlerinin Reactive Black 5 Tekstil Boyası Üzerinde Fotokataliz Etkisi, IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 3-7 Eylül 2012, Hatay, Türkiye.

Projeler

1. BAP/07-201027, SIVI/SIVI ARAYÜZDEN AĞIR METAL İYONLARININ YARDIMLI TRANSFERLERİNİN ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ, Yüksek Lisans Tez Projesi, Yardımcı Araştırmacı 2007-2008.
2. BAP/11101015, AĞIR METAL TEMELLİ ALAŞIM KUANTUM NOKTA YAPILARIN ELDE EDİLMESİ, OPTİK VE MEMBRAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, Doktora Tez Projesi, Yardımcı Araştırmacı 2011.
3. 2012/06 nolu, Yeni Benzoiltiyöre polimerlerinin eldesi ve elektronik devre uygulamaları, Üniversiteler Arası İşbirliği Projesi (Aksaray Üniversitesi Selçuk Üniversitesi işbirliğinde), Yardımcı Araştırmacı, 2012-halen devam ediyor.

AB ÇerçeveProgramı (FP) projeleri

1. Avrupa Birliği, 7 Çerçeve Programı kapsamında, FP7-NMP-2009-SMALL-3, 245565 sözleşme nolu ve 1/07/2010-30/06/2013 tarihli “Large Area Molecularly Assembled Nanopatterns for Devices (LAMAND)” isimli projede, WP2: Polymer synthesis and molecular functionalisation ve WP4: Nanometrology development for self-assembled structures çalışma paketlerinde araştırmacı olarak görev yapmıştır.
2. Avrupa Birliği, 7 Çerçeve Programı kapsamında, FP-INFRASTRUC TURES, 312833 sözleşme nolu ve 1/11/2012-30/09/2016 tarihli " The European Solar Research Infrastructure For Concentrating Solar Power (EU-SOLARIS)" isimli projede araştırmacı olarak yer almaktadır.

Burslar

1. Erasmus Student Exchange Programme-University of Hull, Department of Chemistry, UK/Hull (28.09.2009-01.02.2010).
2. TÜBİTAK, 2214-A-Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı, Israel Institute of Technology-Technion, Israil/Haifa (03.03.2014-31.05.2014).