

CdSe/CdS Nano ubuk Sentezi ve Polimer Ligantlar ile Modifikasyonu

Zeynep Eryılmaz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Temmuz 2016

Synthesis of CdSe/CdS Nano Rods and Modification with Polymer Ligands

Zeynep Eryılmaz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Polymer Science and Technology

July 2016

CdSe/CdS Nano Çubuk Sentezi ve Polimer Ligantlar ile Modifikasyonu

Zeynep Eryılmaz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Vural Bütün

Bu tez 2016/19019 nolu ESOGÜ Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında yürütülmüştür

Temmuz 2016

ONAY

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Zeynep Eryılmaz'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “CdSe/CdS Kuantum Noktacık Sentezi ve Elektro-Optik Polimer Ligantlar ile Modifikasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Vural Bütün

İkinci Danışman: -

Yüksek Lisans Tez Savunması Jürisi:

Üye:

Üye:

Üye:

Üye:

Üye:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.....tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Vural Bütün danışmanlığında hazırlamış olduğum “CdSe/CdS Kuantum Noktacık Sentezi ve Elektro-Optik Polimer Ligantlar ile Modifikasyonu” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 14/07/2016

Zeynep Eryılmaz

ÖZET

Bu tez ilginç optik-elektronik özelliklerinden ötürü son on beş yılda ilgi odağı haline gelen nano kristallerin sentezi, optik özellikleri ve modifiye edilmesi üzerine genel bir bakış açısı sunmaktadır. Özellikle absorpsiyon ve emisyon dalga boyu mor ötesi-görünür bölge sınırlarında olan CdSe ve CdSe/CdS nano kristalleri, farklı uygulama alanlarında çok kullanılabildiği için daha çok çalışılan partiküller olmuştur. Bu partiküllerin dezavantajı yüksek toksisite ve organik çözücülerde foto-kimyasal kararlılık sergilemesidir. Polimerler de ayarlanabilir özellikleri, yüksek kararlılığı ve poli etilen glkol benzeri polimerler gibi biyo uyumluluğu sayesinde bilimin odağı haline gelmiştir. Nano kristallerin yüzey modifikasyonu için uygun materyal olan polimerlerin kullanılması bu partiküllerin kullanım alanlarını artırabileceği gibi daha verimli sistemler elde edilebileceği de düşünülmektedir. Bu yüzden farklı moleküller ve monomerler kullanılarak yüzey modifikasyonu çalışmaları yürütüldü bunun yanı sıra CdSe, CdSe/CdS nano kristallerinin sentezi için klasik nükleasyon kuramını temel edinen sıcak enjeksiyon ve çekirdekli büyüme yöntemleri, nano kristallerin yüzey fonksiyonallazasyonu için ligand değişim yöntemi ve yüzey modifikasyonu için yüzey başlatımlı polimerizasyon yöntemleri bu tezin genel içeriğinde sunulmuştur. Bu yöntemlerin geliştirilerek değişik çözücülerde, pH'larda ve iyonik şiddetli ortamlarda da kararlı olabilen nano kristal-polimer hibrit yapılarının geliştirilebileceği öngörülmüştür.

Anahtar kelimeler: CdSe nano kristal, CdSe/CdS hetero nano kristal, nano kristallerin polimerler ile modifikasyonu

SUMMARY

This thesis presents a general perspective on synthesis, optical properties and modification of nano crystals that have been focus of science for last fifteen years. Especially CdSe and CdSe/CdS nano crystals which have absorption and emission at ultra violet and visible wavelength boundaries are more studied particles because of their applicability for different areas. Disadvantages of these particles are high toxicity, solubility and photochemical stability in organic solvents. Therefore surface functionalization of these crystals enable hydrophilic solvent solubility. Polymers are also focus of science because of tunable properties, stability and biocompatibility of some polymers such as polyethylene glycol. Use of polymers that are suitable for surface modification of the nano crystals can cause an increase of usage area of nano crystals and getting more efficient systems. So surface modification studies were carried out using different molecules and monomers. However hot injection and seeded growth method which are based on classical nucleation theory for the synthesis of CdSe, CdSe/CdS nano crystals, ligand exchange method for surface functionalization of nano crystals and surface initiated polymerization after surface modification are presented in general content of this thesis. It is predicted to be able to have nano crystals-polymers hybrid structures which are stable in different solvents, pH and ionic strength by developing these methods.

Key words: CdSe nano crystal, CdSe/CdS hetero nano crystal, polymer modification of nanocrystal

TEŞEKKÜR

Bir tezin yazarı tek bir kişi görünmesine rağmen, tezin ortaya çıkması kolektif bir emeğin sonucudur. Bu emek birikiminin yanı sıra bilgi birikimimde de en büyük katkısı sağlayan, özgün düşünebilmeye fırsat tanıyan, bilimsel süreçte yol almayı öğreten saygı değer danışmanım, sevgili hocam Prof. Dr. Vural BÜTÜN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin oluşmasında yardımlarını esirgemeyen, çok kıymetli dostlarım Polimer Grup üyeleri; Araş. Gör. Dr. Cansel TUNCER, Araş. Gör. Gökhan KOÇAK, Damla ÜLKER, Öğr. Gör. Yasemin SAMAV, Gökhan SOLMAZ, Mehtap KILINÇ, Hüseyin ŞAHİN, Agung Ari WIBOWO'ya ve tüm manevi desteklerinden ve karakterizasyon aşamasındaki yardımlarından ötürü Uzman Dr. Gökhan DİKMEN'e teşekkür ederim.

Bunun yanı sıra desteklerini her daim gördüğüm canım annem Aynur KOTAN'a minnet ve sevgi dolu teşekkür ederim.

Bu tez 2016/19019 nolu ESOGÜ Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında yürütülmüştür.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
2.1. Kuantum Boyut Etkisi	2
2.2. Aşağıdan-Yukarıya (Bottom-Up) Yaklaşımı	3
2.3. Yarı İletken Nano Kristallerde Elektronik Yapılar Ve Optik Geçişler	4
2.4. Tip-I Hetero Nano Kristaller	6
2.5. Tip-I ^{1/2} Hetero Nano Kristaller	8
2.6. Tip-II Hetero Nano Kristaller.....	9
3. SICAK İNJEKSİYON METODU	11
3.1. Nükleasyon	12
3.2. Büyüme	14
4. NC KRİSTAL YAPISI	16
4.1. Kolloidal (Hetero)Nano Kristaller: Organik Ve İnorganik Bileşenler	16
4.2. İnorganik Çekirdek	17
4.3. Organik Sürfaktant Kabuk	17
5. POLİMERLER VE SENTEZ YÖNTEMLERİ	20
5.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu (SRP)	20
5.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	21
6. POLİMERLER VE NANOPARTİKÜLLER	22
6.1. Polimerik Sürfaktantlar Ve Enkapsüle Kaplamalar	23
6.2. Polimerik Sürfaktant Türleri	24
6.3. Nano Partiküllerin Polimerlerle Fonksiyonallizasyonu Üzerine Yaklaşımlar	25
6.4. Kuantum Noktacıklar İçin Polimer Ligantlar	27
6.5. Lineer Homopolimerler	28

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.6. Lineer Blok Kopolimerler	31
6.7. Lineer Konjuge Polimerler	32
6.8. Dentritik Polimerler	35
7. TİYAZOLO TİYAZOLLER	37
7.1. Tiyazolo-Tiyazol'lerin Sentezi	37
7.2. Tiyazolo Tiyazol Temelli Polimerik Yapılar	38
8. MATERYAL ve YÖNTEM	41
8.1. Karakterizasyon	41
8.1.1. X-ışınları kırınım spektroskopisi	41
8.1.2. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX).....	43
8.1.3. Kızılötesi spektroskopisi	44
8.1.4. Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi	45
8.2. Materyal	46
8.3. Yöntem.....	46
8.3.1. 2,5 dipiridin [5,4- <i>d</i>] tiyazolo tiyazol sentezi	46
8.3.2. CdSe kuantum noktacık sentezi	47
8.3.2.1. Se önreaktifin hazırlanması	47
8.3.2.2. Cd-ODPA-TOPO önreaktifin hazırlanması ve sentez	47
8.3.3. Ligand değişim yöntemi	48
8.3.4. Yüzey başlatımlı polimerizasyon	49
9. BULGULAR ve TARTIŞMA	51
10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kuantum sınırlama etkisi.....	2
2.2. Molekül ve bulk yapıda elektronik seviyeler.....	4
2.3. Yarı iletkenlerde yük taşıyıcıları lokalizasyonu gösterimi.....	5
2.4. Tip I yarı iletken NCLerin yük taşıyıcılarının şematik gösterimi.....	6
2.5. Yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjileri.....	7
2.6. Tip-I ^{1/2} yarı iletken NCLerin yük taşıyıcılarının şematik gösterimi.....	8
2.7. Tip II yarı iletken NCLerin yük taşıyıcılarının şematik gösterimi.....	10
3.1. Sıcak injeksiyon metodunun deneysel düzeneği.....	11
3.2. Küresel kristal çekirdekleşmesinde serbest enerjinin değişimi	13
3.3. Homojen nükleasyon ve heterojen nükleasyon şematik gösterimi.....	14
3.4. NC sentezinde aşırı doygunluk derecesi-sıcaklık grafiği.....	15
4.1. Çekirdek ve organik moleküllerin bağlanışının şekilsel gösterimi.....	16
4.2. NC sentezinde kullanılan ligantların kimyasal yapısı.....	18
4.3. NCLerin UV ışık altında görünümü ile TEM görüntüleri.....	19
5.1. ATRP metodunda protik bir çözeltide gerçekleşen reaksiyonlar	21
6.1. İnorganik kolloidlerin organik polimerlerle enkapsülasyonu.....	23
6.2. Polimerik yüzey aktif materyal örnekleri.....	25
6.3. İnorganik kolloidlerin fonsiyonalizasyonu ile ilişkili yaklaşımlar	26
6.4. CdS-g-PCL kümelerinin hazırlanışı.....	28
6.5. CdSe kuantum noktacığın PEG zinciri içeren yapılarla ligant değişim.....	29
6.6. Poli siklooktan kaplı CdSe NC hazırlanması	30
6.7. CdSe kuantum noktacıklarınTEM görüntüsü	32
6.8. CdSe–poli tiyofen materyalinin TEM görüntüsü	33
6.9. P3HT-CdSe TEM görüntüleri.....	34
6.10. CdSe NC'lerinin aril bromür-fosfin oksit ile fonsiyonalizasyonu.....	35
6.11. Dentron-NC eldesi için yüzey ligant değişimi	36
7.1. Tiyazolo tiyazollerin sentezi için genel reaksiyon şeması.....	38
7.2. Tiyazolo tiyazol grubu içeren boya duyarlı güneş pili	38

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.3. TzTz-T12 molekülünün ve T4 molekülünün kimyasal yapıları	39
8.1. Titanyum atomundan X-ışınları oluşumunun gösterimi.....	41
8.2. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi.....	43
8.3. 2,5 dipiridin [5,4- <i>d</i>] tiyazolo tiyazol molekülünün IR spektrumu.....	46
8.4. 2,5 dipiridin [5,4- <i>d</i>] tiyazolo tiyazol molekülünün ¹ H NMR spektrumu.....	47
8.5. Sentezlenen CdSe NC ve UV lambası altındaki görüntüsü.....	48
8.6. Sentezlenen CdSe NC ve modifikasyondan sonraki görüntüsü.....	49
8.7. Yüzeyle başlatımlı polimerizasyon için monomer yapısı.....	49
8.8. CdSe/CdS HNC partiküllerin ligand değişimi ile modifikasyonu.....	50
8.9. CdSe/CdS HNR partiküllerin ligand değişimi ile modifikasyonu.....	51
9.1. CdSe NC absorpsiyon spektroskopisi.....	51
9.2. CdSe NC partiküllerde elektronik geçişlerin gösterilmesi.....	52
9.3. CdSe NC floresans spektrumu	52
9.4. CdSe NC absorpsiyon-floresans spektroskopisi	53
9.5. QD-4 kodlu CdSe NC IR spektrumu.....	54
9.6. QD-4 kodlu CdSe NC ¹ H NMR spektrumu.....	54
9.7. QD-4 kodlu CdSe NC ³¹ P NMR spektrumu	55
9.8. QD-5 kodlu CdSe NC ¹ H NMR spektrumu	55
9.9. CdSe NC ile ODPa molekülünün ¹ H NMR spektrumu.....	56
9.10. CdSe NC XRD spektrumu	56
9.11. Sentezlenen CdSe/CdS HNR TEM görüntüsü	57
9.12. Sentezlenen CdSe/CdS HNR ¹ H NMR spektrumu.....	57
9.13. CdSe/CdS HNR ile ODPa molekülünün ¹ H NMR spektrumu.....	58
9.14. CdSe/CdS HNR polimerizasyondan sonra ¹ H NMR spektrumu.....	58
9.15. ODPa-HNRs ile P4VBz-HNRs ¹ H NMR spektrumu.....	59
9.16. ODPa-HNRs ile P4VBz-HNRs ¹ H NMR spektrumu.....	59
9.17. HNR-P4VP ¹ H NMR spektrumu.....	60
9.18. CdSe/CdS HNR-P4VBz TEM görüntüsü.....	60
9.19. CdSe/CdS HNR partikülleri P4VP TEM görüntüsü.....	61
9.20. Sentezlenen CdSe/CdS HNR partikülleri P4VP TEM görüntüleri.....	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
c	Işık hızı (3×10^8 m/s)
E_g	Bant boşluğu
h	Planck sabiti (6.62×10^{-34} J.s)
λ	Dalga boyu
kV	10^3 Volt
μ	Mikron
M_n	Moleküler ağırlık
nm	10^{-9} m
δ	Kayma değeri (ppm)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Acıklama</u>
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
CB	İletim Bandı
EDX	Elektron Dispersive X-ray spektroskopisi
HNC	Hetero nano kristal
HNR	Hetero nano çubuk
HOMO	En yüksek enerji seviyeli boş orbital
LED	Işık yayan diyot
LUMO	En düşük enerji seviyeli dolu orbital
NC	Nano kristal

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Acıklama</u>
P3HT	Poli(3-heksiltiyofen)
PEI	Poli(etilen imin)
PL	Kuantum verim
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PPV	Poli(p-fenilenvinilen
QD	Kuantum noktacık
QY	Kuantum verim
SEM	Işık yayan diyot
SRP	Serbest radikal polimerizasyonu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
UV	Mor ötesi
XRD	X-ışınları difraktometri
VB	Değerlik bandı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

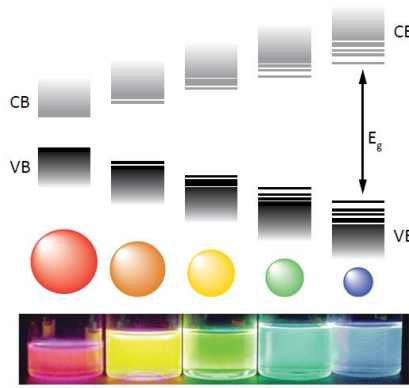
Nanokristaller biyo işaretleme, güneş pilleri, süper rezolüsyonlu LED ekranlar ve bunun gibi bir çok uygulama alanında oldukça ilgi gören elektro-optik materyaller olmuştur. Bunun yanı sıra polimerler de benzer kullanım alanları ve kararlı kimyasal yapısından ötürü endüstri ve bilim dünyasında büyük bir uygulama ve araştırma alanı oluşturmuştur. Toksik yapıda olmasına rağmen benzer özellikleri sergileyen eşbenzerlerine göre oldukça üstün özellikler sergilediğinden nano kristallerin kullanım alanlarının kısıtlanmasındansa uygun materyaller ile yüzey fonksiyonlandırılması yapılarak kararlı hibrit yapıların eldesi yerinde bir araştırma alanı oluşturmuştur. Benzer şekilde nano kristallerin yüzey fonksiyonu için uygun materyalin araştırılması ve yüzeyde başlatılan polimerizasyon ile yüzeyin polimer bir kabuk ile kaplanarak kararlı kılınması bu tezin temel amacını teşkil etmektedir. CdSe çekirdek nano kristal ile CdSe/CdS çekirdek-kabuk nano kristal bu çalışma için seçilen model nano kristaller olarak kullanılmıştır. 4-vinil piridin ve tiyazolo tiyazol temelli moleküller ise yüzey modifikasyonunun başlangıç materyalini oluşturmuştur. Bu çalışma ile belirlenecek uygun yöntem ve materyalin keşfi diğer nano kristallerin modifikasyonuna da imkan sunabilir. Bu amaçla oluşturulan araştırma verilerinin tez olarak sunulması, benzer çalışmaların yapılmasına ve bilim dünyasına etkili verilerin eklenmesine imkan sunacağı düşünülmektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Partikül boyutu 1-100 nm arasında olan yahut üç boyutundan en azından birinin bu aralıkta olduğu yapılar nano materyal olarak tanımlanır. Bazı durumlarda 1000 nm boyuta kadar çıkabilir. Bazı özel durumlarda partikülün üç boyutu da 100 nm boyuttan küçük olur ve kuantum noktacıklar buna örnektir. Böyle materyaller bulk boyuttaki özelliklerinden oldukça farklı özellik sergilerler. Boyut 100 nm altına düştüğünde, erime noktası, renk; yani bant boşluğu ve optik geçişlerin dalga boyu, iyonizasyon potansiyeli, sertlik, katalitik aktivite, seçicilik ve manyetik özellikler boyut bağımlı hale gelir (Roduner, 2006). Bu boyut bağımlılığından basitçe iki büyük etki sorumludur. Birincisi, materyalin yüzey/hacim oranına bağlı etkilerdir (Alivisatos, 1996). Nanokristallerde yüzey atomlarının sayısı toplam atom sayısına nazaran çok fazladır. Bu yüzden yüzey atomları bulk atomlardan farklıdır ve yüzey/hacim oranına bağımlı tüm özellikler değişir. İkinci etki ise, kuantum boyut etkisi ile özelliklerin değişmesidir.

2.1 Kuantum Boyut Etkisi

Yarı iletken nano partiküllerin, partikül boyutu küçültüldüğünde optik özelliklerinde değişimler gözlemlenmiştir. Bu durum kuantum boyut etkisinin gücünü gösteren bir örnektir. Azalan partikül boyutu ile bant boşluğunda (E_g) bir artış olduğundan, elektronik uyarılmalar da daha yüksek enerjiye kayma gösterir. Ayrıca bant sınırlarına yakın elektronik hallerin yoğunluğundaki azalış yüzünden, ayırık enerji seviyeleri gözlemlenir. Şekil 2.1’de elektronik hallerin yoğunluğu ve azalan boyut ilişkisi gösterilmiştir.



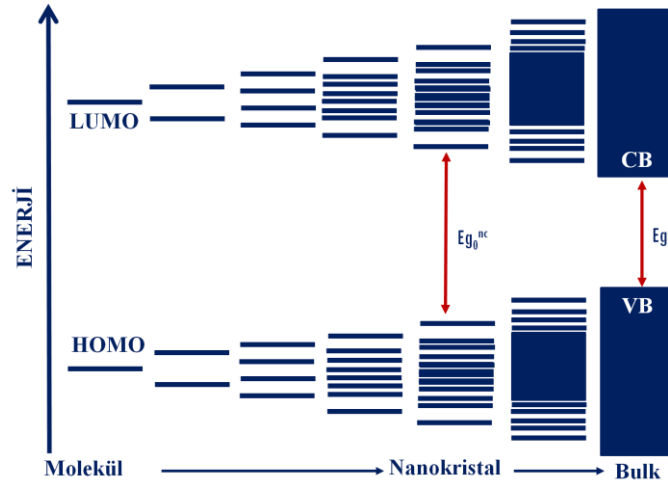
Şekil 2.1. Kuantum sınırlama etkisinin yarı iletken nonomateryallerdeki enerji seviyeleri üzerindeki etkisinin şematik gösterimi (Donega, 2011).

Uzaysal sınırlama bu değişimlere sebep olur ve nanokristalin boyutu eksiton Bohr yarıçapına (a_0) yakın ya da daha küçük olduğunda ortaya çıkmaya başlar. a boyutu katıdaki e-h çiftinin yani eksitonun uzaysal genişlemesini ifade eder. Bu değerler genelde 2-50 nm aralığındadır ve kesin değer ise materyale göre değişir. Nanokristal boyutunun a_0 değerine yaklaşmasıyla, eksiton dalga boyu etkilenir çünkü dalga fonksiyonu nano kristalin boyutu tarafından sınırlanmaya başlar. Ve eksiton dalga fonksiyonu sınırlanmış bir alanda sıkıştığı için de bant boşluğu, E_g , artar. Ayrıca bu durum bant sınırlarına yakın ayırık enerji seviyelerinin ortaya çıkmasına neden olur. Nano kristallerin diğer fiziksel özellikleri benzer şekilde kuantum sınırlama etkisinden etkilenebilir. Örneğin manyetik özelliklerin sınırlama etkisi de gözlenmiştir. Manyetik özellikler için, kritik manyetik tek alan boyutu sınırlama etkisinin gözlemlenmeye başladığı karakteristik uzunluk skalasıdır.

2.2. Aşağıdan-Yukarıya (Bottom-Up) Yaklaşımı

Gözlemlenen kuantum sınırlama etkisini açıklamanın bir başka yolu aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşımıdır (Koole, 2002). Bu yaklaşımda, kuantum noktacık çok büyük bir molekül veya küme (cluster) gibi ele alınır. Kuantum noktacığın tüm dalga fonksiyonları, LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) metodu ile moleküler orbitallerin elde edildiği gibi, tek tek atomik orbitallerden yapılandırılabilir.

Eğer bir molekül sadece iki atomik orbitalin birleşmesiyle oluşuyorsa, iki molekül orbital oluşur. Bu moleküler orbitallerden biri düşük enerjili bağlayıcı moleküler orbitaldir. Diğeri ise yüksek enerjili karşı bağlayıcı moleküler orbitaldir. Eğer her atom bir atom katkıda bulunursa, anti bağlayıcı orbital boş kalırken, bağlayıcı orbital elektron ile dolar. Yukarıda sözü edilen en yüksek enerjili dolu moleküler orbital HOMO, en düşük enerjili boş moleküler orbital ise LUMO olarak adlandırılır. Bu enerji seviyeleri nano kristaller için ayırık durumdur. Bu yüzden nano kristallerdeki elektronik geçişler bulk yapılardan farklılık göstermektedir. İki molekülden başlayarak bulk yapıya kadar olan HOMO-LUMO enerji seviyelerinden oluşan iletkenlik ve değerlik bantları Şekil 2.2' de gösterilmiştir. Daha fazla atom birleştğinde atomik orbital sayısı artar. Şekil 2.2'de sağa doğru gidildikçe artan atomik orbital sayısı görülmektedir. Daha fazla moleküler orbitalin oluşması da enerji seviyelerinin sayısının artmasına sebep olur.



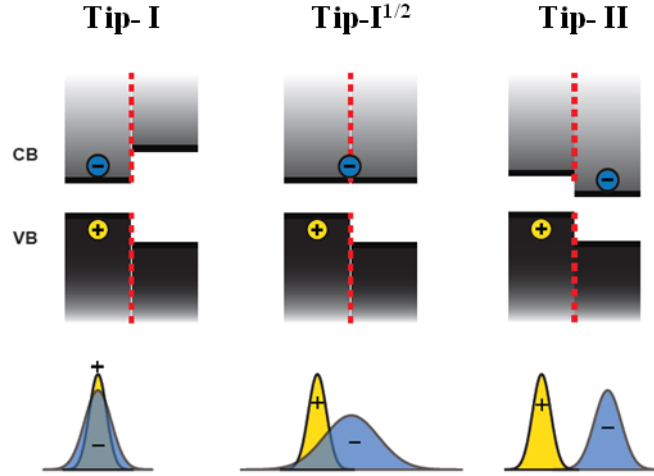
Şekil 2.2. İki atomlu molekülden bulk boyutta yarı iletkene dönüşüm. Ara basamaklarda atom kümecikleri ve kuantum noktacıklar yer almaktadır (Groeneveld, 2012).

Enerji seviyelerinin sayısı arttığı için, HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı azalır. Ayrıca, moleküler orbitaller arasındaki enerji aralığı, yarı iletken materyalin boyutu arttıkça azalır. Bulk materyaller için, moleküler orbitallerin enerji aralığı o kadar küçüktür ki, seviyeler birbirinden ayırt edilemez. Bu yüzden, iki geniş bandın enerji seviyeleri: tüm bağlayıcı orbitalleri içeren dolu valans bandı ve anti-bağlayıcı orbitallerden oluşan boş iletim bandı şeklindedir. Yüzlerce atomdan binlerce atoma kadar olan kuantum noktacıklar, molekül ve bulk materyal arasında bir yapıdır. Enerji bantlarının sınırında bazı ayırık enerji seviyeleri gözlenir çünkü enerji yoğunluğu bu sınırlarda düşüktür. Ayrıca HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı, önemli ölçüde kuantum noktacığın boyutuna bağlıdır, çünkü enerji aralığı hali hazırdaki moleküler orbitallerin sayısından etkilenir. Kuantum noktacığın boyutu arttıkça, bulk materyalin enerji aralığına ulaşana kadar bu aralık küçülür (Fokkema, 2014).

2.3. Yarı İletken Nano Kristallerde Elektronik Yapılar Ve Optik Geçişler

Yarı iletken HNC'ler tek bileşimli NC'lere kıyasla özelliklerinin kontrolünde daha fazla imkan sunar, çünkü HNC'deki foto uyarılmış yük taşıyıcılarının lokalizasyonu, hetero ara yüzeyde birleşen materyalin HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerjinin ayarlanmasıyla kontrol edilebilir. Bu, farklı HNC bileşenlerinin özellikleri, boyut, şekil ve bileşimlerinin değiştirilmesiyle başarılabilir. Yarı iletken hetero nano yapılar, yük

taşıyıcılarının foto uyardıktan sonraki lokalizasyonlarına göre üç farklı sınıfta incelenebilir: tip-I, tip-I^{1/2}(ya da yarı tip II) ve tip-II olarak adlandırılır (Bkz. Şekil 1.3).



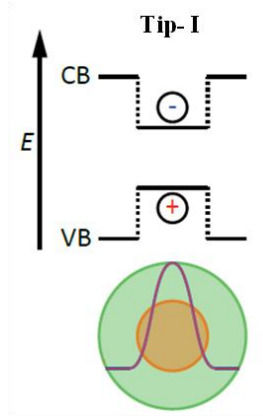
Şekil 2.3. Yarı iletken HNC'lerde yük taşıyıcıların lokalizasyonuna ilişkin şematik gösterim.

Şekil 2.3'te artı (+) ve eksi (-) sırasıyla hol ve elektronu simgelemektedir. Temel hal elektron ve hol dalga fonksiyonları ise en altta gösterilmiştir. Artı (+) ve eksi (-) (Burda vd., 2005) ise sırasıyla hol ve elektron dalga fonksiyonlarını simgelemektedir (Groeneveld, 2012). Yük taşıyıcılarının farklı lokalizasyonu spesifik özelliklere sahip materyal oluşumuyla sonuçlanır ve bu yeni materyaller belli uygulamalar için oldukça avantajlıdır. Örneğin, koloidal tip-I çekirdek/kabuk HNC'ler (kuantum noktacıklar veya nano çubuklar), çevreleriyle etkileşmeyen ve yüksek fotolüminesans kuantum verim gerektiren uygulamalar (biyomedikal görüntüleme ve lazerler gibi) için oldukça uygundur. Bu nano kristallerde eksiton çekirdeğe sınırlanmıştır ve bu yüzden yüzeyle (boştaki atomik orbitallerle-dangling orbital) ve HNC'in çevresiyle etkileşemez. Bu yüzden tip-I eş merkezli HNC'lerin, fotolüminesans kuantum verimi (PL QY) ve foto stabilitesi, bu HNC'lerin tek bileşimli çekirdek olarak kullanılan NC yapılarından genelde çok daha yüksektir (Donega, 2011). Eksiton çekirdek materyaline sınırlandığı için, eksitonun özellikleri dar bant boşluğuna sahip materyal tarafından yönetilir. Bu yüzden, tip-I çekirdek/kabuk HNC'in ışımali eksiton ömrü, absorpsiyon ve PL spektrumu bu HNC'lerin çekirdek NC'lerinin eksiton ömrü, absorpsiyon ve PL spektrumu ile oldukça benzer olacaktır. Ancak, daha düşük enerjilere bir miktar kayma gözlenir çünkü eksitonu hapsedme potansiyelleri sınırlıdır ve bu yüzden eksiton dalga fonksiyonu kısmen kabuk

içerisine yayılır (eksiton sızıntısı). Bu durumda en düşük enerjili absorpsiyon bandı ve maksimum emisyon bandı arasındaki enerji farkı (Stokes kayması) ihmal edilebilir (Groeneveld, 2012).

2.4. Tip-I Hetero Nano Kristaller

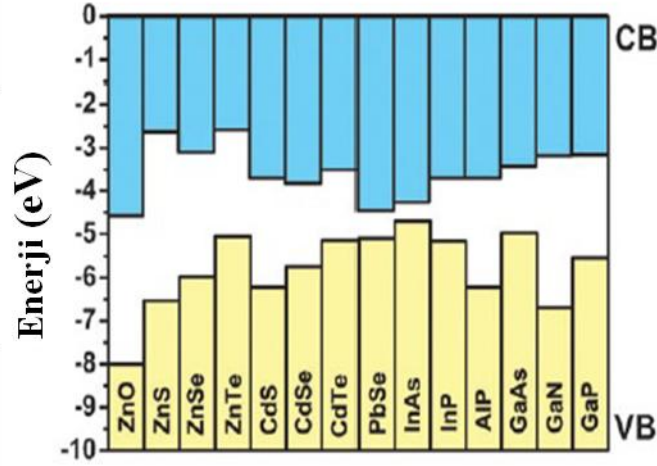
Bu tipteki çekirdek/kabuk yapılarında, eksiton kristalin çekirdeğine hapsedilmiştir. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, bu sınırlama çekirdekten daha dıştaki kabuğa giden bant boşluğundaki artıştan kaynaklanır. Bu sınırlama yüzünden, kabuk eksitonu çevreyle etkileşiminden korur. Ayrıca kabuklar, çekirdek üzerinde yüksek kristaliniteye epitaksiyel olarak büyür büyümeyiz, çekirdeğin ara yüzeyinde boşta (dangling) orbital kalmaz, çünkü çekirdeğin ara yüzeyindeki atomlar kabuğun atomlarına bağlanır. Bu yüzden eksiton boştaki orbitallerle etkileşemez ve bu da artan kuantum verimi ile sonuçlanır. Xie ve çalışma grubu CdSe çekirdek nanokristali için %20 dolaylarında kuantum verim elde ederken, çekirdek/kabuk yapıları için %80'den yüksek kuantum verim olduğunu göstermişlerdir (Xie vd., 2005). Çekirdek kabuk yapılarının bir diğer avantajı, sadece çekirdek yapılarla kıyaslandığında koloidal stabilitesinin artması ve foto bozunmaya karşı daha stabil olmasıdır.



Şekil 2.4. Tip I çekirdek/ kabuk yarı iletken nano kristallerin şematik gösterimi. İletim ve valans bant sınırları (yani HOMO ve LUMO enerji seviyeleri) sırasıyla CB ve VB olarak gösterilmiştir.

Şekil 2.4'te artı ve eksi işaretleri yük taşıyıcılarını (hol ve elektron) göstermektedir. Elektron ve hol temel hal dalga fonksiyonları ise enerji seviyelerinin altındaki şekildedir (Donega, 2011).

Teorikte, nano kristallerin optik özellikleri en küçük bant aralığına sahip materyal tarafından yönetilir. Bu varsayıma göre kabuk oluşumu materyalin optik özelliklerine etki etmemelidir. Bunun yanı sıra pratikte, çekirdek ve kabuk arasında sınırsız bir ayırım yoktur ve eksiton dalga fonksiyonu kısmen kabuğa doğru genişler ve sadece çekirdekten oluşan materyalin absorpsiyon ve emisyonu ile kıyaslandığında, hem absorpsiyon hem emisyonunda küçük bir kırmızıya kayma gözlenir.

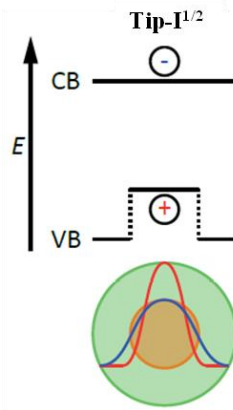


Şekil 2.5. Seçilen yarı iletkenlerin vakum seviyeleri baz alınarak elektronik bant sınırlarının enerjileri (VB: valans bandı, CB: iletim bandı) gösterilmiştir.

Şekil 2.5'te renkli bantlar arasında kalan beyaz aralıklar bant boşluğunu göstermektedir. PbSe hariç diğer materyaller için, NC sonuçlarından tahmin edilen bulk değerler kullanılmıştır (Donega, 2011). Eksiton kısmen kabuk içine de genişlediği için kabuk yeterince ince olmalıdır, böylece eksiton dalga fonksiyonu nano kristalin yüzeyine ulaşamaz. Sadece materyalin bant boşluğu göz önüne alındığında, ZnS, CdSe çekirdeği korumak için çok iyi bir materyal olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, ZnS ve CdSe arasındaki büyük latis uyumsuzluğu (%12), sadece ZnS kullanarak yeterince ince bir kabuk ile çekirdeği kaplamayı zorlaştırır. Pratikte, CdSe çekirdeği sadece ZnS ile kaplandığında hemen hemen 2-3 tek tabaka, maksimum kabuk tabaka sayısı olur. Bu problemi aşmak için, daha küçük latis uyumsuzluğu olan farklı materyaller CdSe çekirdek ve ZnS kabuk arasında kaplanması sağlanabilir. Örneğin CdS kullanıldığında CdSe ile CdS arasındaki latis uyumsuzluğu sadece %3,9 dolaylarındadır (Koole, 2002).

2.5. Tip-I^{1/2} Hetero Nano Kristaller

Tip-I^{1/2} HNC'ler tip-I ve tip-II arasında bir tür olduğu söylenebilir. Bu durumda, ofset bantlardan (VB ya da CB) sadece birinde sınırlandırılmıştır. Sonuç olarak, foto uyarılmış yük taşıyıcılarından biri (ya elektron ya da hol) bir materyalde lokalize olurken diğer yük tüm nano yapı içerisinde delokalize olmuştur.



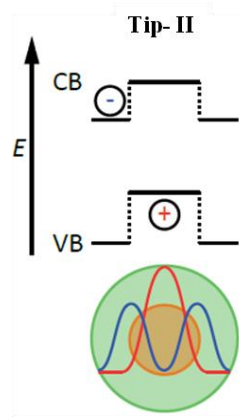
Şekil 2.6. Tip-I^{1/2} çekirdek/ kabuk yarı iletken nano kristallerin şematik gösterimi. İletim ve valans bant sınırları (yani HOMO ve LUMO enerji seviyeleri) sırasıyla CB ve VB olarak gösterilmiştir.

Şekil 2.6'da artı ve eksi işaretleri yük taşıyıcılarını (hol ve elektron) göstermektedir. Elektron ve hol temel hal dalga fonksiyonları ise enerji seviyelerinin altındaki şekildedir (Donega, 2011). Tip-I^{1/2} HNC'lerde kabuk büyümesiyle, absorpsiyon ve emisyonunda daha büyük bir kırmızıya kayma gözlenir. Bu daha düşük enerjilere kayma, tüm yapıda delokalize olan yük taşıyıcılarının sınırlandırılmasındaki azalmadan kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu delokalizasyon, indirgenmiş elektron-hol dalga fonksiyonu çakışmasının bir sonucu olarak eksitonun ışımalı ömrünü artırır. Tip-I HNC'lere benzer olarak, Tip-I^{1/2} HNC'ler ihmal edilebilir bir Stokes kayması ve absorpsiyon, emisyon spektrumlarındaki ayırık geçişler ile de karakterize edilebilirler. Tip-I^{1/2} HNC'lerin fotoluminesans kuantum verimi, bunların Tip-I HNC'leri kadar yüksek gözlenebilir (%80'den fazla) (Donega, 2011; Groeneveld, 2012).

2.6. Tip-II Hetero Nano Kristaller

Tip-II sisteminde bant hizalaması öyledir ki; böyle materyalin valans bandının tepesi ve iletim bandının en aşağısı, diğer materyalin valans bandının tepesi ve iletim bandının en aşağısından daha yüksek potansiyel enerjiye sahiptir (çapraz hizalama). Bu hizalamanın bir sonucu olarak, foto uyarılmış elektron ve hol farklı materyallerde lokalize olacaktır ve bu yüzden birleşim noktalarının farklı taraflarında uzaysal olarak indirekt eksiton oluşmuştur. Uygun kombinasyonda materyal kullanarak, HNC'lerin özellikleri tip-I'den tip-II sistemine dönüştürülebilir. Uzaysal olarak indirekt eksiton oluşumu, optik özelliklerde büyük değişime neden olur (Donega, 2011). Absorpsiyon spektrumu daha düşük enerjilere kayar ve HNC'in her iki bileşeninin absorpsiyon bant sınırlarından daha düşük enerjilerde, özelliiksiz bir absorpsiyon kuyruğu ortaya çıkar. Ayrıca, fotoluminesans piki her iki HNC materyalinin bant sınırlarından daha düşük enerjide ve tip-I, tip-I^{1/2} HNC'lerde gözlenen PL piklerinden çok daha yayvan pikler gözlenir. Stokes katması artar ve bu da indirgenmiş reabsorpsiyona neden olur. Tip II HNC'lerdeki eksitonun ışımalı ömrü, tip-I ve tip-I^{1/2} HNC'lerden daha uzundur çünkü elektron ve hol dalga fonksiyonu çakışması azalmıştır. Uzaysal olarak tamamen sınırlanmış yük taşıyıcıları kuantum sınırlanmış HNC'lerde gözlenmez çünkü enerji ofseti sınırlıdır. Bu yüzden, elektron ve hol farklı materyallerde lokalize olduğunda bile sıfırdan farklı bir elektron-hol dalga fonksiyonu çakışması elde edilir. Daha uzun eksiton ışımalı ömrüne rağmen, Tip II HNC'lerin PL kuantum verimi, bunların tip-I ve tip-I^{1/2} HNC'leri için gözlenen kadar yüksek olabilir (Donega, 2011).

Bu özelliklerinden dolayı tip II HNC'ler, farklı uygulamalar için umut vaat etmektedir. Örneğin; fotovoltaik uygulamalar için, uzun eksiton ömrü, yük taşıyıcıların ayırımını sağlayan uzaysal yük taşıyıcılarından dolayı ilginç materyallerdir. Dahası, indirgenmiş PL reabsorpsiyonu, LED uygulamaları ve lüminesans solar yoğunlaştırıcılar için yararlıdır.

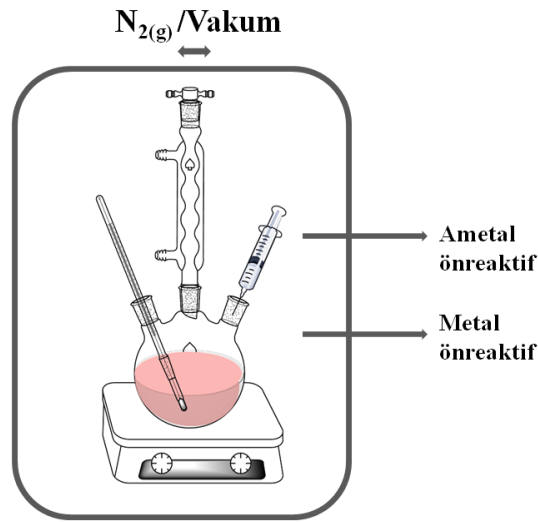


Şekil 2.7. Tip II çekirdek/ kabuk yarı iletken nano kristallerin şematik gösterimi. İletim ve valans bant sınırları (yani HOMO ve LUMO enerji seviyeleri) sırasıyla CB ve VB olarak gösterilmiştir.

Şekil 2.7’de artı ve eksi işaretleri yük taşıyıcılarını (hol ve elektron) göstermektedir. Elektron ve hol temel hal dalga fonksiyonları ise enerji seviyelerinin altındaki şekildedir (Donega, 2011).

3. SICAK ENJEKSİYON METODU

Kuantum noktacık sentezi için en çok kullanılan metot, C. Murray ve arkadaşları tarafından geliştirilen, klasik nükleasyon teorisine dayanan (CNT) sıcak enjeksiyon metodudur. Bu metot ile monodispers partikül sentezi amaçlanmıştır (Koole, 2002; Murray vd., 1993).



Şekil 3.1. Sıcak enjeksiyon metodunun deneysel düzeneği.

Sıcak enjeksiyon metodundaki basamaklar yukarıdaki Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Biri katyon diğeri de anyon olmak üzere iki ön reaktif hazırlanır (Cd katyon ve Se anyon gibi). Çoğu sentezde metaloid yahut nonmetal önreaktif koordine edici çözücü içerisinde çözülür ve metal ise ligantlar sayesinde organik bir çözücüde çözünür (Donega, 2011; Peng ve Peng, 2001). Bu iki ön reaktiften biri diğeri iyonun sıcak çözeltisine hızlı bir şekilde enjekte edilir ve nanopartikül nükleasyonu hızlı bir şekilde gerçekleşir (Burda C., 2005). Yakın büyüklükte partikül elde etmek için nükleasyon ve büyüme evrelerinde yeterince ayırım olması gerekmektedir (Dinegar, 1950). Genelde nükleasyon evresi, partiküllerin nihai boyutunu oldukça etkileyen, çekirdek sayısını belirler. Büyüme evresinde ise tam tersine, bu çekirdekler istenen boyuta büyür ve yeni çekirdek oluşmaz. Karakteristik olarak birkaç dakika içerisinde Ostwald olgunlaşma sürecini engellemek için, reaksiyon hızlı bir şekilde sonlandırılır (Trindade, 2001). Son basamak ise organik çözücüyü ve ürünü yıkayarak saflaştırmadır. Kısa zincirli alkoller kullanılarak partiküller

çöktürülür. Bu işlem santrifüj, çözücünün dekantasyonu ve ardından apolar bir çözücüde partiküllerin çözülmesiyle yapılır, yine saflaştırma gerekirse bu işlem iki ila dört kez tekrarlanabilir. Yıkama işleminin sadece arta kalan organik çözücülerin ve ürünün değil aynı zamanda nanopartikül etrafındaki organik ligant kabuğun bir kısmını da ortamdan uzaklaştırdığı gösterilmiştir (Hassinen vd., 2012; Moreels vd., 2008; Sliem vd., 2011). Ortamda ekstrakte edilen ligant miktarı partikül türüne, kullanılan alkolün türüne ve zincir uzunluğuna bağlıdır. Örneğin PbSe için etanolle yıkamak ligant olan oleik asitin yaklaşık %20'sini ekstrakte eder. Bu muhtemelen kurşun içeren diğer kuantum noktacıklar için de benzerdir. Çünkü oleik asit ligantı nano partiküldeki katyonla etkileşim içindedir (Law vd., 2008).

3.1. Nükleasyon

Ön reaktif çözeltisinin sıcak injeksiyonundan sonra, çekirdeklenme evresi başlar. Monomerler yüksek Brownian hareketleri ve reaktivite etkisiyle, iki ön reaktifin reaksiyonu ile oluşur, monomer konsantrasyonu artar ve ayrıca ortamdaki anyon ve katyonlardan kümeler oluşmaya başlar. Monomer etrafındaki ligant kabuk, bu evrede ligant miktarı oldukça az olduğu için çok incedir. Kümeler oluştuğunda hacim-yüzey oranı artar ve yüzeyin korunması için gereken ligant miktarı artar böylece kabuk daha yoğun hale gelir. Bu kümeler yahut çekirdekler, kritik çekirdek yarıçapına ulaşıncaya kadar büyüyebilir, ancak bu çekirdek ya da kümelerin büyüme evresine geçmesi yahut tekrar çözücüde dağılması mümkündür. Kritik yarıçap kavramı, CNT (Klasik Nükleasyon Teorisi) ve serbest enerji yardımıyla anlaşılabilir. Küresel nano partiküller için gereken serbest enerji değişimi aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

$$\Delta G_{\text{tot}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \mu + 4 \pi r^2 \gamma = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (3.1)$$

r = kristal yarıçapı

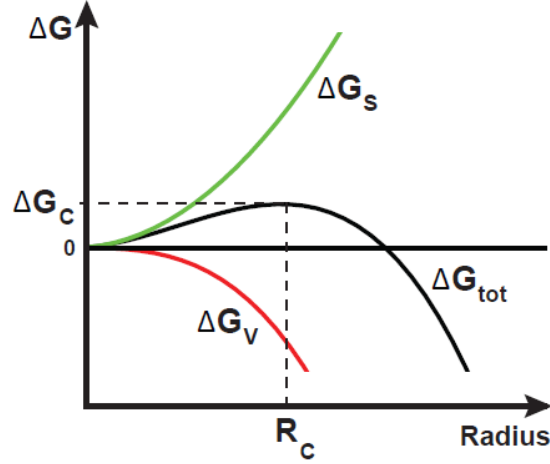
μ = kimyasal potansiyel

γ = yüzeyler arası gerilim

ρ = kristal faz yoğunluğu

Denklemdaki ilk kısım kristal çekirdekteki bağların oluşumu esnasındaki azalan serbest enerjiyi ifade eder. İkinci terim ise yüzey artış serbest enerjidir. Nano kristalin en dış tabakasındaki ligant ile olan bağlar yüzünden bu atomlarda enerji kaybı söz konusudur.

Artan hacim serbest enerjisinin negatif yönlü olmasından ΔG_{tot} 'in Şekil 3.2'de gösterildiği gibi bir maksimum değeri vardır.



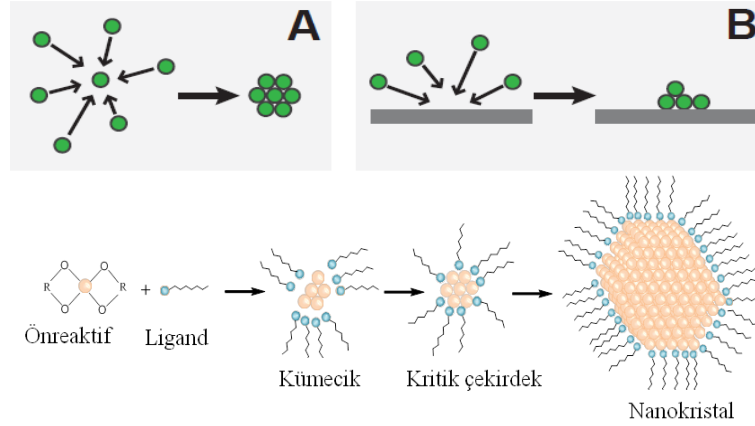
Şekil 3.2. Küresel kristal çekirdeklenmesinde serbest enerjinin değişimi.

Şekil 3.2'de verilen ΔG_c aktivasyon enerjisi; ΔG_s artan yüzey serbest enerjisi; ΔG_v artan hacim serbest enerjisi; ΔG_{tot} , toplam serbest enerjidir. Kritik yarıçapı etkileyen faktörlerin denklemsel ifadesi aşağıda yer almaktadır.

$$r_c = - \frac{2\gamma}{\rho k_b T \ln S} \quad \begin{array}{l} k_b = \text{Boltzman Sabiti} \\ T = \text{Sıcaklık} \\ S = \text{Aşırı doymunluk derecesi} \end{array} \quad (3.2)$$

Bu kritik çekirdeklenme monomerle aşırı doymun çözeltiler içindir. Ayrıca sıcaklık, artan Brownian hareketlerinden dolayı çekirdek oluşumunu etkiler. Bu sentez yönteminde, aşırı doymunluk, diğer iyonun enjeksiyonu ile aniden artan monomer ile sağlanır. Soğuk ön reaktif çözeltileri enjekte edilirken, sıcaklık düşer ve bu sayede nükleasyon ve büyüme evreleri daha iyi bir şekilde ayrılır. Kritik çekirdeklenme ile daha çok monomer tüketebilir yahut çekirdekler birleşerek büyüyebilir (Zheng vd., 2009). Bu esnada monomer ve oluşan çekirdek miktarı, aşırı doymun konsantrasyondan, daha düşük konsantrasyonlara hızlı bir şekilde azalır. Sebebi ise oluşan monomerlere kıyasla tüketim hızının artmasıdır (Groeneveld, 2012). Aslında bu aşamadan sonra aşırı doymun bir çözelti ortamı olmaz ve sadece kritik yarıçapa ulaşan partiküller büyüme evresine geçer, diğerleri ise çözünerek

tekrar monomer olarak çözücü ortamında kalır ve büyüme evresinde tüketilir (Bkz Şekil 3.3).

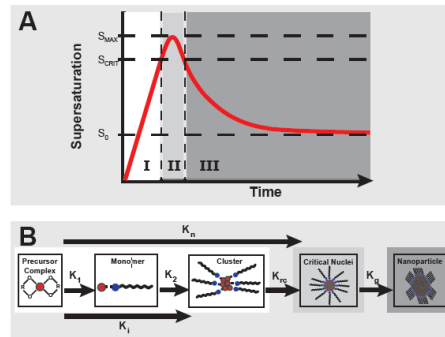


Şekil 3.3. Homojen nükleasyon (a) ve heterojen nükleasyon (b) ve çekirdekleşmenin şematik gösterimi

3.2. Büyüme

Daha önce bahsedildiği gibi kritik çekirdekleşme iki proses üzerinden ilerleyebilir. Monomer eklenmesiyle veya iki nano kristalin birleşmesiyle oluşabilir. İlk olarak mantığa aykırı gibi görünse de her iki yöntemle prosesin işlediği ve aynı boyutta partikül elde edildiği gösterilmiştir (Zheng vd., 2009). Birleşmeden sonra yüzeylerin yeniden yapılanması şekil transformasyonuna sebep olur, partikül boyutu küçülür fakat daha küresel partiküller elde edilir (Yuk vd., 2012). Büyüme evresi hesaba katıldığında genelde iki ayrı sistem gösterilebilir. Bunlar difüzyonun yürütücü güç olduğu sistem ve partiküller birbirleriyle birleşmeli ilkesini öngören sistemdir. Partiküller (veya monomerler) her ikisini de desteklemelidir. Bu iki sistem; sırasıyla difüzyon kontrollü sistem ve reaksiyon kontrollü sistem olarak adlandırılır (Groeneveld, 2012; Talapin, Haase ve Weller, 2001) ve hız belirleyici sisteme bağlıdır. İlk büyüme evresinde, büyüme birinci dereceden monomerlerin birleşmesiyle yani monomerlerin (ya da partiküllerin) ve nanokristallerin reaksiyon hızına bağlıdır. Yüksek sıcaklık ve yüksek monomer konsantrasyonu, monomerlerin kolay ulaşılabilirliğine sebep olur. Bu büyüme evresi, her iki monomerin ve nanokristalin reaktivitesine, her ikisinin ligantlarına ve ayrıca yüzeylerin kristalografik düzenlenmelerine ve yüzeydeki merkezlere bağlıdır, çünkü tüm monomerler kristal latiste birleşmelidir (Burda vd., 2005). Ligantların sterik engelleri, düşük hacim/ yüzey oranı ve

yüksek sıcaklıktan dolayı burada belirgin bir rol oynamaz. Son basamakta ise büyüme, düşük konsantrasyon ve Brownian hareketlerinden ötürü, partikülün ya da monomerin nano kristale difüzyon hızı ile belirlenir. Bu basamaktaki partiküller tamamen sterik engel ile koruma sağlayan ligant ile kaplanmış olsa da, sıcaklık bu bariyeri aşmaya yetecek kadar yüksektir. Bu evrede, hacim/ yüzey oranını azaltmak ve partikül boyutunu artırmak için ligantın aşırısı vardır. Bir diğer deyişle, ligantın bağlanabileceği daha az yüzey vardır. Eğer sıcaklık yeterince yüksekse, ligant yüzeyden monomer alır, bu monomerler daha sonra Ostwald olgunlaşmasına (Roduner, 2006) neden olarak diğer partiküllere yeniden bağlanabilir (Edinger vd., 1993; Schaaff ve Whetten, 1999). Ayrıca, çoğu metalik partiküller için bu yüzeyden ayrılan monomerler ile, polidispers partiküllerin, monodispers partiküle doğru transformasyon olabildiği gösterilmiştir ve bu prosese ‘‘Düzenleme Olgunlaşması’’ Digestive Ripening denir (Cingarapu vd., 2009; Heroux vd., 2007; Lin vd., 1999; Samia vd., 2006; Smetana vd., 2005; Stoeva vd., 2002; Zhang Q B vd., 2009). Bu esnada karşımıza yarışan iki proses çıkar; boyutu artırarak yüzey enerjisini minimize eden partiküller ve tutunabilecek daha fazla yüzey bulmak için partikül boyutunu küçültmeye çalışan ligantlar (Lee D K vd., 2007; Sidhaye ve Prasad, 2011; Xin ve Zheng, 2012).

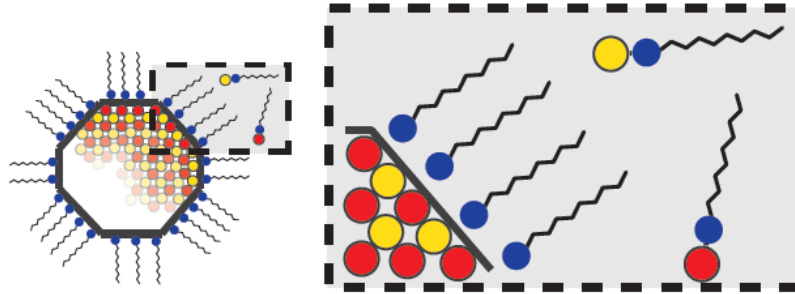


Şekil 3.4. NC sentezindeki üç evre esnasındaki, aşırı doyguluk derecesi S 'nin sıcaklığa bağlı değişim grafiği (A) ve NC sentezindeki farklı basamakların grafik gösterimi ve bu basamaklara ilişkin reaksiyon hızları (B)

Şekil 3.4 A'da grafiğin I ile gösterilen kısmı reaksiyonun başlaması, II ile gösterilen kısmı nükleasyon başlangıcı, III ile gösterilen kısmı ise büyüme evrelerine ait zaman doyguluk grafiğidir. Bu grafikte S_0 çözünen materyalin çözünme sınırına eşittir. Şekil 3.4-B'de ise K_1 , ön reaktiften monomer oluşum basamağının hızı, K_2 alt kritik çekirdek oluşum hızı, başlangıç periyodunun uzunluğu K_i ile ters orantılıdır. K_{rc} , kritik çekirdekleşme için nükleasyon hızıdır. K_n , etkin nükleasyon hızı ve K_g , kritik çekirdekten NC oluşumuna doğru ortalama büyüme hızıdır (Groeneveld, 2012).

4. NC KRİSTAL YAPISI

Kolloidal (H)NC'ler, çok yüzlü kristal inorganik çekirdek ve dinamik organik surfaktant tabakadan oluşan, inorganik-organik hibrit nanomateryaller olarak tanımlanabilir.



Şekil 4.1. Kolloidal nano kristallerde, inorganik çekirdeğin çok yüzlü kristal yapısını ve amfifilik organik moleküllerin tek tabaka yüzeye bağlanışının şematik gösterimi.

Yüksek kalitede kolloidal (H)NC'ler, (H)NC'lerin özelliklerinin anlaşılması ve teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için gereklidir. (H)NC'ler için yüksek kalite demek, boyut ve şekilde küçük dispersiyon, yüksek kolloidal satbilite ve yüksek fotoluminesans kuantum verime yol açan düşük konsantrasyonlu kusurlu kristal yapı anlamına gelir. Yüksek kaliteli kolloidal (H)NC talebi, yeni sentez yöntemleri geliştiren aktif ve ilerleyen bir çalışma alanı oluşmasını sağlamıştır. Sonuç olarak son on yılda (H)NC'lerin boyut, şekil, yüzey ve bileşimin iyi bir şekilde kontrol edildiği sistemler geliştirilmiştir (Carbone ve Cozzoli, 2010; Choi ve Alivisatos, 2010). Çözücü ortamında kimyasal kolloidal sentez yöntemi, stabilizasyonu sağlayan organik koruyucu tabakadan dolayı çeşitli polar veya apolar çözeltilerde (H)NC'lerin disperse olabilmelerini sağlar.

4.1. Kolloidal (Hetero)Nano Kristaller: Organik ve İnorganik Bileşenler

Kolloidal NC'ler amfifilik organik tek tabaka ligantla kaplı çok yüzlü inorganik nano kristallerden oluşmaktadır ve bu yüzden inorganik çekirdek ve organik ligant kabuk (Şekil 4.1) olmak üzere iki bileşenden oluştuğu söylenebilir. Bu yüzden kolloidal NC'lerin özelliklerini sadece inorganik nano kristal çekirdek değil, inorganik nano kristal çekirdek ve organik kabuğun kombinasyonu belirler. Kolloidal NC'lerin karakteristik yapısını iyi

bir şekilde kontrol edebilmek için, sistemde yer alan NC içindeki atomların etkileşimi, organik surfaktant maddenin polar uç grubuyla yüzey atomları arasındaki etkileşimi ve surfaktant moleküllerinin birbirleriyle hem yüzeyde hem de çözeltide moleküller arası etkileşimi gibi etkileşimlerin tümünün detaylı bir şekilde anlaşılması gerekmektedir.

4.2. İnorganik Çekirdek

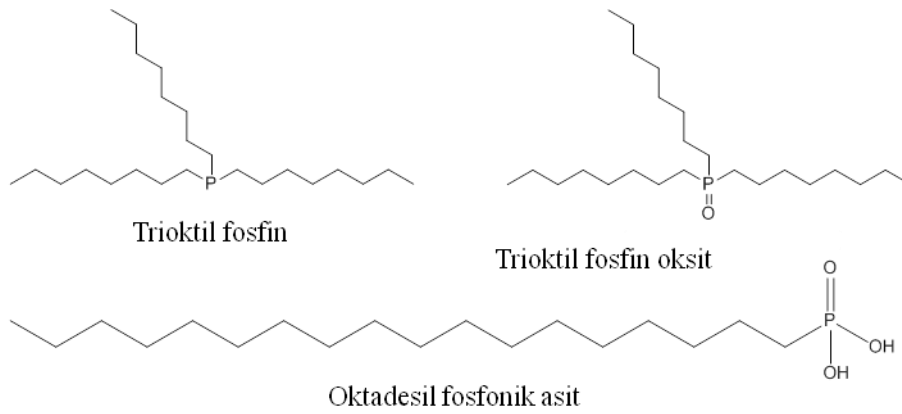
İnorganik NC çekirdek farklı şekillerde (küresel, çubuk, piramidal gibi) ve tek materyal (metal, yarı iletken, yalıtkan), karışım ya da bir ya da daha fazla hetero arayüzeyin katıldığı iki ya da daha fazla materyalin kombinasyonu (yani hetero nano kristal) gibi değişik bileşimler olabilir. II-VI yarı iletken (H)NC grubundan ZnTe, CdTe, CdSe, ZnSe-CdSe örnek olarak verilebilir. Bu materyaller çinko sülfür fazında veya vürtzit fazında kristalize olabilirler. Bulk kristaller termodinamik olarak stabil fazda kristalize olurken, NC'ler ayrıca metastabil (yarı kararlı) fazda kristalize olabilir. Daha önce de değinildiği gibi, NC'lerin yüzey/hacim oranı oldukça büyüktür ve bu yüzden tüm yüzey serbest enerjisi öyle bir değerdedir ki; bulk kristaller için yarı kararlı olan kristalin faz NC'ler için enerji açısından daha uygun olabilir (Choi ve Alivisatos, 2010). NC'in kristal yapısı, sadece elektronik yapıyı değil ayrıca oluşacak yüzeylerin kristal yapısını belirlediği için önemlidir. Yüzeylerin kristalografik yapısı NC büyümesinde oldukça etkilidir.

4.3. Organik Surfaktant Kabuk

NC yüzeyindeki surfaktant molekülü polar uç grup ve apolar hidrokarbon zincirinden oluşam amfifilik organik moleküllerdir. Kolloidal yarı iletken NC sentezinde polar uç grup, çözeltideki ya da NC yüzeyindeki metal atomuna ya da kalkojenit atoma koordine olurken, hidrokarbon zincir ise surfaktant tabakasıyla NC'i çevreleyen ortam arasındaki etkileşimleri belirler. Surfaktantlar, koordine edici tabiatlarından dolayı ligant yahut koordine edici çözelti olarak adlandırılırlar. Ligantlar, sentez esnasında NC büyümesini kontrol etmesinin yanı sıra çözeltideki stabilitesini sağladığı ve optik özelliklerine etki ettiği için kolloidal NC için oldukça önemlidir. Ayrıca ligantlarla olan etkileşimlerden, yeni fonksiyonlu moleküllerin NC'ler etrafında toplanması için faydalanılabilir (ör: biyomedikal görüntüleme) (Alivisatos, 1996; Mulder vd., 2006; Talapin vd., 2007; Wuister vd., 2004). Ligantlar, itici Van der Waals ya da elektrostatik

etkileşimler (sırasıyla, sterik stabilizasyon ve yük stabilizasyonu) aracılığıyla NC'lerin agregasyonunu önleyerek koloidal stabilitesini sağlar (Atkins, 1994). İtici ya da çekici etkileşim türü ise NC yüzeyine bağlanan ligandın özelliğine bağlıdır. NC koloidal stabilite çok yararlı bir özelliktir ve NC dispersiyonun yakın boyut dağılımlı olması için kullanılabilir. Daha büyük NC'lerde birbirlerine doğru daha büyük bir çekim kuvveti vardır. Bu yüzden, NC dispersiyon üzerine bir anti-solvent eklenmesi ile büyük NC'ler küçük NC'lere nispeten daha erken destabilize olurlar, dolayısıyla farklı boyuttaki NC'lerin ayrılmasına olanak tanır.

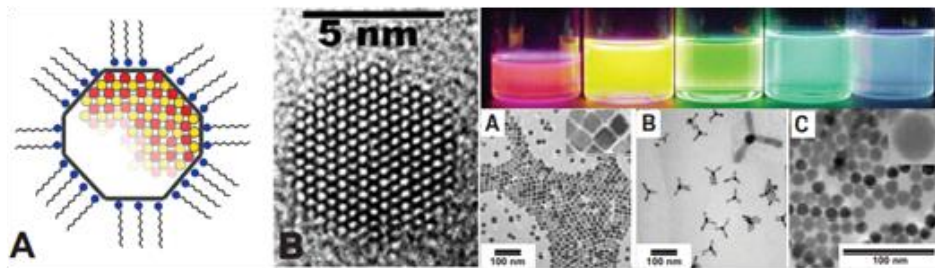
II-IV yarı iletken sentezi için en çok kullanılan ligantlar, alkil aminler (R-NH₂), yağ asitleri (R-COOH), alkil fosfin oksitler (R₃PO), fosfonik asitler (R-PO(OH)₂), alkil tiyoller (R-SH) ve alkil fosfinlerdir (R₃P). Kullanılan ligantlar Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. NC sentezinde kullanılan ligantların kimyasal yapısı

Bunların dışındaki ligantlar ise NC'in metal olmayan atomlarına (Se, Te gibi kalkojenitlere) bağlanan az sayıda ligantlardır. Metal-ligant bağlanma gücü, metalin Lewis asitliğiyle (elektron akseptör, Zn⁺² gibi) ve ligandın uç grubunun Lewis bazlığıyla (elektron donör O⁻² gibi) belirlenir. Kalkojenit-ligant bağı ise kalkojenitten ligant uç atomuna (alkil fosfin ligandı için fosfora), π -geri bağlanma olarak adlandırılan farklı bir etkileşim yoluyla oluşmaktadır. Metal-ligant bağlanma gücü, hidrokarbon zincir uzunluğundan da etkilenir, örneğin kısa alkil zinciri daha zayıf bir bağlanma ile sonuçlanır. Kalkojenit-ligant bağı türünde ise bağ gücü artan zincir uzunluğuyla arttığı için tam tersi bir bağımlılık sergiler. Metal/kalkojenit-ligant bağlanma gücü, NC büyümesi ve stabilitesinde oldukça büyük bir etkiye sahiptir. Sadece metal/kalkojenit-ligant kompleksinin (monomer) reaktivitesini değil ayrıca NC yüzeyine bağlanma gücünü de etki eder. Güçlü metal/kalkojenit-ligant bağları,

NC'lere yüksek kolloidal stabilite sağlar ancak; sentez esnasında çok yavaş büyümeye neden olabilir, zayıf bağlar ise hızlı, kontrolsüz büyümeye ve yetersiz kolloidal stabiliteye neden olur. Tasarlanan NC'in şekline, boyutuna bağlı olarak NC sentezi için uygun bir ligant seçimi, ligandın bağlanma yapısı ve zincir uzunluğu göz önüne alınarak yapılabilir. Çeşitli ligantların farklı NC yüzey-ligant etkileşimi, NC'in çözeltideki çözünürlüğünü değiştirmek için kullanılabilir (Talpin vd., 2010). Zayıf bağlanan ligandın (yani apolar) güçlü bağlanan bir ligant ile değişmesi, NC'in çözünürlüğünü değiştirebilir ve NC'i polar çözücülerde çözünür hale getirir. NC'lerin optik özellikleri yüzeydeki ligantların yapısıyla yakından ilişkilidir (Alivisatos, 1996). PL, yüzey kusurlarından ötürü, eksitonun ışımsız durulması ile sonlanır. NC yüzeyinde askıda kalan orbitaller (boşta kalan-dangling), HOMO-LUMO boşluğunda konumlanan enerji seviyeleri oluşturur böylece eksitonu yakalar ve ışımsız bir yolla durulma gerçekleşir. Foto lüminesans ligantlardan yüzey pasifizasyonu, yüzey relaksasyonu- yeniden oluşumu ve yük tuzaklama denilen farklı mekanizmalar üzerinden etkilenir. Yüzey pasifizasyonunda, ligandın donör atomu ve NC yüzeyinde askıda kalan orbital arasında oluşan bağ, yüzey enerjisini HOMO-LUMO boşluğundan kaydırır, dolayısıyla bu seviyeler yoluyla ışımsız durulmalar önlenir. Yüzeydeki bu seviyeleri HOMO-LUMO boşluğundan kaydırmak için diğer yol, yüzey durulması ya da yeniden yapılanmasıdır. Ligantlar yüzeydeki serbest enerjiyi değiştirebilir ve böylece NC yüzeyinin yeniden yapılanmasına yahut durulmasına neden olan yüzey atomlarının yeniden organize olmasını kolaylaştırır ya da engeller. Ligantlar, NC'lerden ışıkla üretilmiş elektron ya da holleri yutan yük tuzakları olarak davrandığında ışımali eksiton rekombinasyonu, önlenir (Donega, 2011; E. ve Donegá, 2014).



Şekil 4.3. Üstteki resim CdSe nano kristallerin artan boyuta (soldan sağa) göre UV eksitasyon altındaki görüntüsü. Aşağıdaki TEM görüntüleri ise PbSe kübik NC; CdTe tetrapod NC; CdTe küre NC.

5. POLİMERLER VE SENTEZ YÖNTEMLERİ

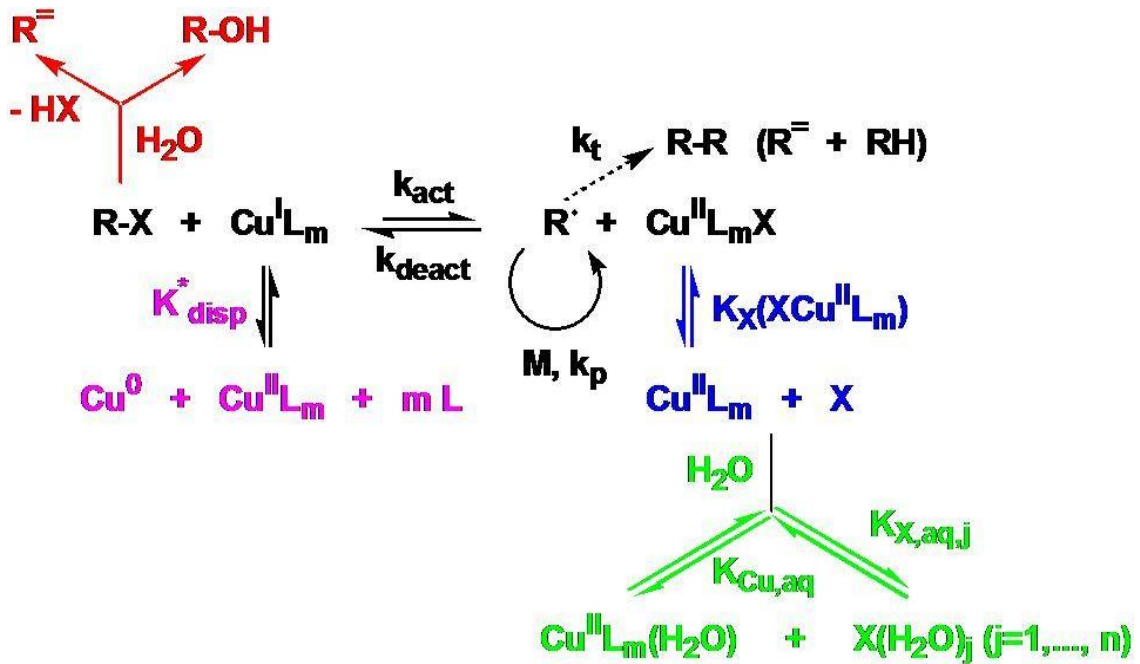
Polimerler kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından küçük moleküllü maddelerden farklıdır. Polimerler, hafif, ucuz, mekanik özellikleri elverişli, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan, değişik kullanım alanlarında işlevsel olan ve dekoratif materyallerdir. Bu multi-fonksiyonel yapısından ötürü, polimerler makina, kimya, tekstil, endüstri, fizik, biyokimya, biyofizik, moleküler biyoloji, tıp gibi disiplinler arası araştırma ve uygulama alanı bulmuş özel nitelikli yapılardır. Özellikle II. Dünya Savaşı sonrası polimerlerin keşfi ile çok farklı materyaller elde edilmiş ve uygulama alanındaki ürünler pazarda yerini bulmuştur (Saçak, 2012). Günümüzde popülaritesini hala koruyan bu disiplinler arası bilim dalının sentez aşaması da önemli ilerlemeler kaydetmiştir ve kinetik çalışmaları, farklı sentez yöntemleri ile ilgili yeni yöntemler geliştirilerek bu bilimdalı derinlik kazanmıştır. Bu yöntemlerden serbest radikal polimerizasyonu (SRP), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), yüzey başlatımlı polimerizasyon, halka açılma polimerizasyonu gibi bir kaçına aşağıda değinilmiştir.

5.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu (SRP)

Radikalik polimerizasyona elverişli bir monomerin, polimerizasyon ortamında serbest radikallerin oluşturulmasıyla polimerizasyonu başlatılır. Bu serbest radikaller, organik peroksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları gibi çeşitli kimyasalların kullanılması yahut ısı, ışık, UV veya daha yüksek enerjili ışınlar, elektrokimyasal yöntemler gibi fiziksel etmenler ile ortamda oluşturulabilir. Fiziksel etmenlerle radikal oluşturuluyorsa, ortamdaki bileşenlerden; monomer, çözücü ya da ortamdaki başka bir madde ilgili fiziksel etmenle etkileştiğinde radikal oluşturması gerekmektedir. Laboratuvarda veya endüstride radikalik polimerizasyonun başlatılması için çoğunlukla kimyasal bileşiklerden faydalanılır. Organik peroksitler, azo bileşikleri belirli bir sıcaklığa ısıtıldığında radikal oluşturabilen bileşiklerdir. 2,2'-azobis(2-metilpropionitril) (AIBN), sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), benzoil peroksit, 2,2'-azobis(2-metilbutironitril), asetil peroksit bu başlatıcılara örnektir (Saçak, 2012). Bu polimerizasyon türü, deneysel olarak kolay bir method oluşturduğu için tercih sebebiyken diğer metodlarla kıyaslandığında elde edilen polimerin kalite göstegesini sağlayan poli dispersitesi açısından verimsizdir.

5.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Geçiş metallerinin kullanıldığı canlı radikalik polimerizasyon sistemleri 1995 yılında geliştirilen atom transfer polimerizasyonu olarak bilinir. Bu yöntem, zincir uçlarında fonksiyonel gruplara sahip, mol kütlesi kontrol edilebilen ve dar mol kütlesi dağılımlı polimerlerin sentezine imkan sunmaktadır. Son grupların fonksiyonel olması polimer zincir geometrisinin kontrol edilebilmesini ve sonuç olarak yıldız, aşı, tarak türü polimerler ya da kopolimerler sentezlenebilir. Genel olarak atom transfer polimerizasyonu ortamında, başlatıcı görevi gören bir halojen bileşiği, katalizör olarak bakır (I) halojenür ve fosfor veya azot içeren bir ligant bulunur. Bu polimerizasyon tekniğinde bakır en yaygın kullanılan katalizör olsa da demir, nikel, rutenyum gibi geçiş metalleri de kullanılır. Bakır ile kullanılan en önemli ligandlar ise sübstitüe bipyridinler ve Schiff bazlarıdır. ATRP metodunda, serbest radikalik mekanizmayı izlediğine yönelik deneysel göstergeler vardır (Saçak, 2012).



Şekil 5.1. ATRP metodunda protik bir çözelti içerisinde gerçekleşen kompleks reaksiyonların şematik gösterimi.

6. POLİMERLER VE NANO PARTİKÜLLER

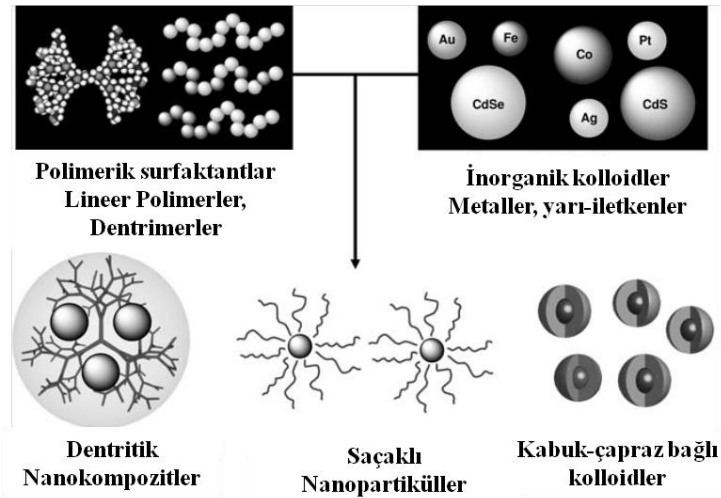
Nano partiküllerin suda çözünebilmesi, bu partiküllerin biyolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için ön gerekliliktir. Bunu sağlayabilmek için birkaç farklı yöntem iyi bir şekilde uygulanmıştır. Bunlara örnek olarak faz transfer yöntemi ve konjugasyon yöntemi gösterilebilir. Bu yöntemlerin avantajlarından ve dezavantajlarından daha önce literatürde bahsedilmiştir.

Hidrofobik nano partikülü amfifilik polimerler ile kaplamak; yarı iletken, manyetik, metalik nano partikülü apolar ortamdan polar ortama faz transferi ile geçirmek için genel bir yöntemdir ve böylece nanopartiküllerin kullanım alanları genişler. Örneğin maleimit grupları içeren polimerler, spesifik uygulamalar için kullanılacak kimyasal gruplarla kolayca fonksiyonize edilebilir ve böyle özellikler gösteren polimerlerle kaplı nanopartiküller çalışılmıştır. Örneğin, pH duyarlı florofor gruba bağlı nanopartiküller ile bu yapıların pH sensörü olarak hücre içi kullanımı ve analit duyarlı floroforların özelliklerinin, nanopartikülle etkileşimi kullanarak ayarlanabildiği literatürde gösterilmiştir (Pyun ve Emrick, 2007).

Organik-inorganik hibrit materyal sentezi modern materyal kimyasında ve nanobilimde, nano boyutlu materyallerin eşsiz ve şaşırtıcı özelliklerinden ötürü oldukça ilgi uyandıran ve önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir (Burda vd., 2005; Novak, 1993). Yarı iletken malzemelerin ve metallerin eşsiz optik, magnetik ve elektronik özellikleri ve organik materyallerin zengin çeşitliliği ile birleştirilmesi, tam anlamıyla istenilen özelliklere ve performansa sahip yeni yapıların dizaynı için geniş bir çalışma alanı yaratır. Son zamanlarda, oldukça fazla sayıda farklı hibrit nano kompozit materyaller sentezlenirken, bu materyallerin hazırlanmasındaki genel yöntem, elde edilen iyi tanımlanmış yüzeylere sahip bu materyallerin moleküler, nanoskopik ve mezoskopik boyutta yüzeyler arası kontrolüne dayanır. Böyle kompozit sistemlerde yapı-özellik arasındaki ilişkinin anlaşılması eskiye nazaran daha önemli hale gelmiştir. Bu ilişkinin anlaşılması için, sentezlerde daha yüksek seviyede bir kavrama ve iyi tanımlanmış nano partikül-polimer kompozitlerle birleşmiş karakterizasyon ve uygulama teknikleri gerektirmektedir. Organik polimerler ve inorganik kolloidlerin birleştirilmesi, tam anlamıyla yapılanmış materyal hazırlamak için geliştirilen yaklaşımların sonucunda ortaya çıkmıştır (Shenhar vd., 2005).

İyi tanımlı organik polimerler ya da inorganik nano partiküller hazırlamak için oldukça yoğun çalışmalar yürütülmüştür. İnorganik nanopartikülleri hem sentezlemede hem de fonksiyonelize etmede kullanılabilen polimerler, polimer kimyasının modüler tabiatı gereği farklı kimyasal fonksiyonların yüklenmesine müsaade ettiği için, organik polimerleri inorganik kolloidlerle birleştirmenin avantajları iyi bilinmektedir (Hawker ve Wooley, 2005).

Bu proje, sentetik polimerlerin metalik ve yarı iletken nano partiküllerin sentezi esnasında ligant olarak kullanımı ve bu nano partiküllerin polimerler ile fonksiyonelize edilmesini amaçlamaktadır. Literatürde polimerlerin, polimerik kaplama ve surfaktant olarak nano partiküllerle hibrit kompozit olarak sentezi yer almaktadır. Özellikle, lineer polimerler (homopolimerler, rastgele kopolimerler ve blok kopolimerler), dallanmış polimerler ve inorganik kolloidal yüzeyleri koordine ya da adsorbe eden konjuge polimerler çalışılmıştır (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. İnorganik kolloidlerin organik polimerlerle enkapsülasyonu yahut kaplamasıyla hazırlanan hibrit nano kompozit materyal örnekleri (Pyun ve Emrick, 2007).

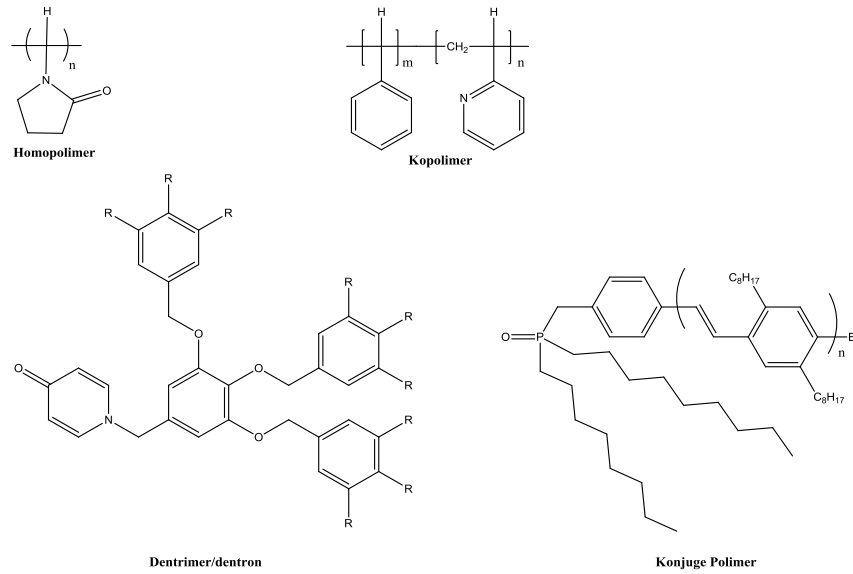
Çeşitli polimerler, geçiş metallerinden (Au), yarı iletkenlerden (CdSe), ve manyetik nano partiküllerden (Co) oluşan inorganik kolloidlerin enkapsülasyonu ve fonksiyonelizasyonu için surfaktant olarak çalışılmıştır (Pyun ve Emrick, 2007).

6.1. Polimerik Sürfaktantlar Ve Enkapsüle Kaplamalar

Çeşitli küçük yüzey aktif moleküller inorganik kolloidleri hazırlamada kullanılırken, polimerler bu surfaktantlarla yerdeğiştğinde, ayarlanabilir bileşiminden ötürü çok fonksiyonlu grupların aynı moleküle girişine olanak sağlar ve bu sayede yapıya farklı avantajlar kazandırır. Ayrıca, polimerler boyutundan ötürü inorganik kolloid materyallerin farklı ortamlarda da stabilitesini sağlayabilir (Pyun ve Emrick, 2007).

6.2. Polimerik Sürfaktant Türleri

Farklı lineer (ko)polimerler inorganik nanopartikülleri fonksiyonalize etmek için kullanılmaktadır. Polimerik materyallere çok çeşitli fonksiyonel özellikler eklenebilir ve bu özellikli materyal nano kristal kabuğunda yer aldığında yeni hibrit yapıya bu fonksiyonellik eklenmiş olur, bu yüzden inorganik kolloidleri enkapsüle etmek ve sentezlemek için, polimerler umut vadeden materyallerdir. Ayrıca, polimerik yüzey aktif maddeler nano partikül boyutunu ve şeklini ayarlamada kullanılabilir, bu sayede küçük molekül yapıdaki surfaktantlarla elde edilemeyecek yapılar sentezlenebilir. Polimerin moleküler ağırlığının, bileşiminin ve yapısının değiştirilmesi ile izole ya da konjuge çeşitli polimerleri içeren çok sayıda hibrit nano kompozit hazırlanabilir. Çalışılan polimerik surfaktantların türü hedef uygulamaya göre değişirken, bazı genel yapısal özellikleri ihtiva etmesi gerekmektedir. Özellikle, nano partikül için kullanılacak surfaktant polimer, polimer zincirini nanopartikül yüzeyine bağlayabilecek kovalent ya da koordine bağlı bir fonksiyonel grup içermeli. Ligant özelliği gösteren bu türlerin polimer iskeleti boyunca ve zincir sonunda yer aldığı değişik türlerde polimerler geliştirilmiştir. İnorganik nano partiküllerin enkapsülasyonu için kullanılan polimer ligantlar, konjuge polimerler, dallanmış polimerler ve dentritik materyaller gibi oldukça değişik yapıda olabilir (Pyun ve Emrick, 2007).



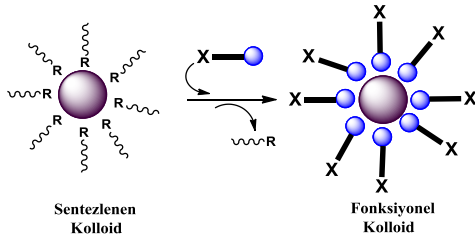
Şekil 6.2. Polimerik yüzey aktif materyal örnekleri: linneer homopolimer, blok kopolimer, konjuge ve dallanmış/ dentritik polimerler

Poli amido amin (PAMAM) dentrimerleri ve yıldız polimerleri gibi farklı hazırlanmış polimerler, kolloidin dallanmış polimer içerisinde büyümesi için nano reaktör olarak kullanılmaktadır. Fonksiyonel grubun dentritik merkezde yer aldığı dentrimerik polimerler de kolloid yüzeyinde ligantlaşma sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca biyolojik makro moleküllerle fonksiyonizasyon ve self organizasyon çalışmaları da yapılmıştır (Rosi ve Mirkin, 2005; Storhoff ve Mirkin, 1999).

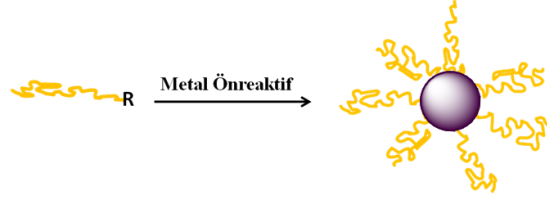
6.3. Nano Partiküllerin Polimerlerle Fonksiyonizasyonu Üzerine Yaklaşımlar

İnorganik nano partiküllerin polimerlerle fonksiyonize edilmesi üzerine bir kaç farklı strateji vardır. Kolloidlerin, çapraz bağlanabilen fonksiyonel gruplar içeren polimerler varlığında dispersiyon polimerizasyonu, kolloidlerin emülsiyon polimerizasyonu ile lateks partikülleri ortamında enkapsülasyonu ve polimerlerin nano partiküllerle basit karışımı gibi yöntemlerle çalışılmıştır. Ancak fonksiyonizasyon yaklaşımları daha çok daha önceden sentezlenmiş partiküllerin ligand değişimine, fonksiyonel koloidal başlatıcıların yüzey başlatımlı polimerizasyonuna ve polimer ligant varlığında in situ partikül reaksiyonlarına dayanır (Bkz. Şekil 5.3).

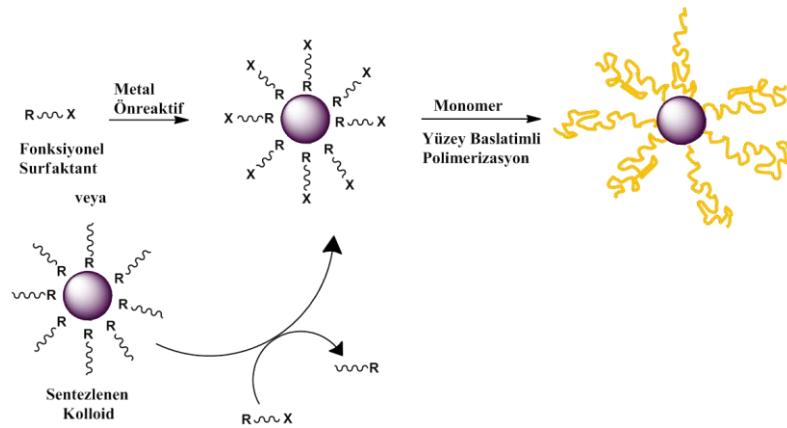
Ligand değişim metodu



In-situ kolloidal partikül oluşumu



Yüzey başlatımlı polimerizasyon



Şekil 6.3. İnorganik kolloidlerin polimerlerle foksiyonalizasyonuyla ilişkili yaklaşımlar (Pyun ve Emrick, 2007).

Ligand değişim metodu önceden sentezlenmiş kolloidlerin modifikasyonu için genel bir yaklaşımdır ve tasarlanan kimyasal fonksiyonallığe sahip ligant ile nano partikül yüzeyinde tutunan başlangıçta kullanılan ligantların yer değiştirmesine dayanır. Çoğu durumda nano partikül büyümesi için gerekli kimyasal ve termal şartlar, büyüme basamağında kullanılabilir ligant seçimini kısıtlar. Ligand değişiminde, NP yüzeyi ve yeni fonksiyonel ligant, ligand değişiminin sağlanabilmesi için örtüşmeli. Bunun için inorganik nano partikül etrafında küçük molekül yapılı surfaktantlar ve yeni kabuk ligant olarak da fonksiyonel uç gruplu polimerler kullanılmıştır. Bu metot altın partikül yüzeyinin modifikasyonu için, yarı iletken nano partiküller için (Kalyuzhny ve Murray, 2005; Murray vd., 1993) ve kendiliğinden biriken, optikçe aktif bazı materyaller için kullanılmıştır. Metal ve metal oksit kolloidlerin fonksiyonalizasyonu, altın ve yarı iletken partiküller kadar iyi bilinmemektedir ancak ilgi çeken ve araştırılan bir konudur. Yüzey başlatımlı

polimerizasyon metodu, polimerlerin nano partiküllere tutunması için farklı bir yaklaşım sunar.

Bu yaklaşımda nano partiküller ilk olarak polimerizasyon prosesini kontrol edebilecek yapılarla fonksiyonlandırılır, sonrasında polimerizasyon gereği yüzeye bağlanmış bu moleküllerde zincir uzaması meydana gelir. Canlı ve kontrollü polimerizasyonun gelişmesinden ötürü (Coates, 2000; Hadjichristidis vd., 2001), bu tip yüzey başlatımlı proses, nano partikül yüzeyinde iyi tanımlı fonksiyonel polimer eldesi için kullanılabilir. Ayrıca nano partikül yüzeyinde basamaklı büyüme polimerizasyonuna dair birkaç örnek de literatürde yer almaktadır. Canlı ya da kontrollü zincir büyüme polimerizasyonlarından halka açılma polimerizasyonu (ROMP) (Buchmeiser, 2000; Trnka ve Grubbs, 2001), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (Matyjaszewski ve Xia, 2001; Patten vd., 1996), nitroksit vasıtalı polimerizasyonu (NMP) (Benoit vd., 1999; Sill ve Emrick, 2004), tersinir katılma-ayrışma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) (Chiefari vd., 1998; Moad vd., 2009) çekirdek-kabuk hibrit materyal sentezi için kullanılabilir. Kolloidal makro başlatıcılar genelde, nano partikül yüzeyinde polimer büyümesini sağlayacak surfaktantın partikül ile in-situ muamele edilmesiyle sentezlenir. Bu metot, çok fonksiyonlu özelliğinden ötürü çapraz bağlayıcılar gibi polimerizasyona katılan monomer ile fonksiyonelize edilmiş nano partikül sentezinden farklıdır. In-situ nano partikül oluşumu: uç grup fonksiyonlu ya da dallı fonksiyonlu polimerler de küçük molekül yapılı surfaktant ile, çeşitli nano partiküllerin sentezinde ligant değişimi için kullanılır. Bu tip fonksiyonel polimerlerin poli dispersite açısından iyi tanımlanmış yapılar olması gerekli değilken, iyi tanımlı nano partikül sentezi ve stabilizasyonu için polimerde ligant oluşturacak etkin grupların olması şarttır. Bu polimerik surfaktantların metal tuzuyla hazırlanan ön reaktif ve indirgen ajan (Cushing vd., 2004) veya karbonil kompleksleri (Green, 2005) varlığında nano partikül sentezi yapılmıştır.

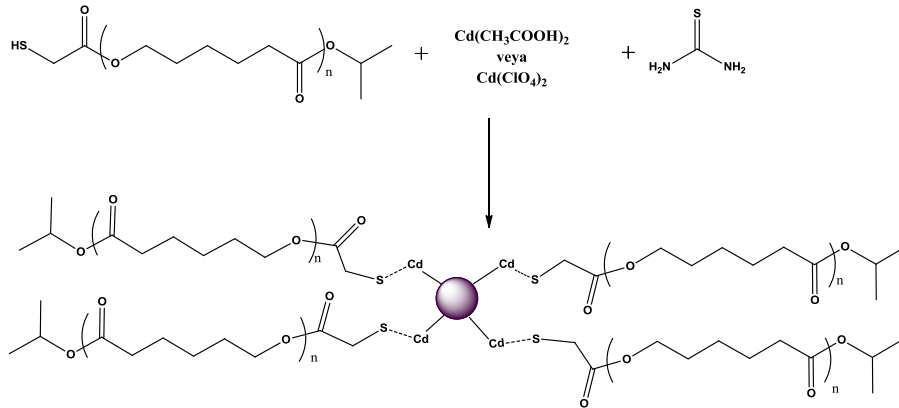
6.4. Kuantum Noktacıklar İçin Polimer Ligantlar

Kuantum noktacıklar etrafındaki ligant ortamı, diğer nano partiküllerdeki gibi partikülün agregasyonunu önlemek, stabilize etmek ve partikülün polimer malzeme ve ince tabaka ile uyumunu sağlamak gibi görevler üstlendiği için oldukça önemlidir (Kalyuzhny ve Murray,

2005). Ayrıca, polimer iskelet üzerindeki fonksiyonellik, fonksiyonel organik kabuk üzerinden nano partiküle tutturulabilir. Konjuge polimerler (Alivisatos vd., 2002; Huynh vd., 1999) ve polimetakrilatlar (Lee vd., 2000) gibi polimerlerle yarı iletken nano partiküllerin fonksiyonelleştirilmesi karışım yaklaşımıyla başarılı bir şekilde çalışılmıştır. Karışım yaklaşımının başarılı bir şekilde uygulanabilmesi, kuantum noktasının kullanım alanını sınırlayan polimer matrisi ile ligant olarak kaplanmasının çok elverişli olmamasından kaynaklanır.

6.5. Lineer Homopolimerler

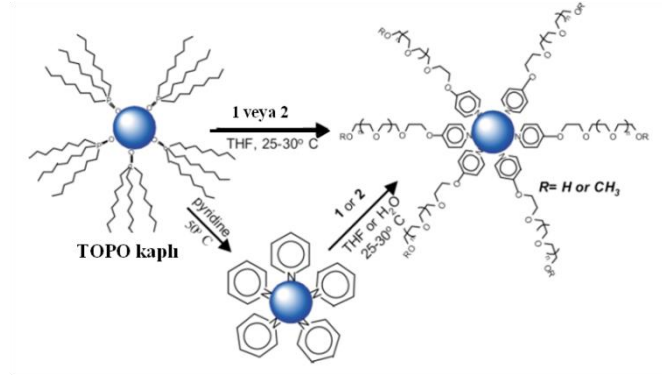
Polimerler aminler, tiyoller, fosfin oksitler gibi fonksiyonel uç gruplara sahip olabilirler. Kuantum noktası etrafındaki küçük molekül yapıları ligantlarda da bu fonksiyonel gruplar vardır. Bu durum da nano partiküllerin fonksiyonelleştirilmesi için bu polimerlerin kullanılmasının mümkün olabileceğini gösterir. Fonksiyonel uç grup içeren, iyi tanımlı polimerlerin kontrollü canlı polimerizasyon gibi yöntemler ile elde edilebilmesi, nano partiküllerin polimer materyaller içerisinde sentezini mümkün kılmıştır. Bu konudaki ilk örneklerden biri, Hedrick ve çalışma grubunun tiyol sonlu PCL'nin polimer kaplı CdS nano partikül sentezinde etkili bir şekilde kullanılması üzerine yaptıkları çalışmadır (Bkz. Şekil 6.4) (Carrot vd., 1999).



Şekil 6.4. CdS-g-PCL kümelerinin hazırlanışı (Carrot vd., 1999).

İyi tanımlı PCL polimeri, önce kaprolasetonun halka açılma polimerizasyonu (ROP) ile ardından uç grubun istenen tiyol bileşiği ile fonksiyonelleştirilerek sentezlenmiştir. CdS nano partikülü bu polimer varlığında, Cd (II) tuzları ve tiyole ön reaktifile bir çeşit ters emülsiyon metodu kullanılarak sentezlenmiştir.

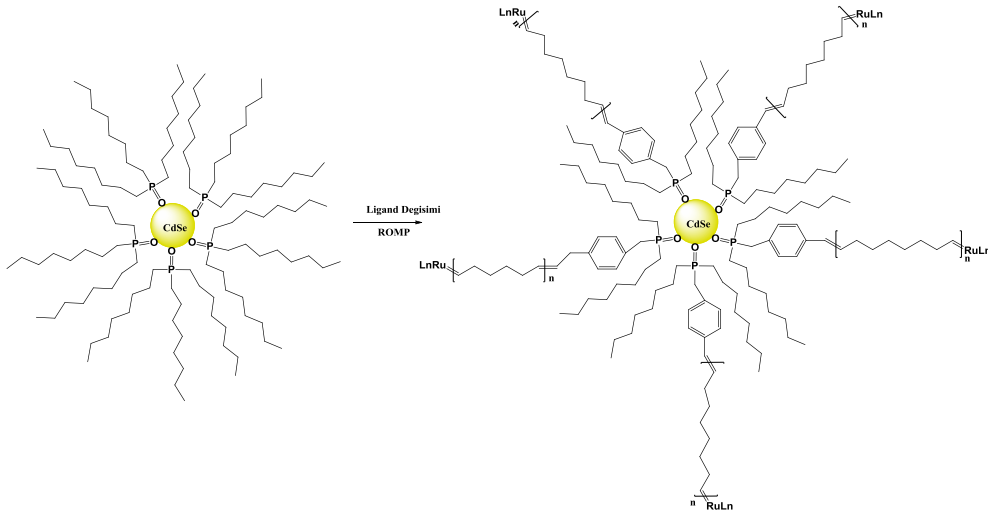
Uç grup fonksiyonlu polimerlerin CdSe nano partiküle tutunması ise Skaff ve Emrick tarafından çalışılmıştır. Örneğin ligant değişimi ile PEGlenmiş PEO'in amfifilik özelliğinden ötürü suda ve organik çözücülerde çözünebilen kuantum noktacıklar elde edilmiştir (Bkz. Şekil 6.5) (Skaff ve Emrick, 2003).



Şekil 6.5. TOPO kaplı CdSe kuantum noktaçığının PEG zinciri içeren yapılarla ligant değişim yaklaşımı (Skaff ve Emrick, 2003).

Bu çalışmada 4-hidroksi piridin ve hidroksil sonlu PEO'in Mitsunobu kapling reaksiyonu ile hazırlanmış PEO kullanılmıştır. Polimerin piridin ucu kuantum noktacığa bağlanır ve açıkta kalan PEO zinciri suda çözünebilmeyi sağlar. Kuantum noktacıkların bu şekilde PEO ile kaplanması biyolojik sistemlerde uygulanabilirliği sağlar. Bawendi ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ise PEO ile kaplı NP eldesi için farklı bir yaklaşım sunar. NP sentezinde kullanılan TOPO ligandı yüzeyden ayrılmaz, bu sayede pegylated amfifilik polimerin fizosorpsiyonu için hidrofobik çekirdek olarak kalır.

Emrick ve arkadaşları ise kolloidal yarı iletkenlerin başlatıcı olarak davrandığı yüzey başlatımlı, kontrollü canlı polimerizasyon yöntemiyle çeşitli polimer kaplı NP'ler sentezlemişlerdir (Skaff ve Emrick, 2003; Skaff ve Emrick, 2004; Skaff vd., 2002). İlk yapılan çalışmalardan birinde, CdSe QD, rutenyum alkiliden ile fonksiyonelize edilmiştir ve böylece halkalı olefin monomerlerinin katılacağı ROMP (Ring-Opening Metathesis Polymerization) için uygun hale getirilmiştir (Bkz. Şekil 6.5) (Skaff vd., 2002).



Şekil 6.6. Poli siklooktan kaplı CdSe NC ve yüzey başlatımlı ROMP (Skaff vd., 2002).

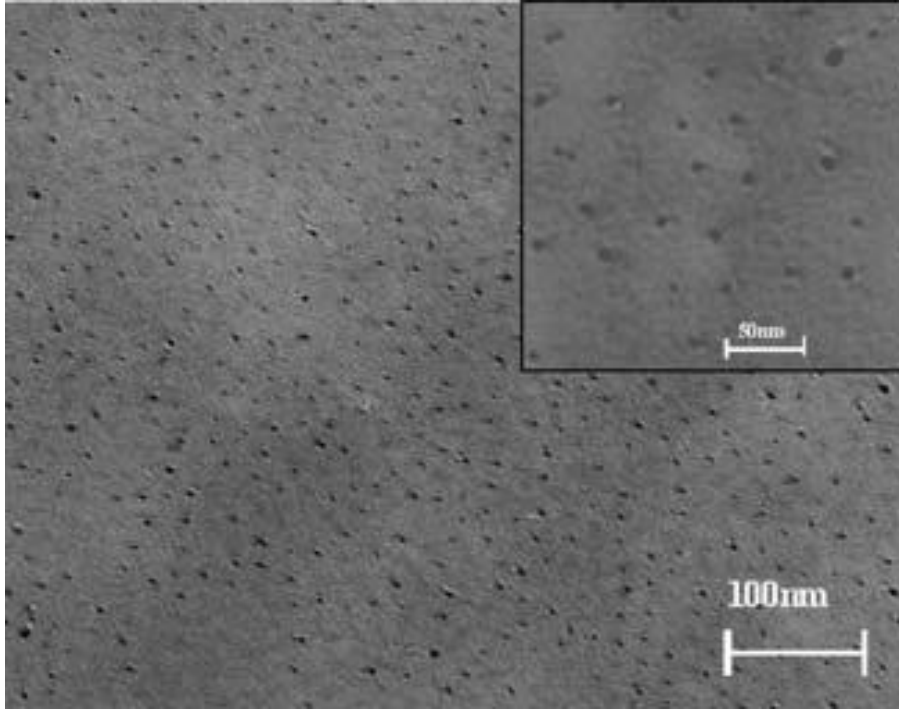
Sentezdeki kritik basamak, TOPO benzeri önemli bir ligant olan di-*n*-oktil fosfin oksit (DOPO) kullanılmasıdır. Sonraki siklooktan ve türevleri kullanılarak yapılan yüzey başlatımlı ROMP ile, nanopartikül-polimer; çekirdek-kabuk yapısı oluşur. Bu oluşan yeni yapıda kuantum noktaçığın fotoluminesans, absorpsiyon gibi özellikleri değişmez. Kuantum noktaçığı fonksiyonelize etmek için kullanılan bu yöntem genişletilerek, yüzey başlatımlı kontrollü radikal polimerizasyonu (NMP, RAFT gibi) yapılabilir. NMP için DOPO ile fonksiyonelize edilmiş alkoksi amin-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) sentezlenmiş ve ligant değişimi ile kuantum noktaçığa bağlanmıştır. Kolloidal başlatıcının stirende çözünmesi, ardından stirenin ve türevlerinin yüzey başlatımlı NMP ile polimerleşmesi ile tasarlanan nano kompozit sentezlenmiştir. Nanopartikül yüzeyinden ayrılan polistirenin GPC ile analizi, nano partiküle eklenen zincirlerin $M_n=15000-120000$ g/mol ve poli dispersitesinin 1,3-1,5 aralığında olabildiğini göstermiştir (Slyozov, 1961). Daha geniş bir yelpazede monomer ve polimer türleriyle çalışmak için yüzey başlatımlı RAFT yöntemi, tritiyokarbonat içeren ligantların CdSe NC yüzeyinde polimerleşmesi ile geliştirilmiştir (Skaff ve Emrick, 2004). Metakrilatlar ve prosese uyumlu diğer vinilik monomerler için RAFT yönteminin kullanımı çok avantajlıdır. Ayrıca yüzey başlatımlı RAFT polimerizasyonunda, genelde daha yüksek sıcaklıklarda rastlanan stirenin termal self başlatımı (125 °C) gibi yan reaksiyonları önlemek için daha düşük sıcaklık (60 °C) kullanılır (Pyun ve Emrick, 2007).

6.6. Lineer Blok Kopolimerler

CdS içeren kuantum noktacık içeren nano partiküllerin hazırlanmasında amfifilik blok kopolimer misel yapılar kullanılmaktadır. Moffitt ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, polistiren-poli akrilik asit diblok kopolimerini suda misel olarak ve mikro faz ayrımlı film olarak kadmiyum asetat tuzunu yüklemek amaçlı kullanmışlardır. Cd tuzunun yüklenmesinin ardından H₂S muamelesi ile tasarlanan CdS diblok kopolimer nanokompozit elde edilir (Moffitt vd., 1995; Wang ve Moffitt, 2004). Douglas ve çalışma grubu ise CdS nano partiküllerini polistiren-poli(2-vinilpiridin) içerisinde sentezlemek için benzer bir yaklaşım kullanmışlardır (Zhao vd., 2001). Apolar polistiren blok, reaksiyonların organik çözücülerde olmasını sağlar. Diğer yandan poli(etilen oksit)-poli(etilen imin) (PEO-b-PEI) gibi hidrofilik diblok kopolimerlerin CdS kuantum noktacık sentezinde kullanılması Antonietti ve grubu tarafından çalışılmıştır (Qi vd., 2001). Bu sistemde, PEO kısmı hidrofilik stabilizör kısım, PEI üzerindeki amin grupları ise yarı iletken nanopartikül yüzeyini pasifize eden kısımdır. Disperse kuantum noktacıklar için tüm bu metotlar oldukça önemli olsa da, sıcak injeksiyon yöntemi ile elde edilen kuantum noktacıklar gibi üstün kristalinite özelliklerine sahip partiküller elde edilemez. Bu yüzden önce yüksek kalitede kuantum partikül sentezleyip ardından yüzeyin diblok kopolimerlerle fonksiyonalize edilmesine yönelik çeşitli metotlar geliştirilmiştir.

Schrock ve grubu ROMP yöntemi ile hazırlanan polinorboren diblok kopolimerleri, önceden sentezlenmiş nano partiküllerin spesifik faz ayrımlı alanlara düzenli sıralandığı nano kompozit film eldesinde kullanmıştır (Fogg vd., 1997). Bloklardan birinde fosfin ya da fosfin oksit uç grup içeren polibornoren diblok kopolimerler sentezlenmiş ve hem bulk hem de ince filmlerde seçici olarak fosfor içeren uç grupların CdSe nanokristali bağladığı gösterilmiştir. Diblok kopolimerler, “aşağıdan yukarıya” metoduyla materyalin hiyerarşik büyümesinde de kullanılmaktadır. Ard arda bir proses uygulanarak PEO veya merkaptoundekanoik asid ile kaplanan CdSe nano kristaller, önceden hazırlanmış diblok kopolimer tabakaya depozit edilmiştir (Misner vd., 2003; Zhang vd., 2006). Polistiren-polimetil metakrilat diblok kopolimer tabakalarından porlu sıralı boşluklar, PS matrikste disperse olmuş PMMA silindirlerinin UV ile parçalanmasıyla yapılmıştır. Bu boşluklara dip-coating metoduyla, TOPO-kaplı CdSe nanokristalleri ya da elektroforetik metotla

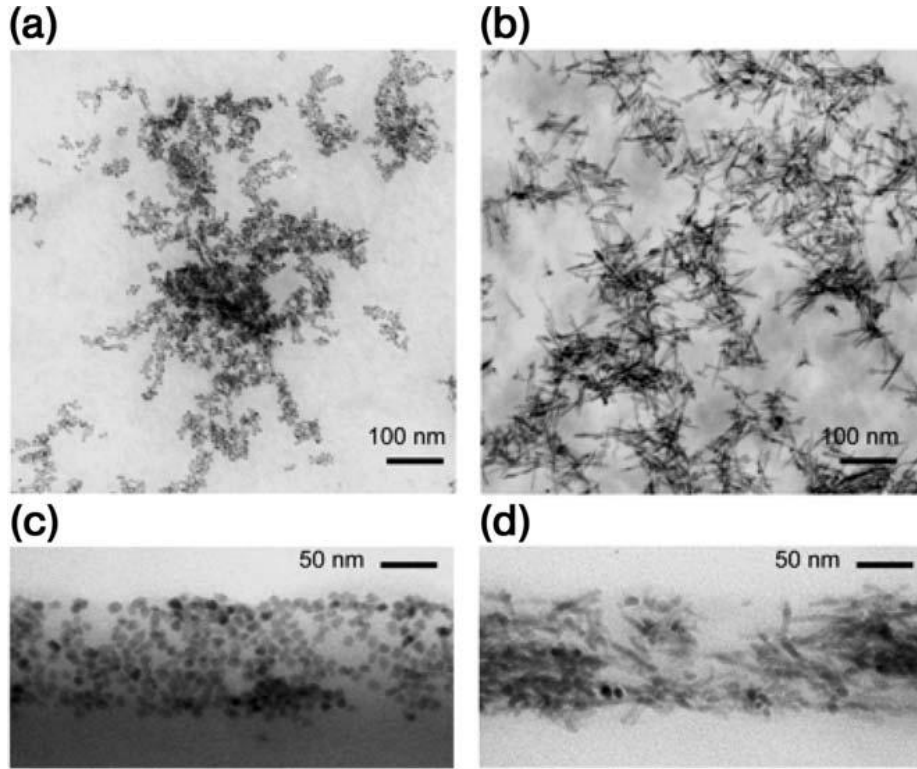
karboksilat kaplı CdSe nano kristaller yerleştirilmiştir (Bkz. Şekil 6.7). CdSe nano çubuklar PEO ile kaplandığında, diblok kopolimer yüzeyler kullanarak düzenlenebilir.



Şekil 6.7. Nano porlu diblok kopolimer yüzeyine elektroforetik deposizyon ile depozit edilmiş CdSe kuantum noktacıklarının TEM görüntüsü (Carrot vd., 1999).

6.7. Lineer Konjuge Polimerler

Kuantum noktacık ve organik konjuge polimerlerden oluşan nano kompozitlerin sentezi elektro aktif hibrit materyal eldesi için araştırılmıştır. Bu nanokompozitler özellikle, inorganik ve organik arafazda elektronik iletiminin ölçümü için çok dikkat çekmektedirler. Böyle kompozitler her bir bileşenin ışık emisyon özelliğinden ötürü ekran uygulamaları ve fotovoltaik uygulamalar için yeni materyal olabilirler. Alivisatos ve grubu (Alivisatos vd., 2002; Huynh vd., 1999) CdSe nanopartikülünün poli(3-heksiltiyofen) (P3HT) ile karışımını fotovoltaik uygulamalar için araştırmıştır. Bu nano kompozitte, nano partiküller n-tipi yarı iletken materyalken, P3HT ise p-tipi organik yarı iletken fazdır. İnorganik ve organik yarı iletkenler arasındaki kötü faz ayrımı, spin-coating prosedüründe kullanılan çözücü karışımının (Ör: kloroform ve piridin) optimizasyonu ile azaltılır. Bu kuantum noktacık-P3HT nano kompozitte agregasyondan ötürü değişen partiküller arası temasın yük transferine (Bkz. Şekil 6.8) etkiyeceği tahmin edilmiştir.



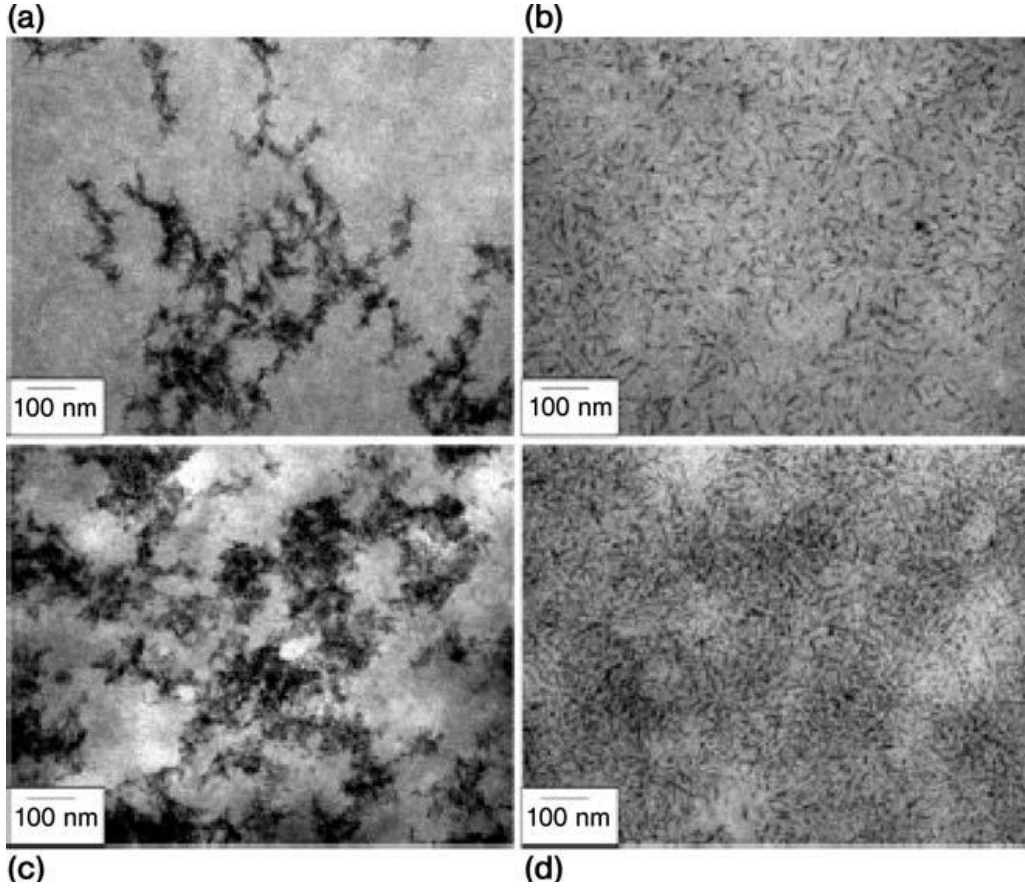
Şekil 6.8. CdSe–poli tiyofen materyalinin TEM görüntüsü. Poly(3-heksiltiyofen) içinde a) 7 nm küresel ince film b) 7-60 nm nano çubuk c) 10 nm küresel d) 7-60 nm çubuk (Alivisatos vd., 2002).

Bu kompozit materyallerden üretilen organik fotovoltaiik hücreler %54 harici quantum etkinlik ve % 6,9 monokromatik güç dönüşüm etkinliği sergilemiştir. Bu etkinliklerin sadece inorganik materyalden oluşan (silikon gibi) güneş pillerinden düşük olmasına rağmen böyle filmlerin “spinon” uygulamaları, polimer temelli esnek nano kompozitlerin geleceği için daha çok umut vaat eder.

Yarı iletken nano kompozitlere bu yaklaşım Fréchet ve grubu tarafından, CdSe kuantum noktacıkların P3HT ince film içerisindeki dağılmasının artırılmasıyla geliştirildi (Milliron vd., 2003).

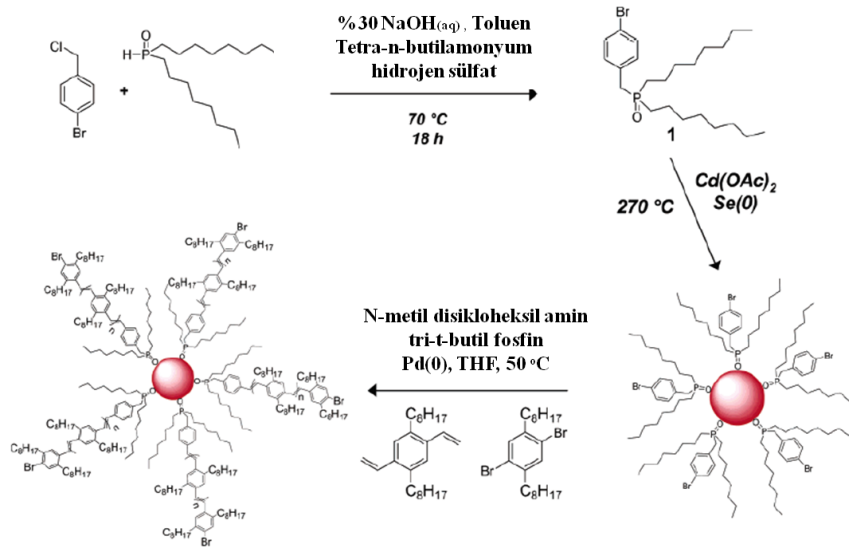
Fosfonik asit uç grup içeren oligotiyofenler sentezlendi ve kuantum noktacıklar için elektro aktif surfaktant olarak ligant değişim kimyasında kullanıldı. Yarı iletken nano partikülden liganta yük ve enerji transferi, uygun oligotiyofenler (yeterli konjugasyon uzunluğunda) enkapsülant olarak kullanıldığında gözlenir. P3HT'nin amin uç gruplu olduğu politiyofen için McCullough'un modifikasyonunu kullanarak daha uzun polimerler

için de bu yaklaşım genişletilebilir . TEM görüntüleri (Bkz. Şekil 6.9) fonksiyonel polimer varlığında nano partikül dispersiyonunun önemli ölçüde arttığını desteklemektedir.



Şekil 6.9. Kütlece %20 CdSe ve P3HT (a), Kütlece %20 CdSe ve amin uçlu P3HT (b) Kütlece %40 CdSe ve P3HT (c) Kütlece %20 CdSe ve amin uçlu P3HT (d) (Liu vd.,2004).

Bu artan dispersiyon nano kompozit filmlerden yapılan fotovoltaik cihazların AM 1,5 güç etkinliğini (PE) de artırmıştır. CdSe-konjuge polimer nano kompozitlere alternatif yaklaşım Emrick ve grubu tarafından çalışılmıştır (Skaff vd., 2004). Yüzey başlatımlı basamaklı polimerizasyon uygulaması ile kuantum noktacıklar poli(p-fenilenvinilen) (PPV) kabuk ile kaplanmıştır. CdSe nano partiküllerinin aril bromürlerle fonksiyonizasyonu, ilk olarak DOPO'nun alkilasyonu ile yeni bir fenil bromür sübstitute fosfin oksit kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra divinil ve dibromo benzen türevlerinin kopolimerizasyonu ile PPV kaplı CdSe kuantum noktacıklar elde edilmiştir (Bkz. Şekil 5.10).



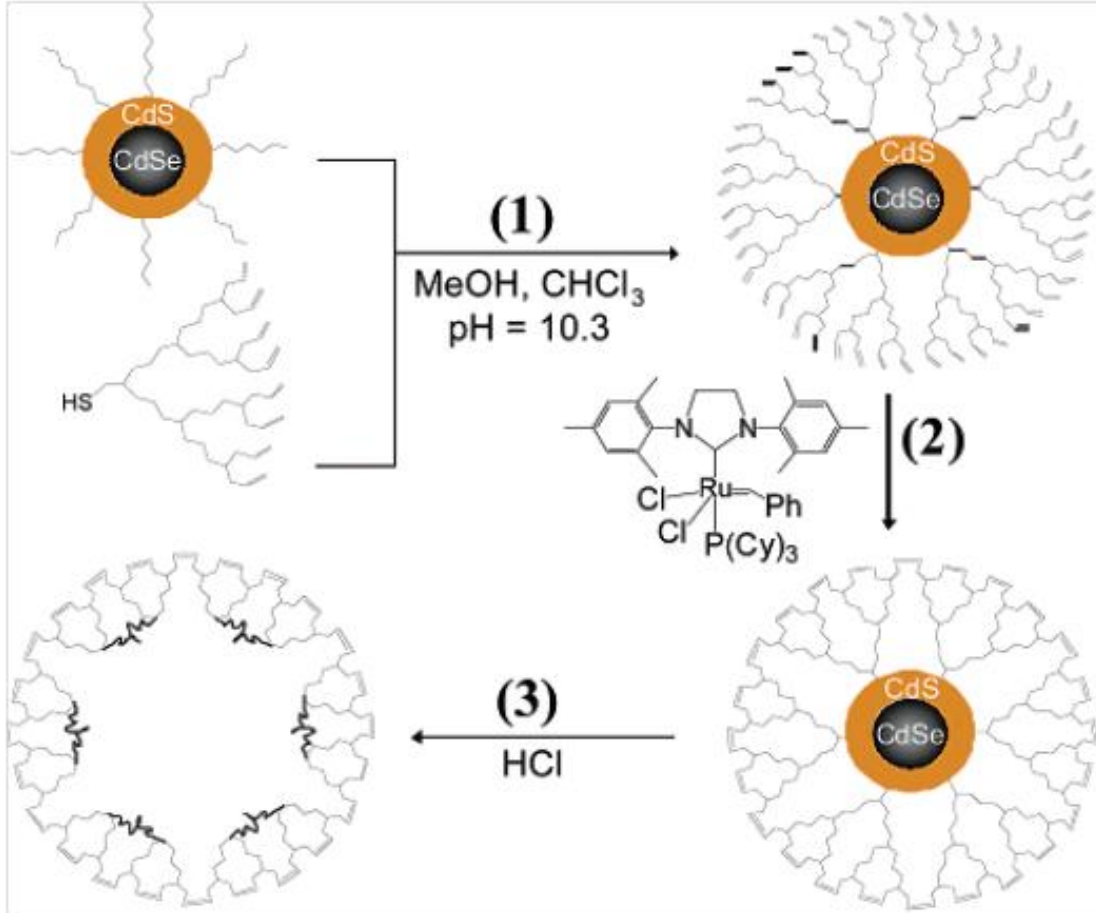
Şekil 6.10. CdSe NC'lerinin aril bromür-fosfin oksit ligandı ile fonksiyonizasyonu ve PPV kaplı kuantum noktacık eldesi için küçük molekül monomerlerle kopolimerizasyonu (Skaff vd., 2004).

Bu PPV-kuantum noktacıktan alınan ince filmin TEM görüntüleri, PPV kabuğun varlığı kuantum noktacığın konjuge polimer matrikste dağılmasını artırdığını gösterir. Ayrıca, bu nano kompozitlerde dispers morfolojinin etkinleştirdiği nano partikül ve polimer arasındaki arttırılmış enerji transferinin sonucu olarak dispersiyonun, agregasyona karşı etkisi ve kuantum noktacıkların disperse durumdaki fotoluminesans emisyon gücü, incelenmiştir.

6.8. Dentritik Polimerler

Sentezlenen bazı dentritik polimerlerin, yarı iletken nano partiküllerin fonksiyonizasyonu için de kullanılabilceği gözlemlenmiştir. Dentritik enkapsülasyonun, nano partikülün kimyasal modifikasyonunu artıracığı için nihai yapıya da fonksiyonellik katacaktır. Peng ve grubu (Wang Y A vd., 2002) CdSe nanopartikül yüzeyini pasifleştirmek için dentritik ligant kullanımıştır ve kuantum noktacığın kimyasal termal ve fotokimyasal stabilitesindeki değişimi incelemişlerdir. Polar ve apolar gruplar içeren farklı tiyol fonksiyonize dentron ligantlar, CdSe nano kristalini kaplamak için ligant değişim yöntemiyle kullanılmış ve oluşan nano kompozitin çözünürlüğü araştırılmıştır. Peng ve grubu vinil uç grup içeren poliamit (G-3) dentron ligantlarını sentezlemiştir. Bu dentronlarla ligant değişim yöntemiyle CdSe NC kaplanarak sonrasında

rutenyum alkiliden kompleksleriyle çiftli yer değiştirme reaksiyonu yürütülmüş ve bu sayede kabuğun çapraz bağlı kutular olarak kuantum noktacık çekirdeği elde edilmiştir (Guo vd., 2003).



şekil 6.11. Dentron-NC eldesi için yüzey ligant değişimi (1), kutu-NC oluşumu (2), kutunun boşaltılması (3)

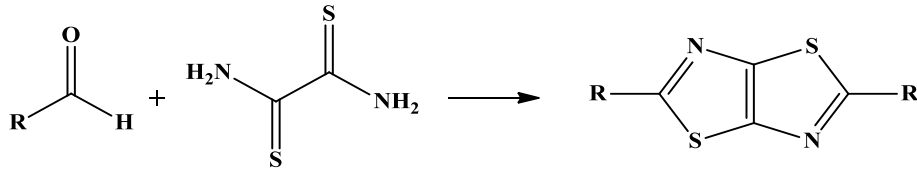
Oligo tiyofen dentronları CdSe NC enkapsülasyonu için surfaktant olarak kullanımı çalışılmıştır (Locklin vd., 2004). Bu elektro aktif dentronlar, Stille kapling reaksiyonları kullanılarak sentezlenmiştir.

7. TİYAZOLO TİYAZOLLER

Tiyazol halkası ilk olarak tiyoüre ve α -halo karbonil bileşiklerinin reaksiyonu sonucu Hantzsch, Hubacher, Trauman, Miolatti, Tcherniac ve Gabriel tarafından 19. yüzyılın sonlarına doğru sentezlenmiştir (Kikelj ve Urleb, 2002). Renksiz sıvı bir madde olan tiyazol halkası 530 °C'de bozulan ısıya karşı dayanıklı, kaynama noktası 118,2 °C olan bir maddedir. Piridine kıyasla daha az bazik özellik gösterir ve birçok metal tuzu ile kompleks oluşturabilir. Tiyazol halkası peptit alkaloidler ve siklopeptitler gibi birçok doğal ürünün yapısında bulunur. B1 vitamini ile penisilinlerin yapısında bulunması nedeniyle biyolojik ve farmasötik alanda heterosiklik kimyanın önemli bir kısmını oluşturmuşlardır. Benzer olarak bazı 2-amino tiyazol türevlerinin, fungusit, pestisit ve bakteriyosit olarak kullanım alanları bulunmaktadır. Benzotiyazolün önemli bir türevi olan 2-merkaptobenzotiyazol bileşiği kauçuk endüstrisinde hızlandırıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir (Shreve ve Brink, 1983). Tiyazol ve türevleri azot atomunun katyonik olup olmamasına bağlı olarak (Shyam, 1975) benzotiyazolyum grubu elektron alıcı ya da verici olarak boya sanayinde kullanıldıkları gibi fungusit özelliklerinden dolayı zirai amaçlarla da kullanılmaktadır. Ayrıca tiyazolün yüksek termal kararlılığından ötürü, tiyazol halkası içeren polimerleri de sentezlenmiştir (Gupta ve Kumar, 1999).

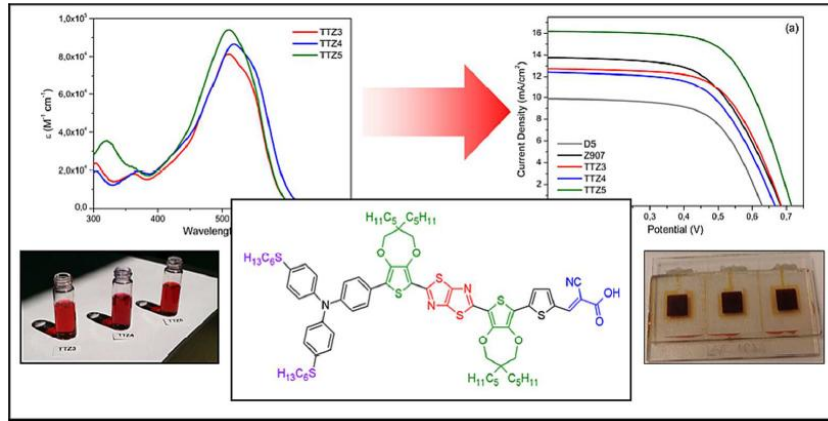
7.1. Tiyazolo-Tiyazol'lerin Sentezi

Tiyazolo [5,4-*d*] tiyazol bileşikleri, bitişik yapıları iki tiyazol halkasını içeren bisiklik aromatik bir moleküldür. Tiyazolo-tiyazol bileşikleri ilk olarak Ephriam tarafından 1891'de ditiyoksamit ve aromatik aldehitlerin kondenzasyon reaksiyon ürünü olarak açıklanmış ancak oluşan ürünün yapısı 1960'a kadar aydınlatılamamıştır. Johnson ve Ketcham tarafından 1960'ta benzaldehit ve rubeanik asit olarak da bilinen ditiyoksamit arasındaki reaksiyon sonucu oluşan ürünün 2,5-difenil tiyazolo [5,4-*d*] tiyazol olduğu ispat edilmiştir (Knighton vd., 2010).



Şekil 7.1. Tiyazolo tiyazol halkası içeren moleküllerin sentezi için genel reaksiyon şeması (Knighton vd., 2010)

2,5-difenil tiyazolo [5,4-*d*] tiyazol (DTT) hem elektron donör grup olarak davranan tiyazol halkasını hem de elektron çekici grup olarak davranan benzen halkasını içerir. Bu bileşiklerin ilk olarak biyolojik aktivite gösterdiği keşfedilse de ilerleyen çalışmalarda bu bileşiklerin daha ziyade yarı iletken polimer uygulamaları, alan etkili transistörler, elektrolüminesans ve fotovoltaiik özellikli optik cihaz uygulamaları üzerinde durulmuştur (Knighton vd., 2010). Güneş pillerinin veriminin artırılması için geliştirilen popüler yöntemlerden biri de boya duyarlı organik güneş pilleridir. Tiyazolo [5,4-*d*] tiyazol yapısını içeren organik moleküllerin de güneş pili uygulamalarına oldukça elverişli olduğu düşünülmektedir (Zhang vd., 2013). Son zamanlarda yapılan çalışmalarda tiyazolo tiyazol temelli polimerlerden güneş pilleri yapılabileceği gösterilmiştir.

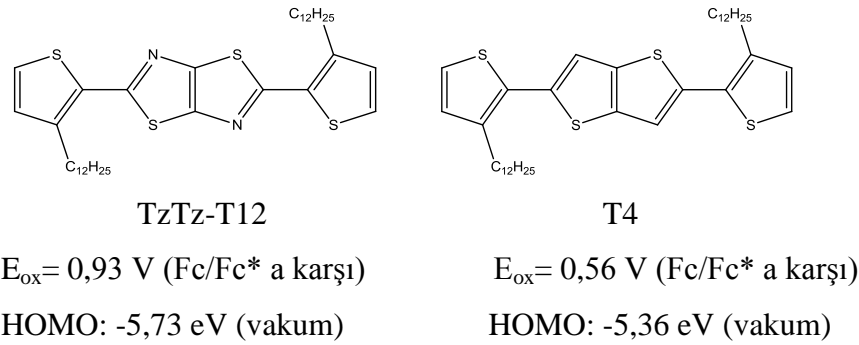


Şekil 7.2. Tiyazolo tiyazol grubu içeren boya duyarlı güneş pili ve absorpsiyon özellikleri

6.2. Tiyazolo Tiyazol Temelli Polimerik Yapılar

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretimi en çok umut vaad eden teknolojidir (Reginato vd., 2016). Birinci ve ikinci nesil fotovoltaiikler kristalin silikon ya da inorganik yarı iletkenler (amorf silika, CdTe, GaAs, CuInGaSe₂) kullanılarak yapılmaktadır. Bu fotovoltaiik malzemeleri yüksek etkinlikli ve

stabil olmasına rağmen enerji dönüşüm süresinin fazla olması, yüksek ücret ve yüksek saflık gereksinimi ve aktif materyalin kolay bulunamaması gibi eksiklikleri bulunmaktadır (Reginato vd., 2016). Bu yüzden son zamanlarda geliştirilen yeni teknolojiler bu dezavantajları ortadan kaldırmaya yönelik yeni material tasarlanması üzerine geliştirilmiştir. Organik güneş pilleri (OSCs) (Reginato vd., 2016) ve boya duyarlı güneş pilleri (DSSCs) küçük molekül yapıda ya da polimerik yapıda olan foto aktif yapıların güneş ışığını toplayarak akım üretimi için gerekli yük ayrımını sağlaması ile çalışmaktadır. Bu yeni nesil teknolojiler ucuz üretim, ham maddeye kolay ulaşılabilirlik ve daha kısa süreli enerji dönüşümü sağlamaktadır ancak fotovoltaj pazar sahasına yeni girmesi dolayısıyla çekince söz konusudur. Işık absorplayan farklı fonksiyonel grupları ve hetero siklik türevleri içeren çok sayıda organik bileşiğin OSCs ve DSSCs için kullanımı literatürde bulunmaktadır (Reginato vd., 2016). Yapısal türevlendirmeler bileşiğin foto fiziksel ve elektronik özelliklerini etkili sistemler oluşturabilecek şekilde etkilemektedir. Thiazolo [5,4-*d*] thiazol içeren bileşikler, rijit ve düzlemsel ve π bağlarından kaynaklanan elektronik konjuge yapısından ötürü çok çalışılan bir yapı olmuştur (Reginato vd., 2016). Thiazolo thiazol halkası yapısındaki azot atomları sayesinde, tiyofen türevlerinden daha fazla akseptör özelliği gösterir ve bu yüzden daha yüksek oksidatif stabiliteye sahiptir. Örneğin TzTz-T12 adlı tiyazolo tiyazol türevi eş benzeri olan T4 adlı tiyofen türevinden çok daha büyük temel hal oksidasyon potansiyeline sahiptir (Reginato vd., 2016).



Şekil 7.3. TzTz-T12 ve T4 molekülünün kimyasal yapıları ve oksidasyon potansiyelleri

Bu yüzden TzTz türevleri güçlü π - π dizilimine ve orbitallerin katı halde örtüşmesine olanak tanır (Reginato vd., 2016). Bunun sonucu olarak, optoelektronik uygulamalar için oldukça önemli olan yük-taşıyıcı hareketliliği sağlanır (Reginato vd., 2016). Bu yüzden tiyazolo tiyazol içeren moleküllere olan ilgi son on yılda oldukça artmıştır, özellikle Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED) Organik Alan Etkili Transistörler

(OFET) gibi optoelektronik cihazlar için kullanılabilirliği dolayısıyla oldukça önem taşımaktadır. Konjuge polimerler, elektronikte kullanılan inorganik türevlere kıyasla üstün özellikleri sebebiyle organik elektronikler için oldukça önemli materyallerdir. Elektrokromizm esnek ekran ve askeri kamuflaj gibi ilgi uyandıran çalışmalar için potansiyel oluşturan bir uygulama alanıdır (Naraso ve Wudl, 2008; Wang L vd., 2014). Yapı modifikasyonunda polimer mühendisliğinin iyi anlaşılmasından sonra, alternative donör-akseptör içeren konjuge polimerler oldukça ilgi toplamıştır. Bu tip polimerler için özellikle olması gereken özellik fotovoltaj uygulamalar için gerekli olan. Bant boşluğu enerjisinin düşük olması, küçük potansiyel farklar uygulanarak polimerlerin iki uç hale geçmesini kolaylaştırdığından elektrokromizm için de önemlidir. Bu yüzden bilim dünyasında, bir sonraki uygulama araştırmalarına başlamadan önce belirlenmesi gereken konjuge polimerlerin enerji seviyeleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Uzun dalga boyunda absorban yapan düşük band boşluğu enerjili, foton akışının maksimum olduğu polimerler, organik fotovoltajlar için elzemdir. Ambipolarlık ile sonuçlanan donör-akseptör grupları birarada içeren alternatif zincirlerin kullanımı entegre mikro elektronik organik devrelerin gelişimi için kullanılan organik yarı iletkenler için esansiyeldir. Ayrıca HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasında elektronik geçişin mümkün olduğu enerji seviyeleri vardır. Bu da bu tip polimerlerin kullanım sahasını genişletmektedir (Akpınar vd., 2015).

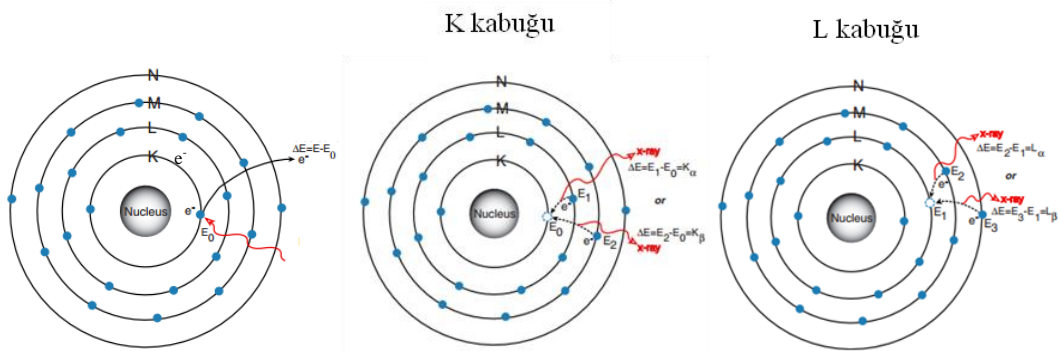
8. MATERYAL ve YÖNTEM

8.1. Karakterizasyon

Yapılan çalışmalarda elde edilen hibrit yapıların analizi için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanıldı. Nicel ve nitel analiz yöntemlerinden X-ışınları kırınımı PANANALYTICAL EMPYREAN model (XRD) kristal yapısı ve içerik tayininde, JEOL JEM 1220 SEM cihazı ile elektron dispersif X-ışınları spektroskopisi (EDX) oluşan hibrit yapının bileşenlerinin tayininde, JEOL 500 MHz nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi sentezlenen moleküllerin karakterizasyonunda, JSM 5600LV model geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) sentezlenen nano kristallerin boyut ve şekil analizinde, dinamik ışık saçılımı (DLS) elde edilen polimer-NC hibrit yapının çaplarının ve boyut dağılımının belirlenmesinde, kızıl ötesi (IR) yapısal analizde, mor ötesi-görünür bölge (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi ve floresans spektroskopisi elde edilen yapıların optik özelliklerinin belirlenmesinde kullanıldı.

8.1.1. X-ışınları kırınım spektroskopisi

X-ışınları tüpünde ısıtılan tungsten gibi bir katottan yayımlanan elektronlar 100 kV'luk elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılırlar. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bakır gibi bir anota çarptırıldığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler (Skoog vd.,1998).



Şekil 8.1. Titanyum atomundan X-ışınları oluşumunun gösterimi

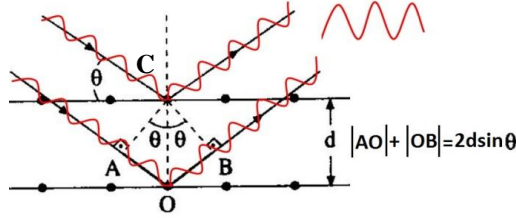
Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu bu kabuktan kopartabilir, bu elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Elektron bir alt enerji seviyesine geçerken ortaya çıkan enerji farkı, X-ışını fotonu olarak yayımlanır. X-ışınlarının enerjisini veren matematiksel ifade aşağıda verilmiştir.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \begin{array}{l} h = \text{Planck sabiti } (6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}), \\ c = \text{Işık hızı } (3 \times 10^8 \text{ m/s}), \\ \lambda = \text{X-ışınlarının dalga boyu} \end{array} \quad (8.1)$$

X-ışınları bir yarıktan geçirilerek paralel hale getirilir, ardından döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. Diğer elektromanyetik radyasyon türlerinde olduğu gibi, elektrik alan vektörüyle X-ışınının içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşme sonucu saçılma meydana gelir. X-ışınları bir kristaldeki düzenli istiflenmiş atomik yapı tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim yaparlar. Kırınım olarak adlandırılan bu olayda, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine de ulaşır yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Amorf bir yapıda kristal düzlemine gelen X-ışınları demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları mesafe farklı olduğundan, bu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve birbirlerini sönmürlü.

Bunun sonucu olarak herhangi bir difraksiyon piki gözlenmez. X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınların aldığı yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınıma uğrayan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni oluşur. Kırınım deseni oluşması için X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağlantının bulunması gerekir. Bir X-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine, θ açısı ile çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, X-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de AO+OB mesafesinin λ dalga boyunun tam

katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınların aynı fazda olması bu durumda sağlanır. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı mesafeler Şekil 8.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 8.2. Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi ve kırınım olayında X-ışınlarının aldığı mesafelerin arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi

Şekil 8.2'de gösterilen AOC ve BOC dik üçgenlerinden aşağıdaki eşitlik elde edilir. X-ışınlarının geliş açısı θ ile aldığı yol d arasındaki bağıntı aşağıdaki denklem ile verilir.

$$\sin\theta = \frac{AO}{d} = \frac{OB}{d} \quad AO + OB = 2d\sin\theta \quad (8.2)$$

Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Kırınımın gerçekleşmesi için gerekli geliş açısı ve dalga boyu arasındaki bağıntı aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n=1,2,3\dots \quad (8.3)$$

8.1.2. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX)

İncelenen numune yüzeyindeki bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayini, numune içinde istenilenden başka elementlerin olup olmadığı EDX tekniği ile belirlenebilir. EDX genelde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kombine haldedir. SEM'de numune yüzeyi tarama düzeninde yüksek enerjili elektron demeti ile taranır. Yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış e-'lar, Auger e-'ları, ikincil e-'lar, X-ışını emisyonu ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bunlardan geri saçılmış ve ikincil e-'lar SEM'in temelini oluşturur. EDX'in temeli ise elektron bombardımanına maruz bırakılan numunedan elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda salınan X-ışının çözülmesine dayanır. Periyodik tablodaki her bir elementin farklı elektronik yapıya

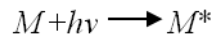
sahip olmasının bir sonucu olarak her element elektronik dalgalara farklı bir cevap verecek ve her bir element için salınan ışınların enerjisi farklı olacaktır. Karakterizasyon yeteneği yüksek olan bu teknik mevcut elementlerin oranını da verir.

8.1.3. Kızılötesi spektroskopisi

Önemli yüzey karakterizasyon tekniklerinden bir diğeri de infrared spektroskopisi (IR)'dir. Elektromanyetik spektrumun infrared bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya 0,78 ile 1000 nm dalga boylu kısmını kapsar. Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın, orta ve uzak infrared ışınları olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bu teknik, moleküllerdeki fonksiyonel grupların, IR ışınlarını soğurmasıyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Bu hareketlerle dipol momentinde net bir değişme meydana gelen grupların infrared spektrumları ölçülebilmektedir. Ancak, IR'ye karşı duyarlı her molekülün spektrumu ölçülemeyebilir. Yüzey kimyası çalışan birçok araştırmacının en büyük sorunu, yüzeyde elde ettiği ince filmin hatta çok tabakalı yüzeylerin IR spektrumlarını ölçememesidir. Bunun sebebi, yüzeye yansıtılan IR ışınlarının, çok ince tabakadaki fonksiyonel gruplarla etkileştiği halde, bu titreşim enerjilerinin tespit edilmesinin zorluğudur. Polimer kaplı yüzeylerin birçoğunun yüzey IR spektrumu açılı ayarlamalı FTIR sistemleriyle karakterize edilebilmektedir. Ancak daha ince filmlerin IR spektrumunu ölçmek bu şekilde de mümkün olmamaktadır. Bu tür yüzeylerin IR spektrumunu ölçebilmek için yeni sistemler geliştirilmiştir. Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) ve Yansıması azaltılmış (Attenuated Total Reflection) FT-IRATR sistemi ile oldukça ince filmlerin IR'sini almak mümkündür. ATR sistemlerinde yüzeye gönderilen IR ışınları yüzey ile birçok defa temas ettirilerek, daha şiddetli spektrumların alınmasını sağlamaktadır. Bir molekülün infrared ışınlarını soğurabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin genliğinde bir değişime neden olur. O_2 , N_2 , Cl_2 gibi tek tip atomlu türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişim olmaz; bu nedenle böyle bileşikler kızılötesi bölgede soğurma göstermezler (Skoog vd., 1998).

8.1.4. Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Buradan hareket edilerek, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Moleküler bir M türünün ultraviyole veya görünür ışığı absorplaması iki basamakta cereyan eden bir olaydır. Bunlardan ilki, o türün aşağıda gösterildiği şekilde elektronik uyarılmasıyla ilgilidir.



M^* , M ile $h\nu$ fotonu arasındaki etkileşim ürünü yani elektronik olarak uyarılmış türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup (10^{-14} s) çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur. UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

$$A = \epsilon bc = I_0/I \quad (8.4)$$

A= absorbans,

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)

I_0 = Örnek kabına giren ışığın şiddeti,

I= Örnek kabını terkeden ışığın şiddeti,

b=Örnek kabının kalınlığı (cm),

c= Derişim (mol/L)'dir.

Çeşitli kromofor grupların (bir molekülde belli bir dalgaboyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar) absorpsiyon bantları geniş oldukları için birbirleriyle örtüşürler ve bu nedenle UV ve görünür bölge spektroskopisi ile nitel analiz çok yapılmaz. Diğer taraftan bu yöntem nicel analiz için oldukça uygundur. Sentezlenen nanokristallerin ve yüzey modifikasyonundan sonra elde edilen yeni yapıların absorpsiyon özellikleri ve kuantum noktacıkların yarıçapı UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenmiştir.

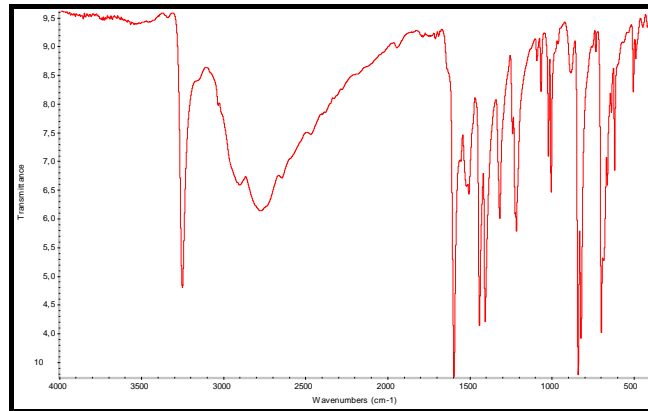
8.2. Materyal

CdO (Sigma-Aldrich, % 99,9), TOPO (Alfa Aesar,% 98), TOP (abcr, % 97), ODPa (abcr, % 97), Se (Sigma-Aldrich, % 99,99), S (Sigma-Aldrich, % 90), 4-vinil benzil klorür (Sigma-Aldrich, % 90), 4-vinil piridin (Sigma-Aldrich, % 95), ditiyo oksamit (Sigma-Aldrich, % 98), 4-piridin karboksaldehit (Sigma-Aldrich, % 97), toluen (Alfa Aesar,% 99,9), etanol (Sigma-Aldrich, % 99,8), metanol(Alfa Aesar,% 99,9), THF (Sigma-Aldrich, % 99,9) kimyasalları kullanılarak sentezler yürütülmüştür.

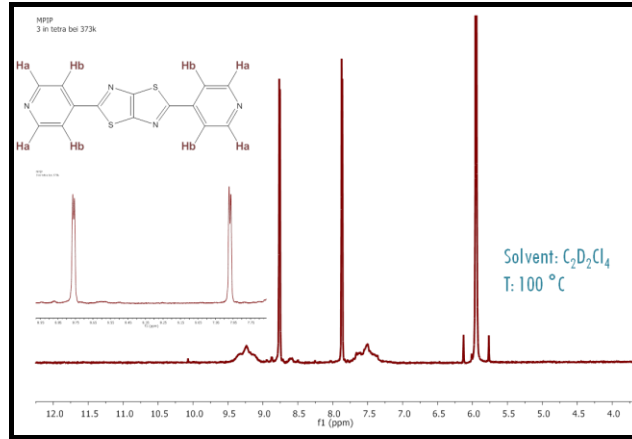
8.3. Yöntem

8.3.1. 2,5 dipiridin [5,4-*d*] tiyazolo tiyazol sentezi

10 mmol ditiyo oksamit ve 20 mmol 4-piridin karboksaldehit tartılarak dibi yuvarlak balona konur 20 mL etanol içerisinde çözünür. Reflüks düzeneği için geri soğutucu takılır ve 78 °C’de 24 saat reflüks edilir. Reaksiyon sıcaklığın oda şartlarına düşürülmesi ile sonlandırılır ve katı ürün olarak çöken sarı renkli ürün süzülerek ortandan ayrılır. Etanol ile yıkanarak vakum altında kurutulur. Karakterizasyon için NMR (Bkz Şekil 8.6) ve IR (Bkz Şekil 8.3 ve Şekil 8.4) spektroskopisi kullanılmıştır.



Şekil 8.3. 2,5 dipiridin [5,4-*d*] tiyazolo tiyazol molekülünün IR spektrumu



Şekil 8.4. 2,5 dipiridin [5,4-*d*] tiyazolo tiyazol molekülünün ¹H NMR spektrumu

8.3.2. CdSe kuantum noktacık sentezi

8.3.2.1. Se önreaktifin hazırlanması

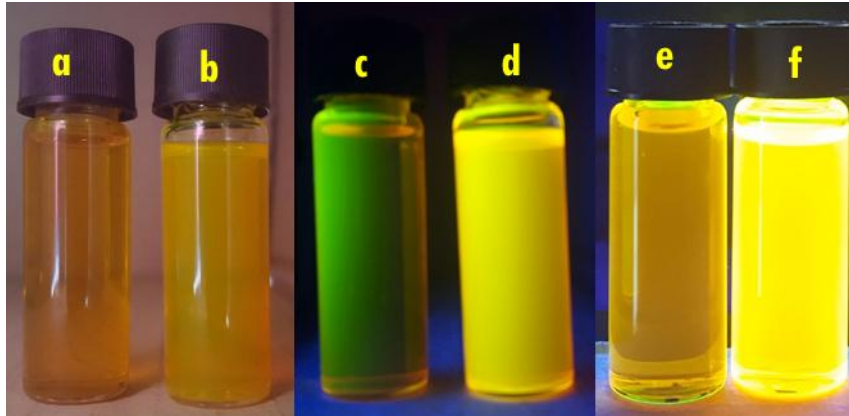
0,058 g Se toz tartılarak 2 ml'lik vialer konur ardından 1,2 g TOP eklenir manyetik karıştırıcı konur ve 80 °C'de 1 saat karıştırılarak Se ile TOP ligandının etkileşmesi sağlanır. Çözeltinin renksizleşmesi etkileşmenin olduğunu gösterir.

8.3.2.2. Cd-ODPA-TOPO önreaktifin hazırlanması ve sentez

Soğuk ametal ön reaktifin yüksek sıcaklıktaki metal ön reaktife injekte edilmesi yöntemi olan sıcak injeksiyon ile CdSe kuantum noktacık sentezlenmiştir. 3 g TOPO tartılarak dibi yuvarlak 3 boyunlu balona konur. Vigreux kolonu orta çıkışına takılırken diğer iki çıkış yüksek ısıya dayanıklı kauçuk septa ile kapatılır. Vigreux kolonu ise azot ve vakum çıkışı için t-adaptör ile kapatılır. Sistem bu şekilde t-adaptörün muslukları açık bir şekilde glove-box vakum odasına yerleştirilir ve üç kez vakum edildikten sonra glove box içine alınır. İçeride 0,06 g CdO, 0,28 g ODPA eklenir. Sistemin muslukları kapatılarak glove box dışına çıkarılır ve schlenk hattına takılır. Karışımın erimesi sağlanana kadar N₂(g) atmosferinde bekletilir eridikten sonra ortamdaki su ve reaksiyonu bozacak kimyasalların 170 °C'de vakum altında ($4 \cdot 10^{-2}$ Torr) 1 saat karıştırılarak uzaklaşması sağlanır. Ardından 300°C'de Cd ile TOPO-ODPA moleküllerinin etkileşmesi sağlanır. Çözeltinin kahverengiden renksiz bir hal alması bu reaksiyonun olduğunu gösterir. Çözelti

renksizleştiği anda ortamın sıcaklığı 375°C'ye çıkarılır. Isıtıcı 370°C'ye düşürülür ve çözelti sıcaklığı bu değere düştüğünde öncelikle 1,5 g ardından TOP Se-TOP enjekte edilir. Reaksiyon balonundaki çözeltinin rengi portakal turuncu-kırmızı olduğunda ısıtıcı ceket hızla uzaklaştırılır edilir balon hızla soğutulur ve 5 mL susuz toluen enjekte edilir. Daha sonra balon içerisindeki kuantum noktacık koloidal çözeltisi şırınga yardımıyla septumla kapatılmış vialerle aktarılır. Glove box içerisine konur ve 2 mL susuz metanol ilavesiyle kuantum noktacık çöktürülür ve çözelti 3000 rpm de 10 dakika santrifüj edilir üstte kalan süpernatant uzaklaştırılır ve çözücü olarak 4 mL TOP eklenir.

Nanokristalin karakterizasyonu için; 5µL QD bir vialerle alınarak 60 °C'de TOP buharlaştırılarak uzaklaştırılır ve 3 mL toluen eklenerek absorpsiyon ve floresans spektroskopileri gözlenir. Absorpsiyon spektroskopisinden faydalanılarak öncelikle sentezlenen nanokristalin çapı ardından stok çözeltinin konsantrasyonu hesaplanır.



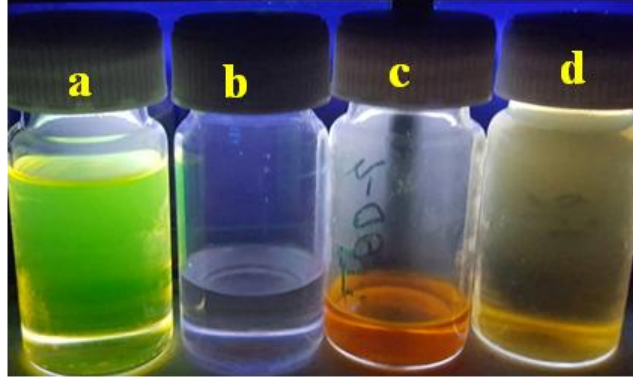
Şekil 8.5. Sentezlenen NC partiküller CdSe NC (a), CdSe/CdS HNR(b), Kısa dalga UV ile uyarılmış CdSe NC(c), Kısa dalga UV ile uyarılmış CdSe/ CdS HNRs(d), Uzun dalga UV ile uyarılmış CdSe NC(e), Kısa dalga UV ile uyarılmış CdSe/ CdS HNRs (f)

8.3.3. Ligand değişim yöntemi

250 µL QD çözeltisi bir vialerle alınarak TOP'un 60 °C'de uzaklaşması sağlanır. Ardından 5 mL toluen ve 0,5 g 2,5 dipiridin [5,4-*d*] tiyazolo tiyazol bileşiği eklenir ve 100 °C'de 24 saat reflüks yapılır. Reaksiyon sıcaklığın normal koşullara düşürülmesi ile sonlandırılır ve çözeltiye 3 mL metanol eklenerek ürünün çökmesi sağlanır. Süpernatant ayrı bir vialerle alınarak UV spektroskopisi ile absorpsiyon değerleri gözlenir. Kör numune olarak 5 mL toluen 3 mL metanolden oluşan stok çözelti kullanılır. Absorpsiyon farkını

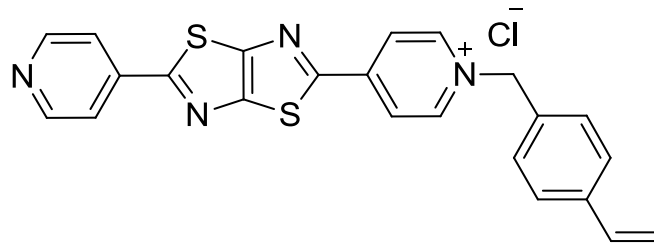
gözlemek için ise 0,5 g 2,5 dipiridin [5,4-*d*] tiyazolo tiyazol bileşiğinin 5 mL toluen 3 mL metanolde çözünmesiyle hazırlanmış stok çözeltinin absorpsiyonuna bakılır. Konsantrasyon serisi çalışılarak ne kadar tiyazol bileşiğinin yüzeye tutunduğu da belirlenebilir.

Bunun yanısıra ^{15}N NMR spektroskopisi ile de yüzeydeki tutunma gözlenebilir.



Şekil 8.6. Küçük boyutlu CdSe NC (a), Yüzey modifikasyonundan sonra CdSe NC (b), büyük boyutlu CdSe NC (c), süpernatant içerisinde kalan NC (d)

Şekil 8.6'da b resminde gösterilen CdSe NC 2,5 dipiridin tiyazolo [5,4-*d*] tiyazol ile modifikasyonundan sonra elde edilen NC'in UV lambası altındaki görüntüsüdür. c'de verilen NC floresans ışımaya rengiyle kıyaslırsak maviye kayma olduğu düşünülebilir. Bu değişimden sonra yüzeyde kuarternizasyon gerçekleştirildiğinde Şekil 8.7'de verilen monomerin NC yüzeyinde oluşumu sağlamış olur.

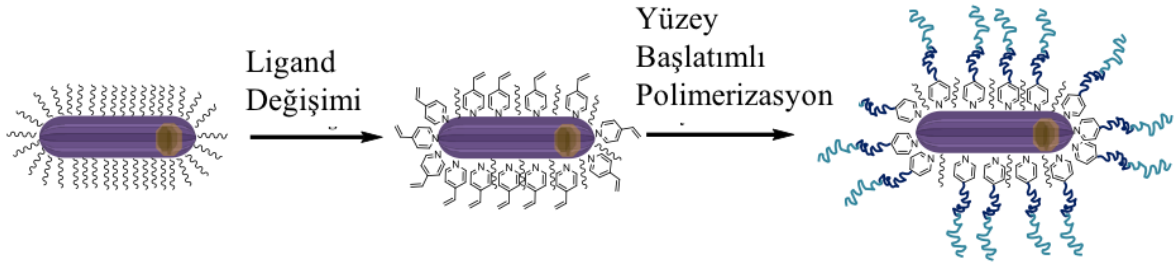


Şekil 8.7. Yüzey başlatımlı polimerizasyon gerçekleştirebilmek için gerekli olan monomer yapısı

7.3.4. Yüzey başlatımlı polimerizasyon

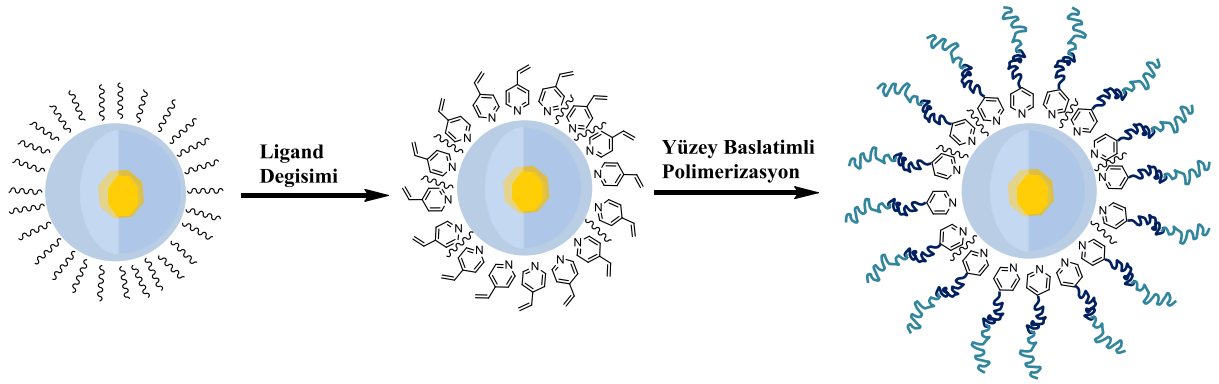
2,5 dipiridin [5,4-*d*] tiyazolo tiyazol bileşiğinin ligand olarak kullanıldığı 250 μL QD çözeltisi üzerine 0,5 mL 4-vinil benzil klorür (4VBz) eklenerek toluen içerisinde

reflüks edilir. Böylece piridin halkasındaki N atomunun kuarternize olması sağlanır. Ardından santrifüj ile ürünün çökmesi sağlanır ve süpernatant atılır. Çöken ürün alınarak THF içerisinde 80 °C’de AIBN başlatıcı ile polimerleşmesi sağlanır. Böylece 4VBz’nin polimerleşmesiyle P4VB içerisinde NC stabilize edilmiş olur. Bu yöntem ile CdSe/CdS HNR (Bkz Şekil 7.11) ve CdSe/CdS HNC (Bkz Şekil 7.12) partiküllerinin bu yöntem ile ligand değişimi ve modifikasyonu denenmiştir.



Şekil 8.8. CdSe/CdS HNR partiküllerin ligand değişimi ile modifikasyonu

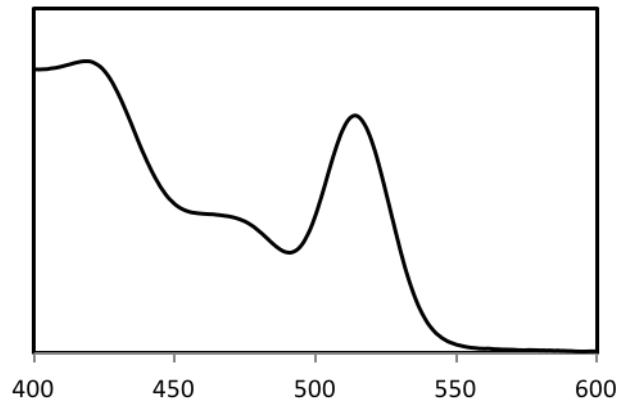
Bunun yanı sıra 4-vinil piridin de CdSe NC yüzeyinde polimerizasyon başlatabilmek için monomer ligand olarak kullanıldı.



Şekil 8.9. CdSe/CdS HNC partiküllerin ligand değişimi ile modifikasyonu

9. BULGULAR ve TARTIŞMA

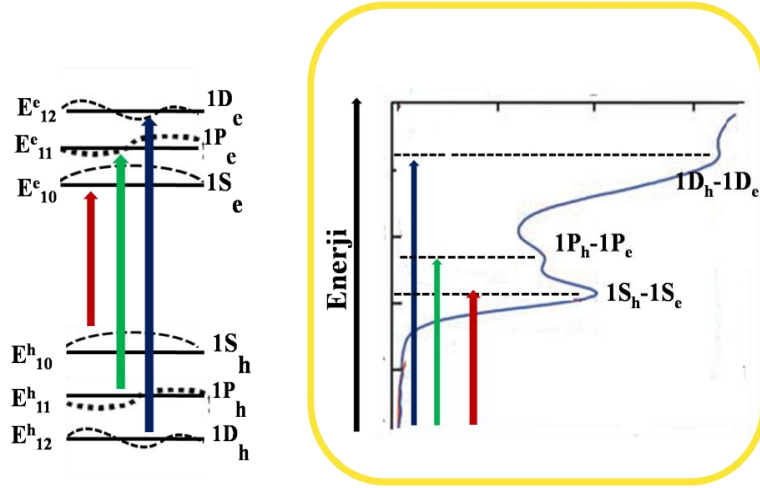
Bu tezde sunulan araştırma esnasında CdSe vürtzit kristaller sentezlenmiş ve daha sonra bu NClere çekirdek olarak kullanılarak CdSe/CdS HNR sentezlenmiştir. Nihai olarak ise yüzey modifikasyonu yapılarak bu NClere farklı özellikler yüklenmesi için çalışmalar sürdürülmüştür. Öncelikle tiyazolo tiyazol türevi olan bir polimer sentezlenmiş ve bu polimer ile yüzey modifikasyonu yapılması denenmiştir ancak sentezlenen polimerin çözünürlük problemi, çalışmayı alternatif moleküllerin sentezine yöneltmiştir. Sentezler ve modifikasyon basamakları, çeşitli karakterizasyon metodları kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. CdSe NC sentezi 2-5 nm civarında olduğundan TEM ile karakterize edilmesi zordur ve HRTEM yüksek rezolüsyonlu TEM cihazı gerekmektedir. Bu yüzden UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle tipik spektrumları gözlemlenerek CdSe NC sentezinin başarılı olduğu belirlenmiştir (Bkz. Şekil 8.1.). NC boyutu da yine bu absorpsiyon spektrumundan faydalanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen CdSe/CdS HNR kristalleri ise hem XRD hem de TEM cihazları ile karakterize edilmiştir. ^{31}P ve ^1H NMR spektroskopisi yardımıyla bu NC partiküllerin dış yüzeyindeki TOPO ve ODPA ligand molekülleri belirlenmiş ve ligand değişimi de yine bu yöntemlerle gözlemlenmiştir. Ligand değişiminden sonra absorpsiyon özellikleri UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektroskopisi yöntemiyle belirlenmiştir.



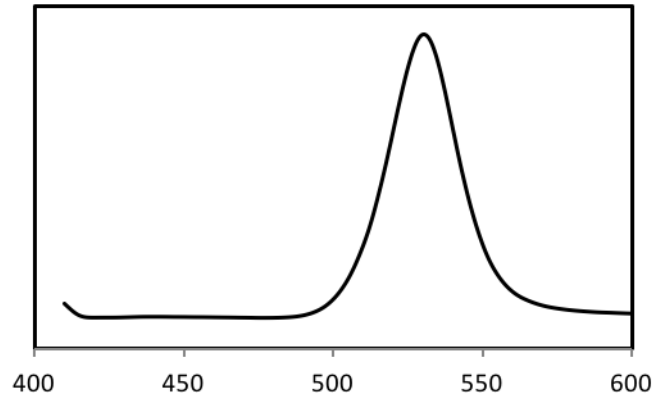
Şekil 9.1. CdSe NC absorpsiyon spektroskopisi

Şekil 9.1’de verilen absorpsiyon spektroskopisi CdSe NC partiküllerin spesifik spektrumudur. 514 nm’de yüksek intensiteli bir absorpsiyon piki görülmektedir. Bu pik

yardımıyla NC boyutu ve dolaylı olarak sentez sonrası elde edilen çözeltinin konsantrasyonu belirlenir. Bu pikin dar olması ve hemen sonrasında gelen 472 nm'deki pikin gözlemlenmesi sentezlenen NC patiküllerin monodispers olduğunu gösterir. Bunun sebebi ise NC partiküllerde bulunan ayırık enerji seviyelerinin foton uyarılması ile elektronik geçiş olasılıklarının monodispers numunede daha iyi gözlemlenebilmesidir. Bu durumun daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 9.2' de şematize edilmiştir.

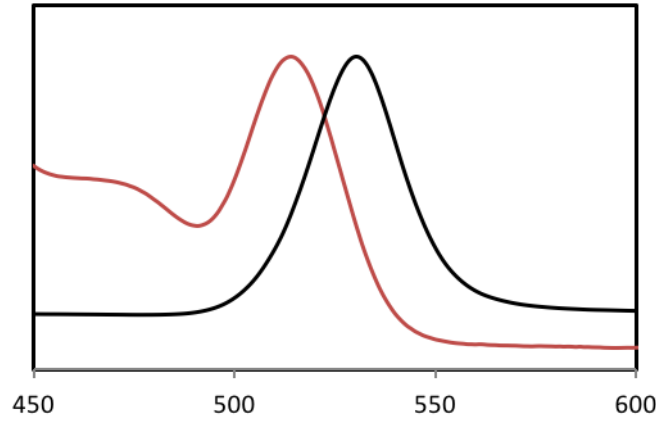


Şekil 9.2. NC partiküllerin absorpsiyon spektrumu ile elektronik geçişlerin gösterilmesi



Şekil 9.3. CdSe NC floresans spektrumu

CdSe NC floresans spektrumu Şekil 9.3'te verilmiştir. 400 nm ile uyarılan NC numunesi 531 nm'de yüksek intensitede emisyon göstermiştir. Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının aynı grafikte gösterilmesiyle elde edilen grafik Şekil 9.4'te verilmiştir.



Şekil 9.4. CdSe NC absorpsiyon-floresans spektroskopisi

Şekil 9.4'te verilen spektrumlardan görüldüğü gibi 514 nm'de absorpsiyon 531 nm'de ise absorpsiyon piki mevcuttur. Bu iki pik arasında 17 nm'lik bir dalga boyu farkı bulunmaktadır bu durumda yüksek kuantum verimine işaret etmektedir.

Sentezlenen NC çapını belirlemek için aşağıdaki denklemden faydalanılır absorpsiyon spektrumunda ilk absorpsiyonun gözlemlendiği dalga boyu olan 514 nm aşağıdaki denklemde yerine yazıldığında 2.54 nm çaplı partikül sentezlendiği bulunmuştur.

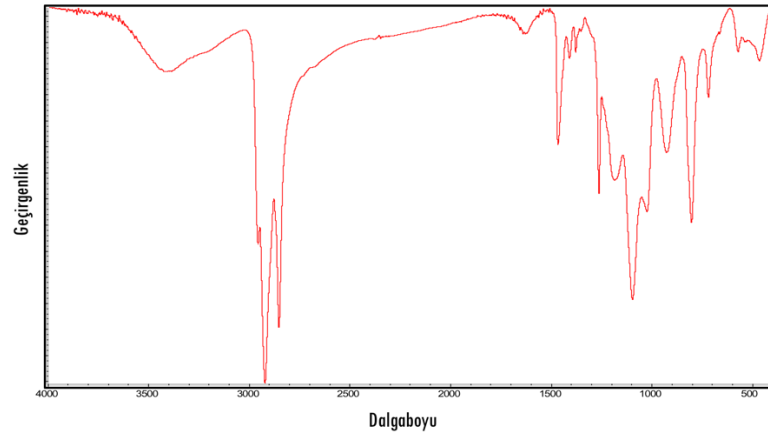
$$D = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + 41.57 \quad (9.1)$$

$\lambda = 514$ nm için $D = 2.49$ bulunmuştur. Bu değer kullanarak ϵ (L/mol.cm) molar absorpsiyon katsayısı aşağıdaki denklem yardımıyla bulunmuştur.

$\epsilon = 5857(D)^{2.65}$ Bu denklemden $\epsilon = 65726,2$ bulunmuştur. Bu değer kullanılarak ölçüm yapılan çözeltinin konsantrasyonu aşağıda verilen Lambert-Beer denklemi yardımıyla bulunmuştur.

$$A = \epsilon b C \quad (9.2)$$

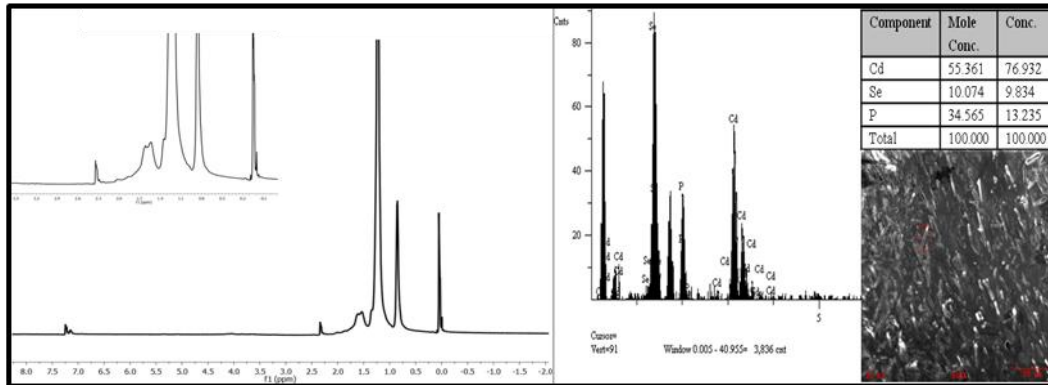
Seyreltme faktörü $25 \mu\text{L}/2.8 \text{ mL}$ olduğundan stok NC numunesinin konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.



Şekil 9.5. QD-4 kodlu CdSe NC IR spektrumu (KBr)

CdSe NC stabilizasyonu esnasında etkin olan organik molekülün belirlenmesi için IR spektrumu Şekil 9.5'te verilmiştir. 3500 cm^{-1} civarında fosfonik asitlerden kaynaklı OH gruplarının spesifik yayvan piki gözlenmektedir. 2900 cm^{-1} civarında ise alkil gruplarındaki C-H gerilme hareketinden kaynaklı pikler gözlenmiştir. 1170 cm^{-1} civarında ise P-O bağından kaynaklı pikler mevcuttur.

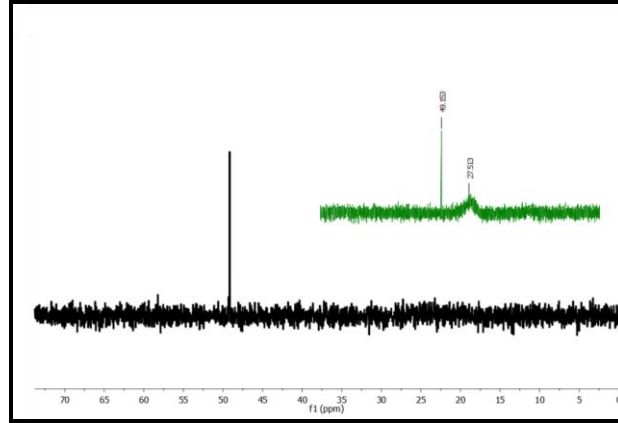
Sentezlenen nanopartiküller absorpsiyon özellikleri ile karakterize edildikten sonra EDX analizi ile kristal yapıda bulunan atomlar ve ligandın P atomu analiz edilirken ^1H NMR spektroskopisi ile NC etrafındaki ligandların karakterizasyonu yapılmıştır. ODPa ve TOPO ligandlarının bağlanabileceği NC partiküllerin NMR spektrumu Şekil 9.6'da verilmiştir.



Şekil 9.6. QD-4 kodlu CdSe NC ^1H NMR spektrumu (CDCl_3) ve EDX analiz sonuçları

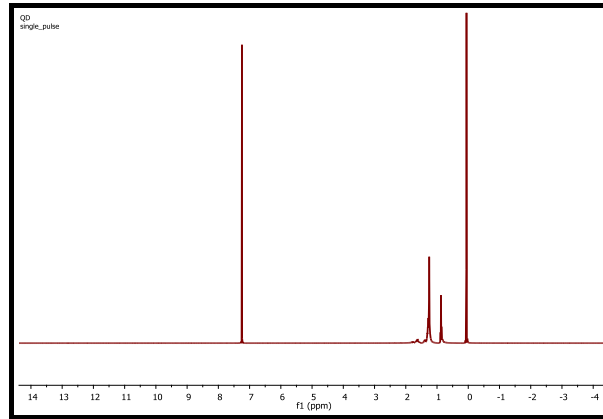
^1H NMR spektrumunda $0,0\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik TOPO daki alkil gruplarına ait pikleridir. $0,5-2,5\text{ ppm}$ arasındaki pikler ise ODPa molekülündeki alkil gruplarından

kaynaklanmaktadır. 7,2 ppm civarındaki pik ise çözücü olarak kullanılan CDCl_3 molekülünden kaynaklanmaktadır. Şekil 9.7’ de verilen ve aynı numuneden alınan ^{31}P NMR spektrumunda ise iki çeşit fosfor gözlenirken 49,153 ppm’de ODPA molekülünden kaynaklı fosfor yüzdesinin 27,513 nm’deki TOPO kaynaklı fosfor yüzdesinden daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 9.7. QD-4 kodlu CdSe NC ^{31}P NMR spektrumu (CDCl_3)

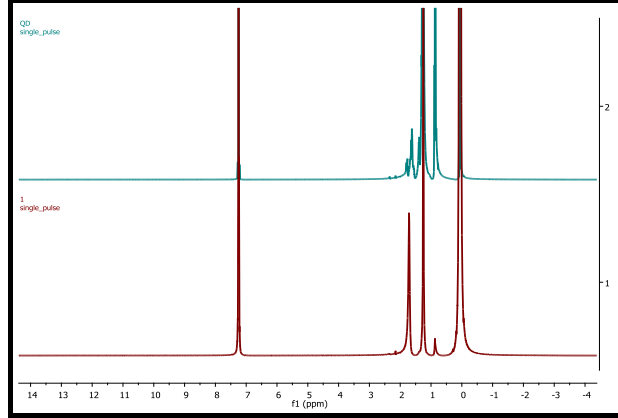
Yapılan bir diğer sentez olan QD-5 kodlu CdSe NC partiküllerine ait NMR spektrumu Şekil 9.8’de verilmiştir.



Şekil 9.8. QD-5 kodlu CdSe NC ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

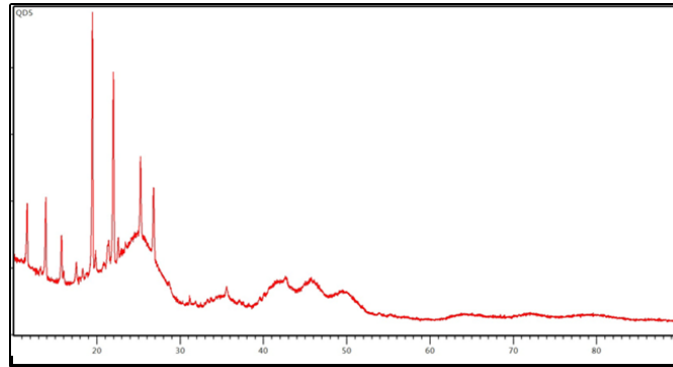
Şekil 9.8’deki NMR spektrumu incelendiğinde ODPA molekülüne ait pikler gözlenmektedir. QD-4 kodlu CdSe NC sentezinden farklı olarak TOPO moleküllerindense ODPA molekülleri ligand olarak stabilizasyonu sağlamıştır. Bu da daha sonraki kendiliğinden birikme (self-assembly) çalışmalarının daha iyi verimle sonuçlanmasını

sağlayacaktır. ODPa molekölü ile QD-5 kodlu CdSe NC sentezine ait ^1H NMR spektrumu kıyaslama amaçlı Şekil 9.9’da beraber verilmiştir.

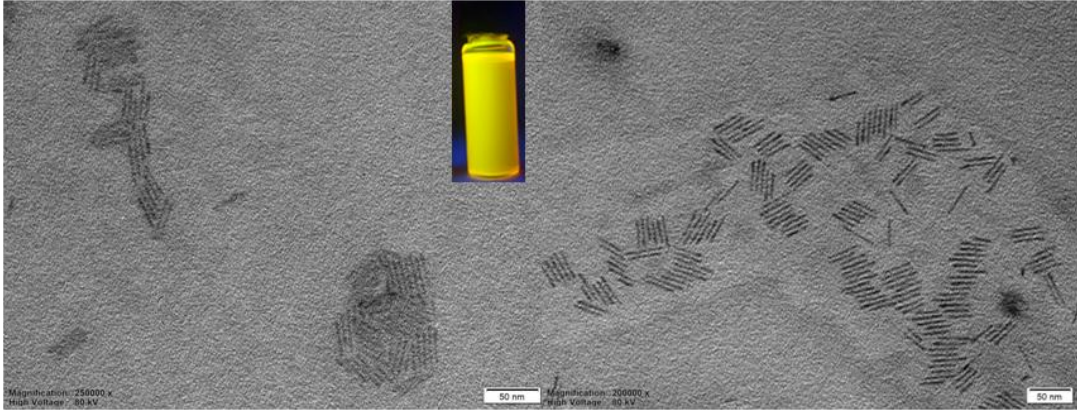


Şekil 9.9. CdSe NC ile ODPa molekölünün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

CdSe NC sentez yöntemi ve ön reaktif miktarları itibariyle vürtzit yapıda NC sentezinin olması gerekmektedir. Kristal yapının aydınlatılması için XRD ile Şekil 9.10’da verilen spektrum elde edilmiştir. 100; 002; 101; 102; 110; 103; 112 kafes yapılarına sahip hegzagonal vürtzit yapıdır.

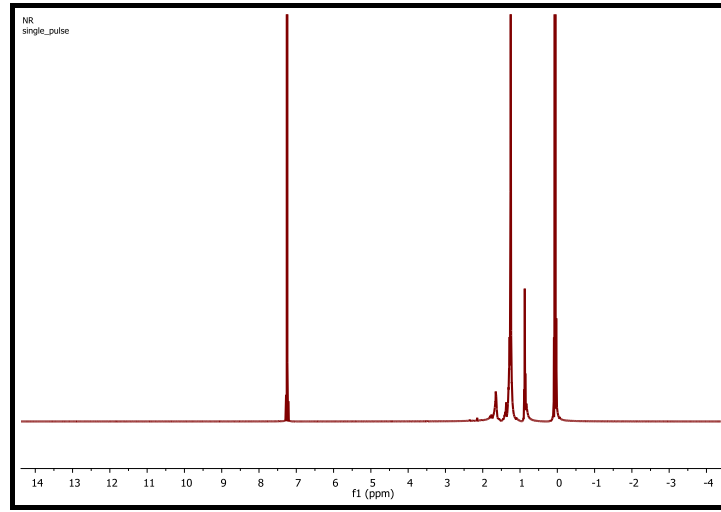


Şekil 9.10. CdSe NC XRD spektrumu



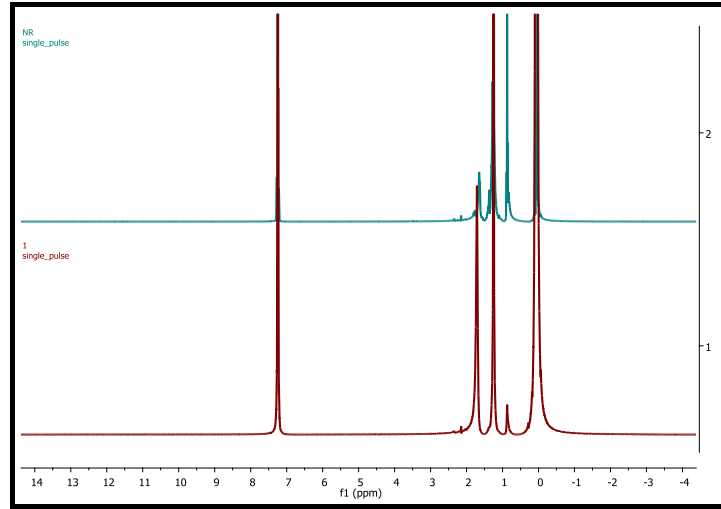
Şekil 9.11. Sentezlenen CdSe/CdS HNR TEM görüntüsü

Sentezlenen CdSe/CdS HNR TEM görüntüsü Şekil 9.11’de verilmiştir. TEM görüntüsünden monodispers partikül sentezlendiği görülmektedir. Sentezlenen kristallerin ortalama uzunluğu 33 ± 7 nm’dir. Ligand analizi için elde edilen NMR analiz sonuçları ise Şekil 9.12’de verilmiştir.

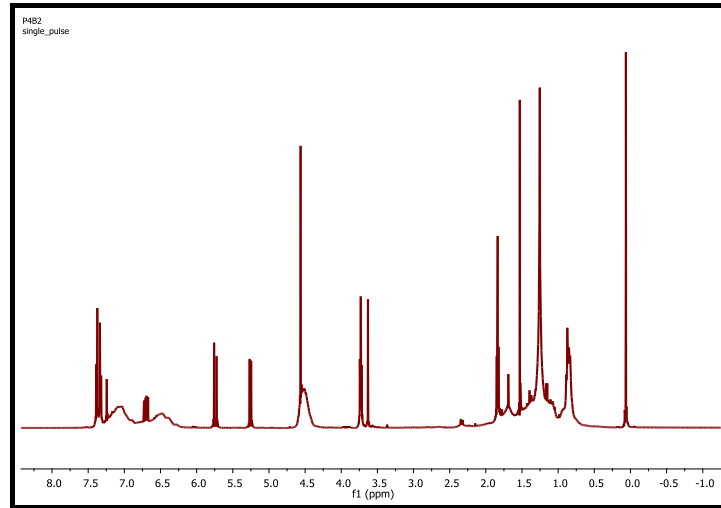


Şekil 9.12. Sentezlenen CdSe/CdS HNR ^1H NMR spektrumu

Şekil 9.12’deki NMR spektrumu incelendiğinde ODPA molekülüne ait pikler gözlenmektedir. CdSe/CdS HNR partiküllerinde ODPA molekülleri ligand olarak stabilizasyonu sağlamıştır. Bu da daha sonraki kendiliğinden birikme (self-assembly) çalışmalarının için daha iyi verimle sonuçlanmasını sağlayacaktır. ODPA molekülü ile CdSe/CdS HNR sentezine ait ^1H NMR spektrumu kıyaslama amaçlı Şekil 9.13’de beraber verilmiştir.



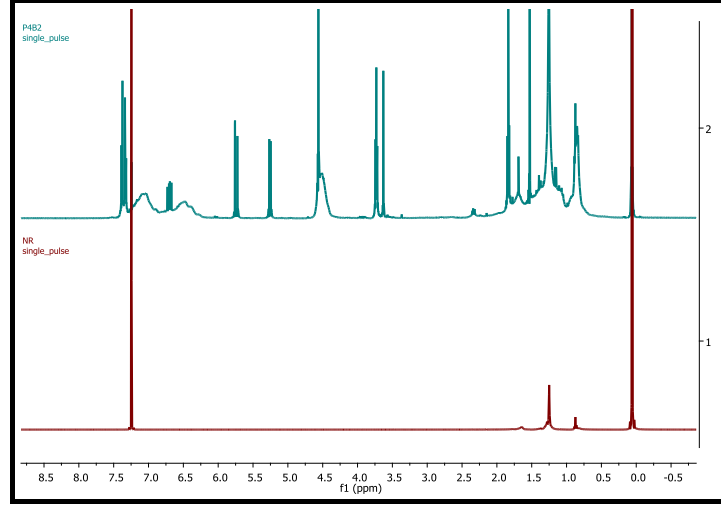
Şekil 9.13. Sentezlenen CdSe/CdS HNR ile ODPA molekülünün ^1H NMR spektrumu



Şekil 9.14. Sentezlenen CdSe/CdS HNR 2,5 dipiridin [5,4-d] tiyazolo tiyazol ve 4VBz ile modifikasyonu ve polimerizasyonundan sonra ^1H NMR spektrumu

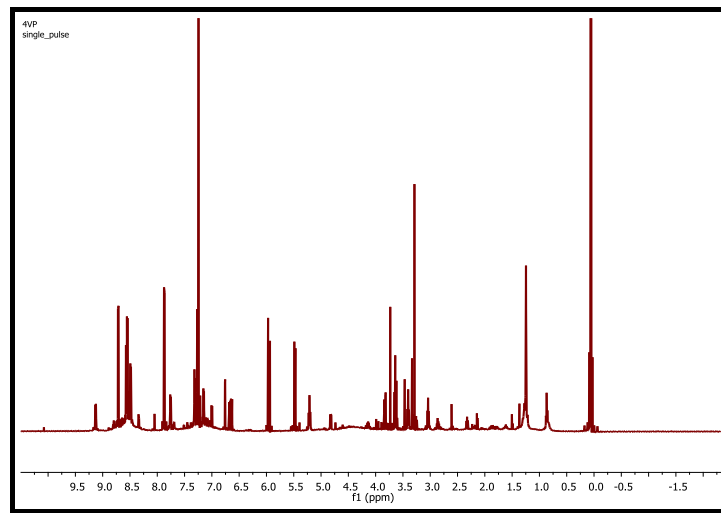
Şekil 9.14'de 2,5 dipiridin [5,4-d] tiyazolo tiyazol ilçe etkileştirilmiş CdSe/CdS HNR daha sonra 4-vinil benzil klorür (4Vbz) ile modifiye edilmiş ve ardından AIBN polimer başlatıcısı ile polimerizasyonu denenmiştir. $\Delta = 5-6$ ppm aralığında görülen çift bağ pikleri polimerizasyonun tamamlanmadığını ve ortamda yüksek miktarda monomer kalıntısı olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra Şekil 9.18'de verilen TEM görüntüsü ve reaksiyon ortamının artan viskozitesi polimerizasyonun olduğunu göstermektedir. Şekil 9.15'te verilen ODPA ve CdSe/CdS HNR-P4Vbz NMR spektrumlarına göre ortamda ODPA ve çeşitli safsızlıklar bulunmaktadır. Ligand değişim prosedüründe verilen metanol ile çöktürme işlemi başarılı bir şekilde sağlanamadığı için safsızlıklar ortamda mevcuttur

ancak diğer taraftan NC partiküllerin hidrofilik ortamda da stabilitesinin sağlanmış olması iyi bir sonuçtur.

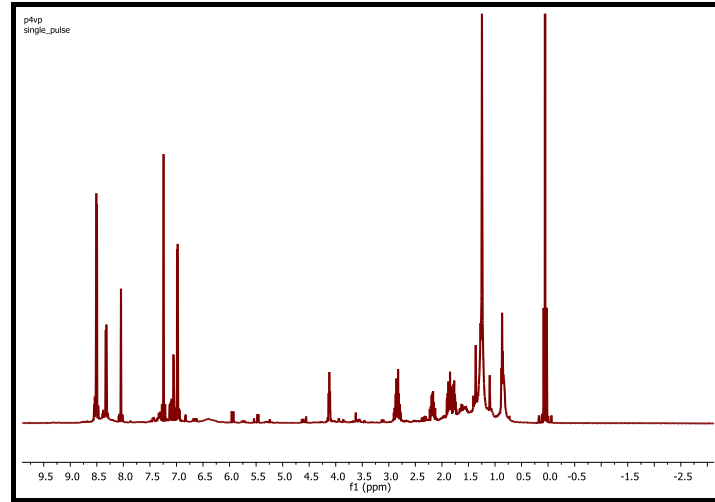


Şekil 9.15. ODPA-HNRs ile P4Vbz-HNRs ^1H NMR spektrumu

Şekil 9.16'da ise tezin bir diğer çalışma konusu olan 4-vinil piridin ile yüzey modifikasyonunun yapılması ve Şekil 9.17'de ise bu numunenin polimerizasyonu ile ilgili NMR spektrumu verilmiştir. Çöktürmenin başarısız olması sebebiyle ortamdaki safsızlıklar bu spektrumda da gözlenirken $\delta=5-6$ ppm'de vinil grubundan kaynaklı çift bağlar gözlenmektedir. Polimerizasyondan sonraki NMR spektrumunda (Bkz Şekil 9.17) ise bu çift bağlara ilişkin pikler net bir şekilde gözlenmemektedir.

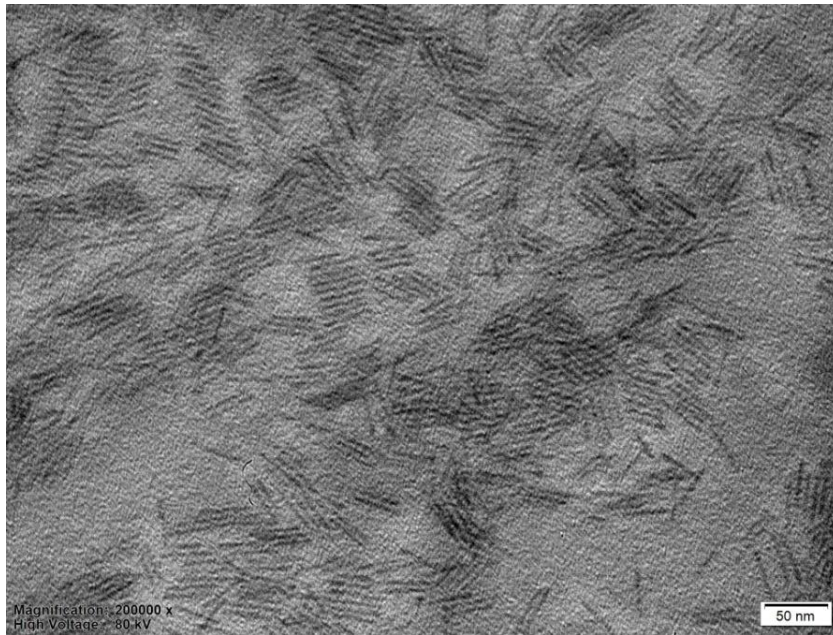


Şekil 9.16. Sentezlenen CdSe/CdS HNR 4-vinil piridin ile modifikasyonundan sonra ^1H NMR spektrumu

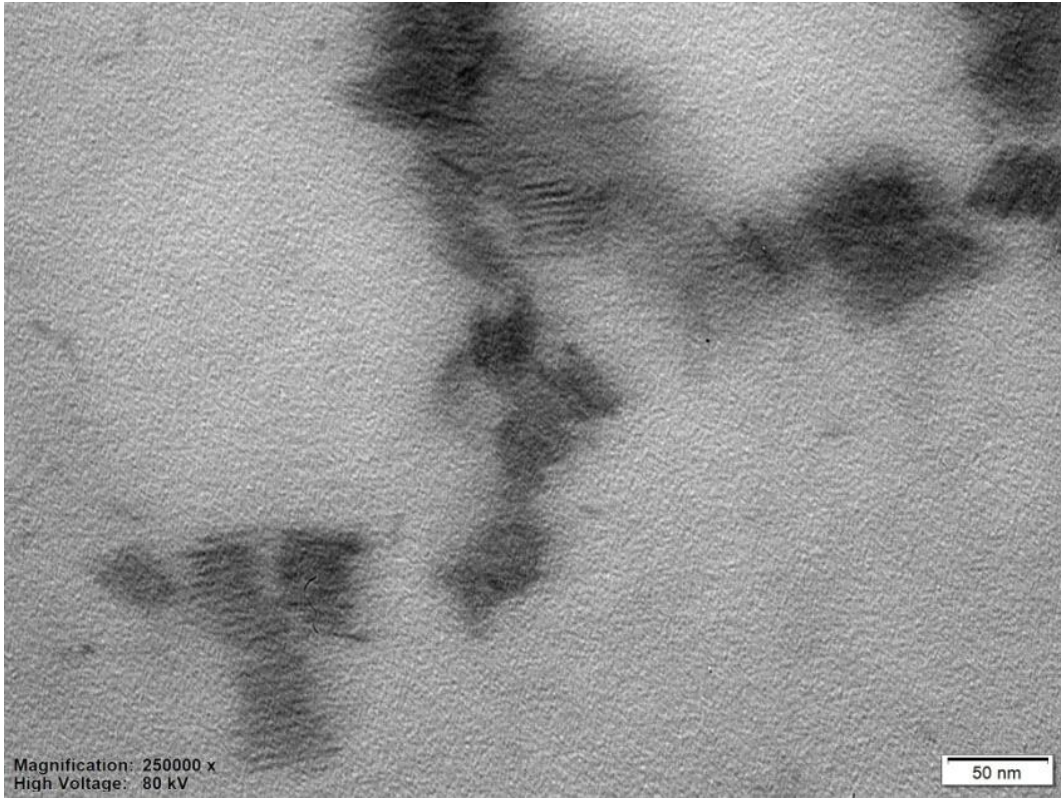


Şekil 9.17. Sentezlenen CdSe/CdS HNR 4-vinil piridin ile modifikasyonu ve polimerizasyonundan sonra ^1H NMR spektrumu

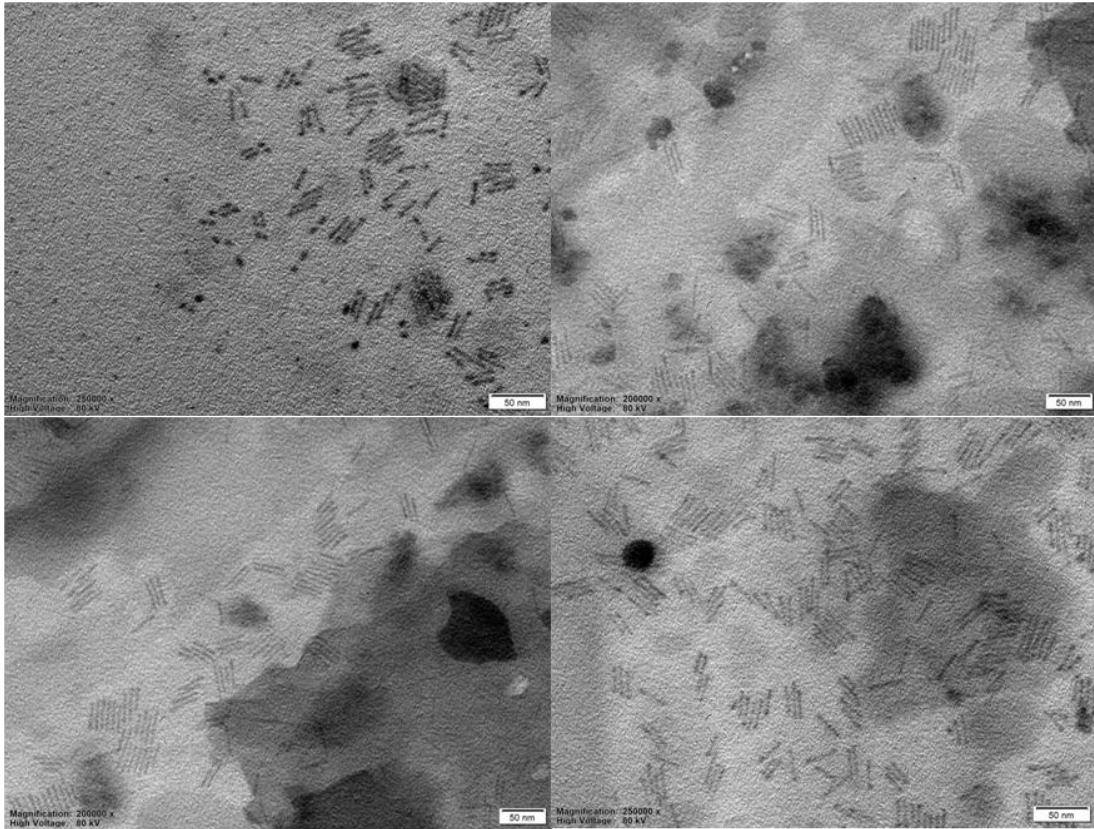
Sentezlenen CdSe/CdS HNR partiküllerin P4Vbz içerisindeki TEM görüntüleri Şekil 9.18 ve poli 4-vinil piridin (P4VP) içerisindeki TEM görüntüleri ise Şekil 9.19'da verilmiştir. Şekil 9.18'deki HNR partiküllerin kontrast farkı daha az olan polimer yapı ile iyi bir uyumda iç içe olduğu görülmektedir. Ayrıca homojen bir dağılım tüm TEM numunesinde gözlenmiştir. P4VP içerisindeki HNR partikülleri için ise durum biraz daha karışıktır. Hidrofobik ortamda da çözünürlüğü oldukça iyi olan bu numunede polimerik yapı ile HNR diğer numune kadar iyi bir uyum içerisinde değildir.



Şekil 9.18. Sentezlenen CdSe/CdS HNR partiküllerin P4Vbz içerisindeki TEM görüntüsü



Şekil 9.19. Sentezlenen CdSe/CdS HNR partiküllerin P4VP içerisindeki TEM görüntüsü



Şekil 9.20. Sentezlenen CdSe/CdS HNR partiküllerin P4VP içerisindeki TEM görüntüleri

Şekil 9.20’de verilen TEM görüntüleri incelendiğinde nanoçubuktan daha koyu renkli nanopartiküller gözlenmiştir. Buna sebebiyet olarak kontaminasyon yahut HNR yapılarının bozulması ile Cd içeren nanopartikül oluşumu söylenebilir. Kontaminasyon olasılığının daha yüksek olduğu TEM numunesinin homojenasyon dağılımından söylenebilir.

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez araştırması kapsamında yüksek kalitede CdSe NC ve CdSe/CdS HNR sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yapıların polimerik materyaller ile stabilizasyonu sağlanmış ve yüzey başlatımlı polimerizasyon için çeşitli yöntemler denenmiştir. Bu deneyler geliştirilerek kontrollü polimerizasyon yöntemleri olan ATRP, RAFT, ROMP gibi polimerizasyon yöntemleriyle daha iyi tanımlı polimerizasyonun nano kristal yüzeyinde gerçekleştirilmesinin sağlanabileceği bu tezin araştırmaları esnasında elde edilen gözlem sonucudur. NC partiküllerin elektro-optik polimerler ile kaplanması yöntemiyle değişik elektronik özellikler sergileyecek olan hibrit yapılar elde edilecektir. NC yüzey modifikasyonuna temel oluşturan bu çalışma daha kapsamlı ve etkin hibrit yapıların sentezine öncülük edebilmesi öngörülmektedir. Bu amaçla farklı polimerler ile kaplı farklı dalgaboylarında absorpsiyon ve emisyon yapan nano kristaller sentezlenmesi sonraki çalışmaların odağını oluşturacaktır.

Bu yüzden CdSe, CdS, PbTe, CdTe gibi nano kristaller sentezlenecek ve çözünürlüğü yüksek elektro-optik polimerler ile karışım yaklaşımı ile ve ligand değişim yaklaşımıyla fonksiyonlandırılması sağlanarak elektro-optik ve fotovoltaiik özelliklerinin incelenmesi araştırma konusu olacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akpınar, H. Z., Y. A. Udum ve L. Toppare (2015). "Multichromic and soluble conjugated polymers containing thiazolothiazole unit for electrochromic applications." *European Polymer Journal* **63**: 255-261.
- Alivisatos, A. P. (1996). "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals." *Journal of Physical Chemistry* **100**(31): 13226-13239.
- Alivisatos, A. P., W. U. Huynh ve J. J. Dittmer (2002). "Hybrid nanorod-polymer solar cells." *Science* **295**(5564): 2425-2427.
- Benoit, D., V. Chaplinski, R. Braslau ve C. J. Hawker (1999). "Development of a universal alkoxyamine for "living" free radical polymerizations." *Journal of the American Chemical Society* **121**(16): 3904-3920.
- Buchmeiser, M. R. (2000). "Homogeneous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition-metal alkylidenes: Fundamentals and applications in the preparation of advanced materials." *Chemical Reviews* **100**(4): 1565-1604.
- Burda, C., X. B. Chen, R. Narayanan ve M. A. El-Sayed (2005). "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes." *Chemical Reviews* **105**(4): 1025-1102.
- Burda C., X. B. C., R. Narayanan, M. A.El-Sayed, (2005). "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes." *Chemical Reviews* **105**(4): 1025-1102.
- Carbone, L. ve P. D. Cozzoli (2010). "Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms." *Nano Today* **5**(5): 449-493.
- Carrot, G., S. M. Scholz, C. J. G. Plummer, J. G. Hilborn ve J. L. Hedrick (1999). "Synthesis and characterization of nanoscopic entities based on poly(caprolactone)-grafted cadmium sulfide nanoparticles." *Chemistry of Materials* **11**(12): 3571-3577.
- Chiefari, J., Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo ve S. H. Thang (1998). "Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process." *Macromolecules* **31**(16): 5559-5562.
- Choi, C. L. ve A. P. Alivisatos (2010). "From Artificial Atoms to Nanocrystal Molecules: Preparation and Properties of More Complex Nanostructures." *Annual Review of Physical Chemistry, Vol 61* **61**: 369-389.
- Cingarapu, S., Z. Q. Yang, C. M. Sorensen ve K. J. Klabunde (2009). "Synthesis of CdSe Quantum Dots by Evaporation of Bulk CdSe using SMAD and Digestive Ripening Processes." *Chemistry of Materials* **21**(7): 1248-1252.
- Coates, G. W. (2000). "Precise control of polyolefin stereochemistry using single-site metal catalysts." *Chemical Reviews* **100**(4): 1223-1252.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cushing, B. L., V. L. Kolesnichenko ve C. J. O'Connor (2004). "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles." *Chemical Reviews* **104**(9): 3893-3946.
- Dinegar, V. L. A. R. (1950). "Theory, production and mechanism of formation of monodisperse hydrosol." *J. Am. Chem. Soc* **72**: 4847-4854.
- Donega, C. D. (2011). "Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals." *Chemical Society Reviews* **40**(3): 1512-1546.
- E., G. ve C. d. M. Donegá (2014). *Nanoparticles. Workhorses of Nanoscience.* C. d. M. Donega, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 145-189.
- Edinger, K., A. Golzhauser, K. Demota, C. Woll ve M. Grunze (1993). "Formation of Self-Assembled Monolayers of N-Alkanethiols on Gold - a Scanning Tunneling Microscopy Study on the Modification of Substrate Morphology." *Langmuir* **9**(1): 4-8.
- Fogg, D. E., L. H. Radzilowski, R. Blanski, R. R. Schrock ve E. L. Thomas (1997). "Fabrication of quantum dot/polymer composites: Phosphine-functionalized block copolymers as passivating hosts for cadmium selenide nanoclusters." *Macromolecules* **30**(3): 417-426.
- Fokkema, J. (2014). "Local-Field Effects On The Spontaneous Emission Rate Of Cdse Core CdS/CdZnS/ZnS Multishell Quantum Dots In Dielectric Media." Master Thesis: Utrecht University.
- Green, M. (2005). "Organometallic based strategies for metal nanocrystal synthesis." *Chemical Communications*(24): 3002-3011.
- Groeneveld, E. (2012). "Synthesis and optical spectroscopy of (hetero)-nanocrystals: An exciting interplay between chemistry and physics." PhD Thesis: Utrecht University.
- Guo, W. H., J. J. Li, Y. A. Wang ve X. G. Peng (2003). "Luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals in dendron boxes: Superior chemical, photochemical and thermal stability." *Journal of the American Chemical Society* **125**(13): 3901-3909.
- Gupta, R. R. ve M. Kumar (1999). *Heterocyclic Chemistry.* New York, Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- Hadjichristidis, N., M. Pitsikalis, S. Pispas ve H. Iatrou (2001). "Polymers with complex architecture by living anionic polymerization." *Chemical Reviews* **101**(12): 3747-3792.
- Hassinen, A., I. Moreels, K. De Nolf, P. F. Smet, J. C. Martins ve Z. Hens (2012). "Short-Chain Alcohols Strip X-Type Ligands and Quench the Luminescence of PbSe and CdSe Quantum Dots, Acetonitrile Does Not." *Journal of the American Chemical Society* **134**(51): 20705-20712.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hawker, C. J. ve K. L. Wooley (2005). "The convergence of synthetic organic and polymer chemistries." *Science* **309**(5738): 1200-1205.
- Heroux, D., A. Ponce, S. Cingarapu ve K. J. Klabunde (2007). "Nanoparticles prepared by salt vapor-solvent vapor cocondensation and controlled nucleation: Metal sulfides (ZnS, CdS, CdSe, PbS), and metal halide (LiF). Size, aggregates, structures, digestive ripening, superlattices, and impregnations." *Advanced Functional Materials* **17**(17): 3562-3568.
- Huynh, W. U., X. G. Peng ve A. P. Alivisatos (1999). "CdSe nanocrystal rods/poly(3-hexylthiophene) composite photovoltaic devices." *Advanced Materials* **11**(11): 923-+.
- Kalyuzhny, G. ve R. W. Murray (2005). "Ligand effects on optical properties of CdSe nanocrystals." *Journal of Physical Chemistry B* **109**(15): 7012-7021.
- Kikelj, D. ve U. Urleb (2002). "Thiazoles." *Science of Synthesis* **11**: 627-833.
- Knighton, R. C., A. J. Hallett, B. M. Kariuki ve S. J. A. Pope (2010). "A one-step synthesis towards new ligands based on aryl-functionalised thiazolo[5,4-d]thiazole chromophores." *Tetrahedron Letters* **51**(41): 5419-5422.
- Koole, R. (2002). "Fundamentals and applications of semiconductor nanocrystals." PhD Thesis **Utrecht University**.
- Law, M., J. M. Luther, O. Song, B. K. Hughes, C. L. Perkins ve A. J. Nozik (2008). "Structural, optical, and electrical properties of PbSe nanocrystal solids treated thermally or with simple amines." *Journal of the American Chemical Society* **130**(18): 5974-5985.
- Lee, D. K., S. I. Park, J. K. Lee ve N. M. Hwang (2007). "A theoretical model for digestive ripening." *Acta Materialia* **55**(15): 5281-5288.
- Lee, J., V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi ve K. F. Jensen (2000). "Full color emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites." *Advanced Materials* **12**(15): 1102-+.
- Lin, X. M., G. M. Wang, C. M. Sorensen ve K. J. Klabunde (1999). "Formation and dissolution of gold nanocrystal superlattices in a colloidal solution." *Journal of Physical Chemistry B* **103**(26): 5488-5492.
- Liu, J. S., T. Tanaka, K. Sivula, A. P. Alivisatos ve J. M. J. Frechet (2004). "Employing end-functional polythiophene to control the morphology of nanocrystal-polymer composites in hybrid solar cells." *Journal of the American Chemical Society* **126**(21): 6550-6551.
- Locklin, J., D. Patton, S. X. Deng, A. Baba, M. Millan ve R. C. Advincula (2004). "Conjugated oligothiophene-dendron-capped CdSe nanoparticles: Synthesis and energy transfer." *Chemistry of Materials* **16**(24): 5187-5193.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Matyjaszewski, K. ve J. H. Xia (2001). "Atom transfer radical polymerization." *Chemical Reviews* **101**(9): 2921-2990.
- Milliron, D. J., A. P. Alivisatos, C. Pitois, C. Edder ve J. M. J. Frechet (2003). "Electroactive surfactant designed to mediate electron transfer between CdSe nanocrystals and organic semiconductors." *Advanced Materials* **15**(1): 58-+.
- Misner, M. J., H. Skaff, T. Emrick ve T. P. Russell (2003). "Directed deposition of nanoparticles using diblock copolymer templates." *Advanced Materials* **15**(3): 221-+.
- Moad, G., E. Rizzardo ve S. H. Thang (2009). "Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Second Update." *Australian Journal of Chemistry* **62**(11): 1402-1472.
- Moffitt, M., L. McMahon, V. Pessel ve A. Eisenberg (1995). "Size Control of Nanoparticles in Semiconductor-Polymer Composites .2. Control Via Sizes of Spherical Ionic Microdomains in Styrene-Based Diblock Ionomers." *Chemistry of Materials* **7**(6): 1185-1192.
- Moreels, I., B. Fritzing, J. C. Martins ve Z. Hens (2008). "Surface Chemistry of Colloidal PbSe Nanocrystals." *Journal of the American Chemical Society* **130**(45): 15081-15086.
- Mulder, W. J. M., R. Koole, R. J. Brandwijk, G. Storm, P. T. K. Chin, G. J. Strijkers, C. D. Donega, K. Nicolay ve A. W. Griffioen (2006). "Quantum dots with a paramagnetic coating as a bimodal molecular imaging probe." *Nano Letters* **6**(1): 1-6.
- Murray, C. B., D. J. Norris ve M. G. Bawendi (1993). "Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Cde (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites." *Journal of the American Chemical Society* **115**(19): 8706-8715.
- Naraso ve F. Wudl (2008). "Two poly (2,5-thienythiazolothiazole)s: Observation of spontaneous ordering in thin films." *Macromolecules* **41**(9): 3169-3174.
- Novak, B. M. (1993). "Hybrid Nanocomposite Materials - between Inorganic Glasses and Organic Polymers." *Advanced Materials* **5**(6): 422-433.
- P. W. Atkins (1994). "Physical Chemistry." Fifth edition **Oxford: Oxford University**.
- Patten, T. E., J. H. Xia, T. Abernathy ve K. Matyjaszewski (1996). "Polymers with very low polydispersities from atom transfer radical polymerization." *Science* **272**(5263): 866-868.
- Peng, Z. A. ve X. G. Peng (2001). "Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor." *Journal of the American Chemical Society* **123**(1): 183-184.
- Pyun, J. ve T. Emrick (2007). *Polymer Encapsulation of Metallic and Semiconductor Nanoparticles: Multifunctional Materials with Novel Optical, Electronic and Magnetic Properties*, 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Qi, L. M., H. Colfen ve M. Antonietti (2001). "Synthesis and characterization of CdS nanoparticles stabilized by double-hydrophilic block copolymers." *Nano Letters* **1**(2): 61-65.
- Reginato, G., A. Mordini, L. Zani, M. Calamante ve A. Dessi (2016). "Photoactive Compounds Based on the Thiazolo[5,4-d]thiazole Core and Their Application in Organic and Hybrid Photovoltaics." *European Journal of Organic Chemistry*(2): 233-251.
- Roduner, E. (2006). *Nanosopic Materials: Size-dependent Phenomena*, The Royal Society of Chemistry.
- Rosi, N. L. ve C. A. Mirkin (2005). "Nanostructures in biodiagnostics." *Chemical Reviews* **105**(4): 1547-1562.
- Samia, A. C. S., J. A. Schlueter, J. S. Jiang, S. D. Bader, C. J. Qin ve X. M. Lin (2006). "Effect of ligand-metal interactions on the growth of transition-metal and alloy nanoparticles." *Chemistry of Materials* **18**(22): 5203-5212.
- Schaaff, T. G. ve R. L. Whetten (1999). "Controlled etching of Au : SR cluster compounds." *Journal of Physical Chemistry B* **103**(44): 9394-9396.
- Shenhar, R., T. B. Norsten ve V. M. Rotello (2005). "Polymer-mediated nanoparticle assembly: Structural control and applications." *Advanced Materials* **17**(6): 657-669.
- Shreve, R. N. ve J. A. Brink (1983). *Kimyasal Proses Endüstrileri*. İstanbul, İnkılap Kitabevi A.Ş.,
- Shyam, R., Tiwari, I.C., (1975). "Studies on Some New Thiazolidones As Potantial Fungicides." *Agri. Biol. Chem.* **39**: 715-717.
- Sidhaye, D. S. ve B. L. V. Prasad (2011). "Many manifestations of digestive ripening: monodispersity, superlattices and nanomachining." *New Journal of Chemistry* **35**(4): 755-763.
- Sill, K. ve T. Emrick (2004). "Nitroxide-mediated radical polymerization from CdSe nanoparticles." *Chemistry of Materials* **16**(7): 1240-1243.
- Skaff, H. ve T. Emrick (2003). "The use of 4-substituted pyridines to afford amphiphilic, pegylated cadmium selenide nanoparticles." *Chemical Communications*(1): 52-53.
- Skaff, H. ve T. Emrick (2004). "Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization from unprotected cadmium selenide nanoparticles." *Angewandte Chemie-International Edition* **43**(40): 5383-5386.
- Skaff, H., M. F. Ilker, E. B. Coughlin ve T. Emrick (2002). "Preparation of cadmium selenide-polyolefin composites from functional phosphine oxides and ruthenium-based metathesis." *Journal of the American Chemical Society* **124**(20): 5729-5733.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Skaff, H., K. Sill ve T. Emrick (2004). "Quantum dots tailored with poly(para-phenylene vinylene)." *Journal of the American Chemical Society* **126**(36): 11322-11325.
- Sliem, M. A., A. Chemseddine, U. Bloeck ve R. A. Fischer (2011). "PbSe nanocrystal shape development: oriented attachment at mild conditions and microwave assisted growth of nanocubes." *Crystengcomm* **13**(2): 483-488.
- Slyozov, I. L. A. V. (1961). "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions." *J. Phys. Chem.* **19**(1-2): 35-50.
- Smetana, A. B., K. J. Klabunde ve C. M. Sorensen (2005). "Synthesis of spherical silver nanoparticles by digestive ripening, stabilization with various agents, and their 3-D and 2-D superlattice formation." *Journal of Colloid and Interface Science* **284**(2): 521-526.
- Stoeva, S., K. J. Klabunde, C. M. Sorensen ve I. Dragieva (2002). "Gram-scale synthesis of monodisperse gold colloids by the solvated metal atom dispersion method and digestive ripening and their organization into two- and three-dimensional structures." *Journal of the American Chemical Society* **124**(10): 2305-2311.
- Storhoff, J. J. ve C. A. Mirkin (1999). "Programmed materials synthesis with DNA." *Chemical Reviews* **99**(7): 1849-1862.
- Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko ve E. V. Shevchenko (2010). "Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications." *Chemical Reviews* **110**(1): 389-458.
- Talapin, A. R., M. Haase ve H. Weller (2001). "Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study." *J. Phys. Chem. B* **105**(49): 12278-12285.
- Talapin, D. V., J. H. Nelson, E. V. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadler ve A. P. Alivisatos (2007). "Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies." *Nano Letters* **7**(10): 2951-2959.
- Trindade T., P. O. B. A. N. P. (2001). "Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives." *Chem. Mater.* **13**: 3843-3858.
- Trnka, T. M. ve R. H. Grubbs (2001). "The development of L₂X₂Ru = CHR olefin metathesis catalysts: An organometallic success story." *Accounts of Chemical Research* **34**(1): 18-29.
- Wang, C. W. ve M. G. Moffitt (2004). "Surface-tunable photoluminescence from block copolymer-stabilized cadmium sulfide quantum dots." *Langmuir* **20**(26): 11784-11796.
- Wang, L., X. J. Zhang, J. D. Zhang, H. K. Tian, Y. F. Lu, Y. H. Geng ve F. S. Wang (2014). "Synthesis and characterization of oligo(2,5-bis(3-dodecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)s: effect of the chain length and end-groups on their optical and charge transport properties." *Journal of Materials Chemistry C* **2**(46): 9978-9986.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, Y. A., J. J. Li, H. Y. Chen ve X. G. Peng (2002). "Stabilization of inorganic nanocrystals by organic dendrons." *Journal of the American Chemical Society* **124**(10): 2293-2298.
- Wuister, S. F., C. D. M. Donega ve A. Meijerink (2004). "Luminescence temperature anti-quenching of water-soluble CdTe quantum dots: Role of the solvent." *Journal of the American Chemical Society* **126**(33): 10397-10402.
- Xie, R. G., U. Kolb, J. X. Li, T. Basche ve A. Mews (2005). "Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-Core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS multishell nanocrystals." *Journal of the American Chemical Society* **127**(20): 7480-7488.
- Xin, H. L. L. ve H. M. Zheng (2012). "In Situ Observation of Oscillatory Growth of Bismuth Nanoparticles." *Nano Letters* **12**(3): 1470-1474.
- Yuk, J. M., J. Park, P. Ercius, K. Kim, D. J. Hellebusch, M. F. Crommie, J. Y. Lee, A. Zettl ve A. P. Alivisatos (2012). "High-Resolution EM of Colloidal Nanocrystal Growth Using Graphene Liquid Cells." *Science* **336**(6077): 61-64.
- Zhang, Q. Feng, Z. Wang ve G. Zhou (2013). "Novel Tiyazolo [5,4-d] tiyazole -Based Organic Dyes for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, ." *Chem. Asian J.*, **8** 939 - 946.
- Zhang, Q. B., J. P. Xie, J. H. Yang ve J. Y. Lee (2009). "Monodisperse Icosahedral Ag, Au, and Pd Nanoparticles: Size Control Strategy and Superlattice Formation." *Acs Nano* **3**(1): 139-148.
- Zhang, Q. L., S. Gupta, T. Emrick ve T. P. Russell (2006). "Surface-functionalized CdSe nanorods for assembly in diblock copolymer templates." *Journal of the American Chemical Society* **128**(12): 3898-3899.
- Zhao, H. Y., E. P. Douglas, B. S. Harrison ve K. S. Schanze (2001). "Preparation of CdS nanoparticles in salt-induced block copolymer micelles." *Langmuir* **17**(26): 8428-8433.
- Zheng, H. M., R. K. Smith, Y. W. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen ve A. P. Alivisatos (2009). "Observation of Single Colloidal Platinum Nanocrystal Growth Trajectories." *Science* **324**(5932): 1309-1312.