



**Esnek kuantum noktacık tabanlı platformlarda üretilen
yenilikçi organik ışık saçan diyotlar**

Program Kodu: 3501

Proje No: 114E107

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Evren Mutlugün

MAYIS 2018
KAYSERİ

Önsöz (Türkçe)

Bu projede, elektriksel uyarım ile ışıyan esnek ve esnek olmayan OLED yapılarının üretilmesi, üretilen cihaz üzerine desteksiz durabilen (free-standing) esnek kuantum noktacık filmlerin renk dönüştürücü ajanlar olarak geliştirilmesi ve yenilikçi yaklaşımlarla yüksek kalitede beyaz ışık üretilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda ilk olarak yüksek verimli kuantum noktacıklarının sentez ve karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi planlanmıştır ve gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kuantum noktacıkları farklı şeffaf polimerler ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak en iyi bileşim ve en iyi kuantum noktacık polimer yapılarının elde edilmesi planlanmıştır. Üretilen polimerik filmlerin fotoluminesan özellikleri ve karakterizasyonları ayrıntılı olarak yapılmıştır. Projedeki amaca uygun yapıda farklı OLED mimarilerinin denenmesi ve ayrıca esnek yapıda OLED üretimi gerçekleştirilmiştir. OLED yapısı elektriksel uyarım ile ışıyacak ve tabanda gömülü olan nanokristallerin de optik olarak uyarılması sağlanmıştır. Esnek taban içerisindeki farklı boyutlardaki ve farklı ışımaya özelliklerine sahip kuantum noktacıkların bulunması (örneğin yeşil ve kırmızı), üretilecek olan ışık saçan diyottan gelen mavi ışımaya ile birleşip ayarlanabilir beyaz ışık üretimi sağlanmıştır. Proje kapsamında ışınımsal ve ışınımsal olmayan enerji transferi yoluyla üretilen beyaz ışık tayfının ayarlanabilmesi gerçekleştirilmiştir. Önerilen bu yapı, ilk defa uygulanacak haliyle, yenilikçi ve üstün bir yolla, esnek platformda ayarlanabilir ve yüksek verimli beyaz ışık uygulamalarını göstermiştir.

Bu proje Tübitak tarafından desteklenmiştir.

İçindekiler

1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	6
3.1. Yarı iletken kuantum noktacıklarının sentezi ve desteksiz durabilen esnek kuantum noktacıık filmlerinin üretimi.....	6
3.2 Beyaz ışık üretimi için tayfsal (spektral) hesaplamalar.....	8
3.3 Organik ışık saçan diyotların (OLED) esnek filmler üzerinde farbikasyonu.....	9
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	12
4.1 Yarıiletken kuantum nokta sentezi, karakterizasyonu ve polimerik film üretimi.....	13
4.1.1 Cd-içermeyen kuantum nokta yapıların sentezi, karakterizasyonu ve polimerik film üretimi.....	13
4.1.1.1 InP/ZnS Kuantum nokta sentezi.....	14
4.1.1.1.1 Sülfür prekürsör (DDT) etkisi.....	16
4.1.1.1.2 Ligand etkisi.....	18
4.1.1.1.3 Fosfor prekürsör (TMS)3P etkisi.....	20
4.1.1.1.4 In/P oranının etkisi.....	20
4.1.1.1.5 Karakterizasyon.....	23
4.1.1.1.6 InP/ZnS yeni sentez reçetesi ve (TMPS)3P ekleme sıcaklığının kuantum noktacıık optik özelliklerine etkisinin optimizasyonu	28
4.1.1.1.7 Kırmızı Işıyan InP/ZnS Kuantum Parçacııkların Sentezi.....	34
4.1.1.1.8 InP/ZnS Kuantum parçacııklarının optik özelliklerine zincir uzunluğunun etkisi....	36
4.1.1.1.9 Zinc (Çinko) Çeşidi ve Konsantrasyonunun InP/ZnS Kuantum Parçacııklarının Optik Özelliklerine Etkisi ve FRET Enerji Transferi.....	41
4.1.1.1.9.1 Sentez Prosedürü.....	41
4.1.1.1.9.2 Ölçümler ve Karakterizasyon İşlemleri.....	42
4.1.1.1.9.3 Sonuç.....	51
4.1.1.1.10 Homojen kuantum nokta film üretimi.....	52
4.1.1.1.11 InP/ZnS kuantum noktacııkların makrokristal tuzların içerisine gömülüp pellet formda verimli beyaz ışık eldesi ve kuantum noktalar arasındaki eksitonik etkileşimler.....	54
4.1.1.2 Kırmızı ışıyan InP/ZnSe kuantum noktacııkların optimizasyonu.....	56
4.1.1.3 InP/GaP/ZnS kuantum noktacııkların sentezi.....	58
4.1.1.4 InP/ZnSeS/ZnS QDs sentez yöntemi.....	60
4.1.1.4.1 Yeşil ışıyan InP/ZnSeS/ZnS QDs sentez yöntemi ve deney sonuçları.....	60
4.1.1.4.2 Kırmızı Işıyan InP/ZnSeS/ZnS Sentez Yöntemi	62

4.1.1.5 Beyaz LED Üretimi için Kırmızı ve Yeşil Kuantum Noktacık Barındıran Polimer Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu.....	65
4.1.2 CdSe/ZnS kuantum noktacıkların sentezi, karakterizasyonu ve polimerik film üretimi.	72
4.1.2.1 Kırmızı Işıyan CdSe/ZnS Kuantum Noktacıkları için Deneysel Prosedür.....	72
4.1.2.2 Yeşil Işıyan CdSe/ZnS Kuantum Noktacıkları için Deneysel Prosedür.....	74
4.1.2.3 Sentezlenen Kuantum Noktacıklarıyla Esnek Film Hazırlanışı.....	81
4.1.3 CdSe/ZnS Kuantum Noktacıklarıyla Hazırlanan Polimerin Elektrospining Tekniği İle Lifli Yapılara Dönüştürülerek Beyaz Işık Elde Edilmesi.....	84
4.1.3.1 Sentez Prosedürü.....	84
4.1.3.2 Ölçümler ve Karakterizasyon İşlemleri.....	85
4.1.3.3 Elektrospining tekniği İle lifli yapıların elde edilmesi ve enerji transferi.....	88
4.1.3.4 Lifli yapılar yardımıyla beyaz ışık elde edilmesi.....	91
4.2 Nano ışığıcıların yüksek kalitede beyaz ışık için teorik simülasyonu.....	94
4.3 Aygıt fabrikasyonu ve karakterizasyonu.....	111
4.3.1 Kuantum noktalar ile OLED Üretimi ve Karakterizasyonu.....	111
4.3.2 Mavi ışığıyan kuantum noktalar ve organik numuneler ile mavi OLED Üretimi ve Karakterizasyonu.....	119
4.3.2.1 Esnek Tabanlı OLED İçin Mavi Işıyan Malzemenin Seçimi.....	119
4.3.2.2 Mavi Renkli OLED Üretimi.....	120
4.3.2.3 ZnO Nano Parçacıkların Sentezi.....	126
4.3.2.4 Beyaz ışık için renk dönüşümünü gerçekleştirecek kuantum noktacıık içeren filmlerin üretimi ve beyaz ışık elde edilmesi.....	127
4.3.2.5 Kuantum Noktacıklar Arası FRET Enerji Transferi Ölçümü.....	131
4.3.2.6 Esnek OLED-QD film melez yapısı.....	134
5. SONUÇ.....	135

Tablo ve şekil listeleri

- Tablo 1. Sülfür prekürsör miktarının kuantum noktacık sentezine etkisi
- Tablo 2. Sentez sonucu elde edilen kuantum noktacıkların optiksel özellikleri
- Tablo 3. Sentez aşamaları ve her bir aşamada gerçekleştirilen ölçümler sonucu bulunan kuantum noktacıklarının optik özellikleri
- Tablo 4. Sentezin her bir aşamasında alınan numunelerin zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü
- Tablo 5. 90 °C de prekürsör enjeksiyonu sonucu oluşan kuantum noktacıkların EDX analizi
- Tablo 6. Farklı sıcaklıklarda (TMS)₃P ekleme sıcaklığına göre optik özellikler
- Tablo 7. Farklı (TMS)₃P ekleme sıcaklığına sahip numunelerin zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümünün ömür fit değerleri
- Tablo 8. Farklı (TMS)₃P ekleme sıcaklığına sahip numunelerin EDX ölçüm sonuçları
- Tablo 9. Kullanılan (DMA)₃P miktarına göre değişen sentez sonuçları
- Tablo 10. Uzun zincir uzunluğuna sahip kuantum parçacıkların optik özellikleri
- Tablo 11. Kısa zincir uzunluğuna sahip kuantum parçacıkların optik özelliklerinin kıyaslanması
- Tablo 12. Zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümünde kullanılan fit parametreleri ile elde edilen datalar
- Tablo 13. Hexanoic asit kullanılarak elde edilen kuantum noktacıkların EDX analizi
- Tablo 14. Stearik asit kullanılarak elde edilen kuantum noktacıkların EDX analizi
- Tablo 15. Zinc kaynağının sentezlenen malzemenin optik özelliklerine etkisi
- Tablo 16. Zn konsantrasyonunun elde edilen kuantum noktacıkların optik özelliklerine etkisi
- Tablo 17. Multishell ile elde edilen kuantum noktacıkların optik özelliklerinin karşılaştırması
- Tablo 18. Multishell ile elde edilen kuantum noktacıkların zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü fit değerleri
- Tablo 19. Kırmızı ışık yayan InP/ZnS kuantum noktacıkların optik özellikleri
- Tablo 20. Kırmızı ve yeşil ışık yayan InP/ZnS yarıiletken kuantum noktacıklı yapıların zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü fit değerleri
- Tablo 21. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan polimerik kuantum noktacıklı filmlerin zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü ile elde edilmiş fit değerleri.
- Tablo 22. Kullanılan (DMA)₃P miktarına göre değişen sentez sonuçları
- Tablo 23. CdSe/ZnS Yeşil, sarı ve kırmızı ışık yayan kuantum parçacıkların EDX analizi
- Tablo 24. Yeşil, sarı ve kırmızı ışık yayan CdSe/ZnS için zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümünün ömür fit değerleri

Tablo 25. Cd-tabanlı yeşil, sarı ve kırmızı CdSe/ZnS kuantum noktacıkların film hallerinin zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümünde elde edilen dataları

Tablo 26. Sentezlenen CdSe/ZnS kuantum noktacıklarının optik özellikleri

Tablo 27. CdSe/ZnS kuantum noktacıklarının sıvı hallerinin zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü fit değerleri

Tablo 28. Hazırlanan örneklerin içeriklerinin gösterimi

Tablo 29. Donor ve akseptör oranlarının değişimine göre ışımaya kinetiklerinin analizi (donor ışımaya dalgaboyunda)

Tablo 30. Donor ve akseptör oranlarının değişimine göre ışımaya kinetiklerinin analizi (akseptör ışımaya dalgaboyunda)

Tablo 31. CIE renk eşleme fonksiyonlarının değerleri

Tablo 32. CIE standart referans renklerinin değerleri

Tablo 33. CIE günışığı değerleri

Tablo 34. Kırmızı ve yeşil parametrelerinin aralık tayini için kaba hesaplama sonuçları

Tablo 35. Kaliteli beyaz ışık için maksimum CRI sonucu veren parametre setleri

Tablo 36. Kaliteli beyaz ışık için maksimum CCT sonucu veren parametre setleri

Tablo 37. Kaliteli beyaz ışık için maksimum LER sonucu veren parametre setleri

Tablo 38. Yüksek kaliteli beyaz ışık için simülasyon sonuçları

Tablo 39. InP tabanlı kuantum noktacıklar için yüksek kaliteli beyaz ışık sonuçları

Tablo 40. Dört renkli beyaz ışığa ait simülasyon sonuçları

Tablo 41. Kuantum noktacıkların TRPL analiz tablosu

Şekil 1. (a) yarıiletken koloidal kuantum noktacıklarının sentezi için Abdullah Gül

Üniversitesi'nde kurulan sentez sisteminin fotoğrafı (b) bu proje kapsamında sentezlenen InP/ZnS yapıdaki farklı büyüklükteki kuantum noktacıklarının morötesi ışık altında ışması

Şekil 2. (a) Projenin kuantum noktacık tabanı üretimi ile ilgili olan kısmı için süreç şeması (b) bu kısmın gerçekleştirilmesi ile elde edilecek benzer filmler

Şekil 3. Mavi ışık yanıtı için Alt elektrot/PEDOT:PSS/Poly-TPD/TPBI/LiF/Al aygıt mimarileri ve yaklaşık temsili HOMO-LUMO seviyelerine uygun bant diyagram gösterimi

Şekil 4. Kuantum noktacık tabanı için tasarım alternatifleri (a) yeşil katman üzerine kırmızı katman (b) kırmızı katman üzerine yeşil katman (c) her iki tip kuantum noktacıkların karıştırıldığı durum

Şekil 5. InP/ZnS kuantum noktacıkların UV-vis. soğurma ve fotoluminesans spektrumu

Şekil 6. Sıcak ekleme metodu ile üretilen InP/ZnS nanokristal kuantum noktacıkların UV-vis. soğurma ve fotoluminesans spektrumu

Şekil 7. DDT miktarının değişimine bağlı olarak değişen (a) Absorbans ve (b) fotoluminesans grafikleri

Şekil 8. 0,3 mmol MA kullanılarak sentezlenen kuantum noktacıkların UV-vis. absorbans ve fotoluminesans spektrumu

Şekil 9. MA miktarı değiştirilerek sentezlenen kuantum noktacıkların UV-vis. absorbans ve fotoluminesans spektrumu

Şekil 10. (a) Absorbans değerinin, (b) fotoluminesans spektrumunun MA miktarı ile değişimi

Şekil 11. Kuantum verimliliğinin ve FWHM değerinin (TMS)3P miktarı ile değişimi

Şekil 12. (a) Absorbans değerinin, (b) fotoluminesans spektrumunun (TMS)3P miktarı ile değişimi

Şekil 13. (a) Absorbans değerinin, (b) fotoluminesans spektrumunun In/P miktarı ile değişimi

Şekil 14. (a) FWHM değerinin, (b) Kuantum verimliliğinin In/P miktarı ile değişimi

Şekil 15. Sentezlenen InP/ZnS kuantum parçacıklarının UV ışığı altındaki görünüşü (sağdaki şekil), güneş ışığındaki görünüşü (soldaki şekil)

Şekil 16. Octadecene içerisinde, InAc ve MA ile birlikte sentezlenen InPZnS alaşım/ZnS kabuk kuantum noktacıklarının FTIR spektrumu

Şekil 17. InPZnS alaşım/ZnS kabuk yapıları kuantum noktacıklı yapının (a) X-ışını kırınım deseni, (b) TEM görüntüsü ve (c) UV ışığı altındaki yaydığı renkler

Şekil 18. Her bir sentez aşaması sonucu alınan ölçümlerde bulunan sonuçlar a) kuantum verimlilikleri ile ışınım dalga boyları b) Absorbans değeri c) Herbir aşamadaki kuantum verimlilikler d) Zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü

Şekil 19. Yeni tasarlanarak gerçekleştirilen ve (TMS)3P enjeksiyon sıcaklığının 90oC olduğu deneyin absorbans ve fotoluminesans ölçüm sonucu. (Bu kuantum noktacık için ışınım verimliliği %90 üzerinde bulunmuştur)

Şekil 20. Sentezlenen kuantum parçacıklarının a) gün ışığındaki b) mor ötesi ışık altında çekilmiş fotoğrafı

Şekil 21. Sentezlenen kuantum parçacıklarının TEM fotoğrafları

Şekil 22. Sentezlenen kuantum noktacıkların (a) FT-IR ve (b) XRD spektrumu

Şekil 23. Farklı (TMS)3P ekleme sıcaklığına göre sentezlenen kuantum noktacıkların zaman çözünürlüklü fotoluminesans karakteristiği

Şekil 24. Çekirdek büyütme sıcaklığının a) ve (b) düşük olduğu sıcaklıktaki (90oC) numunenin (c) ve (d) yüksek olduğu sıcaklıktaki (240oC) TEM fotoğrafı

Şekil 25. Çekirdek oluşma sıcaklığına bağlı XRD ölçümü

Şekil 26. Farklı (DMA)3P miktarına göre sentezlenen InP/ZnS kuantum parçacıklarının fotoluminesans spektrumu

Şekil 27. InP/ZnS kuantum parçacıkların sentezinde kullanılan ligandın zincir uzunluğunun sentez sonucuna etkisi

Şekil 28. Hexanoic ve stearik asitli kuantum noktacıkların (a) Fotoluminesans uyarılma spectrumu, (b) zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü (c) UV ışığı ile uyarılırken çekilen fotoğrafı

Şekil 29. (a) Hexanoic ve (b) stearik asitli kuantum noktacıkların TEM fotoğrafları ile bu fotoğrafların üzerine konulmuş kuantum noktacıkların ebatlarının gösterildiği histogram

Şekil 30. Hexanoic ve stearik asitli kuantum noktacıkların XRD analizi.

Şekil 31. Zinc acetate, Zinc, Zinc stearate, Zinc undecylate ve Zinc acetate dihydrate kimyasalları kullanılarak elde edilen InP/ZnS kuantum noktacıklarının absorpsiyon ve fotoluminesans spektrumları

Şekil 32. Kullanılan Zn kaynağına göre elde edilen kuantum verimlilik ve fotoluminesans tepe dalga boyları

Şekil 33. Zn konsantrasyonuna göre kuantum verimlilik değerlerinin değişimi

Şekil 34. Zn konsantrasyonuna göre kuantum verimlilik değerlerinin değişimi

Şekil 35. Kullanılan (DMA)3P miktarının değişimi ile değişen (a) Absorpsiyon (b) Fotoluminesans (c) Kuantum verimlilik-FWHM (d) Zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü

Şekil 36. Yeşil ve kırmızı kuantum noktacıkların ebatlarını Zeta-sizer cihazı yardımıyla ölçülen boyutları

Şekil 37. Kullanılan (DMA)3P miktarının değişimi ile değişen (a) Absorpsiyon (b) Fotoluminesans (c) Kuantum verimlilik-FWHM (d) Zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü

Şekil 38. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan polimerik kuantum noktacıklı filmlerin zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü.

Şekil 39. Polimer ile karıştırılan farklı boyutlardaki kuantum noktacıklar

Şekil 40. Üretilen bir kırmızı ışık filmin gün ışığında ve UV altında fotoğrafı

Şekil 41. Üretilen örnek bir film için alınan soğurma grafikleri ve birinci eksitonik tepe noktasına odaklanılmış

Şekil 42. Yeşil ve kırmızı kuantum nokta-tuz karışımı (a) UV ışınımı olmadan, (b) UV-ışınımı ile, (c) Sadece yeşil ve kırmızı pellet yapılar d) kırmızı ve yeşil oranı değişimi ile elde edilen karışım halinde pellet yapılar

Şekil 43. (a) Farklı konsantrasyonda kırmızı: yeşil oranları için zaman çözünürlüklü fotoluminesans eğrileri (b) Akseptör ışınımının donör miktarına göre değişimi (c) R:G (0.35:0) ve (0.35:1) konsantrasyonlarının akseptör dalga boyundaki analize göre ışınım kinetikleri, (d) Tek başına donör, tek akseptör ve ikisi birlikte fotoluminesans eğrileri

Şekil 44. (a) Farklı kırmızı ve yeşil oranlarına göre CIE diagramında beyaz koordinatları (b) Elde edilen mavi LED hibrit pellet gösterimi

Şekil 45. Sentezlenen InP/ZnSe kuantum parçacıklarının Fotoluminesans spektrumu

Şekil 46. Sentezlenen InP/GaP/ZnS için absorpsiyon ve fotoluminesans spektrumu

Şekil 47. Palmitik asit miktarı modifiye edilerek sentezlenen InP/GaP/ZnS için absorpsiyon ve fotoluminesans spektrumu

Şekil 48. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların absorbands ve fotolüminesans spektrumları

Şekil 49. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların zeta-sizer ölçüm sonuçları

Şekil 50. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların absorbands ve fotolüminesans spektrumları

Şekil 51. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların absorbands ve fotolüminesans spektrumları

Şekil 52. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların zeta-sizer ölçüm sonucu

Şekil 53. Değişen miktarlarda kuantum noktacık içeren 10 ve 30 mikronluk filmler

Şekil 54. İnce polimer filminden geçen mavi ışık (a), ince polimer filme konsantrasyonu artırılan kuantum noktacıkların aglamere olması ve desen oluşturması (b)

Şekil 48. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların absorbands ve fotolüminesans spektrumları

Şekil 50. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların absorbands ve fotolüminesans spektrumları

Şekil 49. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların zeta-sizer ölçüm sonuçları

Şekil 51. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların absorbands ve fotolüminesans spektrumları

Şekil 52. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların zeta-sizer ölçüm sonucu

Şekil 53. Değişen miktarlarda kuantum noktacık içeren 10 ve 30 mikronluk filmler

Şekil 54. İnce polimer filminden geçen mavi ışık (a), ince polimer filme konsantrasyonu artırılan kuantum noktacıkların aglamere olması ve desen oluşturması (b)

Şekil 55. 8X ve 12X'li 1:5 orana sahip filmler ve renk dönüşümündeki yetersizliği

Şekil 56. 12X 1:5 orana sahip filmin mavi LED ile uyarılması spektrumu

Şekil 57. 60X 1:10 filminin mavi LED ile uyarılması spektrumu

Şekil 58. 120X 1:10 filminin mavi LED ile uyarılması spektrumu

Şekil 59. Mavi LED üzerinde kırmızı ve yeşil kuantum noktacık içeren %26,66 yoğunluğa sahip polimer filmler (a) 1:10, 120X (b)1:10, 60X

Şekil 60. 90X 1:9 filminin mavi LED ile uyarılması spektrumu

Şekil 61. 1:10 90X filminin üç farklı noktadan fotolüminesans ölçümünün yapılmasıyla elde edilen spektrumlar

Şekil 62. Film içinde bulunan renk bileşenlerinin farklı kombinasyonlarının simülasyonu

Şekil 63. Farklı renk kombinasyonlarının oluşturduğu beyaz noktalarının renk gamı içindeki yerleri

Şekil 64. Kırmızı ışık yayan CdSe/ZnS için fotolüminesans spektrumu

Şekil 65. 90 saniye beklenilerek sentezlenen kuantum parçacıkların absorbands ve fotolüminesans spektrumu

Şekil 66. Sentezlenen yeşil ışıyan CdSe/ZnS kuantum noktacıkların absorbands ve fotolüminesans spektrumu

Şekil 67. Sentezlenen CdSe/ZnS noktacıkların absorbands ve fotolüminesans spektrumu ve sentez sonrası soğutulduktan hemen sonraki fotoğrafı

Şekil 68. Yeşil ışıyan kuantum noktacıkları ile Rh 6G'nin absorbands ve fotolüminesans spektrumu

Şekil 69. Sarı ışıyan kuantum noktacıkları ile Rh 6G'nin absorbands ve fotolüminesans spektrumu

Şekil 70. Kırmızı ışıyan kuantum noktacıkları ile Sulphorhdamine 101'in absorbands ve fotolüminesans spektrumu

Şekil 71. Yeşil, sarı ve kırmızı ışıyan CdSe/ZnS kuantum noktacıklarının soğurma ve fotolüminesans spektrumu

Şekil 72. CdSe/ZnS a)Yeşil ışıyan b) sarı ışıyan ve c) kırmızı ışıyan kuantum noktacıklarının TEM görüntüleri

Şekil 73. CdSe/ZnS Yeşil, sarı ve kırmızı kuantum noktacıkların zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü.

Şekil 74. Karışımın cam üzerine dökülmesinin hemen sonrasındaki fotoğraflardan a) Yeşil ve

kırmızı film-gün ışığında b) Yeşil ve kırmızı film-UV ışığındaki görüntüsü c) yeşil, sarı ve kırmızı kuantum nokta polimer filmlerin cam üzerine döküldükten hemen sonraki fotoğrafı

Şekil 75. a) UV ışık altında yeşil, sarı ve kırmızı filmlerin fotoğrafı b) UV ışık altında esnek kırmızı filmin görüntüsü

Şekil 76. Yeşil, sarı ve kırmızı filmlerin zaman çözünürlüklü fotolüminesans eğrileri

Şekil 77. (a) Kırmızı (b) yeşil ışıyan CdSe/ZnS kuantum noktacıklarının fotolüminesans, absorbands ve fotolüminesans uyarılma spektrumu (c) zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü

Şekil 78. CdSe/ZnS kuantum noktacıklarının XRD ölçümü

Şekil 79. Yeşil ve kırmızı ışıyan CdSe/ZnS kuantum noktacıklarının XPS analizi

Şekil 80. (Donor/akseptör oranlarının değişimine göre) Donor ışıma dalgaboyunda alınan zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü

Şekil 81. (Donor/akseptör oranlarının değişimine göre) Akseptör şıma dalgaboyunda alınan zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü (akseptör ışıma dalgaboyunda)

Şekil 82. Donor/akseptör oranlarının 5:5 olduğu durumda enerji transferi sonucunda donor ışımasındaki azalma ve akseptör ışımasındaki artma

Şekil 83. Üretilen nanofiberlerin morötesi ve oda ışığı altındaki görünümüleri

Şekil 84. Kuantum noktalı nanofiber için mavi LED ile entegre elde edilen beyaz ışık spektrumu (deneysel)

Şekil 85. Kullanılan dar ışığıcıların mavi LED ile entegresinde nanofiberde elde edilebilecek en yüksek CRI değerine karşılık gelen spectrum.

Şekil 86. Kullanılan dar ışığıcıların mavi LED ile entegresinde nanofiberde elde edilebilecek CCT<4000 için elde edilebilecek en yüksek CRI (62.07) değerine karşılık gelen spectrum.

Şekil 87. CIE renk eşleme fonksiyonları.

Şekil 88. CIE 1931 renk gamı.

Şekil 89. MIREN değer eğrileri.

Şekil 90. Eşsıcaklık eğrileri ve komşuluklar.

Şekil 91. Robertson metodu interpolasyon gösterimi.

Şekil 92. CIE standart referans renkleri.

Şekil 93. Renk gamı üzerinde renk kayması

Şekil 94. Dört renkli beyaz ışık için simülasyonda elde edilen beyaz koordinatları

Şekil 95. Farklı yıkama miktarları ile elde edilen, voltaja göre parlaklık değerlerinin gösterimi

Şekil 96. En iyi aygıt ile elde edilen elektrolümensans spektrumlarının uygulanan potansiyel farka bağlı değişimi

Şekil 97. AGÜ'ye kurulumu gerçekleştirilen Glove Box entegre OLED fabrikasyon sistemi (organik ve metal buharlaştırıcı) ve metal buharlaştırıcı sistemi

Şekil 98. Kırmızı ışık kıantım nokta yapılarının cihaz performans değerleri ve elektriksel karakterizasyonu

Şekil 99. Yeşil ışık kıantım nokta yapılarının cihaz performans değerleri ve elektriksel karakterizasyonu

Şekil 100. Kırmızı ışık kıantım nokta yapılarının optimize edilmiş cihaz performans değerleri

Şekil 101. Yeşil ışık kıantım nokta yapılarının optimize edilmiş cihaz performans değerleri

Şekil 102. Cam tabanlı OLED (solda), PET tabanlı OLED (sağda)

Şekil 103. Poly-TPD tabanlı OLED fotoğrafı

Şekil 104. Poly-TPD tabanlı OLED ışık spektrumu

Şekil 105. Poly-TPD tabanlı OLED akım – gerilim (a) ve lüminans – gerilim (b) grafikleri

Şekil 106. 2 numaralı OLED cihazın elektrolüminesans spektrumu ile kullanılan kıantım noktacığın solüsyon halindeki fotolüminesans spektrumunun kıyaslamalı grafiği

Şekil 107. CdZnS/ZnS kıantım noktacığın tabanlı OLED akım – gerilim (a) ve lüminans – gerilim (b) grafikleri

Şekil 108. PET tabanlı esnek mavi OLED üzerinde yerleştirilmiş film üzerinden alınan spektrum ölçümü (CRI 90,5; CCT 3239K)

Şekil 109. Cam tabanlı mavi OLED üzerinde yerleştirilmiş film üzerinden alınan spektrum ölçümü (CRI 93,8; CCT 2328K)

Şekil 110. Cam tabanlı mavi OLED üzerinde yerleştirilmiş 1 numaralı film üzerinden alınan spektrum ölçümü (CRI 87; CCT 2182K)

Şekil 111. Cam tabanlı mavi OLED üzerinde yerleştirilmiş 2 numaralı film üzerinden alınan spektrum ölçümü (CRI 78; CCT 1924K)

Şekil 112. Cam tabanlı mavi OLED üzerinde yerleştirilmiş 3 numaralı film üzerinden alınan spektrum ölçümü (CRI 84; CCT 1974K)

Şekil 113. Kuantum noktacıklar arası ışımsız enerji transferinin tespiti için yapılan TRPL ölçümü grafiği

Şekil 114. Kuantum noktacıkların eşit miktarlarda olmalarına rağmen tek bir film içinde karışık bulunduğu ve ayrı filmler içerisinde bulunduğu durumlarda ürettikleri beyaz ışığın karşılaştırılması grafiği

Şekil 115. Esnek kuantum noktacık tabanlı yenilikçi organik ışık saçan diyot fotoğrafları

Özet

Işık saçan organik diyotlarda renk saflığı ve dalga boyunun ayarlanabilmesini sağlamak için kuantum noktacıkları kullanmak büyük önem arz etmektedir. Yarı iletken koloidal kuantum noktacıklar biyo-teknolojiden opto-elektronığe uzanan geniş bir yelpazede ışık hasadı uygulamaları için oldukça önemli malzemelerdir. Birkaç nanometreden onlarca nanometreye uzanan fiziksel boyutları, kuantum noktacıkların kuantum mekaniksel özelliklerini ön plana çıkarır. Boyutlarının değiştirilmesiyle optik ışıma ve soğurma tayflarının değişimi, dar ışıma tayfları, yüksek kuantum verimlilikleri ve uzun süreli ışıma kararlılıkları kuantum noktacıkları diğer ışık saçan organik boya ve floroforlardan üstün hale getirmektedir.

Bu proje kapsamında yüksek verimli, Cd içermeyen, InP-tabanlı InP/ZnS kuantum noktaçık yarıiletken malzemeleri sentezlendi. Geliştirdiğimiz sentez reçetesi sayesinde kuantum verimlilik değerlerini yeşil ışık yayan kuantum noktacıklarda %90'lara yükseltmeyi ve renk saflığının göstergesi olan FWHM değerini ise 44 nm'ye kadar düşürmeyi başardık. Sentezlenen kuantum noktacıklar polimer içerisine gömülerek polimerik filmler hazırlandı ve bu polimerik filmler içerisindeki donör ve acceptor kuantum noktacıklar arasındaki enerji transferi araştırıldı. Ayrıca Cd içermeyen bu yarıiletken nanokristaller mavi LED üzerinde renk dönüşüm ajanları olarak kullanılarak beyaz ışığın tüm parametreleri araştırıldı ve kullanılan yöntem ile teorik hesaplamalar sayesinde kaliteli beyaz ışık üretimi gerçekleştirildi. Yüksek miktardaki renk saflığından dolayı Cd-tabanlı CdSe/ZnS kuantum noktacıkları da beyaz ışık üretiminde kullanılmak üzere sentezlendi. %98 kuantum verimliliğine ve 27 nm FWHM değerine ulaşıldı. Gerek CdSe temelli, gerekse InP temelli malzemeler için gerçekleştirilen bu çalışmalarda bu malzemeler için dünyadaki en yüksek kalite değerlerine ulaşılmıştır. Sentezlenen numuneler ile kendi başına durabilen esnek polimerik filmler üretildi ve yüksek saflıkta ışık yayan kuantum noktacıklar içeren polimerik filmler sayesinde yüksek kalitede beyaz ışık elde edildi.

Son olarak, üniversitemize OLED üretim sistemi alt yapısının kurulmasını takiben farklı mimarilere sahip OLED cihazları üretildi. Ayrıca son yıllarda kuantum noktaçık içeren OLED cihazlarındaki gelişmeler ışığında laboratuvar ortamında sentezlediğimiz kuantum noktacıkları OLED mimarisi içerisinde verimli bir şekilde kullanmayı ve esnek özellikteki OLED cihazını aktif bir şekilde çalıştırmayı başardık. Üretilen cihazların karakterizasyonu sonucunda kuantum noktaçık içeren OLED cihazının daha verimli ve kararlı olduğu anlaşıldı. Bu doğrultuda üniversitemiz laboratuvarında üretilen en verimli OLED cihazının üzerine projede açıklandığı şekliyle kendi başına durabilen esnek filmler konularak kaliteli beyaz ışık elde edildi. Dünyada ilk kez bu yaklaşımla üretilen yüksek kalitedeki beyaz ışığın ve sunulan bu yaklaşımın yeni teknolojilerle birlikte aktif bir şekilde kullanılacağını düşünmekteyiz.

Anahtar Kelimeler: Kuantum noktacıkları, ışık saçan diyotlar, ışınımsal ve ışınımsal olmayan enerji transferi



Summary

Using colloidal quantum dots in organic light emitting diodes in order to provide color purity and wavelength tunability is an important aspect. Semiconductor colloidal quantum dots are important materials for wide range of light harvesting applications ranging from biotechnology to optoelectronics. Their physical sizes from few to tens of nanometers allow them to exhibit quantum mechanical size effects. The emission wavelength and absorption profile tunability by changing the size, narrow emission spectral width, high quantum yield and long term photostability make quantum dots a superior material compared to other fluorescent agents like organic dyes and fluorophores.

In this project, highly efficient Cd-free InP-based InP/ZnS QDs semiconductor nanocrystals were synthesized. Given to the improved synthesis recipe, we successfully increased the quantum efficiency of the green emissive QDs up to 90% and decreased the FWHM value, which is the indicator of the color purity, down to 44 nm. Synthesized QDs were embedded in polymeric matrix and energy transfer in polymeric film between donor and acceptor quantum dots was explored. Furthermore, all white light parameters were investigated by using Cd-free nanocrystals as a color converter with the integration of blue LED. Owing to the used method and theoretical calculations, high quality white light generation were carried out. We also synthesized Cd-based CdSe/ZnS QDs due to the high color purity of their emission. Quantum efficiency and FWHM of the synthesized sample was found 98% and 27 nm, respectively. Polymeric free-standing films were produced by using synthesized samples and high quality white light was generated thanks to the highly efficient white light materials.

Finally, following the establishment of the OLED manufacturing infrastructure in our university, we succeed to use our QDs efficiently in the OLED architecture and to produce flexible OLED devices. We found out that QD incorporated OLED devices are more efficient than OLED devices without using QDs. High quality white light was generated by using highly flexible polymeric QD-films hybridized with blue emissive OLED device, which was produced in our laboratory during the project. We think that generated high quality white light and presented approach, which is the first time in the world, in this project will be used in new technologies.

Keywords: Quantum dots, light emitting diodes, radiative and nonradiative energy transfer

Sonuç Raporu Ana Metni

1. GİRİŞ

Esnek elektronik, günümüzde eğri yüzeylere sarılıp onların şeklini alan, esnek durumlarında işlevselliklerini yitirmeyen aygıtların yoğun olarak ele alındığı, oldukça hızlı gelişim gösteren, yeniliklere açık bir araştırma alanıdır. Esnek entegre devreler (Shahrjerdi ve Bedell, 2013), vücuttaki elektrokimyasal aktiviteleri gözlemleyen esnek yapılar (Kim vd., 2012), esnek piller (Hu vd., 2010), ve esnek güneş pilleri (Kaltenbrunner vd., 2012), esnek elektroniğin birkaç örneklerindedir. Bu alandaki en önemli örneklerden biri de **organik ışık saçan diyotlardır** (OLED).

Yarı iletken kuantum noktacıklarının OLED yapılarında kullanımı genel olarak ışıyan katman olarak küçük moleküller veya fosforesan malzeme katmanları yerine kuantum noktacıklarının kullanımı şeklinde olmaktadır. Kuantum noktacıklarının OLED uygulamaları için önemli kılan husus; dar, simetrik ve ayarlanabilir ışımaya tayflarıdır. Bahsedilen özelliklerinden ötürü kuantum noktacıkları farklı fiziksel mekanizmalar kullanılarak OLED yapılarında aktif ajanlar olarak kullanılmaktadır. Özellikle **kuantum noktacıklarının sahip olduğu dar ve simetrik ışımaya tayfı diğer floresan moleküllerle karşılaştırıldığında renk saflığı için onları vazgeçilmez kılmaktadır**. Endüstriyel açıdan incelendiğinde, kuantum noktacıklarının sahip olduğu pazar payının 2021 yılında 3.4 Milyar Dolara ulaşacağı öngörülmektedir. (BCC Research 2016)

Kuantum noktacıklarının OLED yapısında kullanıldığı aygıtlar kuantum noktacık organik ışık saçan diyot (QLED) olarak adlandırılmaktadır. QLED içerisinde ışık oluşumu için fiziksel mekanizmalar; direk yük enjeksiyon mekanizması ve/veya enerji transferi yolu ile eksiton enerjisinin aktarımıdır. İlk durumda, OLED yapısında bulunan elektron ve deşik geçiren katmanlar (elektron-hole transport layers) vasıtasıyla kuantum noktacıklara yük enjeksiyonu gerçekleştirilmekte ve eksiton oluşma bölgesi kuantum noktacık içerisinde olacak şekilde diğer tabakaların enerji seviyeleri ayarlanmaktadır. İkinci durumda, yani enerji transferi yoluyla kuantum noktacıktan ışımaya sağlanması durumunda ise eksiton ilk olarak kuantum noktacığa yakın olan yük iletim katmanlarında (organik tabakalarda) oluşmakta; sonrasında ise, oluşan eksiton enerjisi ışınımsal olmayan enerji transferi ile yakında bulunan kuantum noktacık tabakasına aktarılmaktadır. Bu bahsi geçen durum Förster tip ışınımsal olmayan enerji transferi mekanizması temellidir. Förster mekanizması temelli enerji transferi, verici ve alıcı molekül (donor-acceptor) arasında yakın mesafeye bağlı olarak gerçekleşen ve vericinin uyarılmasıyla oluşan eksiton enerjisinin, eksiton birleşmeden, hemen yakındaki



alıcı moleküle aktarılmasıyla gerçekleşir. Bunun sonucu olarak da tayfsal olarak vericinin ışımalarının azalmasına karşı alıcının ışımalarının arttığı gözlemlenir. Daha önce de Förster mekanizmasını hem sıvı, hem de film yapıları içinde ışık hasatı uygulamaları için gösterdik. (Mutlugün vd., 2009, 2010, 2012)

Hem direk yük enjeksiyonu, hem de enerji transferi kullanıldığı durumda OLED yapısı içerisinde organik tabakaların seçimi uygun şekilde gerçekleştirilerek en verimli haliyle kuantum noktacıta eksitonun ışınımsal şekilde birleşmesi sağlanmakta ve saf ışımada elde edilmektedir.

Bu projenin temel amacı; ayarlanabilir beyaz ışık üretimi için esnek yarı iletken kuantum noktacı tabanlı organik ışık saçan diyotların geliştirilmesidir. **Proje kapsamında üstün ve yenilikçi esnek kuantum noktacı filmleri üzerine ışık saçan organik diyotların fabrikasyonu** yapılmıştır. Bu proje kapsamında başlıca amaçlar:

- yüksek kaliteli yarı iletken kuantum noktacıları sentezlemek,
- kuantum noktacı temelli esnek tabanları hazırlamak,
- beyaz ışık üretmek için OLED yapılarını esnek platformlar üzerinde üretmektir.

Projenin başarıyla sonuçlanmasıyla beraber ulaştığımız hedefler aşağıda sunulmuştur.

1. yüksek kaliteli yarı iletken kuantum noktacıları sentezlemek,

- **% 88 kuantum verimlilik ve 44 nm FWHM** değerine sahip InP temelli **InP/ZnS** kuantum noktacı yarıiletkenler **sentezlendi**. Bu çalışmamız Cd-içermeyen kuantum noktacılar alanında birçok yeniliği içermesi ve yüksek kuantum verimlilik değerleri sayesinde 2016 yılında ACS dergilerinden **Journal of Physical Chemistry C** dergisinde yayınlandı. Sadece 2 yıl içerisinde Google scholar verilerine göre **21 atıf**, web of science verilerine göre 17 atıf aldı.
- **% 98 kuantum verimlilik ve 27 nm FWHM** değerine sahip CdSe temelli **CdSe/ZnS** kuantum noktacılar **sentezlendi**. Bu kuantum noktacı yapılar ile kendi başına durabilen (free-standing) esnek polimerik filmler üretildi ve bu filmler blue LED ile hibritleştirilerek yüksek kalitede beyaz ışık elde edildi. Hem ekran teknolojileri hem de aydınlatma teknolojileri için alternatif olabilecek çözümler, teorik hesaplamalar ve uygulamalar içeren yayınlımız **Nanotechnology** dergisinde 2016 yılında yayınlanmıştır. Bu yayınlımız da 2 yıl içerisinde **11 atıf** almıştır.
- **Projedeki bu hedef başarılı bir şekilde yerine getirilmiştir.**

2. kuantum noktacık temelli esnek tabanları hazırlamak,

- Kuantum noktacık temelli birçok film hazırlandı ve bu filmlerin hem saydam hem de homojen olmaları bu raporda da belirtildiği gibi başarılı bir şekilde gerçekleştirildi.
- **Hem CdSe/ZnS hem de InP/ZnS ve InP/ZnSeS/ZnS yapıda** kuantum noktacıkları ile **ayrı ayrı filmler üretildi ve bu filmlerin optik karakterizasyonu** gerçekleştirildi. Bu filmler ile beyaz ışığın parametrelerinden olan ve ışığın ne kadar gün ışığına yakın olduğunu gösteren CRI değeri bakımından da (CRI>90) çok yüksek kalitede beyaz ışık elde edildi. Bu değer üç renk ile elde edilebilecek en yüksek değerlerden biridir. Ayrıca **renk sıcaklığının da kontrol edilebildiği filmler** hazırlandı. **Hem day light hem de cool bölgede renk sıcaklığına sahip beyaz ışık elde edildi.**
- Cd-içermeyen malzeme sınıfına ait InP/ZnS kuantum noktacıkları kullanılarak hazırlanan filmler ile Förster resonance energy transfer mekanizması ayrıntılı bir şekilde incelendi. Bu çalışma 2017 yılında yine ACS dergilerinde **Journal of Physical Chemistry C** dergisinde yayınlandı. Sadece 1 yıl içerisinde 6 atıf almayı başardı. Bu çalışmanın da **esnek film içerisinde FRET mekanizmasının ayrıntılı işlendiği** ve yüksek verimli InP/ZnS kuantum noktacık sentezi ile birçok araştırmacı için çok faydalı bir çalışma olduğunu düşünüyoruz.
- **Projedeki bu hedef başarılı bir şekilde yerine getirilmiştir.**

3. beyaz ışık üretmek için OLED yapılarını esnek platformlar üzerinde üretmektir.

- OLED fabrikasyon ve karakterizasyon sisteminin üniversitemizde hem kurulması hem de aktif hale getirilmesi sağlandı. Kurulan bu sistem ile elektriksel olarak aktif hale getirilen ışıyıcı tabaka ile çalışan cihazları üretmeyi başardık.
- Projede tarif edildiği gibi ışıyıcı tabaka olarak hem organik malzemeyi hem de kuantum noktacıkları kullanarak mavi ışık yayan OLED cihazlarını ürettik. Ayrıca **esnek tabanlı OLED cihazını** da ürettik.
- Esnek OLED yapıları üzerine kaliteli beyaz ışık elde etmek amacıyla kırmızı ve yeşil Cd-içermeyen kuantum noktacıkları ile optimum konsantrasyondaki kuantum nokta-polimer karışımı kullanılarak elde edilen polimerik filmler, mavi ışık yayan OLED cihazı ile hibritleştirilerek çok yüksek kalitede beyaz ışık elde edildi. Önerdiğimiz bu yapı sayesinde 90,5'e varan CRI değerine ve 3239K CCT değerine sahip sıcak beyaz ışık üretildi.

- **Projenin bu hedefi de başarıyla yerine getirilmiştir.**

Öngörülen hedeflere ulaşılması ile, organik ışık saçan diyotlar beyaz ışık üretiminde yenilikçi ve üstün bir yol ile gerçekleştirilmiş; aydınlatma ve ekran teknolojileri için kuantum noktacıklarının sahip olduğu potansiyelin artması ve elde edilecek bilgi birikimi teknolojik ürüne yönelik altyapıyı oluşturması beklenmektedir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Kuantum noktacıklarının OLED yapılarında verimli şekilde kullanımı için sandviç yapıda organik iletim katmanlarının arasına kuantum noktacıklarının konulması (Coe vd., 2002), inorganik yük iletim malzemelerinin kullanımı (Caruge vd., 2008), metal parçacık temelli yük iletim malzemelerinin kullanıldığı melez yapılar (Qian vd., 2011), polimer bazlı yük iletim katmanlarının kullanılması (Colvin vd., 1994; Dabbousi vd., 1995) gibi yöntemler denenmiştir. (Shirasaki vd., 2013) Tüm çalışmalara rağmen, kuantum noktacıklarını aktif ajanlar olarak OLED mimarisinde kullanmanın teknik zorluklarından en önemlileri, üzerinden akım sürülen durumda kuantum noktacıklarında Auger birleşiminin engellenememesi ve elektrik alanla indüklenmiş durumda ışımalarında azalma olmasıdır. (Bozyiğit vd. 2013) Bu da aygıt içerisinde kuantum noktacı için verimli yük enjeksiyonunu engellemekte ve tutarlı yüksek verimlilik elde edimini sınırlamaktadır.

Fakat son birkaç yıldaki QLED teknolojisindeki ilerlemeler ile kuantum noktacıkların yüzeyini farklı kimyasallar, ligandlar ve temizleme prosedürleri kullanarak yük enjeksiyonuna daha elverişli hale getirmek sayesinde bu problemlerin birçoğu aşılmış durumdadır. Böylece kuantum noktacıklara yük enjeksiyonu daha verimli bir şekilde gerçekleşmiş olmaktadır. Ayrıca son birkaç yılda hem perovskite vb. yeni nanokristallerin keşfedilmesi hem de kuantum noktacıkların verimlilik değerlerindeki ciddi miktardaki artışlar nedeniyle % 20'nin üzerinde (Wang vd. 2017) cihaz verimlilikleri yakalanmaya başlanmıştır. Kuantum noktacıkların oksijenli ortamda daha kararlı, daha uzun ömürlü olmaları ve maliyetinin organik malzemelere kıyasla daha düşük olması ciddi avantajlar sağlamaktadır.

Kuantum noktacıklar, sentezlendiği haliyle organik çözücüler içerisinde oldukça kararlı davranırken uygulamalar için bir alt platforma ihtiyaç duymakta ve farklı yöntemlerle (dönerek kaplama, dökme ile kaplama, daldırarak kaplama) yüzeylere transfer edilmektedirler. Bu yöntemlerle yüzeye kaplanan kuantum noktacıkları yüzeye sabit şekilde kalmakta, tabandan bağımsız kullanılamamaktadır. Oysa gelecek nesil esnek fotonik uygulamalar için alt platformdan bağımsız, desteksiz durabilen, esnek kuantum noktacı yapılarına ihtiyaç duyulmaktadır. Göstermiş olduğumuz yöntem ile, istenilen büyüklükte kuantum noktacı filmlerini esnek, ayakta durabilen yapılar halinde bir polimer matris

içerisine hapsolmuş hali ile başardık. Bu tarz yapıların farklı nanokristal malzemelerle zenginleştirilmesi ve üzerine fotonik aygıtların gerçekleştirilmesi de bu proje kapsamında ilk kez mümkün olacaktır. Yine bu proje ile kuantum noktacıklarda ışınımsal ve ışınımsal olmayan enerji transferi mekanizmaları hayata geçirilerek yüksek saflıktaki beyaz ışığın parametrelerinin ayarlanması gerçekleştirilecektir.

Fabrikasyonu gerçekleştirilecek olan aygıt günümüz için çok önemli bir problem olan enerji verimliliği konusuna çözüm sunmakta ve ayarlanabilir beyaz ışık üretimini sağlamaktadır. Zira tüm dünyada üretilen elektriğin %19'u aydınlatma için kullanılmakta (Philips 2008), verimli ve ayarlanabilir beyaz ışık kaynakları aydınlatma ve ekran teknolojileri için önemini artarak sürdürmektedir. Genel olarak beyaz ışık için kullanılan fosfor temelli malzemelerin de ışınım tayflarının sınırlı olması, kararlılıklarının düşük olması ve malzeme temininde yaşanan Uzakdoğu tekeli sebebiyle problemler fosfor kullanımını sorgulanır hale getirmektedir. (Erdem ve Demir, 2011) Bu aşamada da istenilen özelliklere sahip, renk dönüşüm indisi (color rendering index) (>90), ilişkili renk sıcaklığı (correlated color temperature) ($<4000K$), ışınımın aydınlatma verimliliği (luminous efficacy of optical radiation) ($>380 \text{ lm/W}_{\text{opt}}$) değerlerinin elde edilmesi için kuantum noktacıkları kullanmak elzemdir. (Erdem vd., 2012)

Beyaz OLED çalışmaları da literatürde daha önce küçük organik boya molekülleri denenerek (Yang vd., 2011), kuantum noktacıkları aktif olarak aygıt mimarisinde sandviç yapısında kullanılarak (Yang vd., 2012; Leck vd., 2013; Yang vd., 2013) çalışılmıştır. Ancak, teknolojik açıdan OLED teknolojisinin gelişimi için, yüksek renk kalitesine ve saflığına sahip, esnek platformlarda üretilebilir yapılarda yenilikçi mimarilerin çalışılması gerekmektedir. İnorganik LED platformu yapılarında kuantum noktacıkların günümüzde artık tüketici elektroniğinde (yüksek renk saflığı için LCD televizyonlarda arka panel aydınlatması olarak) kullanılabilir duruma geldiği bir dönemde (Bourzac 2013), aydınlatma ve ekran teknolojileri için esnek OLED yapılarının yenilikçi mimarilerle de başarılması gerekmektedir.

Daha önceki yıllarda da **inorganik LED** platformları üzerinde dikkate değer çalışmalarımızla, **kuantum noktacıklar**la ayarlanabilir beyaz ışık üretimini gösterdik (Demir vd., 2011). Aynı zamanda son yıllarda OLED yapıları konusunda oldukça deneyim kazandık (Leck vd., 2013; Yang vd., 2013). Bu projede dünyada ilk kez gerçekleştirilecek haliyle, esnek mimarilerde beyaz ışık üretiminin kuantum noktacık tabanlı platformlarda gösterimi aynı zamanda ayarlanabilir beyaz ışık özelliklerini de bir araya getirmiştir.

Dolayısıyla, önerilen proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar bu alanda yenilikçi ve eşsiz bir çözüm yolu ortaya koymaktadır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Yarı iletken kuantum noktalarının sentezi ve desteksiz durabilen esnek kuantum noktacık filmlerinin üretimi:

Bu proje kapsamında yarı iletken kuantum noktacık olarak CdSe temelli CdSe/ZnS ve CdZnS/ZnS, InP temelli InP/ZnS, InP/ZnSe, InP/ZnSeS/ZnS ve InP/GaP/ZnS tip nanokristaller çalışılmıştır.

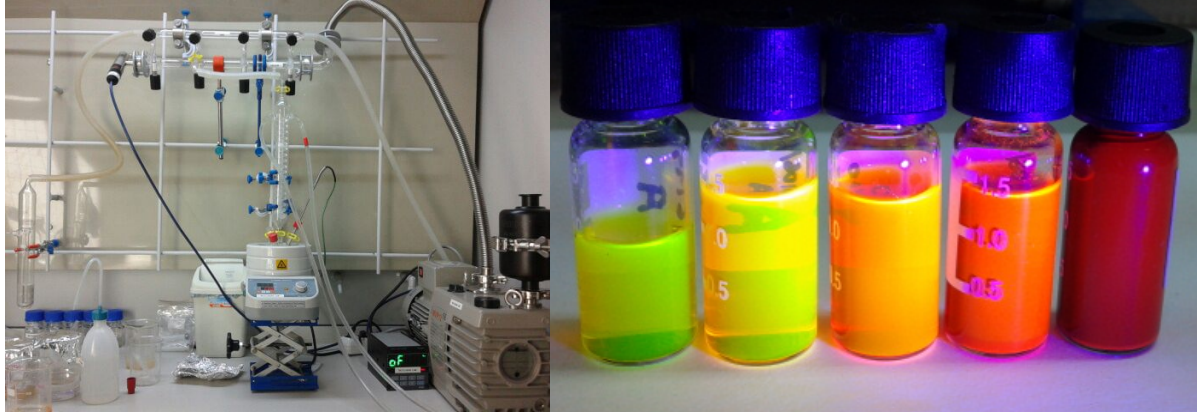
Kuantum noktacıklarının koloidal olarak sentezi 90'lı yılların başından beri uygulanmakta (Murray vd., 1990), istenilen optik özelliklere sahip malzemeler üretilebilmektedir. En yaygın kullanılan yöntem olarak, sentezde kullanılacak olan malzemelerin reaksiyon balonunda daha önce tespit edilen miktar ve oranlarda, kontrollü vakum, sıcaklık, karıştırma hızı gibi özellikleri ile reaksiyona hazır hale getirilmesi ve ardından da prekürsör maddelerin yüksek sıcaklıkta sentez balonuna hızlı enjeksiyonu ile çekirdeklenme (nucleation) ve büyüme (growth) sağlanması ile kuantum noktacıklarının sentezi gerçekleşir. Literatürde de II-VI tip yarıiletkenler (Peng vd., 2001; Liu vd., 2007) ve III-V tip yarıiletkenler için (Li ve Reiss 2008; Ziegler vd., 2008) farklı sentez yaklaşımları ve yöntemleri ele alınmaktadır.

Proje kapsamında çekirdek-kabuk (core-shell) şeklinde, dar bant aralıklı nanokristallerin yüksek bant aralıklı kabuk malzemeleri ile kaplanarak daha yüksek kuantum verimliliği, yüksek kararlılık göstermesi sağlanacaktır. In temelli III-V malzemeler (örn. InP) geleneksel olarak çevresel etmenler ele alındığında sürdürülebilir nanoteknoloji için uygun çözümler sunmaktadır. InP/ZnS ya da daha iyi bir eksiton sınırlandırması için örgü sabitlerinin daha uyumlu olduğu InP/GaP/ZnS tip yarı iletken kuantum noktacıkları *i) çevreye duyarlı ağır metal içermeyen yapılardan oluşmakta ii) daha önceki çalışmalarımızda gösterdiğimiz gibi desteksiz durabilen, esnek film yapılarını oluşturabilmektedir.* Ancak bu tip malzemeler, III-V yapısının yüzey kusur etkilerinden dolayı çok yüksek kuantum verimliliği ve dar ışımaya ulaşmakta daha sınırlı kalmaktadır. (Rogach 2008) Bu anlamda, literatürde gösterilen dikkate değer çalışmalar olmakla beraber, gelecek nesil görüntü ve aydınlatma sistemleri için laboratuvarımızda yeni yaklaşımlarla yüksek kuantum verimliliğine sahip, boyut dağılımı küçük olan, dar ışımaya sahip malzemelerin geliştirilmesi bu ve bundan sonraki çalışmalarımız için oldukça büyük önem arz etmektedir.

II-VI yarı iletken ailesine ait malzemeler (örn. CdSe) ise genel olarak *i) yüksek kuantum verimliliği (sıvı içerisinde %70 üzeri) ii) dar ışımaya tam genişlik yarı maksimum değeri (full width-half max) (40 nm'den dar)* göstermektedir. Ancak bu malzemeler tek başına ayakta durabilen, geniş tabanlı esnek film yapılarında daha önce çalışılmamıştır. Dolayısıyla,

esnek, kararlı, desteksiz durabilen yapılar olarak CdSe temelli yarı iletken kuantum noktalarının film halinde gösterimi, hem proje için, hem de daha çeşitli optoelektronik uygulamaların sonrasında gerçekleştirilebilmesi için önem taşımaktadır.

Proje kapsamında geliştirilecek olan nanoparçacık üretim sistemi Şekil 1a'da gösterildiği şekilde kurulmuştur. Bu bağlamda, çeker ocak içerisine kurulan malzeme üretme sistemi yarı iletken kuantum noktalarının üretimi için kullanılmıştır.



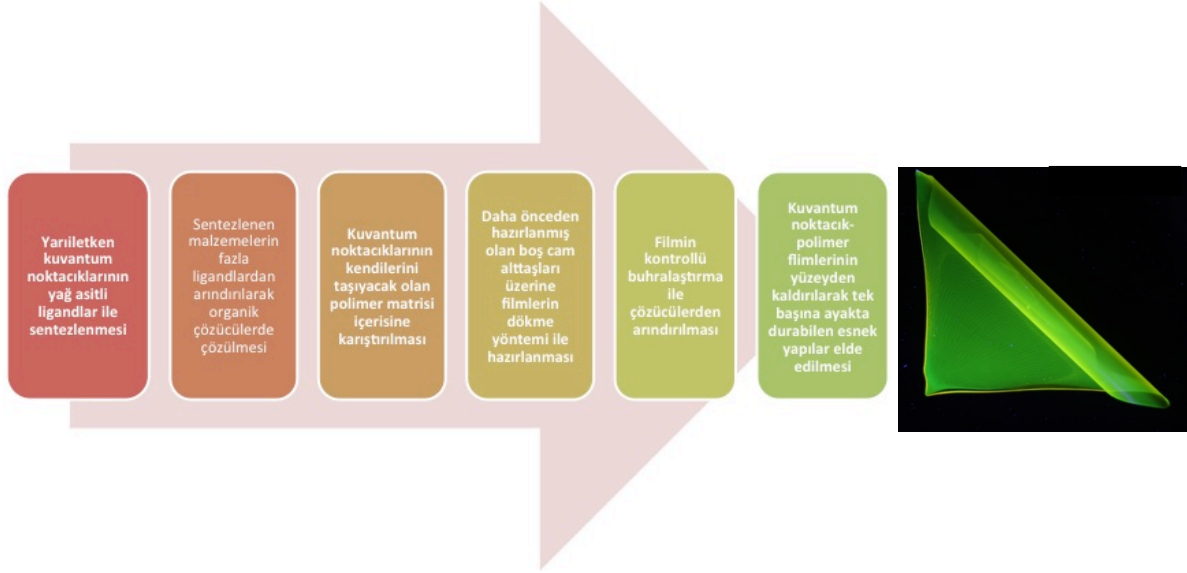
Şekil 1. (a) yarıiletken koloidal kuantum noktalarının sentezi için Abdullah Gül Üniversitesi'nde kurulan sentez sisteminin fotoğrafı (b) bu proje kapsamında sentezlenen InP/ZnS yapıdaki farklı büyüklükteki kuantum noktalarının morötesi ışık altında ışması

Elde edilen InP temelli kuantum noktaları (InP/ZnS, InP/GaP/ZnS gibi) daha sonra esnek ve desteksiz durabilir membranlar olarak gerçekleştirilmiş ve bir sonraki aşamada üzerlerine fabrikasyonu yapılacak olan organik ışık saçan diyot yapıları için temel oluşturulmuştur.

Şekil 2a'da bu kısım ile ilgili iş akışında gösterildiği gibi projenin bu kısmının gerçekleştirilmesi için;

- yarı iletken kuantum noktalarının organik ligandlar ile sentezlenmesi,
- sentezlenen malzemelerin fazla ligandlardan arındırılarak organik çözücülerde çözülmesi,
- kuantum noktalarının kendilerini taşıyacak olan polimer matrisi içerisine karıştırılması,

- kontrollü olarak filmin çözücülerden arındırılması ve
- kuantum noktacık-polimer filmlerinin yüzeyden kaldırılarak tek başına ayakta durabilen esnek yapılar elde edilmesi süreçlerinin tamamlanarak Şekil 2b benzeri yapıların oluşumu sağlanmıştır.



Şekil 2. (a) Projenin kuantum noktacık tabanı üretimi ile ilgili olan kısmı için süreç şeması (b) bu kısmın gerçekleştirilmesi ile elde edilecek benzer filmler

Kuantum noktacıkların ve esnek filmlerin oluşturulması Abdullah Gül Üniversitesi'nde proje kapsamında alınan ekipmanlar ve sarf malzemelerle gerçekleştirilmiştir.

3.2 Beyaz ışık üretimi için tayfsal (spektral) hesaplamalar

Yüksek kaliteli beyaz ışık üretimi için genel olarak mavi-yeşil-kırmızı renk ışığıyalara ihtiyaç duyulmaktadır. Mavi-yeşil ve kırmızı renk tayfının doğru şekilde seçilmesi ile nanokristal ışığıyalılar ile yüksek kaliteli renk dönüşüm indisi (color rendering index) (>90), ilişkili renk sıcaklığı (correlated color temperature) ($<4000K$), ışımının aydınlatma verimliliği ($>380 \text{ lm/W}_{\text{opt}}$) elde etmek mümkündür. Bu tarz fotometrik hesaplamalar, renk kalitesi değerlendirilmesi ve renk koordinatlarının belirlenmesi için tayfsal ışımaya tepe noktasına ait dalgaboyu değeri (peak emission wavelength), ışımının tayfsal genişliği (FWHM) ve ışımının maksimum değeri (intensity) ile beraber renk eşleme fonksiyonları (color matching function), gözün tayfsal tepki fonksiyonları, kara cisim ışımması gibi etmenler göz önüne alınarak nümerik olarak elde edilecektir. Bu tür hesaplamalar için gerekli bilgi birikimi daha önceki çalışmalarımızda elde edilmiş olup, kontrollü iteratif yaklaşım ve hesaplama çalışmaları ile yüksek kaliteli beyaz üretimi sentez çalışmalarıyla etkileşimli olarak geri besleme ile elde edilmiştir.

3.3 Organik ışık saçan diyotların (OLED) esnek filmler üzerinde farbikasyonu

Organik ışık saçan diyotlar, genel olarak iki elektrot arasına hapsedilmiş organik elektron ve deşik yük iletim katmanlarından oluşan ve bununla beraber de ışıyan katmanda eksiton birleşiminin gerçekleşip ışımının gerçekleştiği yapılardır. OLED yapılarında ışıma yapan katman organik boya molekülleeri, fosforesan küçük molekülleer, poliflorenleer ile birlikte **kuantum noktacıkları** olarak seçilmektedir. Koloidal kuantum noktacıkları OLED yapısı içerisinde ışıma yapan ajanlar olarak dar ve yüksek verimli ışıma özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Bu bağlamda; kuantum noktacıklı OLED yapılarının konvansiyonel OLED yapısının sağladığı esnek platfromlarda gerçekleştirilebilme, olgun fabrikasyon yöntemleeri ile hazırlanabilme özelliklerinin korunup aynı zamanda kuantum noktacıklarılarının getirdiği yüksek renk dönüşüm verimliliği, kararlılık ve dar ve ayarlanabilir, simetrik ışıma özelliklerinin özgün mimarilerde birleştirilmesi gerekmektedir. Önerdiğimiz bu proje işte bu noktada büyük bir açığı kapamakta ve yenilikçi esnek kuantum noktacıklı alt taşları üzerinde OLED aygıtlarının beyaz ışık üretimini vadetmektedir.

Projede tasarlanan OLED yapısında daha önce literatürde gösterildiği tarzda küçük organik molekül ve kuantum noktacıklar kullanılarak elde edilecek mavi ışıma ile sağlanacaktır. Bu anlamda elektron ve deşik iletim tabakası olarak kullanılan organik katmanlar da ışıma tabakası olarak çalıştırılmaktadır. Örneğin deşik iletim tabakası olan poly-TPD literatürde de sıklıkla kullanılan ve mavi ışıma yapan bir iletim tabakasıdır. Mavi OLED için projede yapılması planlanan örnek aygıt yapısı Şekil 3'te verilmektedir. Buna göre aygıt mimarisinde alt elektrot/PEDOT:PSS/Poly-TPD/TPBI/LiF/Al katmanları, organik molekülleerin temsili yaklaşık HOMO ve LUMO seviyelerine göre bant diyagramında gösterilmektedir. Enerji seviyeleri verilirken alt elektrot için yaklaşık bir enerji seviyesi tanımlanmıştır. Burada kullanılan organik malzemelerin açılımı aşağıda verilmektedir.

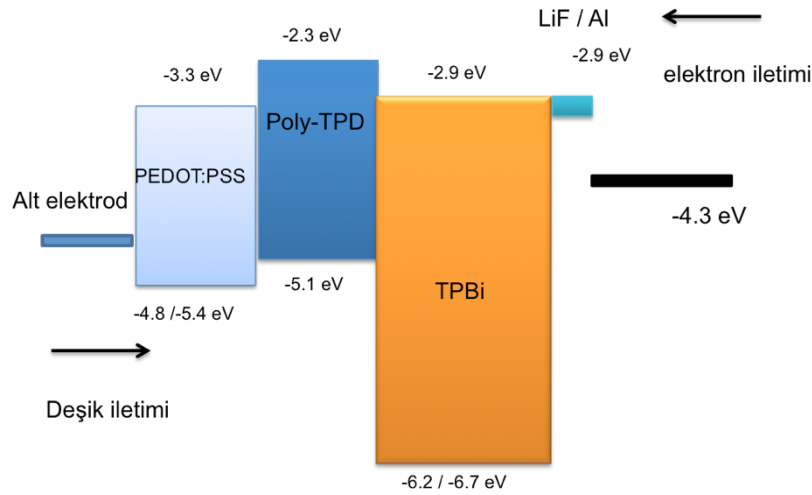
PEDOT:PSS: poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)

Poly-TPD: Poly[N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)- benzidine]

TPBI: 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene[TPBI]

LiF: Lityum floride

Al: Alüminyum

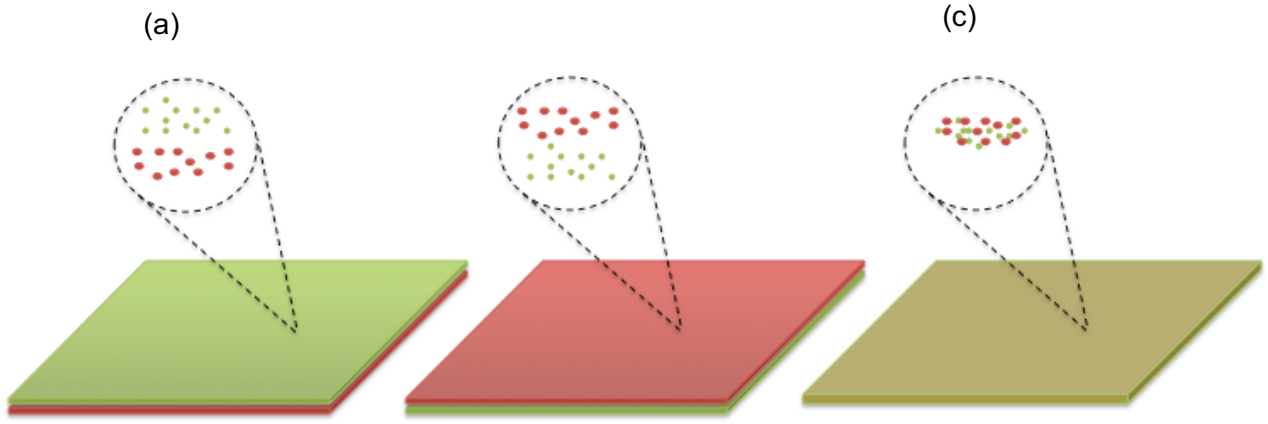


Şekil 3. Mavi ışık üreten örnek Alt elektrot/PEDOT:PSS/Poly-TPD/TPBi/LiF/Al aygıt mimarileri ve yaklaşık temsili HOMO-LUMO seviyelerine uygun bant diyagram gösterimi

Organik ışık saçan diyotların fabrikasyonu esnasında sıvı fazda kullanılan organik malzemeler dökerek kaplama, organik buharlaştırıcı ve metal buharlaştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üniversitemize kurulan altyapı sayesinde OLED cihaz üretimi yapılmıştır.

Buna göre projenin daha önceki aşamasında elde edilen esnek kuantum noktaçık tabanlar üzerinde sırasıyla alt elektrot, deşik iletim tabakası, organik ışık tabakası, elektron iletim tabakası ve üst elektrotların daha önce belirtildiği şekilde uygulanmasıyla aygıt fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir. OLED aygıtı, altta yer alan kuantum noktaçık alt tabandan bağımsız olarak işlevsel olacak, organik tabakadan veya kuantum noktaçıklardan gelecek olan mavi ışık, alttaki kuantum noktaçık tabakasındaki nanokristalleri optik olarak uyararak sonucunda mavi, yeşil ve kırmızı'dan oluşan beyaz ışık üretimi gerçekleştirilmiştir.

Beyaz ışık üretimi için kullanılacak olan esnek kuantum noktaçık yapısında kuantum noktaçıkları arasında ışınımsal enerji transferinin (Förster tipi ışınımsal olmayan rezonans enerji transferi) (non-radiative energy transfer) (NRET) etkin olduğu ve olmadığı durum olmak üzere 2 farklı tip ışık mekanizması kullanılması planlanmıştır. Buna göre kuantum noktaçıklar arasında NRET olmadığı durumda çift katmanlı esnek yapılar kullanılması planlanmaktadır. NRET mekanizması ancak birbirine çok yakın moleküller arasında (<10 nm) gerçekleştireğinden dolayı birbiri üzerine geliştirilen çift katmanlı yapılarda ışık mekanizması ışınımsal yolla olmuştur.



Şekil 4. Kuantum noktacık tabanı için tasarım alternatifleri (a) yeşil katman üzerine kırmızı katman (b) kırmızı katman üzerine yeşil katman (c) her iki tip kuantum noktacıkların karıştırıldığı durum

Şekil 4'de görünen yapıların hepsi için optik uyarım OLED yapısından kaynaklı mavi LED tarafından gerçekleştirilmiştir. Işıma mekanizmaları göz önüne alındığında (a) mimarisinde OLED'den gelen mavi uyarım öncelikle yeşil kuantum noktacıklarını uyaracak, sonrasında soğrulmayan mavi, ışımadan gelen yeşil fotonlar ile birlikte kırmızı kuantum noktacıklarını uyaracak ve beyaz ışık elde edilecektir. (b) yapısında ise OLED'den ışılan mavi fotonlar öncelikle kırmızı kuantum noktacıklarını uyaracak, ardından da kırmızı tarafından soğrulmayan mavi ışık yeşil kuantum noktacıklarını uyararak tümü beraber olarak beyaz ışık elde edilecektir. Her iki önceki yapı karşılaştırıldığında, diğer tüm parametreler sabit kalmak şartıyla, (b) durumunda elde edilen beyaz ışık tayfının daha yeşil ağırlıklı olması beklenmektedir. Her iki durumdaki yapıda da beyaz ışık üretim mekanizması ışınımsal olarak soğurma ve ışımaya temelli prensiplere dayanmaktadır. (a) ve (b) durumlarında elde edilecek beyaz ışık özellikleri nanokristallerin ışımaya kuantum verimliliklerine, film içerisindeki konsantrasyonlarına, etkin soğurma alanına (absorption cross section) göre değiştirilebilecektir. (c) durumunda ise gelen mavi fotonlar, film içerisinde karıştırılmış oranlarda bulunan yeşil ve kırmızı kuantum noktacık filmini olduğu gibi uyaracaktır. Bu durumda birbirlerine çok yakın olarak (aralarında NRET olacak şekilde) konumlanmış olan farklı büyüklükteki kuantum noktacıkları arasında, küçük boyuttaki nanokristallerden (yeşil ışımaya yapan) daha büyük boyuttaki (kırmızı ışımaya yapan) kuantum noktacıklarına olmak üzere ışınımsal olmayan enerji transferi gerçekleşecektir. (Nizamoğlu ve Demir 2009) Bu durumda uyarılan küçük kuantum noktacıklarındaki bir kısım eksiton enerjisi hemen yakınındaki büyük boyutlu kuantum noktacıklarına enerjisini aktaracak ve bu sayede küçük kuantum noktacıklarından büyük kuantum noktacıklara enerji transferi gerçekleşecektir. Bu sayede en son durumda oluşan beyaz ışığın içerisindeki yeşil-kırmızı miktarları ayarlanabilecektir. Bu noktada, önerilen bu mimari ışınımsal olmayan enerji transferi

yoluyla, kontrollü şekilde (farklı boyuttaki parçacıkların sayısının birbirine olan oranı, film içerisindeki konsantrasyonları) beyaz ışığın üretilip özelliklerinin değişimini sağlayacaktır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Proje kapsamında yapılan çalışmalardan 7 adet çalışma yüksek etki değerine sahip uluslararası dergilerde yayınlanmıştır.

Proje kapsamında hedeflenen ve sonuç itibariyle gerçekleştirilen çalışmalar ana başlıklar olarak aşağıdaki gibi verilebilir:

- **Yüksek verimlilikli yarı iletken kuantum noktalarının sentezi:** Var olan literatür ele alındığında kadmiyum temelli yarı iletken kuantum noktalarının sentezi yüksek kaliteli gerçekleştirilebilirken, indiyum fosfat (InP) temelli III-V ailesine mensup yarı iletken kuantum noktaları henüz istenen olgunluğa ulaşmamıştır. Proje hedefine ulaşılacak olan aşamaların en önemli kısımlarından biri olan kuantum noktalarının sentezi ile özellikle InP temelli kuantum noktaları için yenilikçi ve kararlı, yüksek kaliteli sentez metotları gelişimine katkı sağlanacak ve bu konudaki literatürün gelişmesine katkı sağlanacaktır.

- **Desteksiz durabilen, esnek kuantum nokta membran yapılarının üretimi:** Daha önceki araştırmamızda InP temelli yarı iletken kuantum noktalarının tek başına ayakta durabilen, büyük alanlı, esnek filmler halinde gösterilmesi gerçekleştirildi. Bu çalışmaları sağlayan kuantum nokta yapılarının hidrofobik özelliklerini ön plana çıkaran uygun ligand seçimleri ve bu alandaki araştırmamız bu çalışma ile yeni tip kuantum noktalarının esnek, tek başına ayakta durabilen filmlerinin (membranların) oluşumuna katkı sağlayacaktır. Bizim çalışmamız kapsamında OLED yapıları için alttaş görevi görecektir olan bu polimerik-kuantum nokta yapıları literatürde daha önce üzerinde çalışılmamış olan yenilikçi, işlenebilir (örn, mikrofabrikasyonla desenlenebilir) kuantum nokta filmlerinin geliştirilmesi için de devrim niteliğinde olacak ve literatüre önemli bir bilimsel katkı yapacaktır.

- **Beyaz ışık üretimi için esnek yarı iletken kuantum nokta temelli OLED yapılarının gerçekleştirilebilmesi:** Esnek elektronik uygulamalar ancak inorganik temelli kırılğan ve katı formlu yapılardan ayrıştırılmış organik temelli aygıt mimarilerinde mümkün kılınmaktadır. Ekran teknolojileri ve aydınlatma uygulamalarında OLED market payının giderek artması gelecekte bu ve benzer esnek yapıların önemini oldukça öne çıkarmaktadır.

Proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar üç ana başlık altında sunulacaktır. Bunlar ;

- *Yarıiletken kuantum nokta sentezi, karakterizasyonu ve polimerik film üretimi*

- *Nano ışığıcıların yüksek kalitede beyaz ışık için teorik simülasyonu*
- *Aygıt fabrikasyonu ve karakterizasyonu*

4.1 Yarıiletken kuantum nokta sentezi, karakterizasyonu ve polimerik film üretimi

Bu proje kapsamında InP temelli InP/ZnS, InP/ZnSe, InP/ZnSeS/ZnS ve InP/GaP/ZnS kuantum nokta yapıları ile CdSe temelli CdSe/ZnS ve CdZnS/ZnS kuantum nokta yapıları nanokristaller çalışılmıştır.

Yoğun uğraşlar sonucu InP temelli kuantum nokta yapıları çok yüksek verimli nano kristal yarıiletken malzemeler sentezlenmiştir. Elde edilen kuantum nokta yapılarının kuantum verimlilik ve FWHM değerleri literatür ile kıyaslandığında literatürdeki en iyi değerlerin yakalandığı ve hatta en yüksek verimli kuantum nokta yapılarının literatüre kazandırıldığını söyleyebiliriz. Kuantum verimlilik değerini %88' e kadar artırılması ve FWHM değerinin 44nm' ye kadar düşürülmesi ile hem daha verimli hem de daha saf ışık yayan Cd-içermeyen kuantum nokta yapılarının sentezlenmesi grubumuz tarafından başarılmıştır.

Yüksek verimli kuantum nokta yapılarının sentezi ve karakterizasyonu için birçok deneysel çalışma proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kuantum nokta yapıları farklı polimer ve çözücüler kullanılarak homojen ve saydam polimerik kuantum nokta filmler hazırlanmıştır. Elde edilen polimerik filmler birçok teknik kullanılarak karakterize edilmiştir.

4.1.1 Cd-içermeyen kuantum nokta yapılarının sentezi, karakterizasyonu ve polimerik film üretimi

InP temelli kuantum nokta yapıları Cd ve Pb içermeyen malzeme sınıfı içerisinde optik özellikleri diğer Cd ve Pb içermeyen malzemelere göre daha iyi olması nedeniyle koloidal yarıiletken teknolojilerinde daha çok kullanılmaktadır. Fakat bu malzeme grubu Cd temelli malzeme grubu ile kıyaslandığında kuantum verimlilik, renk saflığı vb. optik özellikleri bakımından çok daha gerilerde yer almaktadır. Cd' un çevre ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri ve Cd içeren yarıiletken malzemelerin Avrupa ülkeleri başta olmak üzere birçok ülkede kısıtlanması ve hatta yasaklanması nedeniyle InP temelli Cd içermeyen yarıiletken grubunun optik özelliklerinin iyileştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu alanda büyük bir açık olduğundan yapılacak çalışmalar ve elde edilecek sonuçlar hem yüksek etki

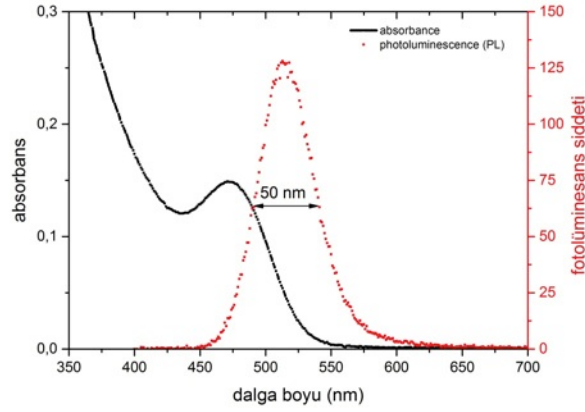
değerine sahip dergilerde yayınlanma potansiyelini taşımakta hem de teknolojiye uyarlanabilme ve yeni ürün geliştirme noktasında ciddi potansiyele sahip bulunmaktadır. Bu nedenle bu projede InP temelli birçok kuantum nokta yapılar sentezlenmiştir. Hem birçok farklı sentez reçetesi kullanılmış hem de tüm sentez parametreleri optimize edilmiştir.

4.1.1.1 InP/ZnS kuantum nokta sentezi

Kadmiyum (Cd) içermeyen InP/ZnS sentezine, Liang Li ve Peter Reiss tarafından gerçekleştirilen “One-pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection” isimli makaledeki deneysel prosedür takip edilerek başlandı.

Öncelikle 3-boyunlu reaksiyon kabı acetone ve etil alkol ile temizlendi. 0,1 mmol Indium(III) acetate (InAc) ,0,43 mmol Myristic asid (MA) ve 8ml octadecene (ODE) kimyasalları 3-boyunlu reaksiyon kabına manyetik balıkla birlikte konuldu. Karıştırma hızı ayarlanarak vakum altında 100 0C ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta bir saat beklenildi. Yeterince açık bir çözelti elde edildikten sonra sistem soğumaya bırakıldı. Bu aşamada Indium myristate çözeltisi hazırlanmış oldu. Bu çözeltinin üzerine 0,1 mmol Zinc stearate (Zn-ste) ve 0,1 mmol dodecanethiol (DDT) ve glovebox içerisinde 1ml ODE içerisinde hazırlanan tris (trimethylesilyl) phosphine (TMS)3P eklendi. Reaksiyon kabını oksijenden ve safsızlıklardan arındırmak için vakum altında 5 dakika beklenildi. Bu süre sonunda vakum kapatılarak sisteme Ar gazı yollandı. Sistem gaz altında 290 0C'ye ısıtıldı. Çözeltinin rengi 80 0C'de açık yeşil, 105 0C'de sarı, 128 0C'de turuncu ve 230 0C'de koyu turuncu renge dönüştü. 290 0C'de 20 dakika beklenildikten sonra sistem hızlı bir şekilde soğutuldu. Sistem soğuduktan sonra çözelti santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine yarısı kadar hekzan eklenerek 5000 rpm de 5 dakika santrifüj edildi. Reaksiyona girmeyen parçacıklar santrifüj tüpünün alt kısmında çöktü ve bu çöken parçacıklar atıldı. Üst kısımdaki sıvı başka bir santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine bulutumsu renk oluşana kadar acetone (20 ml) ve methanol (2 ml) eklendi. 5000 rpm de 10 dakika santrifüj cihazında bekletildikten sonra üst kısmında sıvı alındı ve çöken kısmın üzerine hekzan eklenerek buzdolabında muhafaza edildi.

Sentezlenen InP/ZnS nanokristal kuantum parçacıkları UV ışığı altında yeşil ışığı yansıtır. Fotoluminesans ve absorbans ölçümlerinden sonra numunenin absorbans değerinin 472 nm ve fotoluminesans pik dalga boyunun 515 nm'de olduğu ve yayılan rengin saflığının bir ölçüsü olan maksimum pik değerinin yarısındaki band genişliğinin (full width at half max.)(FWHM) 50 nm olduğu Şekil 5' de görülmektedir. Kuantum verimliliği ise %47 olarak hesaplandı.



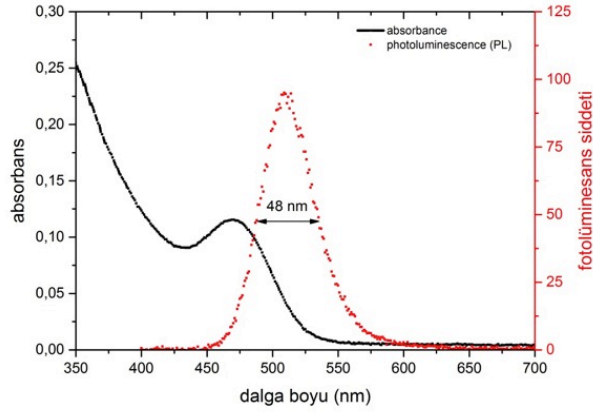
Şekil 5. InP/ZnS kuantum noktacıkların UV-vis. soğurma ve fotoluminesans spektrumu

Kuantum verimliliği halihazırda ışımaya verimliliği bilinen standart olan Rhodamine 6G malzemesinin ışımaya ile karşılaştırılarak hesaplanmıştır. Bu kapsamda aynı soğurma bölgesinde (460-490nm arası) soğurma eğrileri kesiştirilip kuantum noktacıklar ve Rhodamine 6G için kesişim dalga boyunda uyarım sağlanıp fotoluminesans kontrol edilmiştir. (Rhodamine 6G için kuantum verimi saf ethanol içerisinde 460-490nm arası uyarım için %95 olarak bilinmektedir.)

Buna göre 1 no'lu denklemde formülü verilen hesaplama yöntemi ile kuantum verimi hesaplanmıştır. Formüle göre kuantum noktacıklar (QD) ve standart (Rhodamine 6G) için QE kuantum verimliliğini, I ışımaya miktarını (entegre edilmiş fotoluminesans eğrisi), A soğurma miktarını, n de kırılma indisini göstermektedir.

$$QE_{QD} = QE_{Std} \times (I_{QD}/I_{Std}) \times (A_{Std}/A_{QD}) \times (n_{QD}/n_{Std})^2 \quad 1$$

Sonraki deneylerde (TMS)₃P'yi oda sıcaklığında eklemek yerine 220 °C'de ekleyerek ışımaya kalitesini arttırmayı amaçladık. (TMS)₃P'yi 220 °C'de ekleyerek yapılan deney sonucunda sentezlenen kuantum parçacıkların Şekil 6'da görüldüğü gibi absorbans değeri 470 nm, fotoluminesans pik dalga boyu 510 nm, FWHM değeri 48 nm ve kuantum verimlilik değeri ise %45 bulundu. Bilindiği üzere FWHM değeri küçüldükçe yayılan ışığın saflığı artmaktadır.



Şekil 6. Sıcak ekleme metodu ile üretilen InP/ZnS nanokristal kuantum noktacıkların UV-vis. soğurma ve fotolüminesans spektrumu

Bu deneyde bir önceki deneyde bulunan FWHM değerinden daha küçük bir değer bulundu ve kuantum verimliliği de %47 ve %45 olarak belirlendi.

Amaç, ışımaya kalitesinin ve kuantum verimliliğinin birlikte artmasını sağlamak olduğundan ZnS kaplama prosedürünü değiştirmeyi ve böylece daha kaliteli ve stabil kuantum parçacıklarının sentezlenmesi hedeflendi. Ayrıca bütün renkleri içeren full spektrumun elde edilmesi istenmektedir. Bu nedenle Taehoon Kim ve arkadaşlarının "Large-Scale Synthesis of InPZnS Alloy Quantum Dots with Dodecanethiol as a Composition Controller" isimli makalesindeki ZnS kabuk kaplama metodunun modifiye edilerek kullanılmasına karar verildi. Sentezde kullanılan DDT miktarını değiştirerek rengin değiştirilebileceği fark edildi.

4.1.1.1 Sülfür prekürsör (DDT) etkisi

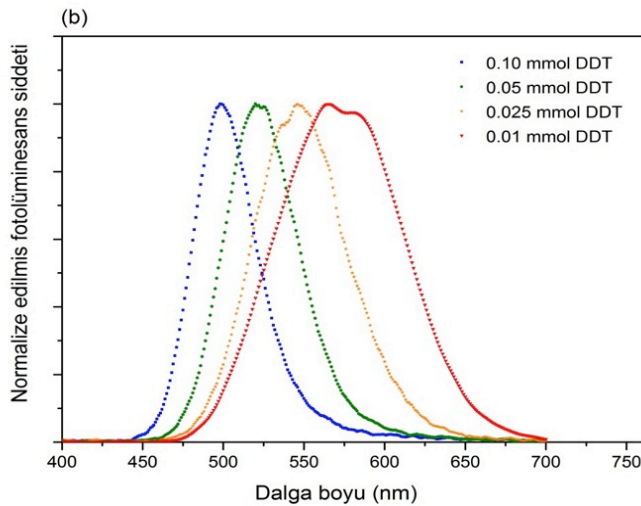
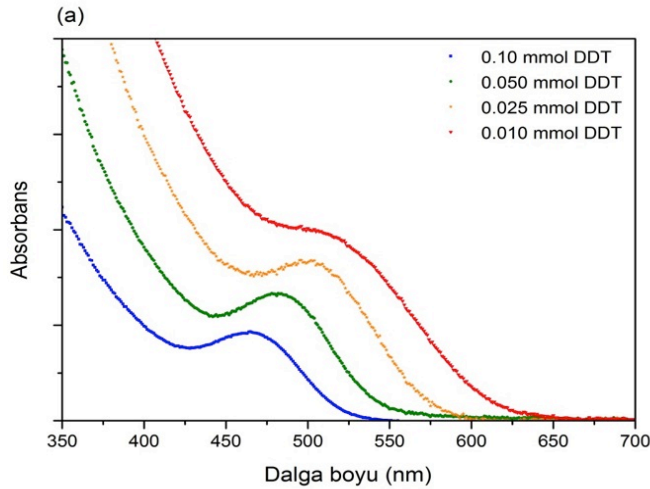
Bir önceki çalışmadaki deneysel prosedür değiştirildi. Indium myristate elde edildikten sonra 0,1 mmol Zinc stearate ve 0,01 mmol DDT eklendi ve vakum altında 5 dakika beklenildi. Bu süre sonunda vakum kapatılarak sisteme Ar gazı yollandı. Sistem gaz altında 220°C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta glovebox içerisinde hazırlanan (1ml ODE içerisinde) TMSP hızlıca eklendi. Sonrasında sıcaklık 285°C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletildikten sonra hızlıca soğutuldu. Oda sıcaklığında 0,2 mmol Zn-stearate eklendikten sonra sistem 5 dakika vakumda tutuldu. Vakum kapatıldı ve sisteme Ar gazı yollanarak 230°C'ye ısıtıldı. 230°C'de 3 saat beklenildikten sonra 0,4 mmol DDT (1ml ode içerisinde hazırlandı) yavaşça (damal-damla) eklendi ve 1 saat bu sıcaklıkta bekletildikten sonra sistem hızlıca soğutuldu. Santrifüj işlemi yukarıda bahsedildiği şekilde yapıldı. Bu deneysel prosedür kullanılarak ve sadece

DDT miktarını 0,01 mmol'den 0,1 mmol'e kadar değiştirerek gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen dotalar Tablo 1'de verildi.

Tablo 1. Sülfür prekürsör miktarının kuantum noktacık sentezine etkisi

	Deneyleler	Absorbans (nm)	Işıma tepe dalga boyu (nm)	Quantum verimlilik (%)	FWHM (nm)
Deney 1	0,010 mmol DDT	515	574	65	94
Deney 2	0,025 mmol DDT	501	545	78	67
Deney 3	0,050 mmol DDT	481	523	79	54
Deney 4	0,100 mmol DDT	470	506	64	48

Gerçekleştirilen deneylelerden, DDT miktarı arttırıldığında fotolüminesans pik dalgaboyunun küçüldüğünü, kuantum verimliliğin 0.05 mmol DDT değerine kadar arttığı ve 0,01'de ise tekrar azaldığı görülmektedir. DDT miktarının artmasıyla FWHM değerinin azaldığını görülmektedir. Bu deneylelerden sadece DDT miktarının değiştirilmesiyle, UV ışığı altında kırmızı, turuncu, sarı ve yeşil ışık yayan yüksek verimli (%79) kuantum parçacıkları elde edilmiş oldu. DDT miktarının azalmasıyla daha büyük ebatlı kuantum parçacıkları elde edildiğinden, spektrumun kırmızı ışığın dalga boyu tarafına kaydığı Şekil 7'de görülmektedir.

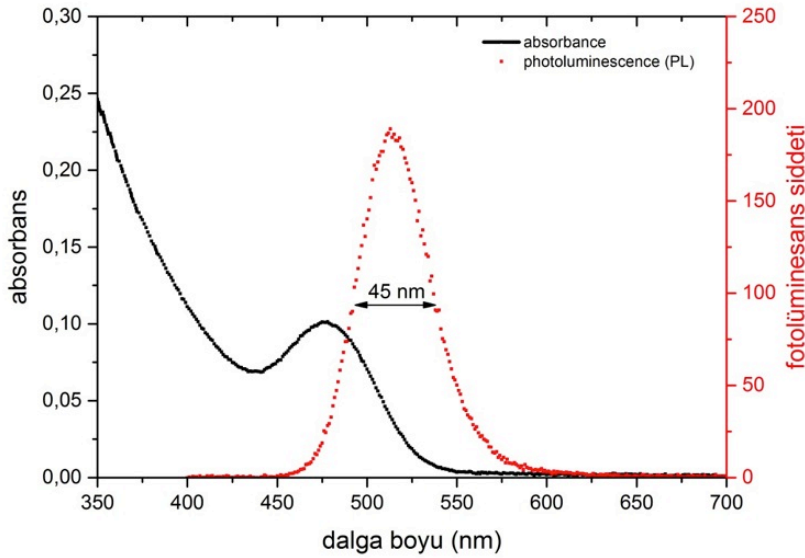


Şekil 7. DDT miktarının değişimine bağlı olarak değişen (a) Absorbans ve (b) fotolüminesans grafikleri

DDT miktarının artmasıyla yüzeysel kusurların azaldığı (surface defect) ve DDT miktarının 0,1 mmol kullanıldığında ise yüzeysel kusurun tamamen ortadan kalktığı Şekil 7b' de görülmektedir.

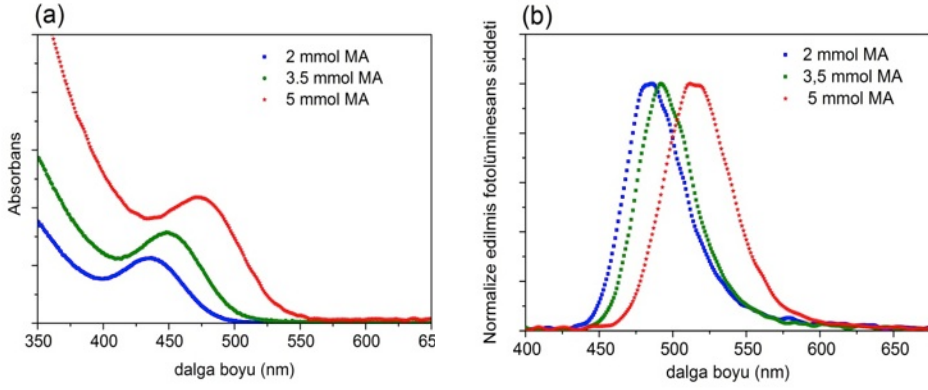
4.1.1.1.2 Ligand etkisi

Deneyde kullanılan myristic acid (MA) miktarını değiştirmenin deney sonucuna etkisi araştırıldı. Bunun için DDT miktarının 0,01 mmol kullanıldığı deneyi, sadece MA miktarı azaltılarak (0,3 mmol MA) tekrarlandı. Deney sonucunda çok iyi ışıyan (yeşil renk) kuantum parçacıkları elde edildi. Şekil 8'da görüldüğü gibi absorbans değeri 477 nm, fotolüminesans pik dalga boyu 514 nm, FWHM değeri 45 nm ve kuantum verimlilik ise %78 bulundu. FWHM ve Kuantum verimlilik değerleri birlikte düşünüldüğünde ve bulunan sonuçlar literatürle kıyaslandığında sentezlenen kuantum parçacıkların şu ana kadar sentezlenen en iyi ışıyan InP/ZnS nano kristal kuantum parçacıkları olduğu görüldü. Çünkü kuantum verimliliğin yüksek olduğu çalışmalarda FWHM değeri de yüksek çıkmaktaydı. FWHM değeri ne kadar küçük ise yayılan ışık o ölçüde saf olduğundan, InP/ZnS (core-shell) sentez çalışmasında bulunan hem kuantum verimliliğin yüksek olduğu hem de FWHM değerinin bu ölçüde düşük olduğu ilk çalışmaydı.



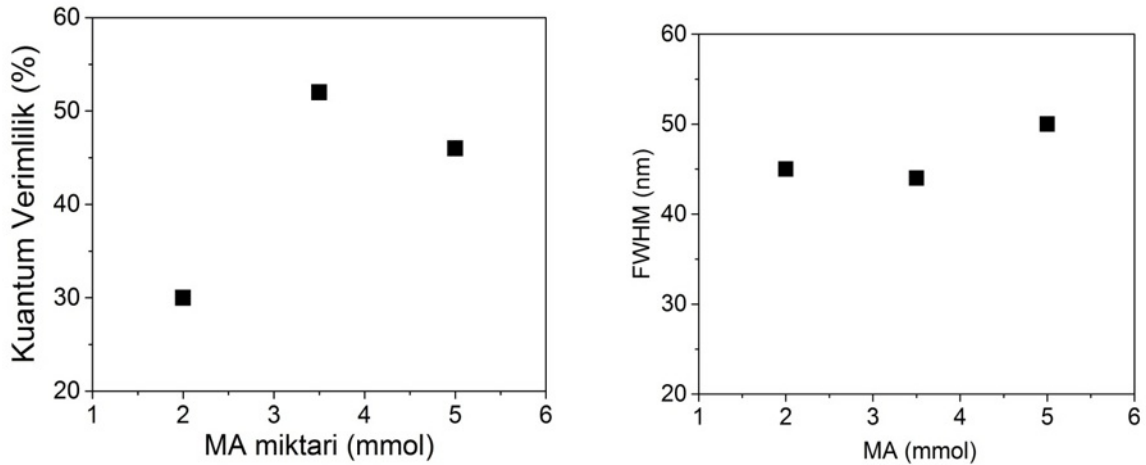
Şekil 8. 0,3 mmol MA kullanılarak sentezlenen kuantum noktacıkların UV-vis. absorbans ve fotolüminesans spektrumu

İlk aşamada ilave edilen DDT miktarı 0,1 mmol alındığında yüzey kusurlarının yok olması ve FWHM değerinin küçülmesi nedeniyle DDT miktarını 0,1 mmol olarak MA miktarını değiştirerek (0,2 mmol-0,35mmol-0,50 mmol) MA miktarının deney sonuçlarına etkisi araştırıldı.



Şekil 9. MA miktarı değiştirilerek sentezlenen kuantum noktacıkların UV-vis. absorbans ve fotoluminesans spektrumu

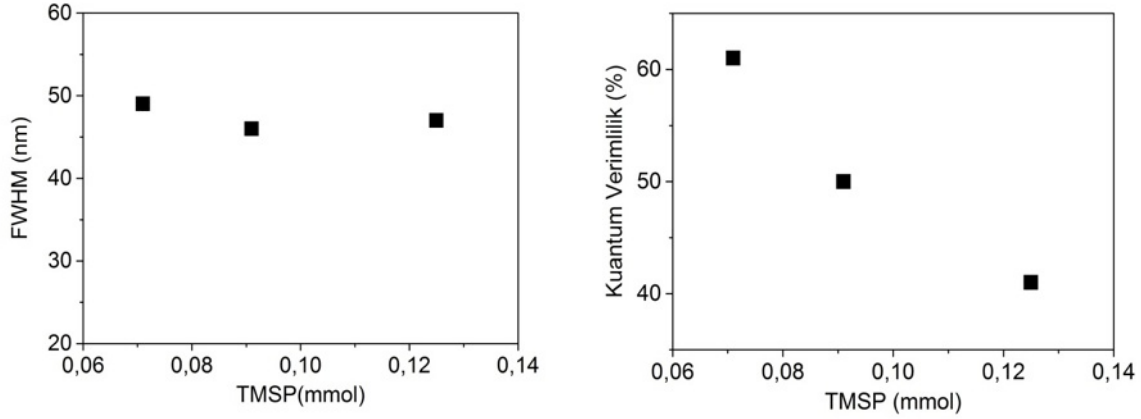
Sentezde kullanılan MA miktarının kuantum verimliliğe ve FWHM değerine etkisi Şekil 9' da görülmektedir. 0,2 mmol ve 0,35 mmol MA kullanıldığında FWHM' in pek değişmediği, fakat 0,5 mmol MA kullanıldığında FWHM değerinin arttığı görülmektedir. Kullanılan MA miktarının kuantum verimliliğe etkisinde MA miktarının 0,35 mmol olarak kullanıldığı deneyde elde edilen verimin en yüksek olduğu görülmektedir. MA miktarının optimum değerinin altında ve üstünde kuantum verimliliğin azaldığı anlaşıldı. Absorbans ve fotoluminesans spektrumunun MA miktarı ile değişimi Şekil 10' de verilmiştir. MA miktarı arttıkça kuantum parçacıkların yaydığı ışığın dalga boyunun arttığı anlaşılmıştır.



Şekil 10. (a) Absorbans değerinin, (b) fotoluminesans spektrumunun MA miktarı ile değişimi

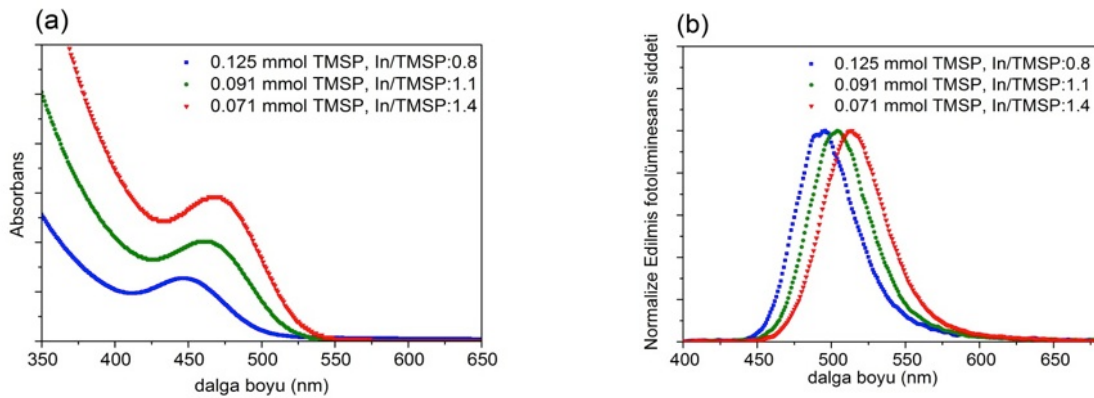
4.1.1.1.3 Fosfor prekürsör (TMS)₃P etkisi

Deneyde kullanılan TMSP miktarının deney sonuçlarına etkisi araştırılmıştır. Bunun için deneyde kullanılan diğer kimyasallar sabit tutularak sadece TMSP miktarını (0,125 mmol- 0,091 mmol- 0,071 mmol) değiştirerek deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 11. Kuantum verimliliğinin ve FWHM değerinin (TMS)₃P miktarı ile değişimi

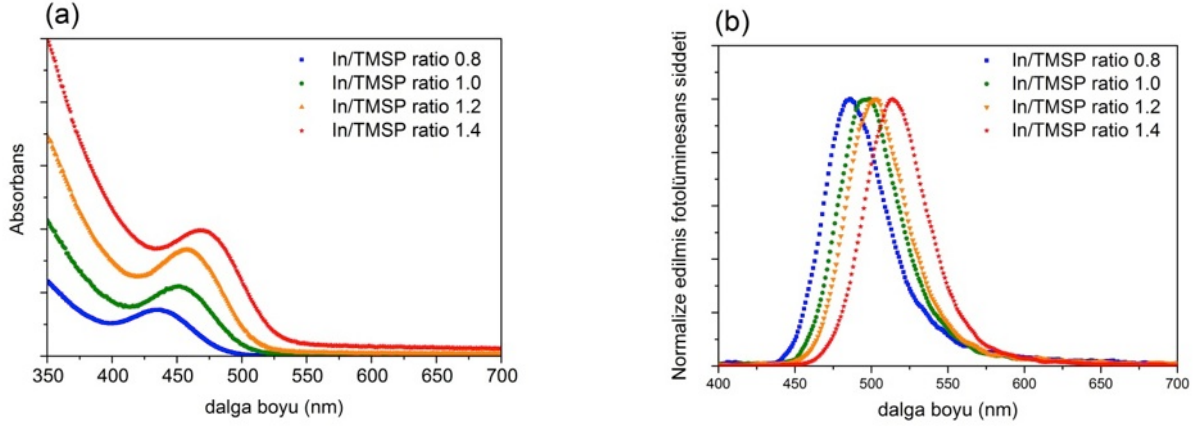
Şekil 11' de FWHM değerinin (TMS)₃P miktarının değişimiyle çok az değiştiği, kuantum verimliliğinin ise (TMS)₃P miktarıyla ters orantılı olduğu görülmektedir. 0,071 mmol (TMS)₃P (In/P oranı 1,4) kullanıldığında en yüksek verimlilik elde edilmiştir. Şekil 12'de ise (TMS)₃P miktarının azalması ile yayılan ışığın dalga boyunun arttığını görmekteyiz.



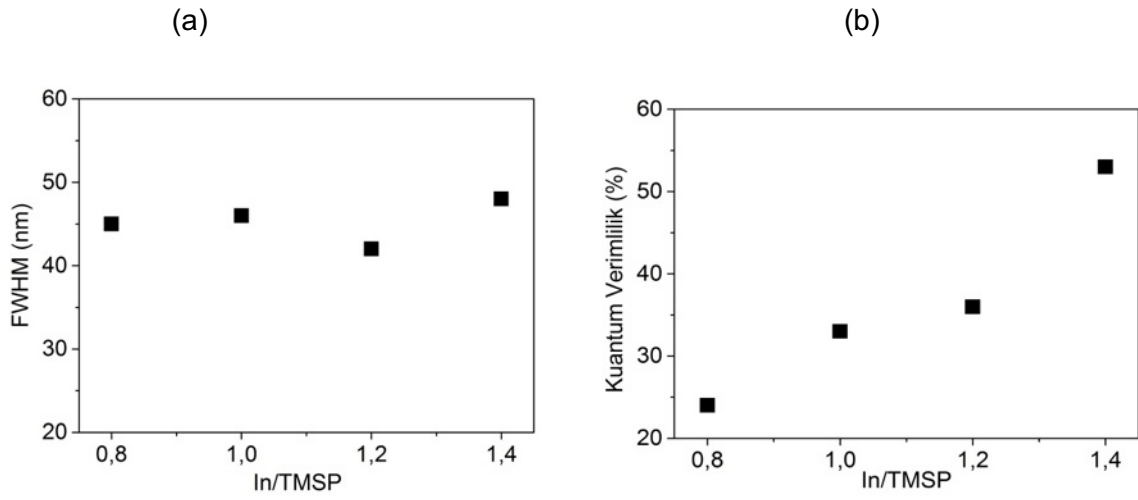
Şekil 12. (a) Absorbans değerinin, (b) fotoluminesans spektrumunun (TMS)₃P miktarı ile değişimi

4.1.1.1.4 In/P oranının etkisi

InP (core) oluşunda P kaynağı olarak $(TMS)_3P$, In kaynağı olarak In(III) acetate kimyasalları kullanılmaktadır. Bu nedenle sadece $(TMS)_3P$ miktarını arttırmak ya da azaltmak In/P oranını da değiştirmektedir. Bu sonucun $(TMS)_3P$ miktarı ile mi, yoksa In/P oranının değişmesinden mi kaynaklandığını anlamak için $(TMS)_3P$ miktarını sabit tutup In miktarını değiştirerek In/P (0,8-1-1,2-1,4 oranlarında) yeni deneyler yapıldı.



şekil 13. (a) Absorbans değerinin, (b) fotolüminesans spektrumunun In/P miktarı ile değerimi
şekil 13 (a)'daki absorbans ve şekil 13 (b)'deki fotolüminesans spektrumunda In/P oranı arttıca dalga boyunun arttığını gormekteyiz.



şekil 14. (a) FWHM değerinin, (b) Kuantum verimliliğin In/P miktarı ile değerimi

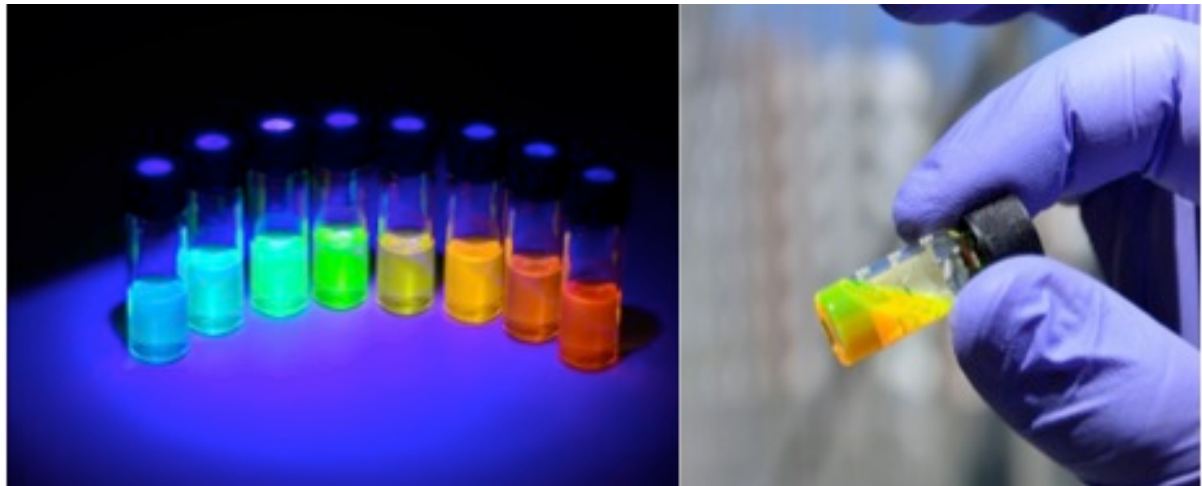
şekil 14 (a)'dan FWHM değerinin In/P oranının değerimiyle çok az değeritiği ve şekil 14 (b)'den kuantum verimliliğin In/P oranının artmasıyla arttığı gorulmektedir.

(TMS)₃P ve In/P oranının değişimiyle kuantum verimliliğin doğrudan ilişkili olduğu ve (TMS)₃P' nin değişimiyle ortaya çıkan sonucun In/P oranının değişmesinden kaynaklandığı sonucuna varıldı.

Sonuç olarak DDT, MA, TMSP miktarının ve In/P oranının kuantum nanokristal malzemelerin sentezi üzerindeki etkisi araştırıldı. DDT'nin etkisinin araştırıldığı sentezlerde yüksek saflıkta Zn-stearate kullanıldı. Sonraki deneylerde ise teknik seviyedeki Zn-stearate kullanıldı. Bu nedenle yüksek saflıkta Zn-stearate'ın kullanıldığı sentezlerde kuantum verimlilik daha büyük çıkmıştır. Sadece kullanılan Zn-stearate değiştirilerek gerçekleştirilen iki deney sonucunda, teknik seviyedeki Zn-stearate' ın kullanıldığı deneydeki kuantum verimlilik yaklaşık %40 daha dūřuk çıkmıştır. Sentez sonuçlarının DDT, MA, TMSP miktarları, In/P oranı ve kullanılan Zn-stearate çeşidiyle doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir. Bu etkiler dikkate alınarak yüksek verimli kuantum nanokristal malzemeler sentezlemek mümkündür. Yapılan deneyler sonucunda farklı dalga boylarında ışıyan kuantum parçacıklarıyla tüm spektrum renkleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. Sentez sonucu elde edilen kuantum noktacıkların optiksel özellikleri

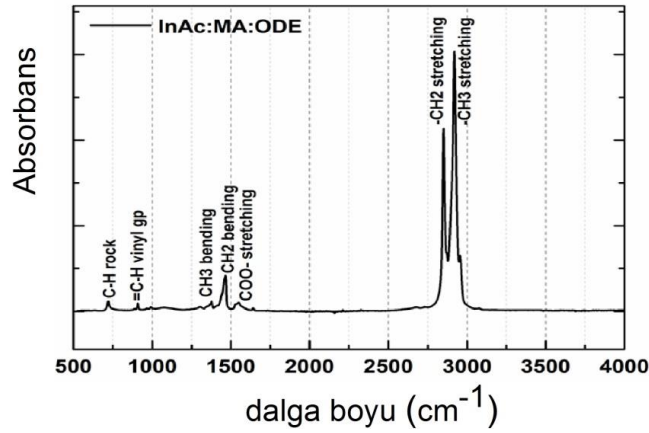
	Mavi	Turkuaz	Yeşil	Sarımsı Yeşil	Sarı	Turuncu	Turuncu-Kırmızı	Kırmızı
Yayılan ışığın dalga boyu (nm)	484	499	514	545	574	586	612	621
Kuantum Verimlilik (%)	64	75	78	77	65	46	33	28
FWHM(nm)	46	47	45	67	94	85	90	94



Şekil 15. Sentezlenen InP/ZnS kuantum parçacıklarının UV ışığı altındaki görünüşü (sağdaki şekil), güneş ışığındaki görünüşü (soldaki şekil)

4.1.1.1.5 Karakterizasyon

Sentezlenen kuantum noktacıklı yapıların karakterizasyonunda UV-vis, PL, XRD, TEM ve FTIR kullanılmıştır. UV-vis, PL, XRD ve TEM ölçümleri Bilkent Üniversitesinin UNAM laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. FTIR ise üniversitemiz bünyesindeki laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.



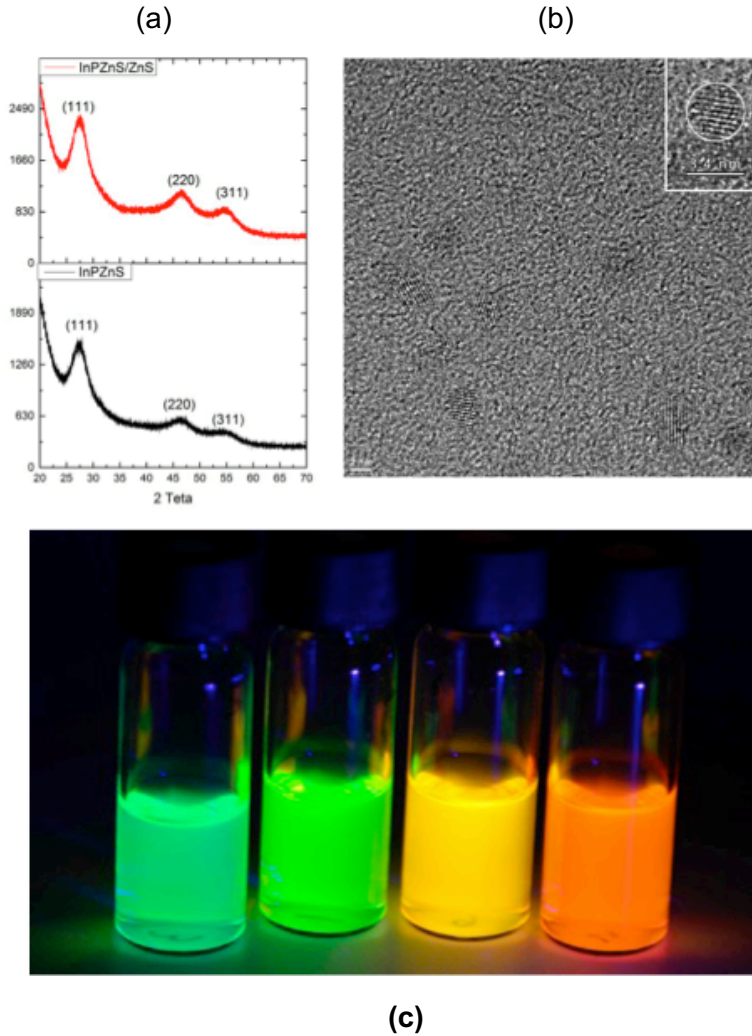
Şekil 16. Octadecene içerisinde, InAc ve MA ile birlikte sentezlenen InPZnS alaşım/ZnS kabuk kuantum noktacıklarının FTIR spektrumu

Şekil 16'de görüldüğü gibi 1463 cm^{-1} dalga boyundaki pikler metilen'in (CH_2) eğilme titreşimine, 1383 and 1544 cm^{-1} 'de görülen pikler karboksilat anyonlarının simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerine, 1544 cm^{-1} 'deki pik ise kuantum parçacıklar için Zn elementinin varlığını göstermektedir. 2920 and 2850 cm^{-1} pikleri alifatik grupların alkali zincirinin metil (CH_3) ve metilen ($=\text{CH}_2$) grupları içerisindeki C-H gerilmesine, 910 cm^{-1} pik değeri vinil grubuna ($=\text{C-H}$), 720 cm^{-1} 'deki değer ise $-\text{CH}_2$ asimetric sallanma moduna karşılık gelmektedir.

PL ve UV-vis ölçümlerinden elde edilen sonuçlar grafiklerle birlikte önceki bölümlerde verilmişti.

InPZnS/ZnS yapıları kuantum noktacıkların kristal yapısı X-ışını kırınım cihazı yardımıyla incelendi. Şekil 17 (a)'daki (111), (220) ve (311) yönelimlerini gösteren pikler kübik Zn-blend

yapısına aittir. Hem çekirdeğin (InPZnS alaşımı), hem de InPZnS alaşım/ZnS kabuklu malzemenin bu yapıda olduğu şekilde görülmektedir. Şekil 17 (b)'deki TEM görüntüsünden sentezlenen kuantum noktacığın ortalama çapının 3,4 nm civarında olduğu görülmektedir.

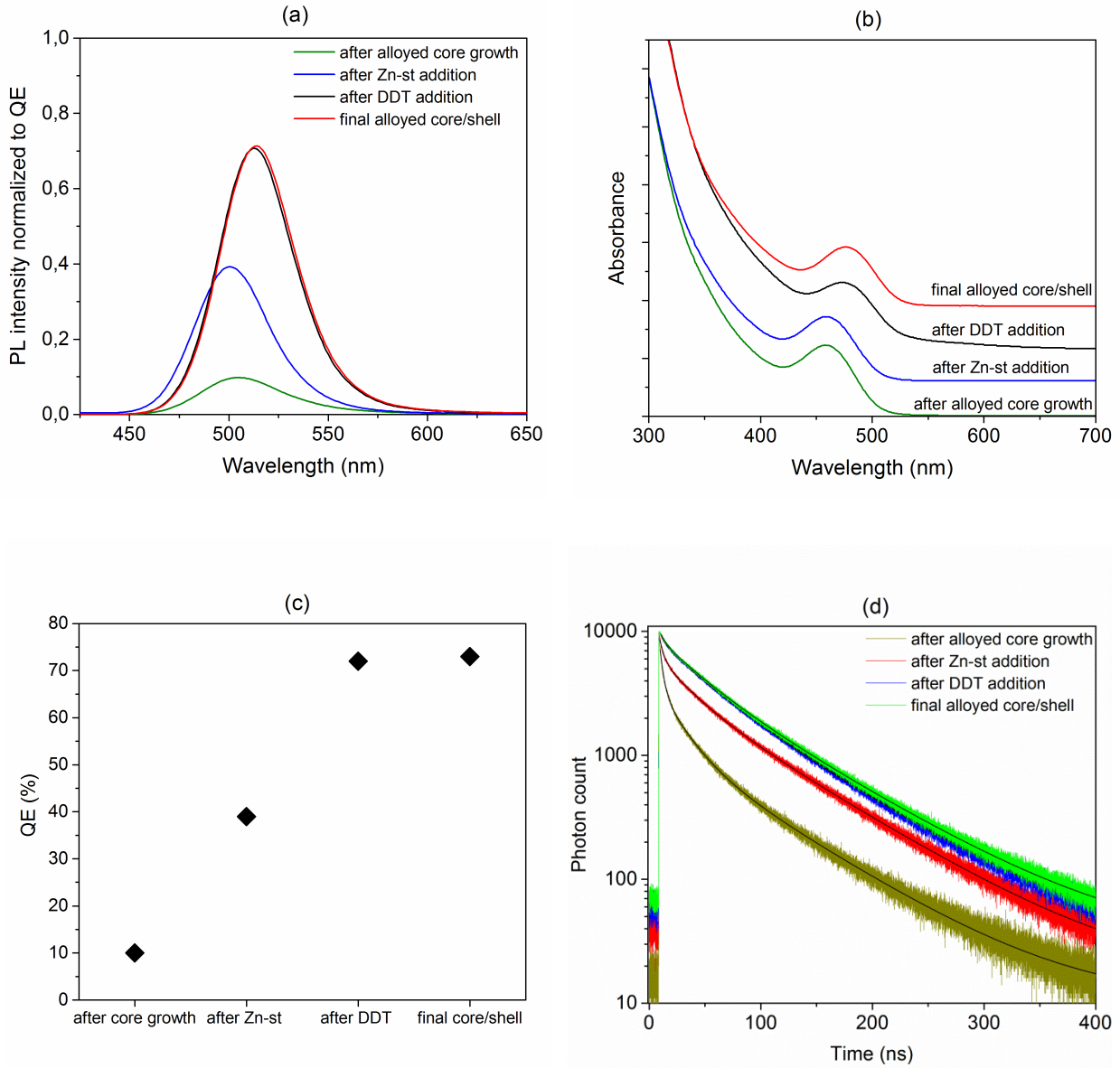


Şekil 17. InPZnS alaşım/ZnS kabuk yapılı kuantum noktacıklı yapının (a) X-ışını kırınım deseni , (b) TEM görüntüsü ve (c) UV ışığı altındaki yaydığı renkler

514 nm dalga boyunda yeşil ışıyan kuantum parçacıkları sentez süresince çekirdeklenmenin başlamasından kabuk oluşumunun bitimine kadarki geçen tüm aşamalarda sentez sırasında numune alınarak karakterize edilmek için tekrardan gerçekleştirildi. Bu kapsamda gerçekleştirdiğimiz yüksek kaliteli koloidal kuantum noktacıklarının ışımaya karakteristiğini daha iyi belirleyebilmek üzere sentezin her bir aşamasında numune alınarak numunelerin absorpsiyon, fotoluminesans ve ışımaya karakteristiğinin ölçümü gerçekleştirildikten sonra sonuçlar Tablo 3' de verilmiştir. Ayrıca bu amaçla zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümleri de gerçekleştirildi.

Tablo 3. Sentez aşamaları ve her bir aşamada gerçekleştirilen ölçümler sonucu bulunan kuantum noktalarının optik özellikleri

Sentez Aşamaları	Kuantum Verimlilik (%)	Yayılan ışığın dalga boyu λ_{max} (nm)	Absorbans değeri (nm)	FWHM (nm)
(TMS) ₃ P eklendikten 10 dakika sonra	10	505	459	48
Zn-st eklendikten 2 saat sonra	39	500	456	43
DDT eklendikten 1 saat sonra	72	513	473	44
Sentez sonlandırıldıktan ve temizleme işleminden sonra	73	514	477	43



Şekil 18. Her bir sentez aşaması sonucu alınan ölçümlerde bulunan sonuçlar a) kuantum verimlilikleri ile ışınım dalgı boyı b) Absorbans değeri c) Herbir aşamadaki kuantum verimlilikler d) Zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü

Tablo 3 incelendiğinde her bir aşama sonrası verimliliğin arttığı görülmektedir. Alınan 4 numunenin ilk üçü sentez devam ederken alınmışken dördüncü numune sentez sonlandırıldıktan ve temizleme işleminden sonra alınmıştır. Her bir aşama sonrası kuantum parçacıkların yaydığı ışığın dalga boyu ve absorbans değerinin değişimi de görülmektedir. Şekil 18’de ise alınan ölçümler sonucu elde edilen grafikler görülmektedir. Tablo 4’de zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü sonucu elde edilen değerler görülmektedir.

Tablo 4. Sentezin her bir aşamasında alınan numunelerin zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü

Sentez Aşamaları	A ₁	τ_1 (ns)	A ₂	τ_2 (ns)	A ₃	τ_3 (ns)	T _{ortalama} (ns) (genlik ağırlıklı)
(TMS) ₃ P sonrası	1176,3 ±15,2	75,716 ±0,686	2227,3 ±52,3	20,020 ±0,448	3779 ±188	3,173 ±0,185	20,279
Zn-st sonrası	3388,2 ±23,5	78,471 ±0,381	2649,7 ±60,1	25,833 ±0,634	2497 ±203	3,571 ±0,370	40,218
DDT sonrası	4468 ±27,6	79,494 ±0,338	3613,7 ±55,8	35,407 ±0,55	1042 ±188	4,67 ±1,12	43,488
Sentez sonu	4801,1 ±27,9	81,396 ±0,322	3549,9 ±59,6	33,332 ±0,575	1098 ±195	4,52 ±1,07	54,406

Tablo 4 incelendiğinde her bir aşamada ışıma ömrünün arttığı görülmektedir. InPZnS çekirdek (core) oluşumunun üzerine oluşturulan ZnS kabuk (shell) etkisi ve ışıma kinetiğindeki değişimi anlamak için kuantum noktacıkların sentezinin her bir aşamasında anlık numune almak suretiyle Şekil 18' deki ölçümler gerçekleştirildi. Sentez aşamalarıyla sistematik olarak verimlilik artışı gösterildi. Kuantum verimlilik değerleri InPZnS çekirdek oluşumundan sonra %10 iken Zn-st ilavesinden sonra %39 ve kabuk (Shell) oluşumu tamamlandıktan sonra ise %73'e arttığı Tablo 3 ve Şekil 18'den görülmektedir. Zn-st ilavesinden sonra verimdeki artıştan kabuk oluşumunun başladığı anlaşılmaktadır. Önceki rapor döneminde aynı deneysel yöntem kullanılarak %78 kuantum verimlilik değeri bulunmuştu. Bu sentezde %73 çıkması, sentezin her bir aşamasında numune alınmasının reaksiyon ve büyüme kinetiğinde oluşturduğu değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümünde kabuk (shell) oluşumunun öncesinde ve sonrasında alınan numunelerin ölçümünden kabuk oluşumunun kuantum noktacıkların ışınımsal olmayan sönümlenme kanalını bastırdığı ortaya çıkmıştır. Tablo 4 ve Şekil 18(d)'de görüldüğü gibi farklı kabuk (shell) aşamalarında sönümlenme zamanlarının kıyaslandığını ve bu ölçümlerden sönümlenmenin üstel olarak fit edilmesinden elde edilen genlik ve sönümlenme zamanları görülmektedir. Ortalama genlik ömrü (amplitude average lifetime) Zn-st ilavesi ile 20,3 ns'den 40,2 ns'ye ve kabuk oluşumunun tamamlanmasından sonra ise 54,4 ns'ye çıktığı görülmektedir. Sentezlenen parçacıkların ışıma ömürlerindeki (lifetime) bu artış kabuk oluşumu ile ışınımsal olmayan sönümlenme kanallarının baskı altına alınmasıyla oluşmaktadır. En hızlı sönümlenme bileşeninin genliği olan τ_3 değerinin çekirdeğin (core) genlik ağırlıklı ışıma ömrünün %53'üne katkıda bulunmaktadır. Fakat kabuk oluşturma aşamasında τ_3 'ün kesirsel genliği Zn-st ilavesinden sonra %29'a, DDT ilavesinden sonra ise %11'e düştüğü görülmektedir. τ_3 'ün ışıma ömrünün kesirsel olarak azalması ışınımsal olmayan sönümlenme kanallarının baskı altına alınmasıyla oluşmakta ve bu olay fotoluminesans kuantum verimliliklerin artmasına neden olmaktadır. Bu sonuçlar kararlı hal ışıma karakteristiği ile de uyum içerisindedir. (Şekil 18a) Bu çalışmalarımızın gerçekleşmesi ile makale çalışmamız American Chemical Society dergilerinden olan Journal of Physical Chemistry-C dergisinde yayına kabul edilmiştir.

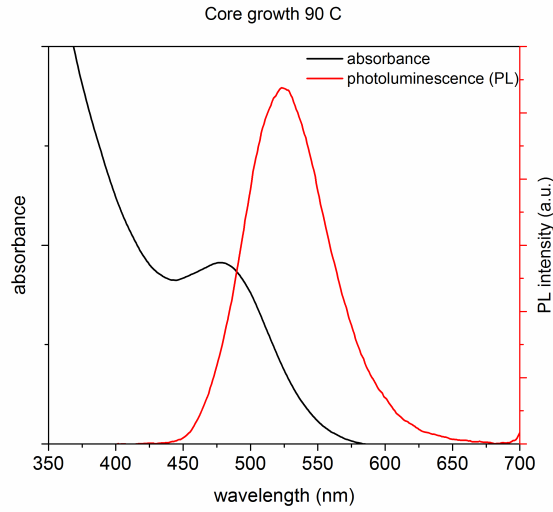
4.1.1.1.6 InP/ZnS yeni sentez reçetesi ve (TMPS)₃P ekleme sıcaklığının kuantum noktacık optik özelliklerine etkisinin optimizasyonu

Daha verimli ve daha saf kırmızı ışık yayan kuantum noktacıkları sentezlemek amacıyla literatürde yer alan farklı sentez reçeteleri kullanılarak optimize edilmeye çalışıldı. Optimize etme çalışmaları sırasında P kaynağı olarak kullanılan (TMS)₃P nin reaksiyona eklenme sıcaklığının sentezlenen malzemelerin optiksel özelliklerini değiştirdiğini farkettilik. Enjeksiyon sıcaklığının artmasıyla yayılan ışığın dalga boyu ile FWHM değerinin arttığı, kuantum verimlilik değerlerinin ise azaldığı bulundu. Farklı enjekte etme sıcaklıkları denendikten sonra kuantum verimlilik değeri %75 olan kuantum noktacıklar sentezlendi. Sentez reçetesi modifiye edildikten sonra keşfettiğimiz bu etkiyi tekrardan araştırdık ve (TMS)₃P enjeksiyon sıcaklığının değiştirilerek %75'e ulaşan verimlilik değeri bu yeni deneyler ile %90'ın üzerine ulaşmıştır. Bulunan bu değer şu ana kadar literatürde bulunan çalışmalarda elde edilen en yüksek değerin üzerindedir. Ayrıca sentezlenen kuantum noktacıklarının daha ayrıntılı karakterizasyonları gerçekleştirildi.

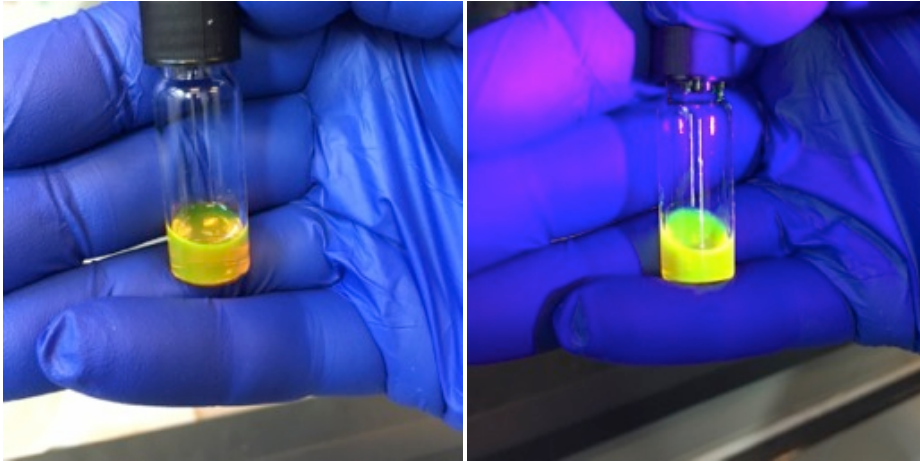
Yeni deneyler sonucu elde edilen en yüksek kuantum verimlilik için kullanılan deneysel prosedür aşağıdaki gibi optimize edilmiştir:

0,12 mmol İndiyum klorür, 0,12 mmol stearic asit, 0,12 mmol Zn undecylenate, 0,24 mmol Hexadecylamine ve 4 ml octadecene oda sıcaklığında reaksiyon kabına konularak 5 dakika vakuma alındıktan sonra Argon gazı altında hızlıca 90°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 0,5 ml ODE içerisine 24.65 µL (TMS)₃P (0.085 mmol) hızlıca enjekte edilmiştir. Bu sıcaklıkta çekirdeğin büyümesi için 20 dakika beklenildikten sonra soğutulmuştur. ZnS kabuk oluşumu için Zn undecylenate (0.3 mmol) oda sıcaklığında eklendikten sonra sistem 230 °C' ye ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 1ml ODE içerisine 0,15 mmol cyclo hexyl isothiocyanate eklenerek hazırlanmış solüsyon 10 ml/saat hızıyla şırınga pompası yardımıyla eklendi ve sonrasında 30 dakika bu sıcaklıkta bekletildikten sonra hızlıca soğutuldu. Temizleme işlemi aseton ve metil alkol kullanılarak gerçekleştirildi. Son durumda kuantum parçacıklar hekzan içerisinde çözüldü.

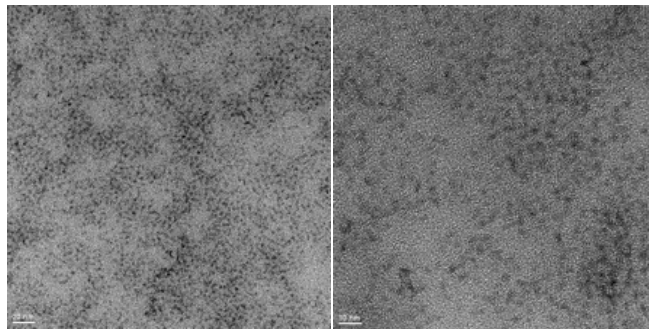
Elde edilen kuantum noktacıkların absorpsiyon ve fotoluminesans ölçümü sonrası elde edilen değerleri kullanılarak çizilen grafik Şekil 19' de, temizlenmiş numunenin fotoğrafları Şekil 20' de, Tem sonuçları ise Şekil 21' de verilmiştir. Kuantum parçacığın yaydığı ışığın dalga boyunun tepe noktası 524 nm ve FWHM değeri ise 72 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 19. Yeni tasarlanarak gerçekleştirilen ve $(TMS)_3P$ enjeksiyon sıcaklığının $90^\circ C$ olduğu deneyin absorbans ve fotoluminesans ölçüm sonucu. (Bu kuantum noktacık için ışım verimliliği %90 üzerinde bulunmuştur)



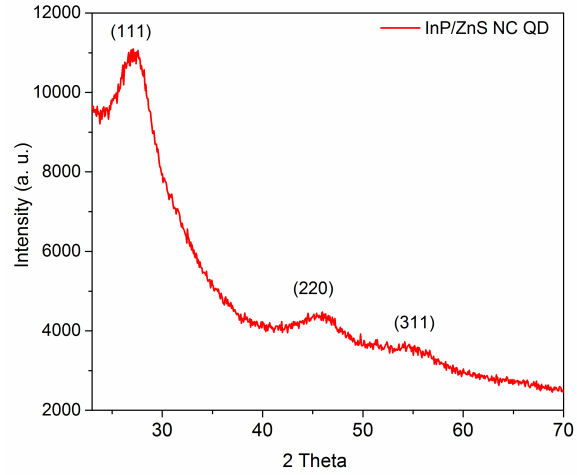
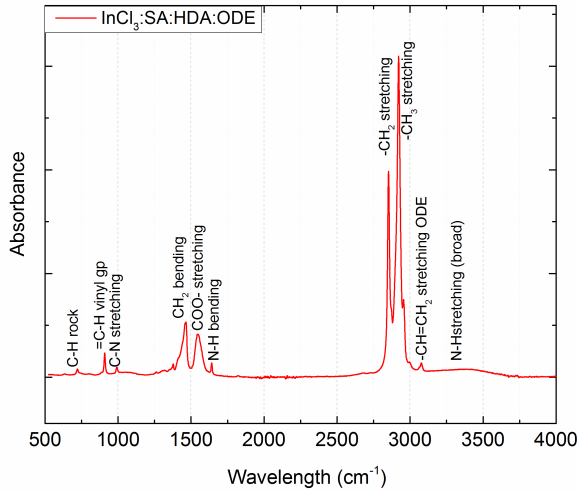
Şekil 20. Sentezlenen kuantum parçacıklarının a) gün ışığındaki b) mor ötesi ışık altında çekilmiş fotoğrafı



Şekil 21. Sentezlenen kuantum parçacıklarının TEM fotoğrafları

Tablo 5. $90^\circ C$ de prekürsör enjeksiyonu sonucu oluşan kuantum noktacıkların EDX analizi

Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Belirsizlik %	Düzeltilme	k-Faktörü
In(K)	21,36	11,68	1,64	0,96	10,275
P(K)	2,11	4,28	0,15	0,90	1,074
Zn(K)	66,00	63,41	1,37	0,99	1,944
S(K)	10,51	20,60	0,38	0,93	1,033



90 °C de prekürsör enjeksiyonu sonucu oluşan kuantum noktacıklar için alınan EDX analizi (Tablo 5) bizlere kuantum noktacık yapısındaki inorganik malzemelerin atomik oranını vermektedir. Burada da görüldüğü üzere, sahip olunan yüksek ışımaya verimliliğinin büyük ölçüde ZnS kabuk tabakasının kalınlığı sayesinde sağlandığı öngörülmektedir.

Şekil 22. Sentezlenen kuantum noktacıkların (a) FT-IR ve (b) XRD spektrumu

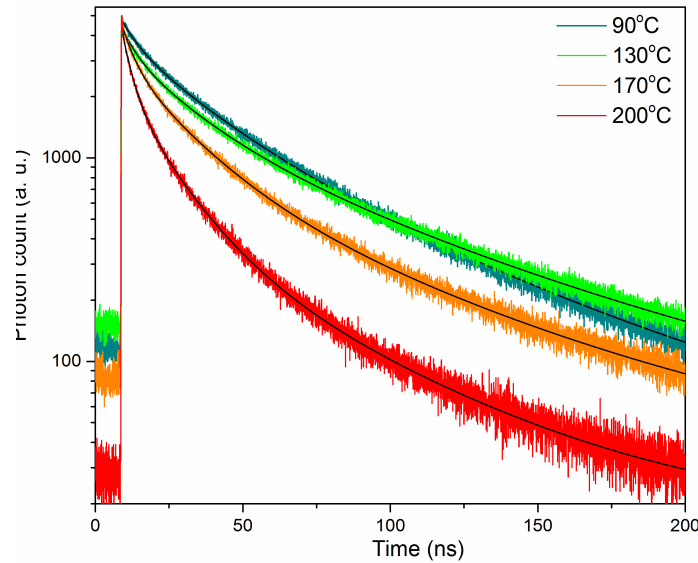
Yeni sentezler yoluyla elde edilen yüksek verimli InP/ZnS nanokristal kuantum noktacıkların sentezi sonrası gerçekleştirilen karakterizasyon işlemlerinde elde edilen değerler kullanılarak Şekil 19, 20, 21, 22 ve Tablo 5' de gösterilmiştir.

Sentez ve sentez sonucu elde edilen verimlilikleri verilen $(TMS)_3P$ enjeksiyon sıcaklığı değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmanın XRD, TEM, FT-IR, EDX analizlerini ve zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümünü içeren karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmeyen sentez reçetesinde farklı $(TMS)_3P$ ekleme sıcaklıkları kullanıldığında elde edilen kuantum noktacıkların özet performansları Tablo 6' da verilmiştir.

Tablo 6. Farklı sıcaklıklarda (TMS)₃P ekleme sıcaklığına göre optik özellikler

	Turkuaz (90 C)	Yeşil (130 C)	Sarı (170 C)	Turuncu (200 C)	Kırmızı (240 C)
Yayılan ışığın tepe dalga boyu (nm)	508	536	569	602	621
Kuantum Verimlilik (%)	75	66	35	29	18
FWHM (nm)	63	75	77	88	96

Yeni gerçekleştirilen çalışmalar ile (TMS)₃P ekleme sıcaklığına göre kristal yapının değişimi ve buna bağlı ışımaya karakteristiği incelenmiştir. Şekil 23 farklı (TMS)₃P ekleme sıcaklığına sahip numunelerin zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümünü göstermektedir. (TMS)₃P ekleme sıcaklığı arttırıldığında hızlı ömür bileşeninin etkisinin arttığı, ışınımsal olmayan (nonradiative) etkilerin ön plana çıktığı ve ağırlıklı ortalama ömrün de azaldığı görülmektedir. (Bkz. Tablo 7' deki zaman çözünürlüklü fotoluminesans eğrilerinin ışımaya ömürlerine fit edilmiş değerleri)

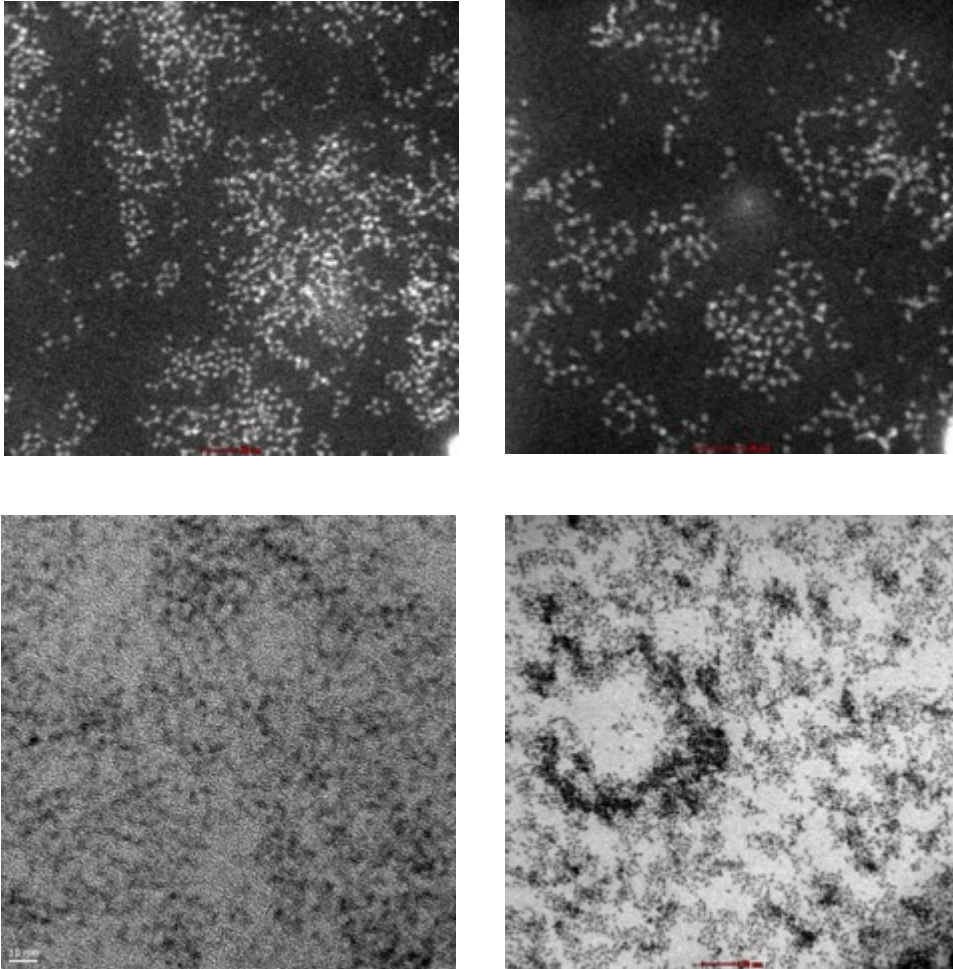


Şekil 23. Farklı (TMS)₃P ekleme sıcaklığına göre sentezlenen kuantum noktacıkların zaman çözünürlüklü fotoluminesans karakteristiği (240 C de örnek için verimliliği düşük olduğundan ve ışımaya genişliği çok yüksek olduğundan tutarlı ölçüm alınamamaktadır)

Tablo 7. Farklı (TMS)₃P ekleme sıcaklığına sahip numunelerin zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümünün ömür fit değerleri

(TMS) ₃ P ekleme sıcaklığı	A ₁	τ ₁ (ns)	A ₂	τ ₂ (ns)	A ₃	τ ₃ (ns)	T _{ortalama} (ns) (genlik)
90 °C	1684.9 ± 14.3	64.375 ± 0.451	2057.9 ± 33.3	24.004 ± 0.393	820.9 ± 87.1	5.170 ± 0.697	35.522
130 °C	1419.5 ± 12.0	74.508 ± 0.599	1882.7 ± 33.4	21.599 ± 0.400	934.6 ± 86.0	4.770 ± 0.554	35.613
170 °C	858.2 ± 10.2	68.758 ± 0.739	2013.5 ± 30.8	20.462 ± 0.301	1402.7 ± 87.4	4.285 ± 0.325	24.851
200 °C	458.42 ± 9.00	52.052 ± 0.802	1664.6 ± 31.3	15.060 ± 0.257	1898.0 ± 90.4	3.497 ± 0.192	13.820

Farklı sıcaklıktaki örnekler için alınan TEM görüntüleri Şekil 24'de verilmektedir.



Şekil 24. Çekirdek büyütme sıcaklığının a) ve (b) düşük olduğu sıcaklıktaki (90°C) numunenin (c) ve (d) yüksek olduğu sıcaklıktaki (240°C) TEM fotoğrafı

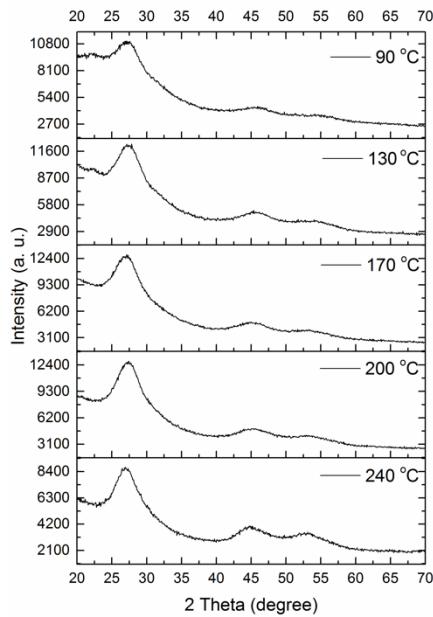
TEM ölçümleri sonrası aynı zamanda EDX karakterizasyonu da yapılarak elemental olarak kuantum yapılarının ağırlık kompozisyonu ortaya konmuştur. Bu kapsamda Tablo 8

sıcaklığa bağlı olarak elemental olarak ağırlık ve atomik yüzde değerlerini göstermektedir. Kuantum noktacıklar için indiyum ve fosfor çekirdek malzemenin çinko ve sülfüre göre oransal olarak artması ile kuantum noktacık yapısında ışımaya veriminin düştüğü görülmektedir. Bu açıdan ele alındığında verimli ışık veren örneklerde çekirdek yapısındaki InP için III-V etkilerinden ötürü yüzey kusurlarının daha iyi kuantum sınırlama sağlayacak Zn ve S ile alaşım varı bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir.

Tablo 8. Farklı $(TMS)_3P$ ekleme sıcaklığına sahip numunelerin EDX ölçüm sonuçları

Element	Çekirdekleşme sıcaklığının düşük olduğu sıcaklıkta (90°C)			Çekirdekleşme sıcaklığının yüksek olduğu sıcaklıkta (240°C)		
	Ağırlık %	Atomik %	Belirsizlik %	Ağırlık %	Atomik %	Belirsizlik %
In	11.13	5.74	1.26	29.20	14.12	1.91
P	0.58	1.12	0.33	15.89	28.48	1.15
Zn	74.25	67.23	2.71	42.70	36.26	2.25
S	14.02	25.89	0.94	12.19	21.12	1.06

Şekil 25 incelendiğinde çekirdek büyütme sıcaklığının düşük olduğu sıcaklıktan yüksek olduğu sıcaklık değerine doğru gidildiğinde daha iyi bir kristal yapı ortaya çıktığı görülmektedir. Şekil 23 ve Tablo 7' deki değerler incelendiğinde ise yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen çekirdekleşme için ışımaya kalitesinin düşmesine bağlı olarak kuantum parçacıkların ışınımsal olmayan sönmemesinin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar şu an hazırladığımız bilimsel makalede tartışılmaktadır.



Şekil 25. Çekirdek oluşma sıcaklığına bağlı XRD ölçümü

4.1.1.1.7 Kırmızı ışık yayan InP/ZnS kuantum parçacıklarının sentezi

Bir önceki kısımda gerçekleştirilen çalışmalarda hedef dalga boylarında malzeme üretimi gerçekleştirilmiş ancak kırmızı ışık yayan InP/ZnS için alternatif yöntemler ile malzeme verimliliğinin artırılması ve ışık genişliğinin daraltılması hedeflenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibi seçilmiştir.

İndiyum(III) klorid (%98), Zn(II) klorid, tris(dimethylamino)phosphine ((DMA)₃P, %97), selenyum (% 99,999), Zn stearate (purum), oleylamine (%90), 1-octadecene (%90) ve sülfür (%98).

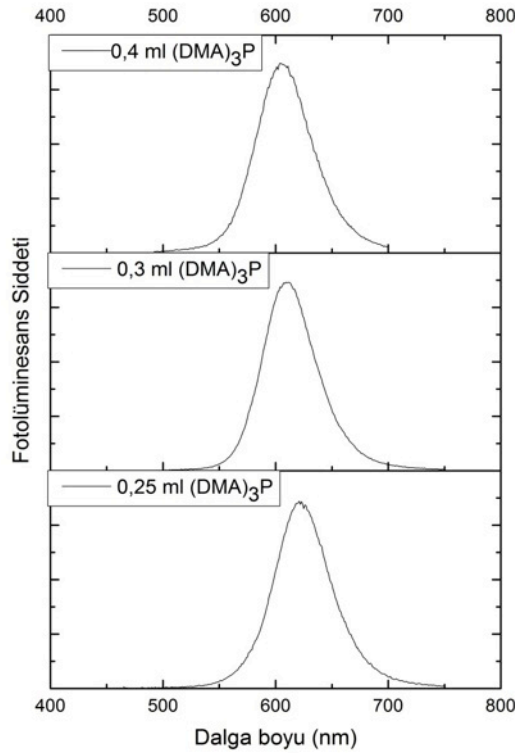
InP/ZnS Kuantum Parçacıklarının Sentezine Mickael D. T. ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen (Tessier vd., 2015) "Economic and Size-tunable Synthesis of InP/ZnE (E=S,Se) Colloidal Quantum Dots" isimli makaledeki deneysel prosedür ile başlandı. 0,45 mmol İndiyum (III) klorid, 2,2 mmol Zn (II) klorid ve 5 ml oleylamin oda sıcaklığında 50 ml' lik reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı ile beraber konuldu. Sistem vakum ortamında 120 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildi. Bu sürenin ardından vakum kapatılarak sisteme Ar gazı yollandı ve 180 °C' ye ısıtıldı. Glovebox içerisinde hazırlanan 0,4 ml (DMA)₃P hızlıca enjekte edildi ve InP nanokristallerinin oluşması için bu sıcaklıkta 20 dakika bekletildi. Glovebox ortamında 10 ml TOP içerisinde 0,72 g sülfür (S) çözülerek TOP-S stok çözeltisi hazırlandı. (20. dakikada) 20 dakikalık sürenin bitiminde TOP-S stok çözeltisinden 1 ml alınarak damla damla eklendi. (60. dakikada) 40 dakika sonra sıcaklık 180 °C' den 200 °C' ye artırıldı. (120. dakikada) 60 dakika sonra 4 ml octadecene içerisinde çözülen 1 gram Zn stearate damla damla eklendi ve sıcaklık 200 °C' den 220 °C' ye artırıldı. (150. dakikada) 30 dakika sonra 0,7 ml TOP-S çözeltisi damla damla eklendi ve sıcaklık 220 °C' den 240 °C' ye artırıldı. (180. dakikada) 30 dakika sonra 2 ml octadecene içerisinde çözülen 0,5 gram Zn stearate damla damla eklendi ve sıcaklık 240 °C' den 260 °C' ye artırıldı. (210. dakikada) 30 dakika sonra reaksiyon sonlandırıldı ve sistem hızlıca soğutuldu. Sistem soğuduktan sonra çözelti santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine yarısı kadar kloroform(chloroform) eklenerek 5000 rpm de 5 dakika santrifüj edildi. Reaksiyona girmeyen parçacıklar santrifüj tüpünün alt kısmında çökeltili ve bu çöken parçacıklar atıldı. Üst kısımdaki sıvı başka bir santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine bulutumsu renk oluşana kadar etanol eklendi. 5000 rpm de 15 dakika santrifüj cihazında bekletildikten sonra üst kısımdaki sıvı alındı ve çöken kısmın üzerine kloroform(chloroform) eklenerek buzdolabında muhafaza edildi.

Deney sonucunda absorbans ve fotoluminesans (PL) ölçümlerinden, sentezlenen kuantum parçacıkların fotoluminesans pik dalga boyu 606 nm, FWHM değeri 58 nm ve kuantum verimliliği %26 olarak bulundu.

Sentezlenen kuantum parçacıkların verimini arttırmak için sentezde kullanılan $(DMA)_3P$ miktarı değiştirilerek deney tekrarlandı. Ayrıca deney bitiminde kuantum parçacıkların temizlenmesi işleminde kloroform yerine hekzan kullanıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 9' de görülmektedir.

Tablo 9. Kullanılan $(DMA)_3P$ miktarına göre değişen sentez sonuçları

Numune Adı	Fotoluminesans tepe dalga boyu	FWHM	Verimlilik	Solvent	Kullanılan $(DMA)_3P$ miktarı
InP/ZnS	622 nm	61 nm	40	hekzan	250 μ L
InP/ZnS	610 nm	56 nm	38	hekzan	300 μ L
InP/ZnS	606 nm	58 nm	26	chloroform	400 μ L



Şekil 26. Farklı $(DMA)_3P$ miktarına göre sentezlenen InP/ZnS kuantum parçacıklarının fotoluminesans spektrumu

Tablo 9'da görüldüğü gibi sentezde kullanılan $(DMA)_3P$ miktarının azalmasıyla kuantum parçacıkların yaydığı ışığın dalga boyunun büyüdüğü (606 nm' den 622 nm' ye) ve kuantum verimliliğin artmasına (%26' dan %40'a) neden olduğu görülmektedir.

4.1.1.1.8 InP/ZnS kuantum parçacıklarının optik özelliklerine zincir uzunluğunun etkisi

Bu çalışmada InP/ZnS kuantum parçacıklarının sentezinde kullanılan uzun ve kısa zincir uzunluğuna sahip asitlerin sentezlenen malzemelerin optik özelliklerine etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bunun için kısa zincir uzunluğuna sahip üç çeşit asit ve uzun zincir uzunluğuna sahip 4 çeşit asit kullanıldı. Ayrıca zincir uzunluğu aynı olan tek ve çift bağa sahip iki asit kullanılarak bağın cinsinin sentezlenen kuantum parçacıklarının optik özelliklerine etkisi araştırıldı. Gerçekleştirilen bu çalışmada kısa zincir uzunluğuna sahip C4-Butyric, C6-Hexanoic ve C8-Octanoic asitleri ve uzun zincir uzunluğuna sahip C12-Dodecanoic, C14-Myristic, C16-Palmitic ve C18-Stearic asit ligandları kullanılmıştır. Ayrıca C=C çift bağına sahip C18-Oleic asit kullanılmıştır.

Rhodamine 6G ve sentezlenen kuantum parçacıkların absorbans and fotoluminesans ölçümleri kullanılarak örneklerin kuantum verimlilikleri hesaplandı. Kuantum verimlilik, FWHM ve kuantum noktalarının yaydığı ışığın tepe dalga boyu değerleri Tablo 10 de verildi. Tablo 10 incelendiğinde en yüksek kuantum verimlilik değerinin C12-Dodecanoic asit kullanılan sentez ile elde edildiği görülmektedir. Ayrıca Tablo 10 incelendiğinde sentezde kullanılan asitlerin zincir uzunluğu arttıkça kuantum verimliliğin azaldığı görüldü. Küçük miktarlarda da olsa sentezde kullanılan asitlerin zincir uzunluğu arttıkça FWHM değerinin de arttığı görülmektedir. Zincir uzunluğu arttıkça kuantum noktalarının yaydığı ışığın tepe dalga boyu Palmitic asit haricinde arttığı görülmektedir.

Tablo 10. Uzun zincir uzunluğuna sahip kuantum parçacıkların optik özellikleri

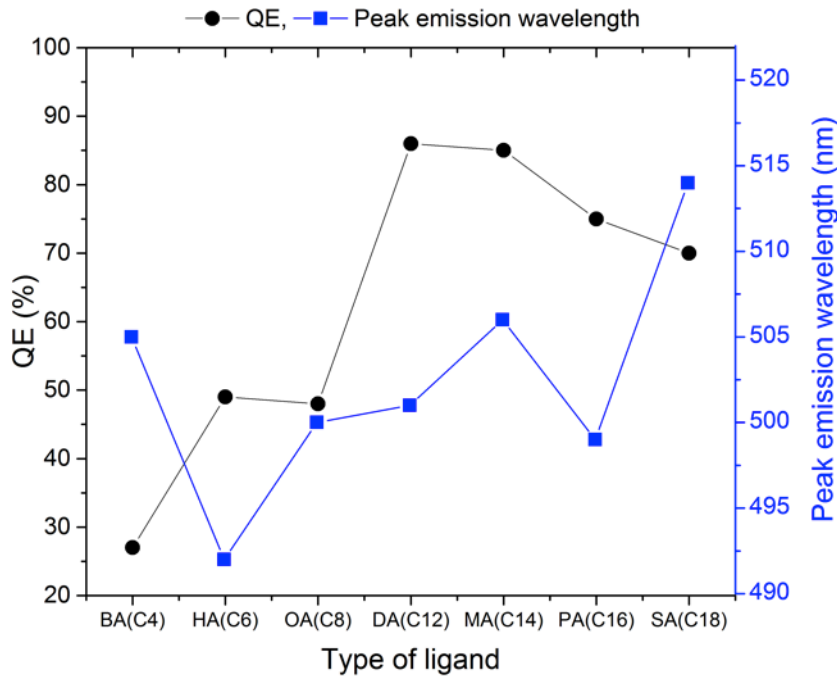
Organik Ligand	Kuantum Verimlilik (%)	Fotolumin esans dalga doyu λ_{max} (nm)	FWHM (nm)	1. eksitonik pik (nm)
Dodecanoic Acid (C12)	86	501	43	466
Myristic Acid (C14)	85	506	45	471
Palmitic Acid (C16)	75	499	46	462
Stearic Acid (C18)	70	514	52	477

Kısa zincir uzunluğuna sahip asitler kullanılarak gerçekleştirilen sentezler sonucu elde edilen kuantum noktalarının Kuantum verimlilik, FWHM ve ışıma tepe dalga boyu değerleri Tablo 11’de verildi.

Tablo 11. Kısa zincir uzunluğuna sahip kuantum parçacıkların optik özelliklerinin kıyaslanması

Organik Ligand	Kuantum Verimlilik (%)	Fotoluminesans dalga doyu λ_{max} (nm)	FWHM (nm)	1. eksitonik pik (nm)
Butyric Acid (C4)	27	505	48	465
Hexanoic Acid (C6)	49	492	45	446
Octanoic Acid (C8)	48	500	45	461

Tablo 10 ve Tablo 11 incelendiğinde genel olarak uzun zincir uzunluğuna sahip kuantum parçacıkların kuantum verimliliklerinin kısa zincir uzunluğuna sahip kuantum parçacıklarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca kısa zincir uzunluğuna sahip kuantum parçacıkların ışıma tepe dalga boyu değerlerinin de daha küçük olduğu görülmektedir.

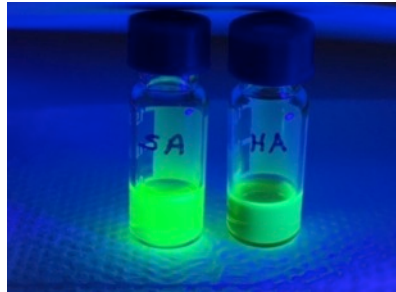
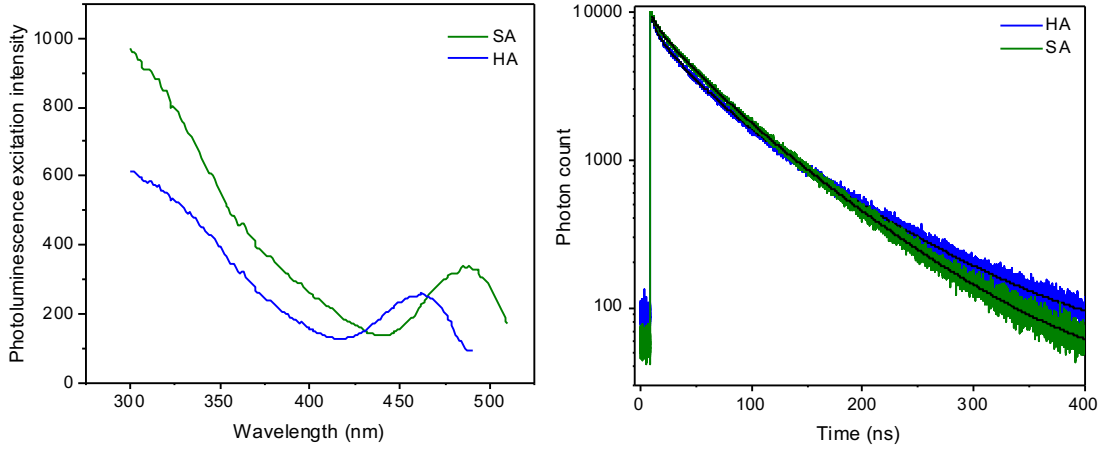


Şekil 27. InP/ZnS kuantum parçacıkların sentezinde kullanılan ligandın zincir uzunluğunun sentez sonucuna etkisi

Zincir uzunluğunun etkisinin ayrıntılı incelenmesi için uzun ve kısa zincir uzunluğu grubundan seçilen C18-Stearic asit ve C6-Hexanoic asit kullanılarak elde edilen kuantum noktalarının karakterizasyonu yapıldı. Karakterizasyon işlemi için bu numunelerin TEM

görüntüsü, EDX analizi, karalı hal ve zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü gerçekleştirildi.

SA stearic asit olarak, HA hekzanoic asit olarak tanımlanmış olup bunların karalı hal ve zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü ve UV ışığı altındaki fotoğrafı Şekil 28'de verilmiştir.



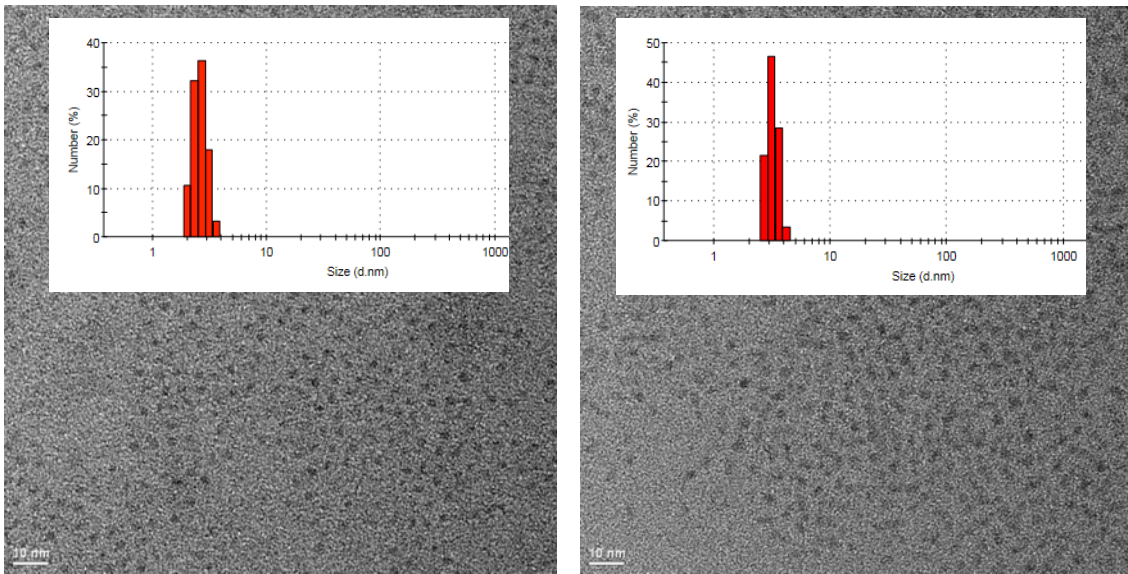
Şekil 28. Hexanoic ve stearik asitli kuantum noktacıkların (a) Fotoluminesans uyarılma spectrumu, (b) zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü (c) UV ışığı ile uyarılırken çekilen fotoğrafı

Tablo 12. Zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümünde kullanılan fit parametreleri ile elde edilen datalar

	A_1	$\tau_1(\text{ns})$	A_2	$\tau_2(\text{ns})$	A_3	$\tau_3(\text{ns})$	Tortalama (ns) (genlik)
HA	$3594,9 \pm 23,6$	$90,119 \pm 0,436$	$3843,1 \pm 56,4$	$32,928 \pm 0,484$	1768 ± 181	$4,873 \pm 0,647$	49,875
SA	$4507,6 \pm 28$	$78,239 \pm 0,364$	$3806,9 \pm 55,8$	$35,671 \pm 0,517$	1050 ± 181	$5,05 \pm 1,15$	52,726

Stearik asitle gerçekleştirilen örnekten alınan ölçüm sonucunda uyarılan kuantum parçacıklarının ömürleri hekzanoic asitle gerçekleştirilen deneyden elde edilenden daha düşük olduğu görülmektedir. Stearik asitli deneyden elde edilen verimliliğin bir göstergesi de ortalama genlik değerinin daha büyük olmasıdır. Yani ışınımsal olmayan elektron-hole birleşmesinin daha az olması anlamına gelmektedir.

TEM görüntüleri ile kuantum parçacıkların çaplarının ölçümü Şekil 29'da verilmiştir.



Şekil 29. (a) Hexanoic ve (b) stearik asitli kuantum noktacıkların TEM fotoğrafları ile bu fotoğrafların üzerine konulmuş kuantum noktacıkların ebatlarının gösterildiği histogram

Tablo 13 ve Tablo 14'de Hexanoic ve stearik asitli kuantum noktacıkların EDX analizi sonuçları verilmiştir. Bu tablolardan da görüldüğü üzere hexanoic asitli numunede core malzemeyi oluşturan In ve P elementlerin kütlece % değeri 41 civarı iken, stearik asitli numunede kütlece %36'lık kısmı oluşturmaktadır. Buradan stearik asitli numunedeki shell tabakasını oluşturan elementlerin kütlece miktarının hexanoic asitli numuneden daha fazla olduğunu görmekteyiz. Shell malzemesi ile çevresel etkilerden ve safsızlıklardan yüzeyin izolasyonu sağlandığından hem literatürden hem de tecrübelerimizden shell malzemesinin daha fazla olması kuantum verimlilik değerinin yüksek olması anlamına geldiğini ifade edebiliriz.

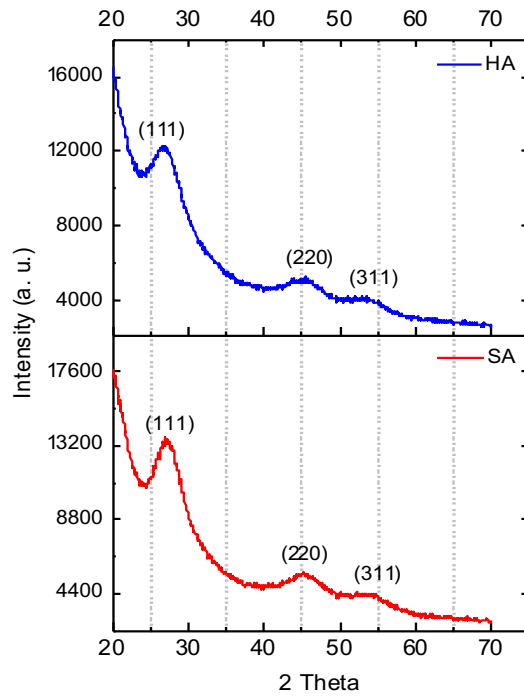
Tablo 13. Hexanoic asit kullanılarak elde edilen kuantum noktacıkların EDX analizi

Element	Kütlece %	Atomik %	Belirsizlik %
In(L)	30.48	17.76	1.87
P(K)	5.90	12.75	0.85
Zn(K)	59.51	60.91	2.50
S(K)	4.10	8.55	0.71

Tablo 14. Stearik asit kullanılarak elde edilen kuantum noktacıkların EDX analizi

Element	Kütlece %	Atomik %	Belirsizlik %
In(L)	28.16	13.03	2.69
P(K)	12.56	21.55	1.44
Zn(K)	38.89	31.62	2.90
S(K)	20,39	33,80	1.69

Hexanoic ve stearik asitli kuantum noktacıkların XRD analizi ise Şekil 30'da verilmiştir. XRD analizi ile numunenin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olabilmekteyiz. Hem hexanoic asitli hem de stearik asitli numunenin XRD ölçümünden görüldüğü gibi 27°, 45° ve 54° de pikler görülmektedir. Bu pik değerleri kübik Zinc blend yapının (111), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 30. Hexanoic ve stearik asitli kuantum noktacıkların XRD analizi.

Bu çalışmada InP/ZnS core/shell yapıda kuantum parçacıklarının sentezi üzerine ligand olarak kullanılan asitlerin çeşidinin sistematik değişimi ve bu değişimin sentezlenen kuantum parçacıkların optik özelliklerine etkisi çalışıldı. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonu TEM, XRD, absorpsiyon, fotoluminesans, EDX ve zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü ile gerçekleştirildi. Ayrıca bu sentezler ve ölçümler sonucunda %86 kuantum verimliliğine ve 43 nm FWHM değerine sahip kuantum noktacıklı yapılar C12-Dodecanoic asit kullanılarak elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen örnekler kullanılarak zincir uzunluğunun elektrolüminesans üzerine etkisi de incelenebilir.

4.1.1.1.9 Zinc (Çinko) çeşidi ve konsantrasyonunun InP/ZnS kuantum parçacıklarının optik özelliklerine etkisi ve FRET enerji transferi

Daha kaliteli ve yüksek verimli InP/ZnS kuantum noktacıklı yapılar sentezlemek için deneyde kullanılan Zinc çeşidinin ve konsantrasyonunun sentezlenen malzemenin verimliliğine etkisi araştırıldı. Ayrıca sentezi ve kuantum verimliliği verilen InP/ZnS kırmızı ışık yayan kuantum noktacıkları ile yeni gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen yüksek verimli yeşil ışık yayan kuantum noktacıkları kullanılarak ince polimer filmler hazırlandı. Bu polimer filmlerde yeşil ve kırmızı ışık yayan kuantum noktacıklarının konsantrasyonu değiştirilerek enerji transferinin gerçekleşip gerçekleşmediği incelendi. Enerji transferinin gerçekleşebilmesi için gereken birtakım şartlar bulunmaktadır. Bu şartları sağladıktan sonra enerji transferinin gerçekleştiği görüldü. Bu şartlar ve deney sonuçları ölçümler ve karakterizasyon kısmında izah edilecektir.

4.1.1.1.9.1 Sentez prosedürü

Öncelikle aşağıda verilen sentez prosedürü 7 farklı Zinc kaynağı kullanılarak tekrarlandı. Bunlardan 5 tanesi ile sentez sonucu kuantum noktacıklı yapılar elde edilebildi. Zinc kaynağı olarak Zinc acetate, Zinc, Zinc stearate, Zinc undecylate ve Zinc acetate dihydrate kimyasalları kullanıldı. Aynı Zinc kaynağı hem core aşamasında hem de Shell aşamasında kullanıldı.

Indium acetate (0.12 mmol), myristic acid (0.36 mmol) ve 6 ml octadecene (ODE) kimyasalları reaksiyon kabına manyetik balıkla birlikte konuldu. Karıştırma hızı ayarlanarak vakum altında 100 °C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta bir saat beklenildi. Bu sürenin sonunda sistem soğumaya bırakıldı. Sistem soğuduktan sonra elde edilen çözeltinin üzerine zinc stearate purum (0.1 mmol) ve 1-dodecanethiol (0.025 mmol) eklendi. Sistem 5 dakika vakum altında tutuldu ve bu sürenin sonunda vakum kapatılarak sisteme Ar gazı yollandı. Sistem gaz altında 220 °C'ye ısıtıldı. Bu sıcaklıkta glovebox içerisinde 1ml ODE içerisinde

hazırlanan tris trimethylsilyl phosphine (0.08 mmol) (TMS)₃P kimyasalı hızlıca reaksiyon kabına enjekte edildi ve sistem sıcaklığı 285 °C'ye artırıldı. Bu sıcaklıkta 10 dakika beklenildikten sonra sistem hızlı bir şekilde soğutuldu. Böylece core oluşumu tamamlanmış oldu.

Shell oluşumu için oda sıcaklığındaki core üzerine zinc stearate purum (0.2 mmol) eklendi ve sistem 5 dakika vakum altında tutulduktan sonra 230 °C'ye ısıtıldı. Sistem bu sıcaklıkta 3 saat bekletildikten sonra 1ml ODE içerisine 1-dodecanethiol (0.4 mmol) damla damla eklendi ve 1 saat beklenildikten sonra sistem hızlıca soğutuldu. Böylece Shell oluşumu tamamlanmış oldu. Sistem soğuduktan sonra çözelti santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine yarısı kadar hekzan eklenerek 5000 rpm de 5 dakika santrifüj edildi. Reaksiyona girmeyen parçacıklar santrifüj tüpünün alt kısmında çökelde ve bu çöken parçacıklar atıldı. Üst kısımdaki sıvı başka bir santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine bulutumsu renk oluşana kadar acetone (20 ml) ve methanol (2 ml) eklendi. 5000 rpm de 10 dakika santrifüj cihazında bekletildikten sonra üst kısmında sıvı alındı ve çöken kısmın üzerine hekzan eklenerek buzdolabında muhafaza edildi.

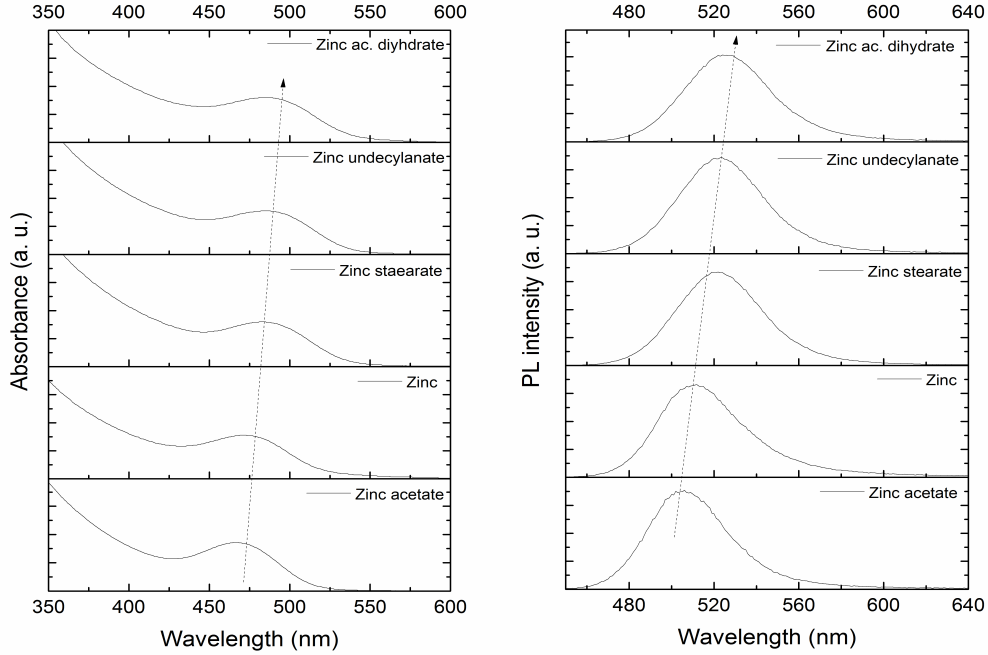
4.1.1.1.9.2 Ölçümler ve karakterizasyon işlemleri

Kullandığımız deneysel prosedürün hangi Zinc kaynağı ile maksimum verimi verdiğini tespit etmek için Zinc acetate, Zinc, Zinc stearate, Zinc undecylate ve Zinc acetate dihydrate kimyasalları kullanılarak deneyler tekrarlandı. Zinc kaynağının sentezlenen malzemenin optik özellikleri üzerindeki etkisi incelendi.

Tablo 15. Zinc kaynağının sentezlenen malzemenin optik özelliklerine etkisi

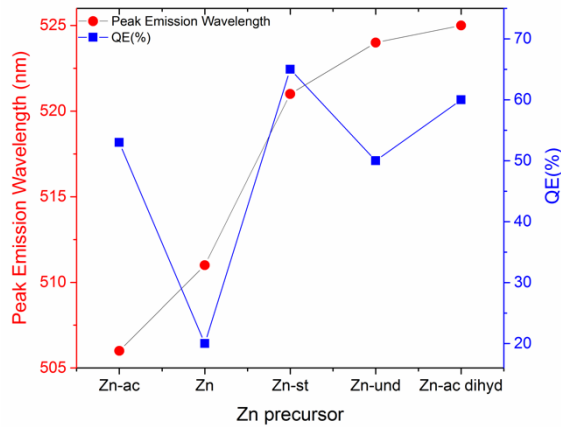
Zinc Kaynağı	Fotoluminesans λ_{max} (nm)	Kuantum Verimlilik (%)	Absorbans tepe değeri (nm)	FWHM (nm)
Zinc acetate	506	53	466	44
Zinc	511	21	472	46
Zinc stearate	521	65	483	47
Zinc undecylate	524	50	485	46
Zinc acetate dihydrate	525	60	486	47

Rhodamine 6G ve sentezlenen kuantum noktacıkların absorbans ve fotolüminesans ölçümleri ile elde edilen kuantum verimlilik değerleri de Tablo 15'de verildi. Deney sonucu gerçekleştirilen absorbans ve fotolüminesans ölçümleri ile elde edilen spektrum Şekil 31'de verilmiştir.



Şekil 31. Zinc acetate, Zinc, Zinc stearate, Zinc undecylate ve Zinc acetate dihydrate kimyasalları kullanılarak elde edilen InP/ZnS kuantum noktacıklarının absorbans ve fotolüminesans spektrumları

Kullanılan Zn kaynağının kuantum verimliliğe ve yaydığı ışığın dalga boyuna göre çizilmiş grafiği ise Şekil 32'de verilmiştir.



Şekil 32. Kullanılan Zn kaynağına göre elde edilen kuantum verimlilik ve fotolüminesans tepe dalga boyları

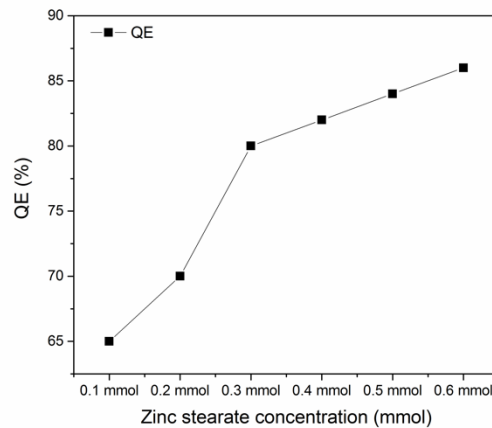
Tablo 15 ve Şekil 31 incelendiğinde sentezde kullanılan Zn kaynağını değiştirerek kuantum noktacıkların yaydığı ışığın tepe dalga boyunu yaklaşık 25 nm kadar kaydırabilmenin mümkün olduğu görülmektedir. Ayrıca kuantum verimlilik değerlerinin kullanılan Zn kaynağı ile değiştiği ve en yüksek kuantum verimlilik değerinin Zn kaynağı olarak Zinc stearate purum kullanılarak elde edildiği görülmektedir.

Bu nedenle sonraki deneylerde Zn kaynağı olarak Zinc stearate purum kullanılmıştır. Kuantum verimlilik değerini daha da arttırmak ve Zn kaynağının sentez sonucuna etkisini daha kapsamlı incelemek için core aşamasında kullandığımız Zn konsantrasyonunu 0,1 mmol'den 0,6 mmol'a kadar değiştirerek yeni deneyler gerçekleştirdik. Bu deneyler sonucunda elde edilen örneklerin absorbands ve fotoluminesans ölçümleri gerçekleştirilerek sentezlenen kuantum noktacıkların optik özellikleri incelendi.

Zn konsantrasyonunun 0,1 mmol'den 0,6 mmol'a değiştirilerek elde edilen absorbands, fotoluminesans değerleri ve kuantum verimlilik değerleri Tablo 16 ve Şekil 33'de verilmiştir.

Tablo 16. Zn konsantrasyonunun elde edilen kuantum noktacıkların optik özelliklerine etkisi

Zinc stearate konsantrasyonu	Fotoluminesans λ_{max} (nm)	Kuantum Verimlilik (%)	Absorbans tepe değeri (nm)	FWHM (nm)
0.1 mmol	522	65	482	46
0.2 mmol	516	70	474	46
0.3 mmol	515	80	473	50
0.4 mmol	498	82	450	44
0.5 mmol	515	84	472	53
0.6 mmol	525	86	482	53



Şekil 33. Zn konsantrasyonuna göre kuantum verimlilik değerlerinin değişimi

Tablo 16 ve Şekil 33'da görüldüğü gibi core sentezinde kullanılan Zn konsantrasyonunun artırılması ile elde edilen kuantum verimlilik değerlerinin %65'den %86'ya arttığı görülmektedir.

Multishell yapmanın kuantum verimlilik üzerindeki etkisini incelemek için yukarıdaki sentez prosedürünün core aşamasında 0,5 mmol Zn-stearate purum kullanılarak Shell prosedürü değiştirildi. Yeni deneyde core aşamasında 285 °C'de 10 dakika bekledikten sonra ısıtıcının sıcaklığı 230 °C'ye düşürüldü. Başka bir reaksiyon kabına zinc stearate purum (1.2 mmol), 1-dodecanethiol (576 µl) and 6 mL of octadecene kimyasalları manyetik karıştırıcı ile birlikte konuluyor ve vakum-gaz işlemleri sonrasında sıcaklığı 190 °C'ye çıkarılıyor. Bu sıcaklıkta homojen bir karışım oluşunca bu çözeltilerden 1ml, 1ml, 1ml, 1 ml and 2.8 ml 5 parça halinde şırınga ile alınarak sıcaklığı 230 °C'ye düşürülen core üzerine damla damla enjekte edildi. Her bir ilave arasında 15 dakika beklenildi. Son 2,8 ml ilave edildikten 15 dakika sonra sistem hızlıca soğutuldu.

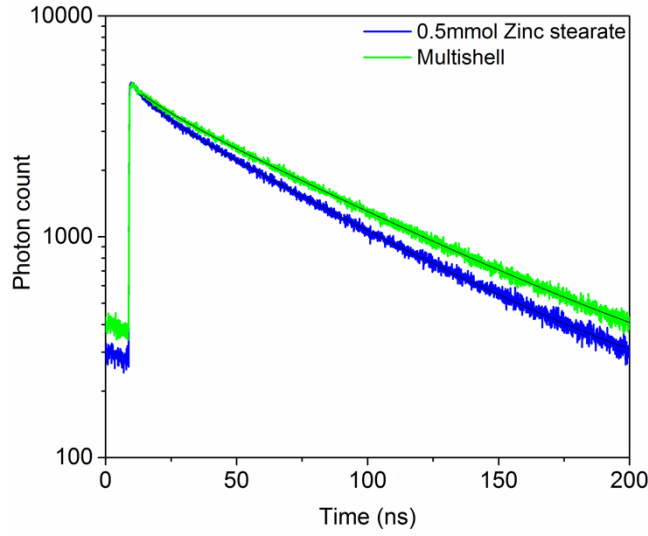
Deney sonrası temizleme ve ölçümler neticesinde elde edilen numunenin optik özellikleri Zn konsantrasyonun 0,5 mmol olduğu ve tek Shell ile oluşturulmuş deney sonucu ile mukayese edilerek Tablo 17'da verildi.

Tablo 17'de görüldüğü gibi çok tabakalı Shell kaplama ile kuantum noktacıklarının verimi tek tabaka ile kaplamada bulunan değerden daha yüksek olmakla birlikte başka bir reaksiyon kabı gerektirmesi ve prosedürünün daha karmaşık olması nedeniyle tek tabakalı Shell tercih edilmesinin daha uygun olduğu düşünülmektedir. Ayrıca kuantum verimlilikteki artış çok düşük olduğu ve 0,6 mmol Zn konsantrasyonuyla %86 verim yakalandığı için tek tabakalı Shell prosedürü işlem kolaylığı açısından daha elverişlidir.

Tablo 17. Multishell ile elde edilen kuantum noktacıkların optik özelliklerinin karşılaştırması

Multishell Etkisi	Kuantum Verimlilik (%)	Fotoluminesans λ_{max} (nm)	Absorbans pik değeri (nm)	FWHM (nm)
0.5 mmol Zn	84	515	472	53
Multishell	88	521	476	50

Multishell ile elde edilen kuantum noktacıkları ile tek Shell ile elde edilen kuantum noktacıkları zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü kullanılarak kıyaslanarak Tablo 17 ve Şekil 60'da verildi.



Şekil 34. Zn konsantrasyonuna göre kuantum verimlilik değerlerinin değişimi

Tablo 18. Multishell ile elde edilen kuantum noktalarının zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü fit değerleri

	A_1	$\tau_1(\text{ns})$	A_2	$\tau_2(\text{ns})$	$T_{\text{average}}(\text{ns})$ (amplitude)
0.5 mmol Zinc stearate	3845.6 ± 18.7	63.457 ± 0.292	684.8 ± 67.1	8.92 ± 1.12	55.214
Multishell	3891.5 ± 17.4	72.758 ± 0.326	413.9 ± 54.5	12.52 ± 2.1	66.968

Zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü ile de Multishell ile elde edilen kuantum noktalarının optik özelliklerin daha iyi olduğu ve aradaki verim farkını doğruladığı görüldü. Işınımsal olmayan kısmın yüzdeliği Multishell ile elde edilen kuantum noktasınlarda daha düşük olduğu Tablo 18'de görülmektedir.

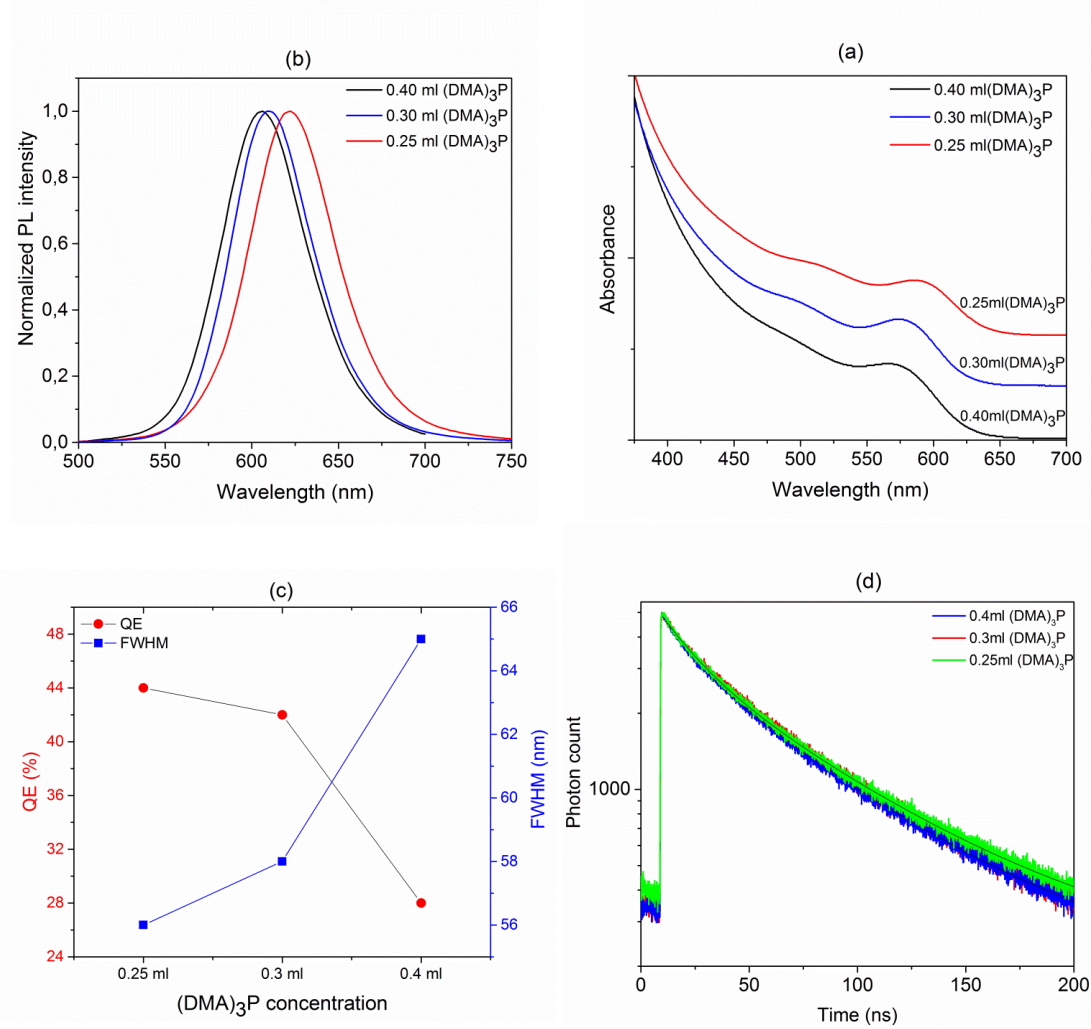
Enerji transferi çalışması için FWHM değeri düşük yüksek verimli kırmızı ve yeşil ışık yayan kuantum noktacıklı yapılar ihtiyaç duymaktayız. Gerçekleştirilen bu çalışmalardan yeşil ışık için Zn konsantrasyonunun 0,6 mmol olduğu çalışma ile daha önce elde ettiğimiz FWHM değeri düşük yüksek verimli kırmızı ışık yayan kuantum noktacıklı yapılardan biri seçildi. En dar FWHM değerine sahip kuantum noktacıklı yapılar yeni ölçümler de eklenerek tekrar ölçüldü ve optik özellikleri Tablo 19 ve Şekil 35'de verildi.

Tablo 19. Kırmızı ışık yayan InP/ZnS kuantum noktacıklarının optik özellikleri

Kullanılan (DMA) ₃ P miktarı	Kuantum Verimlilik (%)	Fotoluminesans λ_{max} (nm)	Absorbans pik değeri (nm)	FWHM (nm)
0,40 ml	28	605	566	65
0,30 ml	42	615	577	58
0,25 ml	44	624	587	56

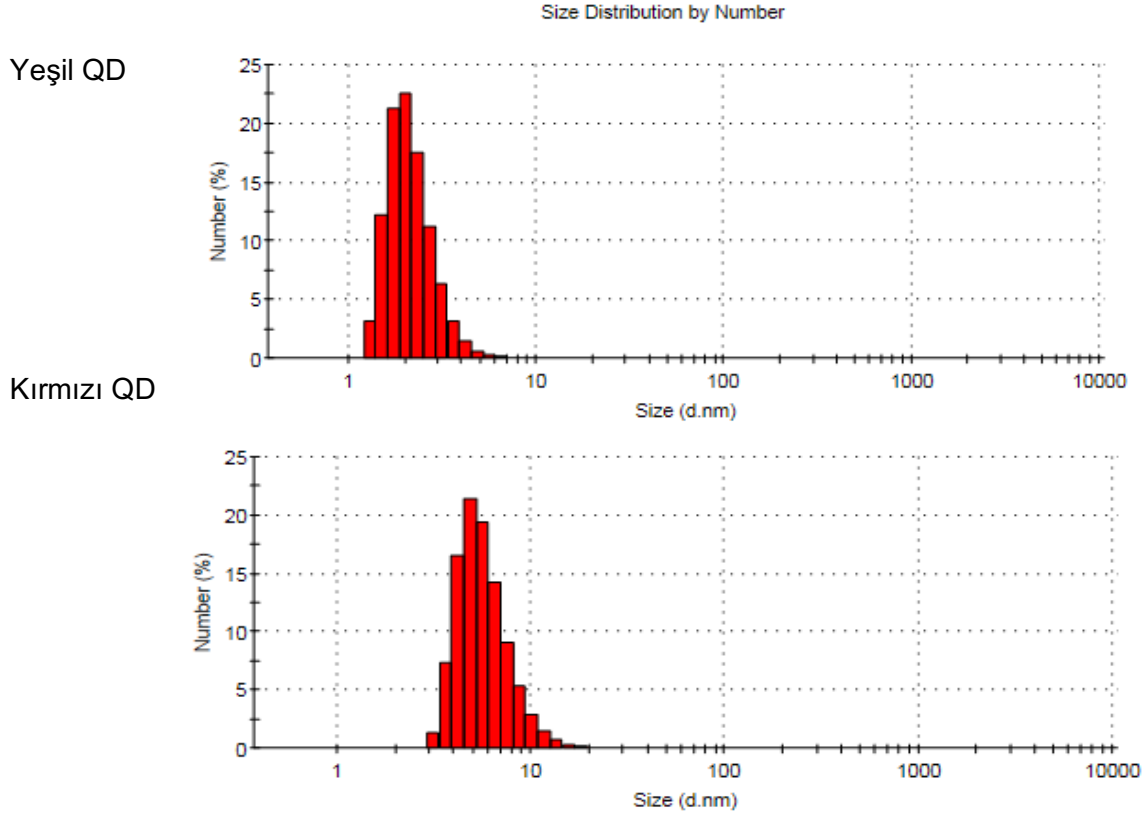
Tablodan da görüldüğü üzere FWHM değeri en küçük olan ve en yüksek verimli kırmızı kuantum noktacıklar (DMA)₃P miktarının 0,25 ml olduğu deneyde elde edilmiştir.

Şekil 35'de Kullanılan (DMA)₃P miktarının değişimi ile sentezlenen kırmızı ışıyan kuantum parçacıkların absorbans ve fotoluminesans spektrumundaki değişimi görülmektedir. Kullanılan (DMA)₃P miktarının azalması ile spektrumun sağ tarafa kaydığı, FWHM değerinin küçüldüğü ve kuantum verimliliğin arttığı görülmektedir.



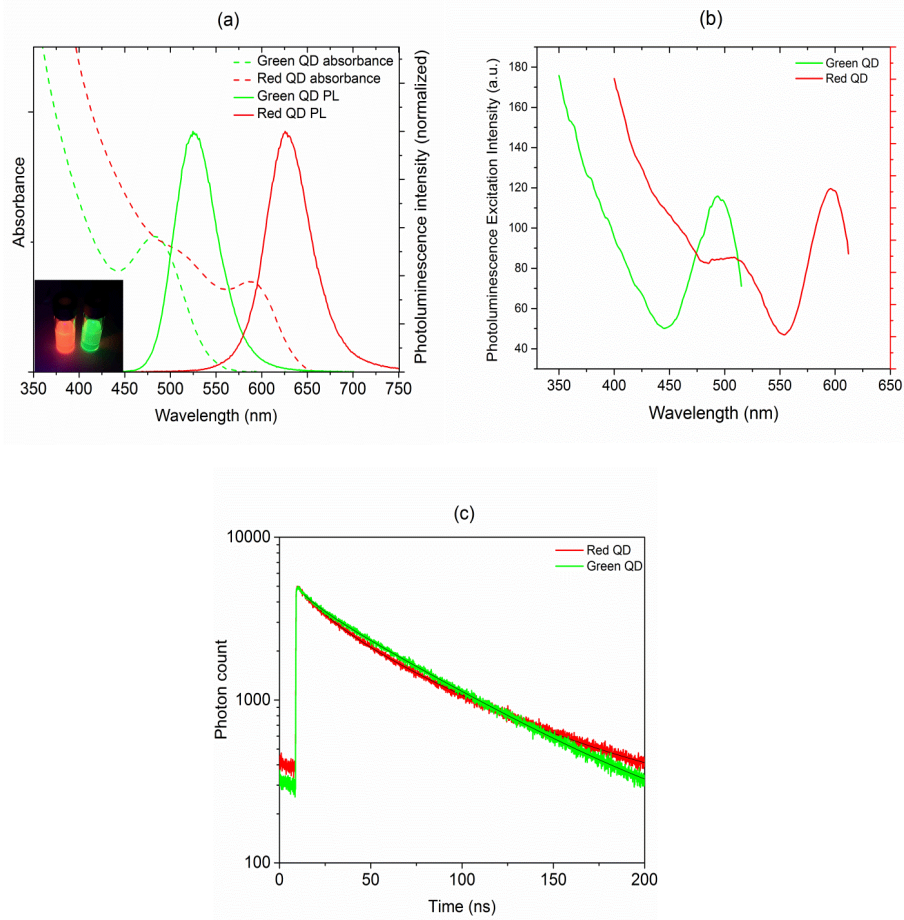
Şekil 35. Kullanılan (DMA)₃P miktarının değişimi ile değişen (a) Absorbans (b) Fotoluminesans (c)Kuantum verimlilik-FWHM (d) Zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü

Bu deneylerde elde edilen ve kırmızı ışık yayan en iyi verime sahip kuantum noktacıkları (DMA)₃P miktarının 0,25 ml olduğu deney ile elde edildiğinden enerji transferi çalışmasında kırmızı ışık için bu örnekler kullanıldı.



Şekil 36. Yeşil ve kırmızı kuantum noktacıkların ebatlarını Zeta-sizer cihazı yardımıyla ölçülen boyutları

Şekil 36'da görülen histogramlardan yeşil kuantum parçacıkların ortalama ebatlarının 3,14 nm ve kırmızı kuantum parçacıkların ortalama ebatlarının 5,84 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 37. Kullanılan $(DMA)_3P$ miktarının değişimi ile değişen (a) Absorbans (b) Fotolüminesans (c) Kuantum verimlilik-FWHM (d) Zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü

Zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü ile elde edilen datalar Tablo 20’de verilmiştir.

Tablo 20. Kırmızı ve yeşil ışıyan InP/ZnS yarıiletken kuantum noktacıklı yapıların zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü fit değerleri

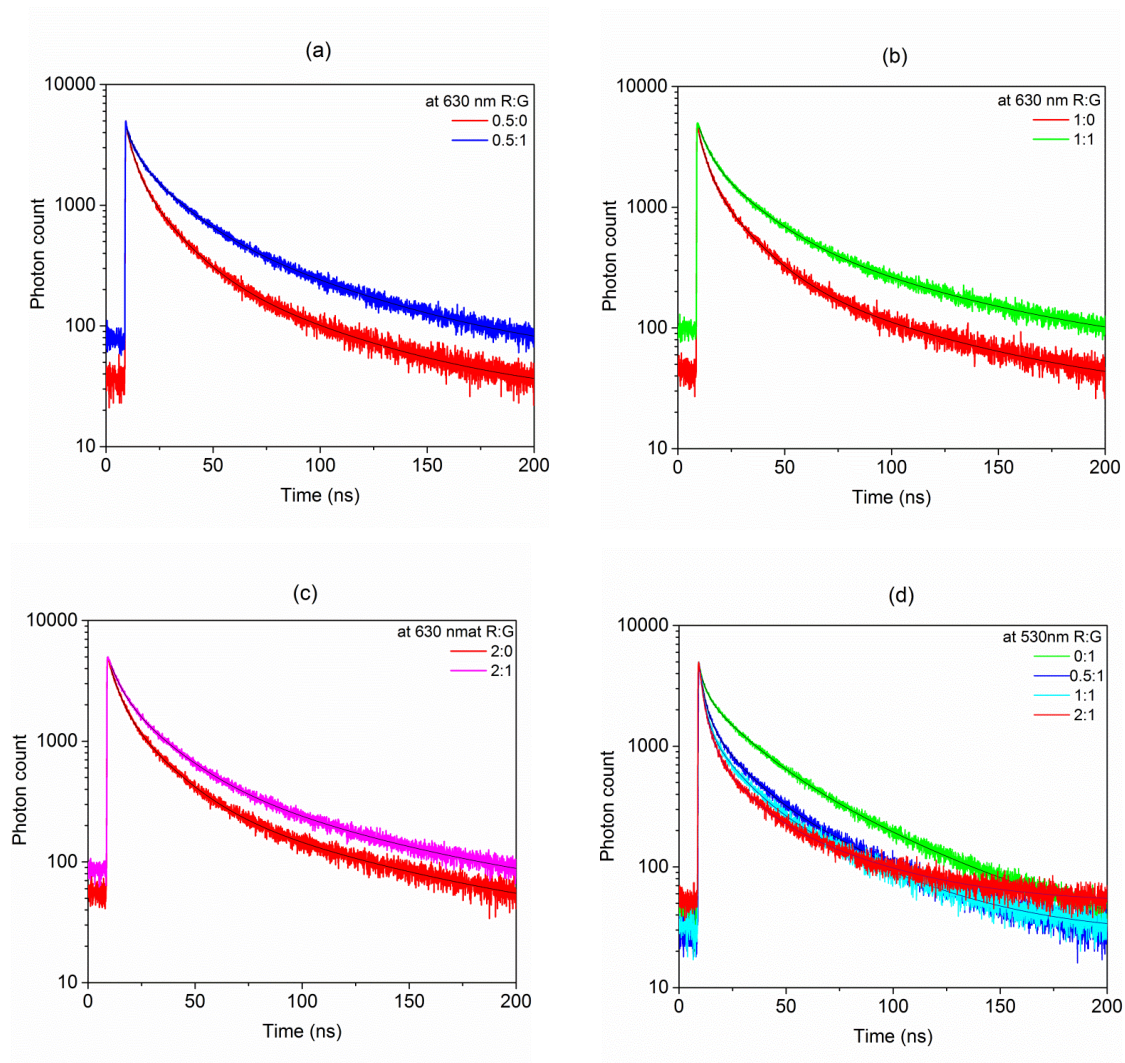
	A_1	τ_1 (ns)	A_2	τ_2 (ns)	$\tau_{average}$ (ns) (amplitude)
0.6 mmol Zinc stearate	3833.8±18.1	65.535 ±0.297	483.6±57.6	11.21±1.7	59.450
0.25ml $(DMA)_3P$	3019.3±17.1	70.2±0.392	1406.9±45	17.531±0.658	53.459

Şekil 37(a)’da enerji transferinde kullandığımız kırmızı ve yeşil ışıyan InP/ZnS yarıiletken kuantum noktacıklı yapıların enerji transferi için kullanılabilme şartını sağladığını;

- 1) fotolüminesans spektrumlarının birbirleri üzerine binmediği ve
- 2) yeşil kuantum noktacıkların fotolüminesans spektrumu ile kırmızı noktacıkların absorbans spektrumununun kesişmesiyle sağlandığını

görmekteyiz. Ayrıca enerji transferinin gerçekleşebilmesi için kırmızı ve yeşil ışıyan InP/ZnS yarıiletken kuantum noktacıkların birbirlerine yeterince yakın olmaları gerekmektedir. Bu nedenle bu malzemeler polimer ile belirli konsantrasyonlarda karıştırılarak polimerik filmler hazırlandı.

Öncelikle fotolüminesans ölçümü ile kırmızı ve yeşil kuantum parçacıkları için eşit şiddette pik değerlerini elde ettiğimiz solüsyon miktarları tespit edildi. Sonra 7 adet 2 ml 'lik santifrij tüpünün her birine 1 gün boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış olan %10 Toluen ile seyreltilen PMMA polimer malzemesinden 0,5 ml alınarak konuldu. Yeşil ve kırmızı kuantum noktacıklarının konsantrasyonu K:Y (0,5:0), (0,5:1), (1:0), (1:1), (2:0), (2:1), (0:1) olacak şekilde bu santrifuj tüplerine polimer üzerine dökülerek iyice karıştırıldı. Daha homojen bir karışım elde etmek için 15 dakika sonicator cihazında tutuldu. Elde edilen homojen karışım etil alkol, izopropanol, aceton ve distile su ile temizlenen cam üzerine pipet yardımıyla içerisinde boşluk kalmayacak şekilde 1 cm² lik alana yayılarak kurutuldu. Bu şekilde elde edilen filmlerin zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü Şekil 38'de görülmektedir.



Şekil 38. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan polimerik kuantum noktacıklı filmlerin zaman çözünürlüklü fotolüminesans ölçümü.

Tablo 21. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan polimerik kuantum noktacıklı filmlerin zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü ile elde edilmiş fit değerleri.

Kırmızı:Yeşil	A_1	τ_1 (ns)	A_2	τ_2 (ns)	A_3	τ_3 (ns)	$\tau_{average}$ (ns) (amplitude)
0.5:0@630nm	1619.1± 30.6	14.75± 0.244	2110.2± 84.5	3.764± 0.17	364.16± 7.95	56.355± 0.958	12.788
0.5:1@630nm	1925.6± 33.1	17.442± 0.289	1459± 90.8	3.851± 0.291	816.3± 10.9	60.247± 0.655	21.040
1:0@630nm	1569.7± 29.4	16.212± 0.264	2135.7± 84.4	3.969± 0.176	304.88± 7.05	67.63± 1.29	13.601
1:1@630nm	1994.5± 31	19.376± 0.284	1847.4± 82.8	4.704± 0.248	669.9± 9.48	71.33± 0.891	21.083
2:0@630nm	1690.2± 29	17.749± 0.269	1908.3± 78.1	4.61± 0.214	347.12± 6.85	77.89± 1.39	16.685
2:1@630nm	2012.1± 30.5	19.452± 0.272	1623.4± 78.5	5.011± 0.285	588.3± 8.81	74.401± 0.982	21.555
0:1@530nm	1641.9± 32	17.439± 0.33	1366± 103	2.858± 0.27	1036.1± 12.7	48.455± 0.451	20.463
0.5:1@530nm	1181.7± 32.7	13.159± 0.345	2078± 105	2.551± 0.15	588.8± 10.4	45.364± 0.615	12.359
1:1@530nm	1120.1± 32.8	12.171± 0.328	2923± 117	2.2028±0.099	502.91± 9.95	43.493± 0.66	9.227
2:1@530nm	896.5± 31.7	11.473± 0.376	2165.2± 98.4	2.505± 0.127	371± 9.49	43.764± 0.95	9.306

4.1.1.1.9.3 Sonuç

Gerçekleştirdiğimiz çalışmalar ile Zinc'in tipnin ve konsantrasyonunu elde edilen kuantum noktaların optik özelliklerine olan etkileri ortaya konmuştur. Bu kapsamda daha sonrasında verimli donör ve akseptör çiftleri bir film içerisinde karıştırılarak oransal olarak birbirlerine göre olan miktarları değiştirilmiş enerji transferi gözlenmiştir. Tablo 21 incelendiğinde tek başına donör ışımaya yarıömürlerinin (0:1) 20.463 ns'den ortama akseptör konduğunda 12.359 ns, 9.227 ns ve 9.306 ns değerlerine düştüğü görülmektedir. Ortama akseptör kuantum noktalar konunca kuantum noktalar için donör yarıömürünün kısılması beklediğimiz ve enerji transferinin sonucu olarak gözlemlendiğimiz bir sonuçtur. Belirli bir seviyeden sonra ise akseptör çok arttığı için ışımaya yarıömürü daha fazla azalamamaktadır. Aynı sonuçlara bu kez akseptör ışımaya dalgaboyundan baktığımızda ise tek başına akseptör yarıömürü (0.5:0) için 12.788 ns iken ortama donör malzeme konduğunda (0.5:1) 21.040 ns'ye artmaktadır. Benzer şekilde daha yüksek konsantrasyonda (1:0) için yarıömür tek başına 13.601 ns iken ortama donör eklenmesi ile (1:1) 21.083 ns değerine ulaşmaktadır. (2:0) için 16.685 iken

yarıömür (2:1) değerinde 21.555 değerine ulaşmaktadır. Akseptör tarafından ele alındığında da ışınımsal olmayan enerji transferi açısından elde edilen sonuçlar beklendiği gibidir. Burada aynı zamanda akseptör başına düşen donör arttığı için akseptör yarıömüründeki artışın azalması da beklentiler ile uyumludur.

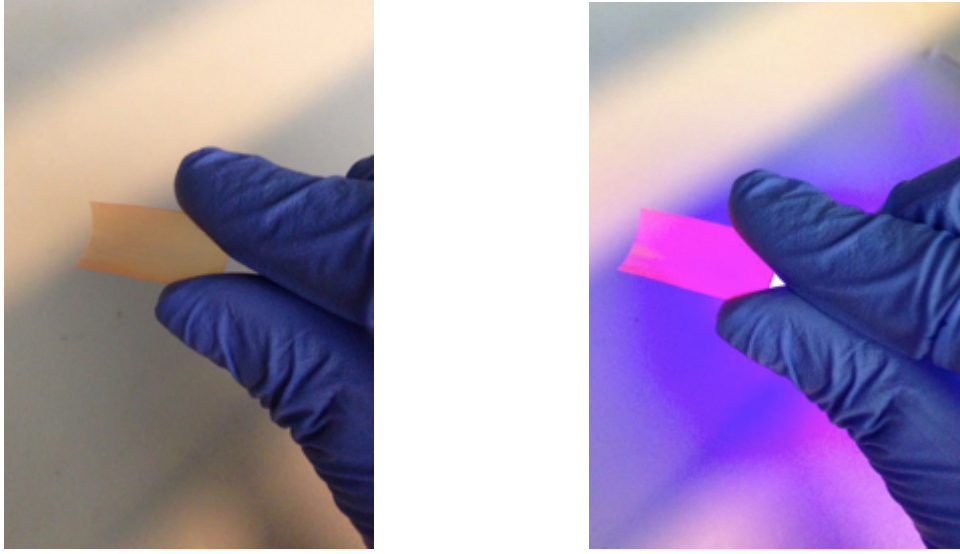
4.1.1.1.10 Homojen kuantum nokta film üretimi

Sentezlenen Cd-içermeyen kuantum nokta yapılar ile aşama aşama film hazırlama süreci bu kısımda sunulacaktır. Kuantum noktalar sentezlendikten sonra temizlenme süreçlerinin ardından istenen kuantum nokta konsantrasyonunu sağlayacak şekilde PMMA polimeri ile karıştırılır ve homojen bir karışım oluştuktan sonra önceden temizlenmiş bir cam yüzeye yayılır ve kuruması beklenir. Homojen film oluşturmanın en önemli aşamalarından biri polimer ile kuantum nokta karışımının uzun süre ile karıştırılması ve sonrasında da düz cam yüzeye yayılmasını sağlamaktır. Film yüzeyindeki solüsyon kururken buhar basıncını dengelemek adına film üzerine farklı yerlerinden hava alabilecek bir delikli petri kabının kullanılmasının film kalitesini arttırdığı görülmüştür. Şekil 39, PMMA ile karıştırılan kuantum noktaların karıştırıldığı düzeneği göstermektedir. (Fotoğraf çekimi esnasında UV ışık tutularak kuantum noktalar uyarılmıştır.)



Şekil 39. Polimer ile karıştırılan farklı boyutlardaki kuantum noktacıklar

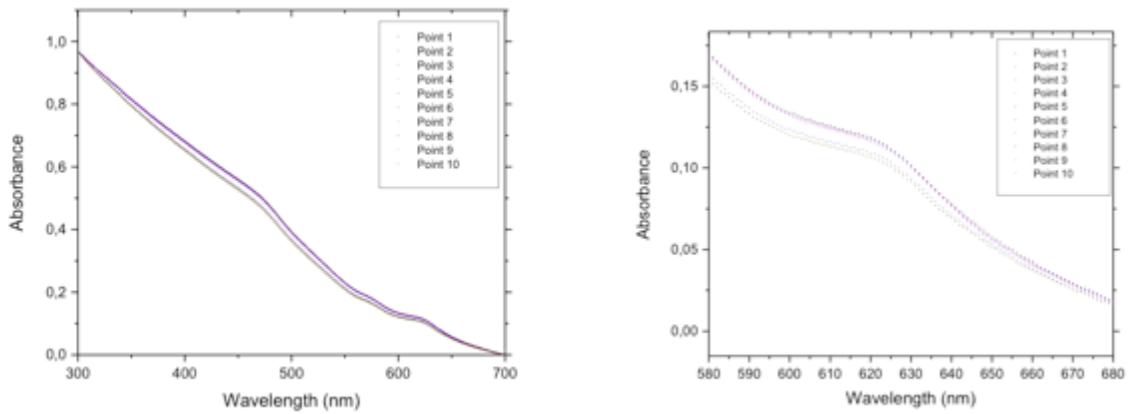
Homojen karışım oluşumu sonrası film yayma süreci ve ardından filmin yüzeyden kaldırılması ile elde edilen homojen film Şekil 40'da sunulmuştur.



Şekil 40. Üretilen bir kırmızı ışıyan filmin gün ışığında ve UV altında fotoğrafı

Filmler gerçekleştirildikten sonra farklı noktalarından soğurma karakterizasyonu yapılarak filmdeki malzeme miktarının homojenliği test edilmiştir.

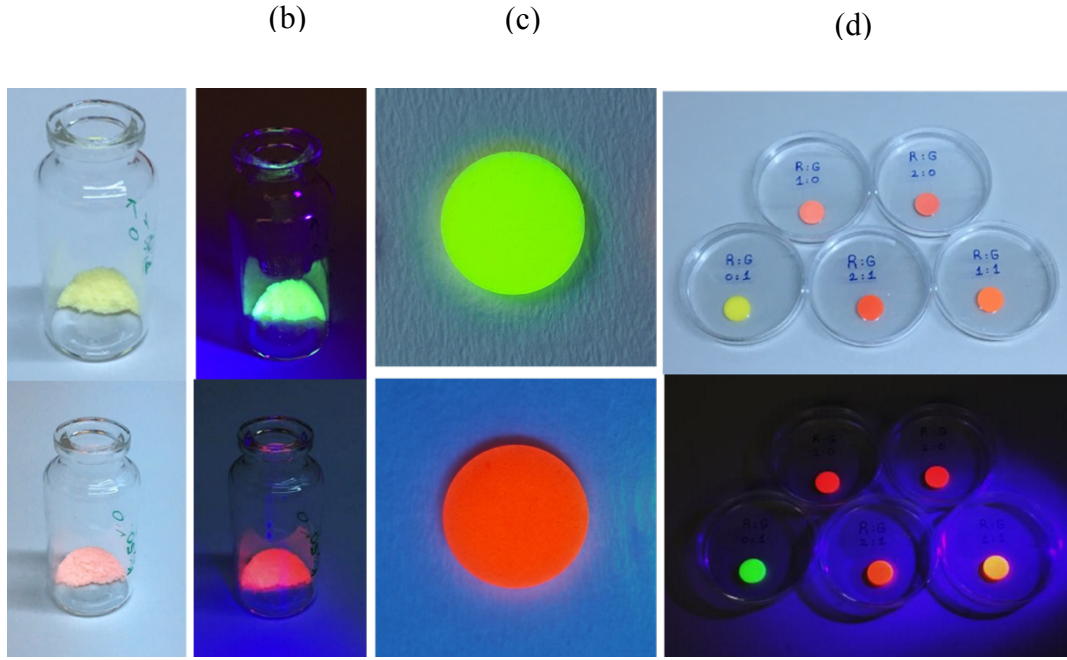
Gerçekleştirilen deneylerde farklı noktadan soğurma ölçümleri alınarak homojenlik test edilmiştir. Bu deneyler gerçekleştirilirken ışık saçılma etkilerinden kurtulmak için filmin soğurma yapmadığı bölgede (örn. 700nm) soğurma normalizasyonu yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde birinci eksitonik bölgedeki soğurma değerlerinin 0.1188 ile 0.1069 arası değiştiği görülmüştür, bu da yaklaşık %11 mertebesinde bir homojenlik farklılığına denk gelmektedir.



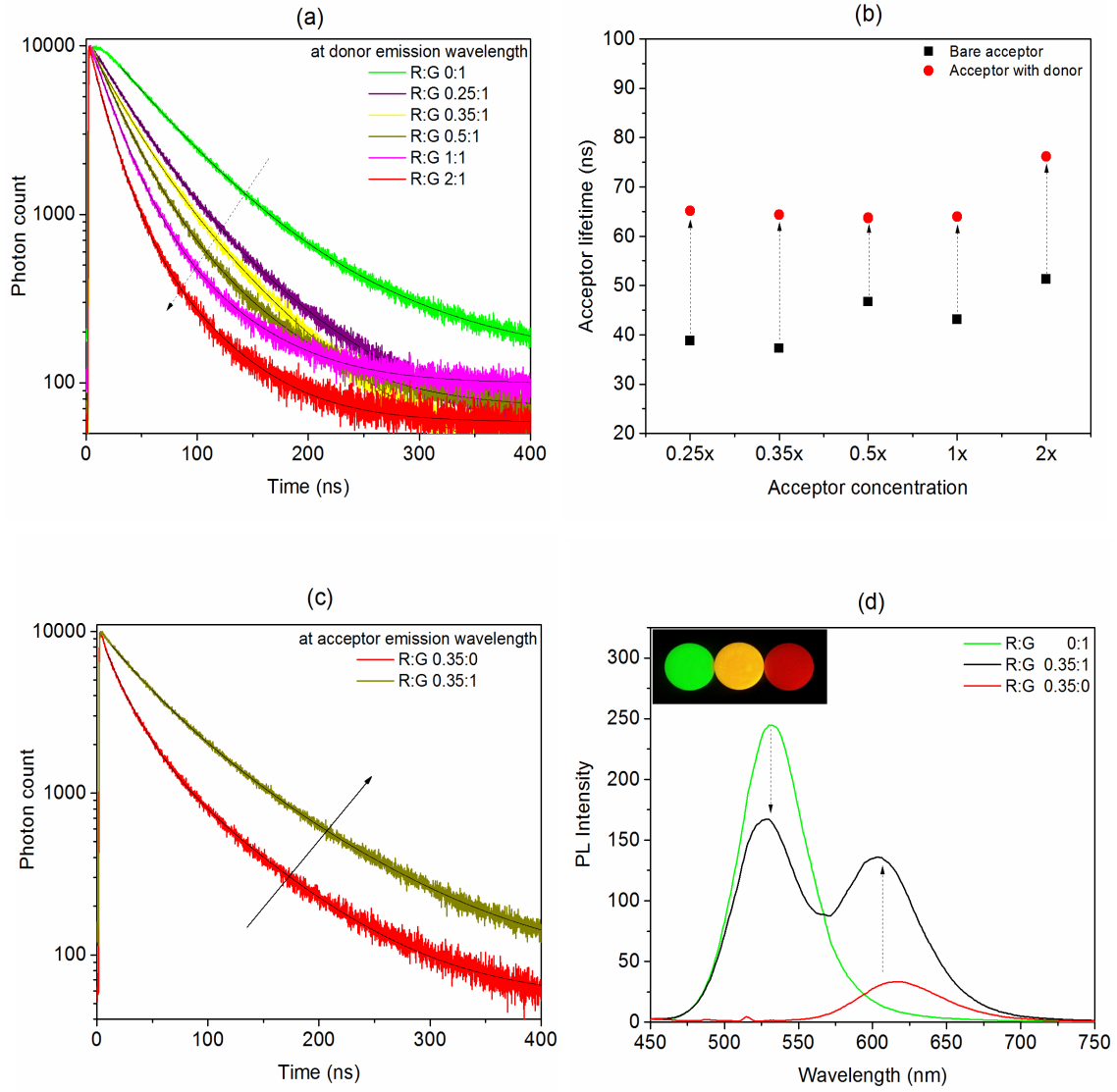
Şekil 41. Üretilen örnek bir film için alınan soğurma grafikleri ve birinci eksitonik tepe noktasına odaklanılmış

4.1.1.1.11 InP/ZnS kuantum noktalarının makrokristal tuzların içerisinde gömülüp pellet formunda verimli beyaz ışık eldesi ve kuantum noktalar arasındaki eksitonik etkileşimler

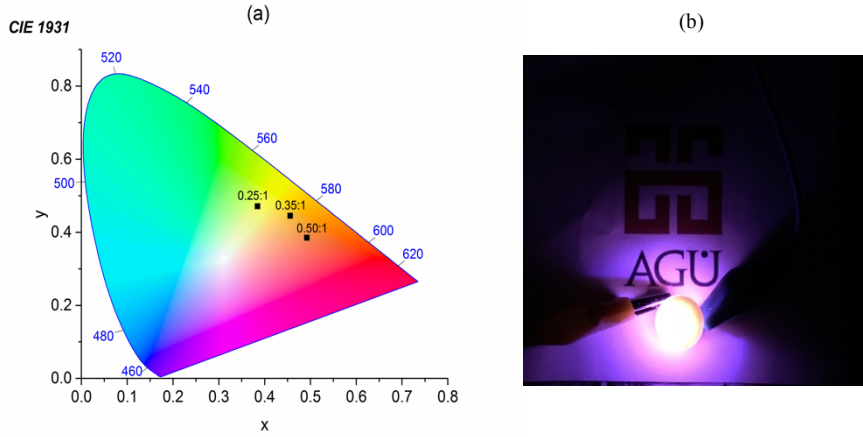
Kuantum noktalar için film ötesinde alternatif tek başına duran platformlar olarak pellet basımını gerçekleştirdik. Bu kapsamda bir makrokristal içerisinde kuantum noktaları hapsedip daha sonra baskı yöntemi ile pellet yapılar oluşturuldu. Bu yapılarda belirli bir fiziksel alan içinde kuantum noktalar arasındaki mesafeyi kontrol ederek kontrollü FRET gözlenmesi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda renk kalitesini optimize ederek bu pellet yapılar mavi LED ile hibridize edilmiş ve beyaz ışık gösterimi yapılmıştır. Bu çalışma "Excitonic interaction amongst InP/ZnS salt pellets" başlığı ile Journal of Mater. Chem C dergisinde yayınlanmıştır.



Şekil 42. Yeşil ve kırmızı kuantum nokta-tuz karışımı (a) UV ışınması olmadan, (b) UV-ışınması ile, (c) Sadece yeşil ve kırmızı pellet yapılar d) kırmızı ve yeşil oranı değişimi ile elde edilen karışım halinde pellet yapılar



Şekil 43. (a) Farklı konsantrasyonda kırmızı: yeşil oranları için zaman çözünürlüklü fotoluminesans eğrileri (b) Akseptör ışımalarının donör miktarına göre değişimi (c) R:G (0.35:0) ve (0.35:1) konsantrasyonlarının akseptör dalga boyundaki analize göre ışımaya kinetikleri, (d) Tek başına donör, tek akseptör ve ikisi birlikteken fotolumensans eğrileri



Şekil 44. (a) Farklı kırmızı ve yeşil oranlarına göre CIE diagramında beyaz koordinatları (b)Elde edilen mavi LED hibrit pellet gösterimi

Proje hedefleri itibariyle yüksek kaliteli malzeme üretimi, homojen, istenilen kalitede ayarlanabilir kalınlıklı film üretimi ve bu filmlerden optimizasyon ile yüksek kaliteli beyaz ışık eldesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.1.1.2 Kırmızı ışıyan InP/ZnSe kuantum noktacıkların optimizasyonu

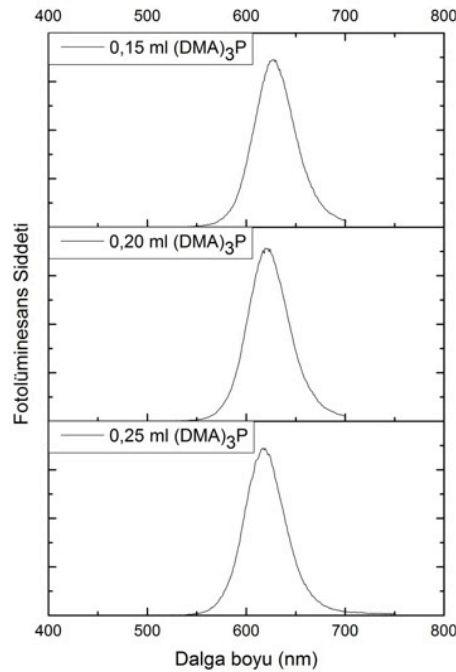
0,45 mmol İndiyum (III) klorid, 2,2 mmol Zn (II) klorid ve 5 ml oleylamin oda sıcaklığında 50 ml' lik reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı ile beraber konuldu. Sistem vakum ortamında 120 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildi. Bu sürenin ardından vakum kapatılarak sisteme Ar gazı yollandı ve 180 °C' ye ısıtıldı. Glovebox içerisinde hazırlanan 0,25 ml (DMA)₃P hızlıca enjekte edildi ve InP nanokristallerinin oluşması için bu sıcaklıkta 20 dakika bekletildi. Glovebox ortamında 10 ml TOP içerisinde 1,77 g selenyum (Se) çözülerek TOP-Se stok çözeltisi hazırlandı. (20. dakikada) 20 dakikalık sürenin bitiminde TOP-Se stok çözeltisinden 1 ml alınarak damla damla eklendi. (60. dakikada) 40 dakika sonra sıcaklık 180 °C' den 200 °C' ye arttırıldı. (120. dakikada) 60 dakika sonra 4 ml octadecene içerisinde çözülen 1 gram Zn stearate damla damla eklendi ve sıcaklık 200 °C' den 220 °C' ye arttırıldı. (150. dakikada) 30 dakika sonra 0,7 ml TOP-Se çözeltisi damla damla eklendi ve sıcaklık 220 °C' den 240 °C' ye arttırıldı. (180. dakikada) 30 dakika sonra 4 ml octadecene içerisinde çözülen 1 gram Zn stearate damla damla eklendi ve sıcaklık 240 °C' den 280 °C' ye arttırıldı. (210. dakikada) 30 dakika sonra 0,7 ml TOP-Se çözeltisi damla damla eklendi ve sıcaklık 280 °C' den 320 °C' ye arttırıldı. (240. dakikada) 30 dakika sonra 4 ml octadecene içerisinde çözülen 1 gram Zn stearate damla damla eklendi ve (300. dakikada) 60 dakika sonra reaksiyon sonlandırıldı ve sistem hızlıca soğutuldu. Sistem soğuduktan

sonra çözelti santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine yarısı kadar hekzan eklenerek 5000 rpm de 5 dakika santrifüj edildi. Reaksiyona girmeyen parçacıklar santrifüj tüpünün alt kısmında çöktü ve bu çöken parçacıklar atıldı. Üst kısımdaki sıvı başka bir santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine bulutumsu renk oluşana kadar etanol eklendi. 5000 rpm de 15 dakika santrifüj cihazında bekletildikten sonra üst kısımdaki sıvı alındı ve çöken kısmın üzerine hekzan eklenerek buzdolabında muhafaza edildi.

InP/ZnS deneyinde sentezlenen kuantum parçacıkların verimi sentezde kullanılan $(DMA)_3P$ miktarının azalmasıyla arttığı görülmüştü. Bu nedenle InP/ZnSe sentezinde kullanılan $(DMA)_3P$ miktarının azalmasının deney sonuçlarına etkisi araştırıldı. Sonuçlar Tablo 22'de görülmektedir.

Tablo 22. Kullanılan $(DMA)_3P$ miktarına göre değişen sentez sonuçları

Numune Adı	Fotoluminesans pik dalga boyu	FWHM	Kuantum Verimlilik	Solvent	Kullanılan $(DMA)_3P$ miktarı
InP/ZnSe	627 nm	46 nm	17	chlo	150 μL
InP/ZnSe	621 nm	49 nm	28	hex	200 μL
InP/ZnSe	617 nm	46 nm	41	hex	250 μL



Şekil 45. Sentezlenen InP/ZnSe kuantum parçacıklarının Fotoluminesans spektrumu

Tablo 22' de görüldüğü gibi sentezde kullanılan $(DMA)_3P$ miktarının azalmasıyla kuantum parçacıkların yaydığı ışığın dalga boyunun büyüdüğü (617 nm' den 627 nm' ye) ve kuantum verimliliğin azalmasına (%41'den %17'ye) neden olduğu görülmektedir. InP/ZnS ve

InP/ZnSe sentezinde kullanılan $(DMA)_3P$ miktarının 250 μL optimum değerinin altında ve üstünde düşük kuantum verimliliğe neden olduğu görülmektedir.

Deneysel çalışmamızda aynı zamanda daha iyi bir bant aralık konfigürasyonuna sahip InP/GaP/ZnS malzemeler de sentezlenmiştir.

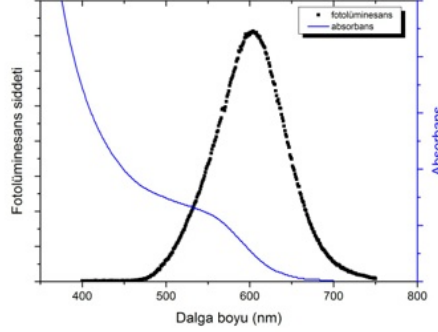
4.1.1.3 InP/GaP/ZnS kuantum noktacıkların sentezi

İndiyum asetat (%99,99), palmitik asit (% 98), 1-octadecene (ODE, % 90), 1-dodecanethiol (DDT, % 98), Zn asetat dihidrat (% 99,999), tris(trimethylsilyl)phosphine $((TMS)_3P$, % 95), galyum klorür (% 99,999), oleik asit (% 99), hekzan (% 95), aseton (% 99,5) ve metanol (% 99,8) malzemeleri kullanılmıştır.

InP/GaP/ZnS yarıiletken kuantum parçacıkların sentezine Sungwoo K. ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen “Highly luminescent InP/GaP/ZnS nanocrystals and their application to white light-emitting diodes” isimli makaledeki deneysel prosedür takip edilerek başlandı.

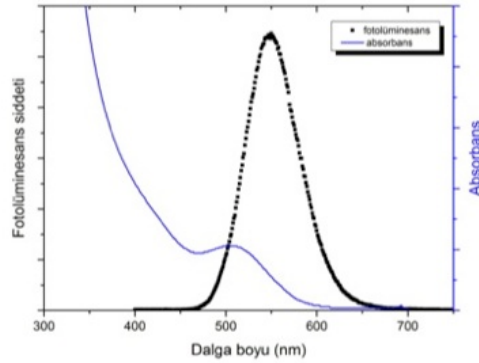
0,12 mmol indiyum asetat, 0,36 mmol palmitik asit, 0,06 mmol Zn asetat dihidrat ve 8 ml octadecene oda sıcaklığında reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı ile beraber konuldu. Sistem vakum ortamında 105 °C’ ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 2 saat bekletildi. Bu sürenin ardından vakum kapatılarak sisteme Ar gazı yollandı ve 300 °C’ ye ısıtıldı. Glovebox içerisinde hazırlanan 0,06 mmol $(TMS)_3P$ (1 ml ODE içerisinde) 300 °C’ de hızlıca enjekte edildi ve sıcaklık 230 °C’ ye düşürüldü. 230 °C’ de 2 saat beklenildikten sonra 0,03 mmol galyum klorür, 0,1 mmol oleik asit ve 2 ml ODE’ den oluşan çözelti 20 ml/saat hızıyla şırınga pompası yardımıyla damla damla eklendi. 10 dakika beklendikten sonra soğutuldu. 0,3 mmol Zn asetat dihidrat oda sıcaklığında eklendikten sonra ortamdaki oksijeni ve safsızlıkları temizlemek için sistem 5 dakika vakumda tutuldu. Sonrasında vakum kapatıldı ve sisteme Ar gazı yollanarak 230 °C’ ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 4 saat beklendikten sonra 1 ml ODE içerisinde hazırlanan 0,5 mmol DDT yavaşça eklendi. ZnS kabuk oluşumu için 2 saat beklendikten sonra sistem hızlıca soğutuldu. Sistem soğuduktan sonra çözelti santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine yarısı kadar hekzan eklenerek 5000 rpm de 5 dakika santrifüj edildi. Reaksiyona girmeyen parçacıklar santrifüj tüpünün alt kısmında çöktü ve bu çöken parçacıklar atıldı. Üst kısımdaki sıvı başka bir santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine bulutumsu renk oluşana kadar acetone (30 ml) ve methanol (4 ml) eklendi. 5000 rpm de 15 dakika santrifüj cihazında bekletildikten sonra üst kısımdaki sıvı alındı ve çöken kısmın üzerine hekzan eklenerek buzdolabında muhafaza edildi.

Deney sonucunda absorbands ve fotolüminesans (PL) ölçümlerinden (Şekil 46), sentezlenen kuantum parçacıkların absorbands tepe değeri 552 nm, fotolüminesans tepe dalga boyu 603 nm, FWHM değeri 95 nm ve kuantum verimliliği %51 olarak bulundu.



Şekil 46. Sentezlenen InP/GaP/ZnS için absorbands ve fotolüminesans spektrumu

Sadece palmitik asit miktarı 0,48 mmol olarak değiştirilerek deney tekrarlandı ve deney sonucunda Şekil 47' de görüldüğü gibi, absorbands ve fotolüminesans (PL) ölçümlerinden, sentezlenen kuantum parçacıkların absorbands pik değeri 506 nm, fotolüminesans tepe dalga boyu 549 nm, FWHM değeri 69 nm ve kuantum verimliliği %80 olarak bulundu.



Şekil 47. Palmitik asit miktarı modifiye edilerek sentezlenen InP/GaP/ZnS için absorbands ve fotolüminesans spektrumu

Sadece palmitik asit miktarının artması FWHM değerinin küçülmesine, kuantum parçacıkların yaydığı ışığın dalga boyunun küçülmesine ve kuantum verimliliğinin artmasına neden olduğu görülmektedir. Ligand optimizasyonu ile çok verimli, ayarlanabilir dalga boyunda malzeme gerçekleştirilebileceği görülmektedir. InP temelli malzemeler ele alındığında InP/GaP/ZnS için elde ettiğimiz %80 kuantum verimliliğinin şu ana dek dünyada elde edilmiş en yüksek değerlerden olduğu görülmektedir.

InP/ZnS kuantum noktacı yapıların LED platformunda verimlerinin düşük olması ve son iki yılda çift kabuk kullanılarak sentezlenen malzemeler ile üretilen cihaz performanslarının

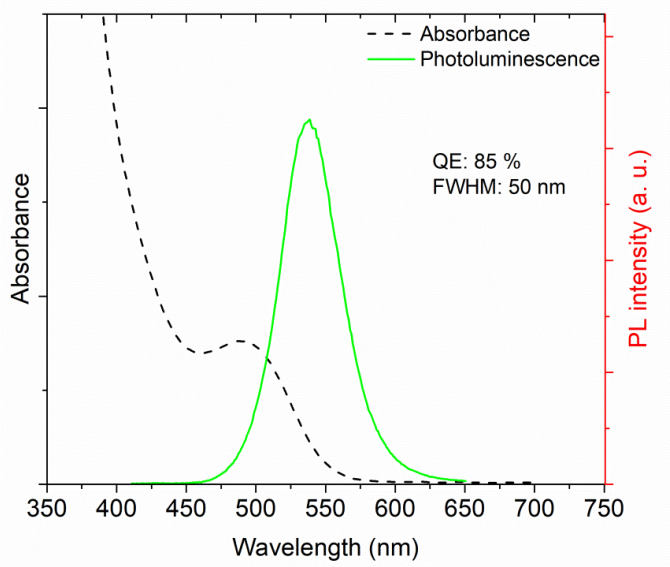
daha yüksek verimli olması nedeniyle InP/ZnSeS/ZnS yapıda kuantum noktacıları sentezlemeye karar verdik. Daha önceki çalışmalarımızda sentezlediğimiz kırmızı ışık yayan kuantum noktacılarının kuantum verimi yaklaşık %50 civarıydı. Böylelikle kırmızı ışık yayan kuantum noktacıların hem verimini hem de sentezlenen parçacıkların diğer optiksel özelliklerini (daha düşük FWHM değeri vb.) arttırmayı hedefledik.

4.1.1.4 InP/ZnSeS/ZnS QDs sentez yöntemi

4.1.1.4.1 Yeşil ışık yayan InP/ZnSeS/ZnS QDs sentez yöntemi ve deney sonuçları

Yeşil ışık yayan InP/ZnSeS/ZnS kuantum nokta yapılar literatürde bulunan sentez yöntemi modifiye edilerek sentezlendi (Wang vd., 2017). İndiyum myristate oluşumu için 0.1 mmol InAc₃, 0.3 mmol myristic asit, 8 ml octadecene 50 ml'lik 4- boyunlu reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı ile birlikte konuldu ve 105 °C' ye vakum altında ısıtıldı. 90 dakika vakumda bekletilerek yeterince açık bir çözelti elde edildikten sonra vakum kapatılarak sisteme argon gazı yollandı ve sistem oda sıcaklığına düşürüldü. 0,3 mmol Zn-stearate purum ve 6 µl DDT reaksiyon kabına eklendikten sonra sistem 10 dakika vakum altında oda sıcaklığında bekletildi. Bu sürenin sonunda sisteme gaz gönderildi ve sistem sıcaklığı 220 °C' ye arttırıldı. Bu sıcaklıkta glovebox içerisinde 1 ml ODE içerisinde hazırlanan 29 µl of (TMS)₃P hızlıca enjekte edildi. Sıcaklık 285 °C' ye arttırıldı ve bu sıcaklıkta 10 dakika beklenildikten sonra sistem sıcaklığı 230 °C'ye düşürüldü ve bu sıcaklıkta 1 ml ODE içerisine 24 µl DDT eklenerek hazırlanan solüsyon damla damla eklendi. 60 dakika beklenildikten sonra 0,2 mmol Se' un 200 µl trioctylphospine (TOP) içerisinde çözülmesiyle hazırlanan solüsyon damla damla eklendi ve sıcaklık 280 °C' ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 15 dakika beklenildi. Başka bir reaksiyon kabında 10 mmol zinc-acetate, 6,3 ml oleic asit ve 13,7 ml of ODE'nin vakum altında 110 °C sıcaklıkta 30 dakika, gaz altında 170 °C sıcaklıkta 30 dakika beklenilerek hazırlanan Zn-oleate solüsyonundan 3,5 ml alınarak eklendi. 60 dakika bu sıcaklıkta beklenildikten sonra 1ml of DDT-ODE karışımı (825µl DDT ve 675 µl of ODE) şırınga pompası yardımıyla 5 ml/saat hızıyla enjekte edildi ve 90 dakika beklenildi. Bu sürenin sonunda sistem hızlıca oda sıcaklığına soğutuldu. Klasik temizleme işlemi (Altıntaş vd., 2016) hekzan ve etil alkol kimyasalları ile santrifüj işlemi kullanılarak gerçekleştirildi.

Temizleme işlemi sonunda sentezlenen kuantum nokta yapılar hekzan içerisinde çözüldükten sonra absorban ve fotolüminesans ölçümleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilerek verim hesabı yapıldı. Sentezlenen parçacıkların kuantum verimlilik değeri %85, FWHM değeri 50 nm ve dalga boyu 538 nm olarak bulundu. Absorbans ve fotolüminesans ölçümü sonuçları Şekil 48’de verilmiştir.

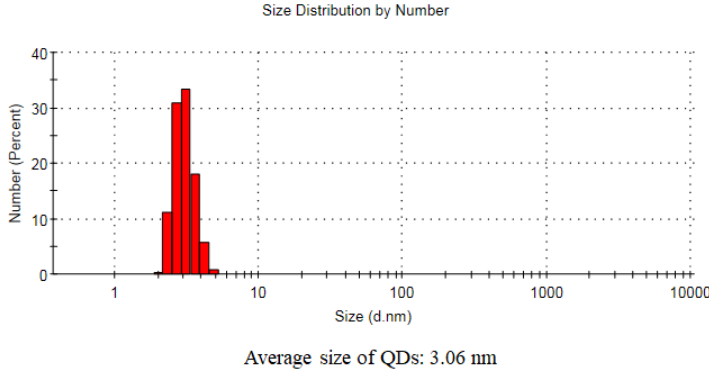


Şekil 48. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların absorban ve fotolüminesans spektrumları

Renk saflığının bir göstergesi olan FWHM değerini daha da düşürmek için yukarıda verilen sentez tekrardan modifiye edildi.

İndiyum myristate oluşumu için 0.1 mmol InAc_3 , 0.3 mmol myristic asit, 10 ml octadecene, 0,1 mmol Zn-stearate purum ve 6 μl DDT 50 ml’lik 4- boyunlu reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı ile birlikte konuldu ve 110 °C’ ye vakum altında ısıtıldı. 90 dakika vakumda bekletilerek yeterince açık bir çözelti elde edildikten sonra sisteme gaz gönderildi ve sistem sıcaklığı 260 °C’ ye arttırıldı. Bu sıcaklıkta glovebox içerisinde 1 ml ODE içerisinde hazırlanan 44 μl of $(\text{TMS})_3\text{P}$ hızlıca enjekte edildi. Bu sıcaklıkta 30 dakika beklenildikten sonra sistem sıcaklığı 230 °C’ye düşürüldü ve bu sıcaklıkta 1 ml ODE içerisinde 24 μl DDT eklenerek hazırlanan solüsyon damla damla eklendi. 30 dakika beklendikten sonra 0,2 mmol Se’ un 200 μl trioctylphospine (TOP) içerisinde çözülmesiyle hazırlanan solüsyon damla damla eklendi ve sıcaklık 280 °C’ ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 10 dakika beklenildi. Başka bir reaksiyon kabında 10 mmol zinc-acetate, 6,3 ml oleic asid ve 13,7 ml of ODE’nin vakum altında 110 °C sıcaklıkta 30 dakika, gaz altında 170 °C sıcaklıkta 30 dakika beklenilerek hazırlanan Zn-oleate solüsyonundan 4 ml alınarak eklendi. Zn-oleate ilave edildikten sonra 0,55 ml DDT reaksiyon kabına damla damla ilave edildi ve 90 dakika

beklenildi. Bu sürenin sonunda sistem hızlıca oda sıcaklığına soğutuldu. Yukarıda belirtildiği gibi klasik temizleme işlemi kullanılarak kuantum nokta yapılar elde edildi.



Şekil 49. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların zeta-sizer ölçüm sonuçları

Sentezlenen yeşil ışıyan kuantum nokta yapıların boyut analizi için zeta-sizer ölçümü gerçekleştirildi ve ortalama parçacık ebatları dalga boyu 540 nm civarı olan numune için 4,98 nm olarak ölçülürken, 510 nm civarı olan numune için ise 3.06 nm olarak ölçüldü. Zeta-sizer ölçümü sonucu Şekil 49'da verilmiştir.

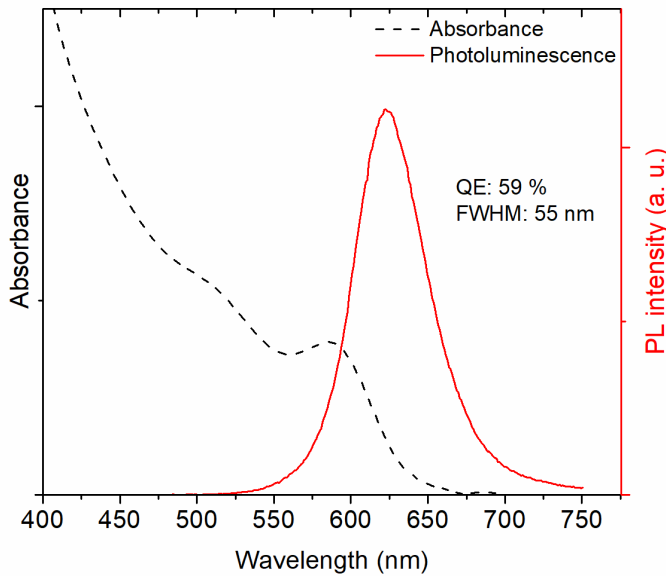
4.1.1.4.2 Kırmızı ışıyan InP/ZnSeS/ZnS sentez yöntemi

Kırmızı ışıyan InP/ZnSeS/ZnS kuantum nokta yapılar literatürde bulunan sentez yöntemi modifiye edilerek sentezlendi (Jo vd., 2016). 0,45 mmol InCl₃, 2,2 mmol ZnCl₂, 6 ml of oleylamine kimyasalları 50 ml'lik 4- boyunlu reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı ile birlikte konuldu ve 120 °C' ye vakum altında ısıtıldı. 10⁻³ Torr vakum altında 60 dakika beklenildikten sonra vakum kapatılarak sisteme gaz yollandı. Sıcaklık 180 °C'ye artırıldı ve bu sıcaklıkta 0,30 ml tris(dimethylamino)phospine hızlıca enjekte edilerek 22 dakika beklenildi. Bu sürenin sonunda 0,12 M TOP-Se solüsyonu damla damla eklendi ve sıcaklık 200 °C'ye artırılarak bu sıcaklıkta 40 dakika beklenildi. İkinci bir reaksiyon kabında 3g Zn-stearate'ın 12 ml Octadecene içerisinde 170 °C'ye ısıtılarak çözülmesiyle hazırlanan stok çözeltisinden 4,5 ml alınarak reaksiyon kabına damla damla eklendi. Sıcaklık 220 °C'ye artırılarak bu sıcaklıkta 60 dakika beklenildi. Bu sürenin sonunda 4,7 mg Se, 64 mg S' ün 1,6 ml TOP içerisinde çözülmesi ile hazırlanan TOP-Se-S çözeltisi damla damla eklendi ve sıcaklık 240 °C'ye artırılarak bu sıcaklıkta 20 dakika beklenildi. Zn stearate-ODE stok çözeltisinden 4,5 ml alınarak reaksiyon kabına damla damla eklendi ve sıcaklık 260 °C'ye artırılarak bu sıcaklıkta 20 dakika beklenildi. 1,57 mg Se, 128 mg elementel Sülfür'ün 2 ml TOP içerisinde çözülmesi ile hazırlanan TOP-Se-S çözeltisi damla damla eklendi ve sıcaklık 280 °C'ye artırılarak bu sıcaklıkta 20 dakika beklenildi. Zn stearate-ODE stok çözeltisinden 4,5 ml alınarak reaksiyon kabına damla damla eklendi ve 280 °C sıcaklıkta 45 dakika

beklenildi. 5 ml dodecanethiol reaksiyon kabına damla damla eklendi ve sıcaklık 230 °C'ye düşürüldü. Bu sıcaklıkta 1 saat beklenildikten sonra 3 mmol Zn-acetate' in 3 ml octadecene içerisinde çözünmesiyle oluşan Zn-oleate solüsyonu eklendi ve sıcaklık 200 °C'ye düşürülerek bu sıcaklıkta 90 dakika bekledikten sonra hızlıca soğutuldu. Klasik temizleme işlemi hekzan ve etil alkol kimyasalları ile santrifüj işlemi kullanılarak gerçekleştirildi.

Temizleme işlemi sonunda sentezlenen kuantum nokta yapılar hekzan içerisinde çözüldükten sonra absorbans ve fotoluminesans ölçümleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilerek verim hesabı yapıldı.

Sentezlenen parçacıkların kuantum verimlilik değeri %59, FWHM değeri 55 nm ve dalga boyu 622 nm olarak bulundu. Absorbans ve fotoluminesans ölçümü sonuçları Şekil 50' de verilmiştir.



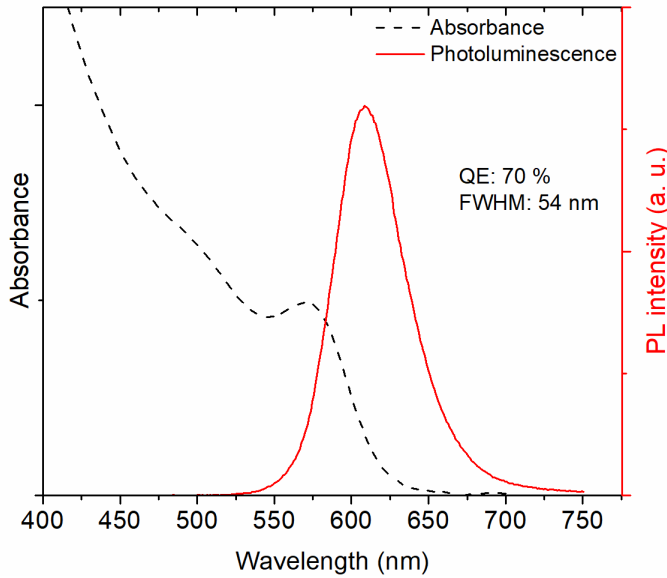
Şekil 50. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların absorbans ve fotoluminesans spektrumları

Çekirdek oluşumunda DDT' nin etkisini görmek ve ışımaya kalitesini artırmak amacıyla sentez aşamalarında birtakım değişiklikler yapılarak deney aşağıda verildiği şekliyle tekrarlandı.

0,45 mmol InCl₃, 2,2 mmol ZnCl₂, 6 ml of oleylamine ve 4,8 µl DDT kimyasalları 50 ml'lik 4-boyunlu reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı ile birlikte konuldu ve 120 °C' ye vakum altında ısıtıldı. 3.10⁻³ Torr vakum altında 60 dakika beklenildikten sonra vakum kapatılarak sisteme gaz yollandı. Sıcaklık 180 oC'ye artırıldı ve bu sıcaklıkta 0,30 ml tris(dimethylamino)phospine hızlıca enjekte edilerek 22 dakika beklenildi. Bu sürenin sonunda 0,12 M TOP-Se solüsyonu damla damla eklendi ve sıcaklık 200 °C'ye artırılarak bu sıcaklıkta 42 dakika beklenildi. İkinci bir reaksiyon kabında 3g Zn-stearate'ın 12 ml Octadecene içerisinde 170 °C'ye ısıtılarak çözülmesiyle hazırlanan stok çözeltisinden 4,5 ml

alınarak reaksiyon kabına damla damla eklendi. Sıcaklık 220 °C'ye artırılarak bu sıcaklıkta 30 dakika beklenildi. Bu sürenin sonunda 4,7 mg Se, 64 mg S' ün 1.6 ml TOP içerisinde çözülmesi ile hazırlanan TOP-Se-S çözeltisi damla damla eklendi ve sıcaklık 240 °C'ye artırılarak bu sıcaklıkta 30 dakika beklenildi. Zn stearate-ODE stok çözeltisinden 4,5 ml alınarak reaksiyon kabına damla damla eklendi ve sıcaklık 260 °C'ye artırılarak bu sıcaklıkta 20 dakika beklenildi. 1.57 mg Se, 128 mg elementel Sülfür'ün 2 ml TOP içerisinde çözülmesi ile hazırlanan TOP-Se-S çözeltisi damla damla eklendi ve sıcaklık 280 °C'ye artırılarak bu sıcaklıkta 30 dakika beklenildi. Zn stearate-ODE stok çözeltisinden 4,5 ml alınarak reaksiyon kabına damla damla eklendi ve 280 °C sıcaklıkta 60 dakika beklenildi. 5 ml dodecanethiol reaksiyon kabına damla damla eklendi ve sıcaklık 230 °C'ye düşürüldü. Bu sıcaklıkta 1 saat beklenildikten sonra 3 mmol Zn-acetate' in 3 ml octadecene içerisinde çözünmesiyle oluşan Zn-oleate solüsyonu eklendi ve sıcaklık 200 °C'ye düşürülerek bu sıcaklıkta 90 dakika beklenildikten sonra hızlıca soğutuldu. Temizleme işlemi diğer sentezde anlatıldığı şekliyle gerçekleştirildi.

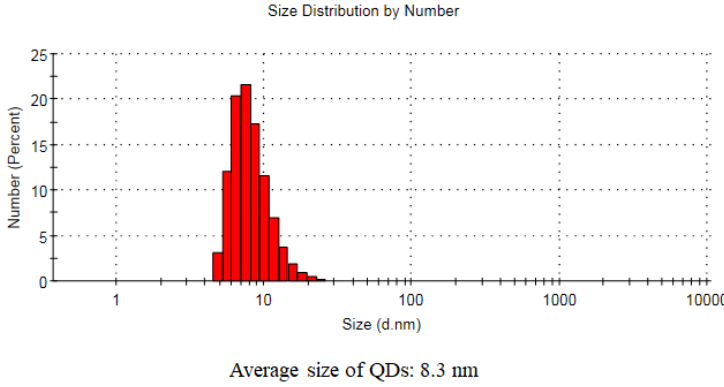
Absorbans ve fotoluminesans ölçümleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Sentezlenen parçacıkların kuantum verimlilik değeri %70, FWHM değeri 54 nm ve dalga boyu 608 nm olarak bulundu. Absorbans ve fotoluminesans ölçümü sonuçları Şekil 51' de verilmiştir.



Şekil 51. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların absorbans ve fotoluminesans spektrumları

Çekirdek oluşumu aşamasında DDT eklenmesi ile hem ışımaya kalitesi artmış hem de ışımaya dalga boyunun 14 nm kaydığı görülmüştür. Sentezlenen kırmızı ışık yayan kuantum nokta yapıların boyut analizi için zeta-sizer ölçümü gerçekleştirildi ve ortalama

parçacık ebatları 8,3 nm olarak bulundu. Zeta-sizer ölçümü sonucu Şekil 52' de verilmiştir.



Şekil 52. Sentez sonucu elde edilen kuantum nokta yapıların zeta-sizer ölçüm sonucu

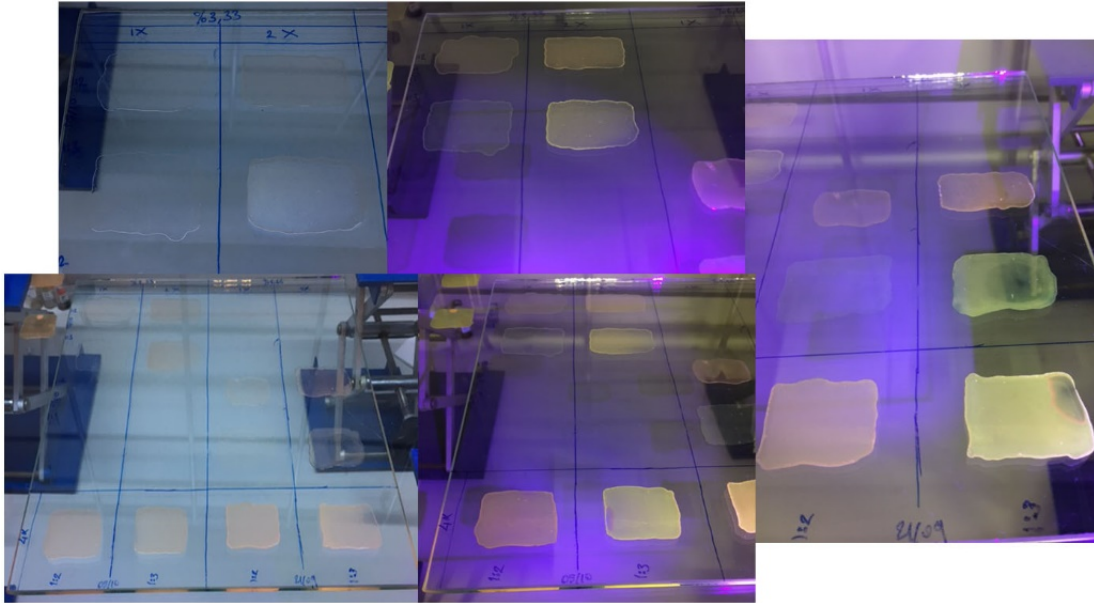
4.1.1.5 Beyaz ışık üretimi için kırmızı ve yeşil kuantum noktacık barındıran polimer filmlerin üretimi ve karakterizasyonu

Tarafımızca optimize edilmiş InP/ZnSeS/ZnS yeşil ve kırmızı kuantum noktacık sentez yöntemleri kullanılarak beyaz ışık eldesinde renk dönüştürücü polimer filmler içinde kullanılmak üzere yeşil ve kırmızı Cd-free, yüksek kaliteli, yüksek verimli, indiyum tabanlı kuantum noktacıklar sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kuantum noktacıklar kullanılarak mavi ışık üzerinden beyaz ışık elde etmek amaçlı polimer filmler hazırlanmıştır. Kırmızı ve yeşil kuantum noktacıklar belirli oranlarda karıştırılarak polimer çözeltisine eklenmiş ve bu karışım bir cam yüzeye dökülerek kurutulmuştur. Filmler hazırlanırken yapılan çalışmalarda, filmlerin olabildiğince ince fakat olabildiğince de yüksek renk dönüştürme kabiliyetine sahip olmasına, aynı zamanda da filmlerin homojen bir yapıda olmasına gayret edilmiştir. Bu amaçla farklı polimer yoğunlukları denenmiştir. Bununla birlikte filmler hazırlanırken, farklı kırmızı/yeşil oranları ve farklı zamanlarda sentezlenen farklı yeşil kuantum noktacıklar da kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Bütün bunlara ek olarak aynı miktar ve orandaki kuantum noktacıkların içerisinde bulunduğu polimerin yoğunluğuna göre değişen ışımaya karakteristikleri gözlemlenmiştir.

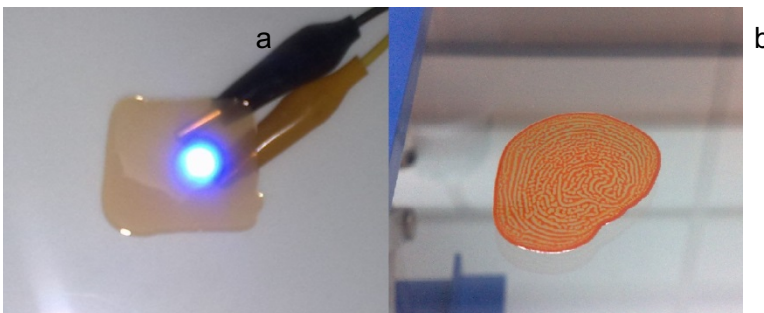
Kuantum noktacıklar kloroform içinde çözülmüştür ve yine kloroform içinde çözülen polystyrene ile karıştırılmıştır. Deneyler yapılırken film kalınlıklarını çalışmak için 5 farklı yoğunlukta polystyrene çözeltisi kullanılmıştır. Yoğunluklar polystyrene ağırlığının kloroform hacmine oranıyla belirlenmek üzere kullanılan yoğunluk yüzdeleri: %3,33, %6,66, %13,33, %20 ve %26,66'dır. Bu polimer çözeltilerinden elde edilen filmlerin kalınlıkları ise sırasıyla ortalama 10, 30, 80, 260, 290 mikrondur. **Dolayısıyla polimer oranı değiştirilerek farklı**

ve istenen kalınlıklı film elde edilebilmektedir. Proje iş paketlerinde de hedef olarak öne sürülen kalınlık istenen ışık şiddetine erişilebilmesi ile orantılı olarak değişebilmektedir. Dolayısıyla farklı uygulamalar için farklı kalınlıklı kuantum nokta filmlerin uygulanabilirliğini gösterebilmekteyiz.

İlk önce en ince filmlerden, yani 10 mikronluk %3,33 yoğunluklu ve 30 mikronluk %6,66 yoğunluklu filmlerden başlanarak deneyler yapılmıştır. Bu yöndeki çalışma Şekil 53' de görülebilir. Fakat film deneylerinden elde edilen sonuçlara göre bu filmlerden özellikle konsantrasyonu az olanlar beyaz ışık üretmek üzere renk değiştirme uygulamasında kullanılmaya müsait değillerdir. Bunun iki sebebi bulunmaktadır. Birincisi konsantrasyonu az olan filmin ince olması ve bu sebeple uyaran mavi ışık, yeterince kuantum noktacığ uyarımadan filmi terk etmektedir. Bu durum Şekil 53'den görülebilir. İkincisi ise polimer miktarı az olan filmin içindeki kuantum noktacıkların aglomere olmasıdır. Bu durum ise Şekil 88b'den görülebilir. Sonuç olarak filmin ince olması içindeki kuantum noktacıklı katman kalınlığının az olmasına, kuantum noktacıık miktarının artırılması ise zaten polimerin azlığından dolayı aglomerasyonu engelleyemeyen filmin bir anda doygunluğa ulaşmasına sebep olmaktadır.

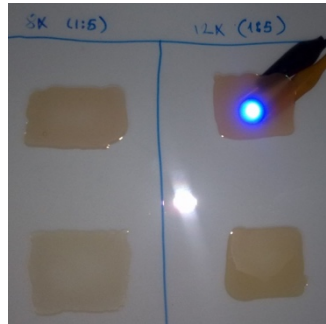


Şekil 53. Değişen miktarlarda kuantum noktacıık içeren 10 ve 30 mikronluk filmler

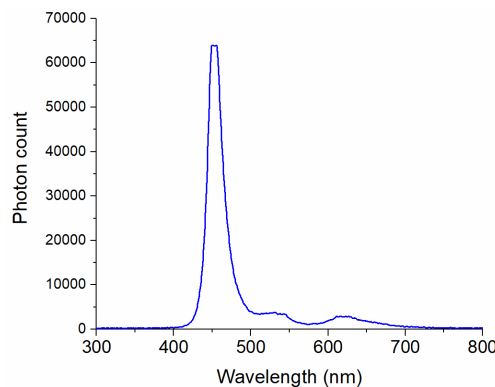


Şekil 54. İnce polimer filminden geçen mavi ışık (a), ince polimer filme konsantrasyonu artırılan kuantum noktacıkların aglamere olması ve desen oluşturması (b)

Çözelti halindeki kuantum noktacıkların miktarı hakkında bir dayanak noktası oluşturabilmek için, her farklı kuantum noktacık çözeltisinden bir miktar alınarak fotoluminesans ölçümüne tabi tutulmuştur. Her çözeltiden alınan miktar, her bir kuantum noktacığın ölçüm genliklerinin tepe değeri eşitlenene kadar değiştirilmiştir. Örneğin 1 numaralı yeşil kuantum noktacık çözeltisinden 30µl alınmış, 2 numaralı yeşil kuantum noktacık çözeltisinden 20µl alınmış, kırmızı kuantum noktacık çözeltisinden 27µl alınmıştır. Fakat her bir örneğin teker teker fotoluminesans ölçümü yapıldığında hepsinin ışımaya tepe değerleri yaklaşık 100 birim olmuştur. Daha sonra bu yöntemle her bir çözelti için belirlenmiş hacim için X miktar denmiştir. İlk hazırlanan 10 ve 30 mikronluk filmler 1/2 ve 1/3 oranında kırmızı/yeşil barındırmakta olup madde miktarları ise X, 2X ve 4X olarak ayarlanmıştır. Fakat bu filmlerle ölçüm yapıldığında içerdiği kuantum noktacıkların az kaldığı görülmüş ve madde miktarı bir sonraki aşamada 8X ve 12X'e çıkartılmış, aynı zamanda mevcut filmlerden yola çıkılarak filmlerin çok ince olduğu ve dolayısıyla çok hassas olduğu değerlendirilerek ve kırmızı oranının azaltılması gerektiği düşünülerek 1/5 oranında %13,33'lük polimer çözeltisiyle 80 mikronluk filmler hazırlanmıştır. Ancak bu filmlerle de ölçüm yapıldığında görülmüştür ki madde miktarı az gelmektedir. Söz konusu filmler ve bu filmlere alttan verilen mavi ışık Şekil 55'de, 12X'lik filmin spektrum ölçümü ise Şekil 56'da görülebilir.

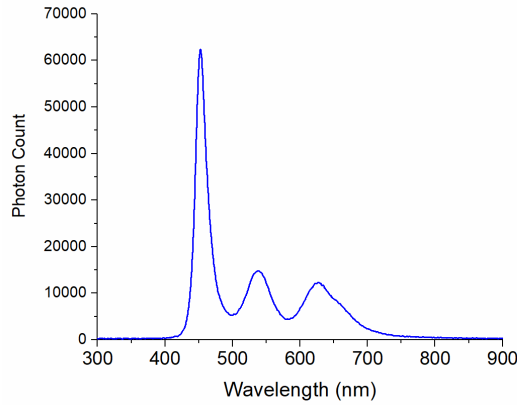


Şekil 55. 8X ve 12X'li 1:5 orana sahip filmler ve renk dönüşümündeki yetersizliği



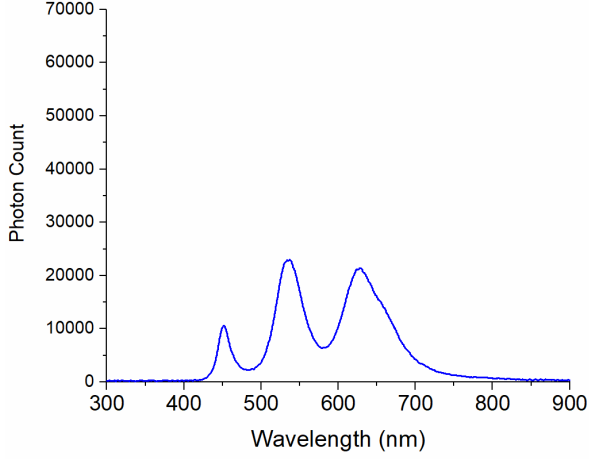
Şekil 56. 12X 1:5 orana sahip filmin mavi LED ile uyarılması spektrumu

Yeni hazırlanan filmlerde yeterli madde miktarına ulaşılabilme için polimer yoğunluğu aynı tutularak kuantum noktacık miktarı 30X ve 60X'e çıkartılmıştır. Fakat bu sefer de Şekil 54b'de görülen aglomerasyon sorunu gözlemlenmiştir. Bu soruna çare olarak polimer konsantrasyonunun %26,66'ya çıkarılması ve film kalınlığının 290 mikrona ayarlanması gerçekleştirilmiştir. Bu polimer yoğunluğu ile 60X film hazırlanmış, kırmızı miktarının hala yüksek olduğu düşünüldüğü için 1:10 oran kullanılmış ve bu örnekte aglomerasyon sorununun ortadan kalktığı görülmüştür. Fakat yine de bu filmdeki malzeme miktarının yeterli gelmediği yapılan ölçümlerde tespit edilmiştir ve ilgili ölçümün spektrumu Şekil 57'de, mavi LED ile uyarıldığı fotoğrafı Şekil 59b' de görülebilir. Bu spektrum ölçümüne göre hesaplanan beyaz ışık parametreleri CRI(x,y) değeri 65, CCT(x,y) değeri hesaplanamadı, LER değeri 203,8526, (x,y) koordinat değerleri ise (0.2527, 0.2151) olmuştur.



Şekil 57. 60X 1:10 filminin mavi LED ile uyarılması spektrumu

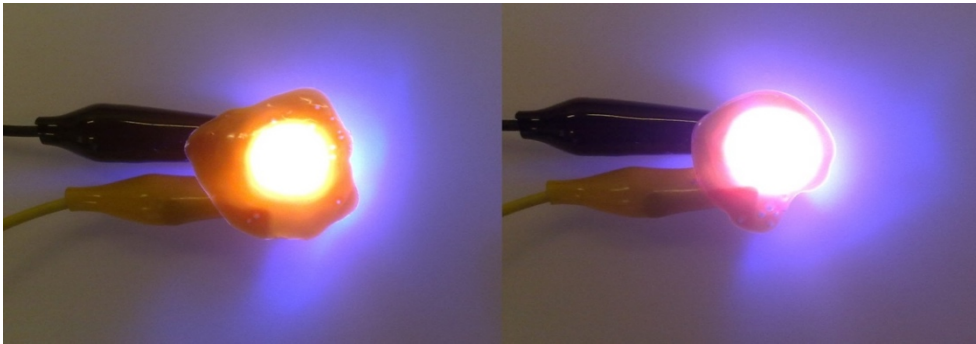
Bir sonraki hazırlanan film yine 1:10 oranında ve %26,66 polimer içermekle birlikte madde miktarı 120X'e çıkarılmıştır. Bu film, yapılan ölçümlerde istenilen düzeylere yakın sonuçlar vermiştir ve mavi LED ile uyarılma spektrumu Şekil 58' de, fotoğrafı ise Şekil 93a'da verilmiştir. Bu spektrum ölçümüne göre hesaplanan beyaz ışık parametreleri CRI(x,y) değeri 78,1, CCT(x,y) değeri 3909K, LER değeri 301,8907, (x,y) koordinat değerleri ise (0.4021, 0.4401) olmuştur.



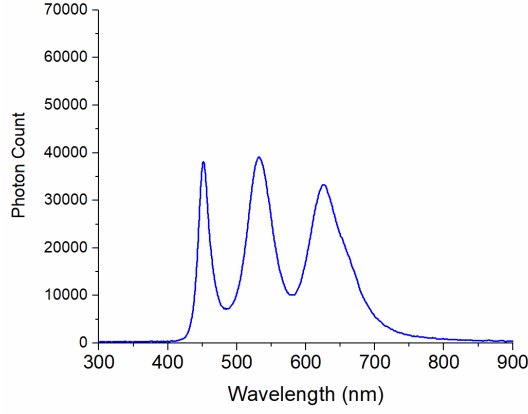
Şekil 58. 120X 1:10 filminin mavi LED ile uyarılması spektrumu

En uygun renk çevirme yeteneğine sahip, en kaliteli filmler %26,66 polystyrene yoğunluğuna sahip polimer çözeltisi ile yapıldı. %26,66 yoğunlukta hazırlanmış filmlerin mavi LED üzerinde uyarılmış halleri Şekil 59' de görülmektedir.

Daha iyi beyaz ışık değerlerine ulaşılabilmek amacıyla bir sonraki film 1:9 oranında ve yine %26,66 polimer ile malzeme miktarı 90X olarak hazırlandı. Bu film de yapılan ölçümler sonucu istenilene yakın değerleri vermiştir. Mavi ışıkla uyarılmış spektrumunun Şekil 60'de görülebileceği bu filmin, spektrumuna göre hesabı yapılan beyaz ışık parametreleri ise şöyledir: $CRI(x,y) = 80$, $CCT(x,y) = 4950,6K$, $LER = 288,8337$ ve $(x,y) = (0.3492, 0.3803)$.



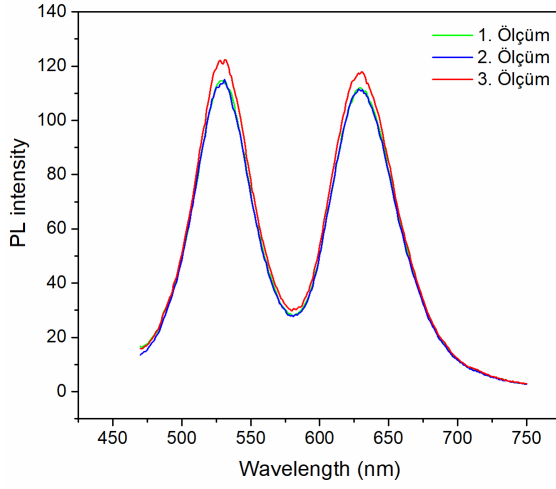
Şekil 59. Mavi LED üzerinde kırmızı ve yeşil kuantum noktacık içeren %26,66 yoğunluğa sahip polimer filmler (a) 1:10, 120X (b)1:10, 60X



Şekil 60. 90X 1:9 filminin mavi LED ile uyarılması spektrumu

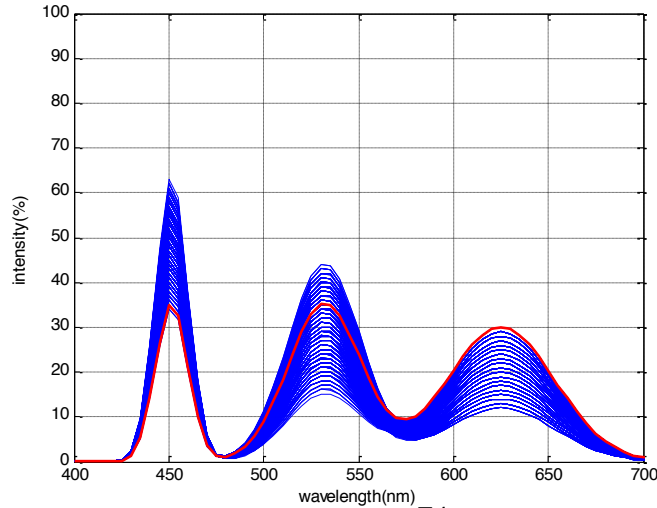
Filmler yapılırken yukarıda tartışılan ve açıklanan özelliklerine ek olarak homojen olmalarına özen gösterilmiştir. Bu bağlamda, polimer konsantrasyonunun yüksek olması gerekliliği sebebiyle hekzan içerisinde saklanan kuantum noktacıları, kloroform içinde çözülmüş polimer karışımına geçirirken özel ilgi gösterilmiştir. Önce hekzan içinde karıştırılmış yeşil ve kırmızı kuantum noktacılar desikatör içerisinde hekzan tamamen uzaklaştırılana kadar, uzun süre vakum altında tutulmuştur. Daha sonra katı kuantum noktacıların üzerine 650µl kloroform/polystyrene çözeltisi eklenir. Önce manyetik karıştırıcıda uzun süre bekletilerek karıştırılır, daha sonra vortekse konarak 2dk beklenir, ardından sonikatöre konarak 5dk beklenir, ardından yine kısaca vortekse konur ve son olarak içindeki hava kabarcıklarından kurtulmak için 1dk düşük devirde manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra karışım 1000µl'lik ayarlanabilir pipet ile daha önceden terazisi ayarlanmış ve temizlenmiş cam yüzeye yavaşça yayarak dökülür. Sert hava akımlarına maruz bırakılmayacak şekilde kurutulur. Kuruduktan sonra falçata vb. ince, keskin aletlerle yavaşça kavlatarak kaldırılır.

Ayrıntılı olarak yukarıda incelenen 1:9 90X filmlerinin homojenlik durumları üç farklı noktalarından fotoluminesans ölçümleri alınması suretiyle ölçülmüştür ve bu ölçümlerin spektrumları Şekil 61'de verilmiştir. Spektrum şekillerinden de görüldüğü üzere üretilen filmler iyi ölçüde homojendirler.

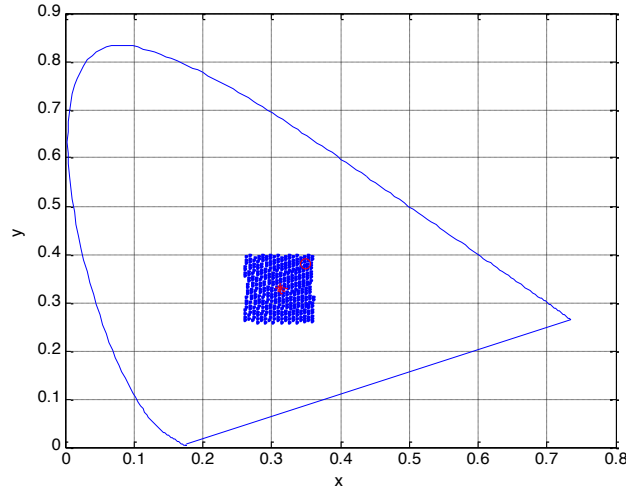


Şekil 61. 1:10 90X filminin üç farklı noktadan fotoluminesans ölçümünün yapılmasıyla elde edilen spektrumlar

Fiziksel olarak deneyleri yapılan ve sonuçları yukarıda verilen filmlerden başka, elimizdeki bu çalışmada kullanılan kuantum noktacıklar ile daha iyi sonuç veren bir filmin yapılıp yapılamayacağını teorik analizi, elimizdeki malzemelerin parametreleri kullanılarak simüle edilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 62'de görülebileceği üzere üç renk bileşeninin birbirlerine göre tepe noktasının oranları değişimlerinin birçok kombinasyonu denenmiştir. Şekil içerisindeki kırmızı eğri ise deneysel sonuçtur. Her bir kombinasyona göre ise CRI, LER, CCT ve beyaz noktası koordinatları hesaplanmıştır. İçlerinden en yüksek değerli olanı belirlenmiştir. Şekil 63' da ise bu kombinasyonlara göre oluşan beyaz noktalarının koordinatları görülebilir. Simülasyon yapılırken, beyaz ışığın kaliteli olması için bu bölge belli değerler içinde kalmak suretiyle (kullanılan sınırlandırma D65 koordinatı içerisinde yer alacak şekilde seçilmiştir) sınırlandırılmıştır. Yapılan simülasyon sonucu, deneylerle elde edilen sonuçların zaten en yüksek teorik sonuca yakın olduğunu göstermiştir.



Şekil 62. Film içinde bulunan renk bileşenlerinin farklı kombinasyonlarının simülasyonu



Şekil 63. Farklı renk kombinasyonlarının oluşturduğu beyaz noktalarının renk gamı içindeki yerleri

4.1.2 CdSe/ZnS kuantum noktacıkların sentezi, karakterizasyonu ve polimerik film üretimi

Kadmiyum oksit (CdO, % 99,99), Zn asetat dihidrat (% 99,998), Zn asetat(% 99,99), Oleik asit (teknik seviye saflıkta), 1-octadecene (ODE) (C₁₈H₃₆, % 90), 1-dodecanethiol (DDT) (CH₃(CH₂)₁₁SH, % 98), Selenyum pellet (Se, % 99,999), Selenyum toz (Se, % 99,99), sülfür (S, % 99), sülfür (S, % 99,99), TOP (% 98), hekzan (C₆H₁₄, % 95), aseton ((CH₃)₂CO, % 99.5) ve metil alkol (CH₃OH, % 99.8). Kimyasallar Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır.

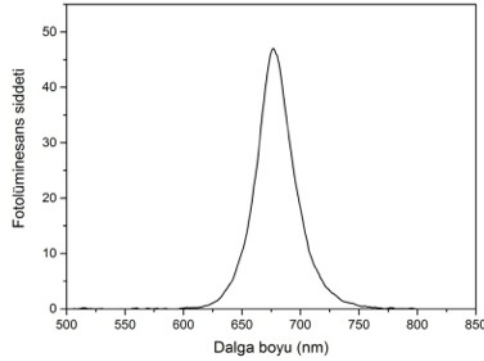
4.1.2.1 Kırmızı ışık yayan cdse/zns kuantum noktacıkları için deneysel prosedür

CdSe/ZnS kuantum parçacıklarının sentezine W.K. Bae ve arkadaşları (Bae vd., 2010) tarafından gerçekleştirilen "Multicolored light-emitting diodes based on all-quantum-dot multilayer films using layer-by-layer assembly method" isimli makaledeki deneysel prosedür modifiye edilerek başlandı.

1 mmol CdO, 1,672 mmol Zn asetat dihidrat ve 5 ml oleik asit oda sıcaklığında 50 ml'lik reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı ile beraber konuldu. Ortamdaki oksijeni ve safsızlıkları temizlemek için sistem 5 dakika vakum altında tutuldu. Sonrasında gaza geçildi ve 5 dakika gaz ortamında bekletildi. Sistem vakum ortamında 140 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30

dakika beklenildikten sonra sisteme Ar gazı gönderilerek soğutuldu. Reaksiyon kabına oda sıcaklığında 25 ml ODE eklendikten sonra sistem vakum ortamında 100 °C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta vakum kapatılarak sisteme Ar gazı yollandı. Sistem gaz altında 300 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta glovebox içerisinde hazırlanan TOP-Se karışımı (0,2 mmol Se (%99,999), 0,2 ml TOP) hızlıca enjekte edildi. CdSe çekirdeğinin oluşması için 2 dakika beklenildi. Bu sürenin ardından 0,3 ml DDT (1ml ODE içerisinde hazırlanan) damla damla eklenildi ve ZnS kabuk oluşması için 10 dakika beklenildikten sonra hızlıca soğutuldu. Sistem soğuduktan sonra çözelti santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine yarısı kadar hekzan eklenerek 5000 rpm de 5 dakika santrifüj edildi. Reaksiyona girmeyen parçacıklar santrifüj tüpünün alt kısmında çöktü ve bu çöken parçacıklar atıldı. Üst kısımdaki sıvı başka bir santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine bulutumsu renk oluşana kadar acetone (20 ml) ve methanol (2 ml) eklendi. 5000 rpm de 15 dakika santrifüj cihazında bekletildikten sonra üst kısımdaki sıvı alındı ve çöken kısmın üzerine hekzan eklenerek buzdolabında muhafaza edildi.

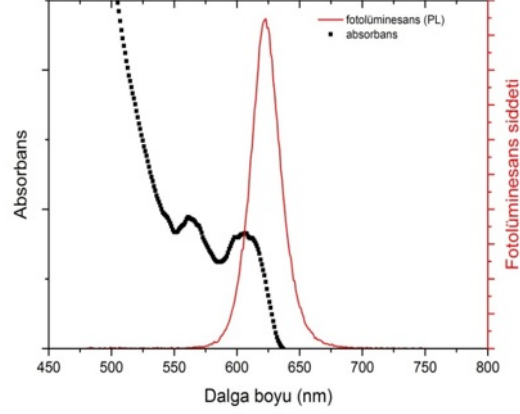
Deney sonucunda absorbans ve fotoluminesans (PL) ölçümlerinden, sentezlenen kuantum parçacıkların fotoluminesans tepe dalga boyu 677 nm, FWHM değeri 35 nm ve kuantum verimliliği % 15 olarak bulundu.



Şekil 64. Kırmızı ışık yayan CdSe/ZnS için fotoluminesans spektrumu

Şekil 64' den sentezlenen parçacıkların pik dalga boyunun 677 nm olarak bulunması, çekirdeği oluşturan CdSe parçacıklarının çok büyümesi ve 2 dakikalık zamanın fazla gelmesinden kaynaklandığı düşünüldü. Bu nedenle, TOP-Se karışımı eklenildikten sonraki zaman 90 saniye olarak değiştirilerek deney tekrarlandı.

Deney sonucunda sentezlenen kuantum parçacıkların fotoluminesans tepe dalga boyu 622 nm, FWHM değeri 27 nm (Şekil 65) ve kuantum verimliliği %78 olarak bulundu.



Şekil 65. 90 saniye beklenilerek sentezlenen kuantum parçacıkların absorban ve fotoluminesans spektrumu

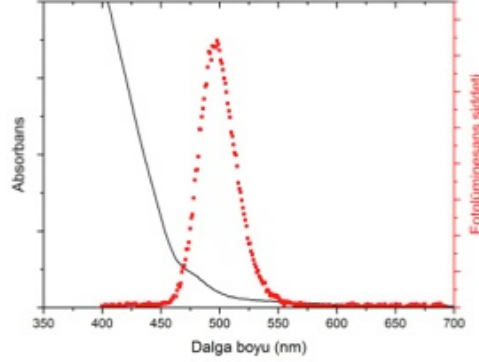
Böylece yüksek verimli ve 27 nm FWHM değerine sahip UV ışığında kırmızı renkte ışyan CdSe/ZnS yarıiletken kuantum noktacıklı parçacıklar sentezlendi. Absorbans spektrumunda eksitonik tepelerin keskin olması ve 2. ve hatta 3. eksitonik tepenin görülmesi, sentezlenen parçacıkların kristal kalitesini göstermektedir.

4.1.2.2 Yeşil ışyan CdSe/ZnS kuantum noktacıkları için deneysel prosedür

CdSe/ZnS kuantum parçacıklarının sentezine W.K. Bae ve arkadaşları (Bae vd., 2010) tarafından gerçekleştirilen “Multicolored light-emitting diodes based on all-quantum-dot multilayer films using layer-by-layer assembly method” isimli makaledeki deneysel prosedür takip edilerek başlandı.

0,1 mmol CdO, 3,34 mmol Zn asetat dihidrat ve 5 ml oleik asit oda sıcaklığında 50 ml’lik reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı ile beraber konuldu. Sistem vakum ortamında 150 °C’ ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dakika beklenildikten sonra sisteme Ar gazı gönderilerek soğutuldu. Reaksiyon kabına oda sıcaklığında 20 ml ODE eklendikten sonra sistem gaz altında 300 °C’ ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta glovebox içerisinde hazırlanan 1,6 ml TOP-Se-S karışımı (0,15 mmol Se (%99,999), 4 mmol S (%99), 2 ml TOP) hızlıca enjekte edildi. 10 dakika beklenildikten sonra hızlıca soğutuldu. Sistem soğuduktan sonra çözelti santrifüj tüpüne konuldu ve kırmızı ışyan kuantum parçacıkları bölümünde bahsedilen temizleme işlemi kullanılarak temizlendi.

Deney sonucunda sentezlenen kuantum parçacıkların fotolüminesans tepe dalga boyu 496 nm, FWHM değeri 37 nm (Şekil 66) ve kuantum verimliliği %11 olarak bulundu.



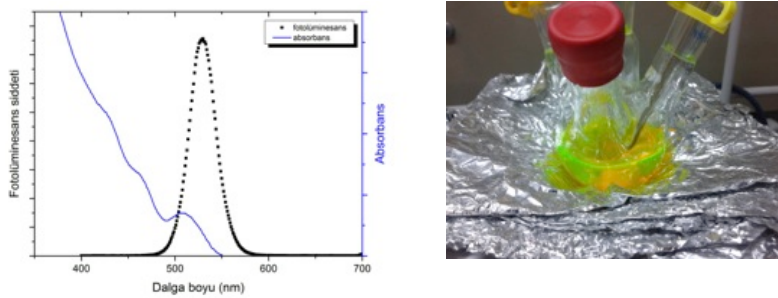
Şekil 66. Sentezlenen yeşil ışıyan CdSe/ZnS kuantum noktalarının absorpsiyon ve fotolüminesans spektrumu

Sentezlenen parçacıkların veriminin düşük olması nedeniyle kullanılan kimyasalların miktarı değiştirilerek deney tekrarlandı. 0,2 mmol CdO, 4 mmol Zn asetat dihidrat ve 5 ml oleik asit oda sıcaklığında 50 ml'lik reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı ile beraber konuldu. Sistem vakum ortamında 130 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 50 dakika beklenildikten sonra sisteme Ar gazı gönderilerek soğutuldu. Reaksiyon kabına oda sıcaklığında 15 ml ODE eklendikten sonra sistem vakum ortamında 100 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta vakum kapatılarak sisteme Ar gazı yollandı. Sistem gaz altında 300 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 5 dakika beklenildikten sonra glovebox içerisinde hazırlanan 2 ml TOP-Se-S karışımı (0,1 mmol Se (%99,999), 4 mmol S (%99), 2 ml TOP) hızlıca enjekte edildi. 10 dakika beklenildikten sonra hızlıca soğutuldu. Sistem soğuduktan sonra çözelti santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine yarısı kadar toluen eklenerek 5000 rpm de 5 dakika santrifüj edildi. Reaksiyona girmeyen parçacıklar santrifüj tüpünün alt kısmında çöktü ve bu çöken parçacıklar atıldı. Üst kısımdaki sıvı başka bir santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine bulutumsu renk oluşana kadar acetone (30 ml) ve metanol (3 ml) eklendi. 5000 rpm de 15 dakika santrifüj cihazında bekletildikten sonra üst kısımdaki sıvı alındı ve çöken kısmın üzerine toluen eklenerek buzdolabında muhafaza edildi.

Deney sonucunda sentezlenen kuantum parçacıkların fotolüminesans pik dalga boyu 502 nm, FWHM değeri 37 nm ve kuantum verimliliği %42 olarak bulundu. Bu deney ile verimlilik %11' den %42' ye çıktı.

Fakat istenen seviyede olmaması nedeniyle kullanılan kimyasallar değiştirilerek yeni deney gerçekleştirildi. 0,4 mmol CdO, 4 mmol Zn asetat ve 5 ml oleik asit oda sıcaklığında 50 ml'lik

reaksiyon kabına manyetik karıştırıcı ile beraber konuldu. Sistem vakum ortamında 150 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dakika beklenildikten sonra sisteme Ar gazı gönderilerek soğutuldu. Reaksiyon kabına oda sıcaklığında 15 ml ODE eklendikten sonra sistem vakum ortamında 100 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta vakum kapatılarak sisteme Ar gazı yollandı. Sistem gaz altında 300 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta glovebox içerisinde hazırlanan 2 ml TOP-Se-S karışımı (0,4 mmol Se (%99,99), 3 mmol S (%99,99), 2 ml TOP) hızlıca enjekte edildi. 10 dakika beklenildikten sonra hızlıca soğutuldu. Sistem soğuduktan sonra çözelti santrifüj tüpüne konuldu ve kırmızı ışık yayan kuantum parçacıkları bölümünde bahsedilen temizleme işlemi kullanılarak temizlendi.



Şekil 67. Sentezlenen CdSe/ZnS noktacıkların absorptans ve fotolüminesans spektrumu ve sentez sonrası soğutulduktan hemen sonraki fotoğrafı

Deney sonucunda sentezlenen kuantum parçacıkların fotolüminesans pik dalga boyu 530 nm, FWHM değeri 33 nm (Şekil 67) ve kuantum verimliliği %98 olarak bulundu. Böylece oldukça yüksek verimli ve UV ışığında yeşil renkte ışık yayan CdSe/ZnS yarıiletken kuantum noktacıklı parçacıklar sentezlendi. Absorptans spektrumunda pik değerlerinin keskin olması, birden fazla eksitonik pikin görülmesi ve sentez sonrası çekilen fotoğraflar sentezlenen parçacıkların kalitesini göstermektedir.

520 nm ışık dalga boyuna sahip yeşil ışık elde etmek yeni deneyler gerçekleştirildi. Kaliteli beyaz ışık elde etmek için sarı renkte ışık yayan kuantum parçacıklarına da ihtiyaç duyulduğundan sarı renkte ışık yayan kuantum parçacıklarını elde etmek için bir dizi deney gerçekleştirildi. Aynı kimyasallar kullanılarak ve kullanılan kimyasalların miktarları değiştirilerek sarı renkte ışık yayan kuantum nanokristal deneyleri gerçekleştirildi. Ayrıca elde edilen parçacıkların karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu deneylerden sarı ışığın dalga boyuna en yakın elde edilen deney sonucu aşağıdaki deneysel prosedür kullanılarak gerçekleştirildi;

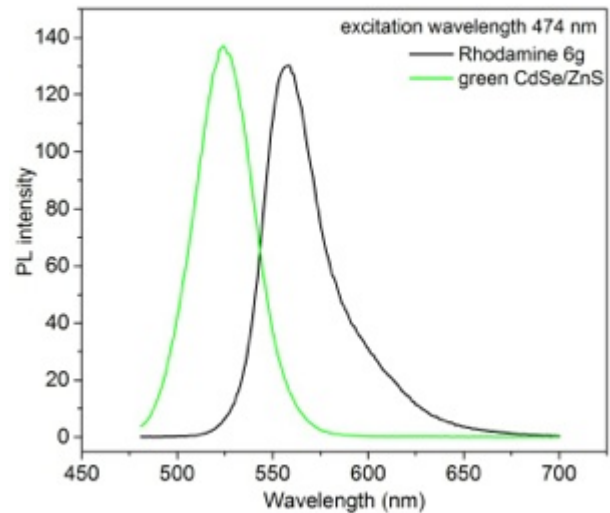
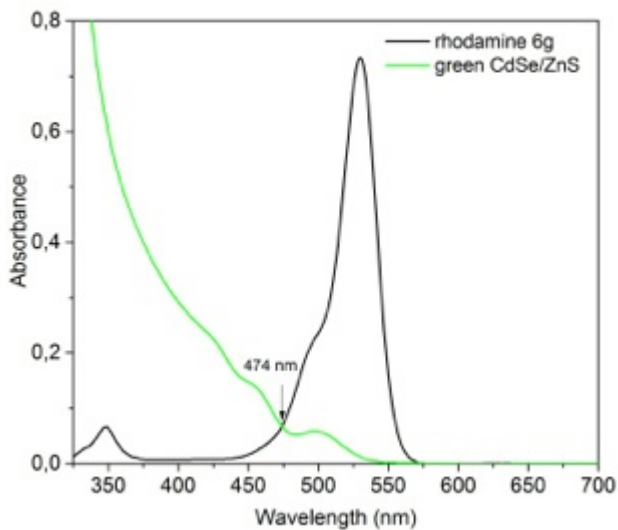
0.8 mmol of CdO, 4 mmol of zinc acetate (ZnAc) ve 5 ml oleik asit manyetik karıştırıcı ile birlikte 50 ml'lik 3-boyunlu reaksiyon kabına konuldu. Sistem vakum altında 150 °C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletildi. Bu sürenin ardından sistem soğutuldu ve reaksiyon kabına 15 ml Ode ilave edildi. Sistem vakuma altında 100 °C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklığa

ulaşınca gaza geçilerek 300 °C'ye ısıtıldı. 0.8 mmol of Se ve 3 mmol of S 2 ml of TOP içerisinde glovebox içerisinde çözüldükten sonra bu sıcaklıkta hızlıca hızlıca ilave edildi. 10 dakika bekledikten sonra hızlıca soğutuldu. Temizleme işleminde aseton ve metanol kullanıldı. Son aşamada kuantum parçacıkları hekzan içerisinde çözüldü.

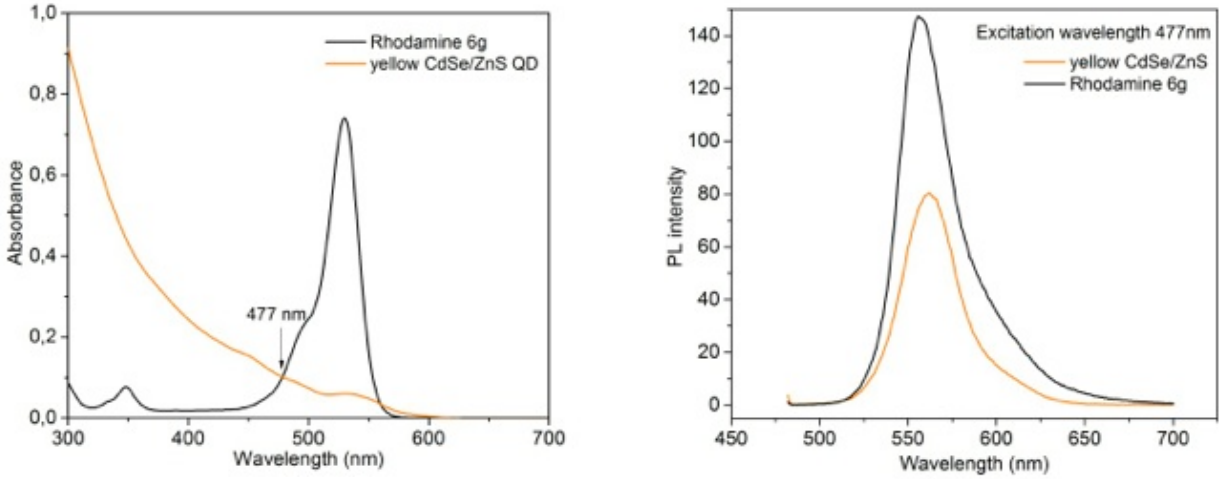
520 nm ışına dalga boyuna sahip yeşil ışık elde edilen deneysel prosedür;

0.3 mmol of CdO, 4 mmol of zinc acetate (ZnAc) ve 5 ml oleik asit manyetik karıştırıcı ile birlikte 50 ml'lik 3-boyunlu reaksiyon kabına konulduktan sonra sistem vakum altında 150 °C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletildi. Bu sürenin ardından sistem oda sıcaklığına soğutuldu ve reaksiyon kabına 15 ml Octadecene ilave edildikten sonra sistem vakuma altında 100 °C'ye ısıtıldı. Bu sıcaklığa ulaşınca gaza geçilerek 300 °C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 0.3 mmol Se ile 3 mmol S, 2 ml of TOP içerisinde glovebox içerisinde çözüldükten sonra bu sıcaklıkta hızlıca ilave edildi. 10 dakika bekledikten sonra hızlıca soğutuldu. Temizleme işlemi bir önceki kısımda anlatılanla aynıdır.

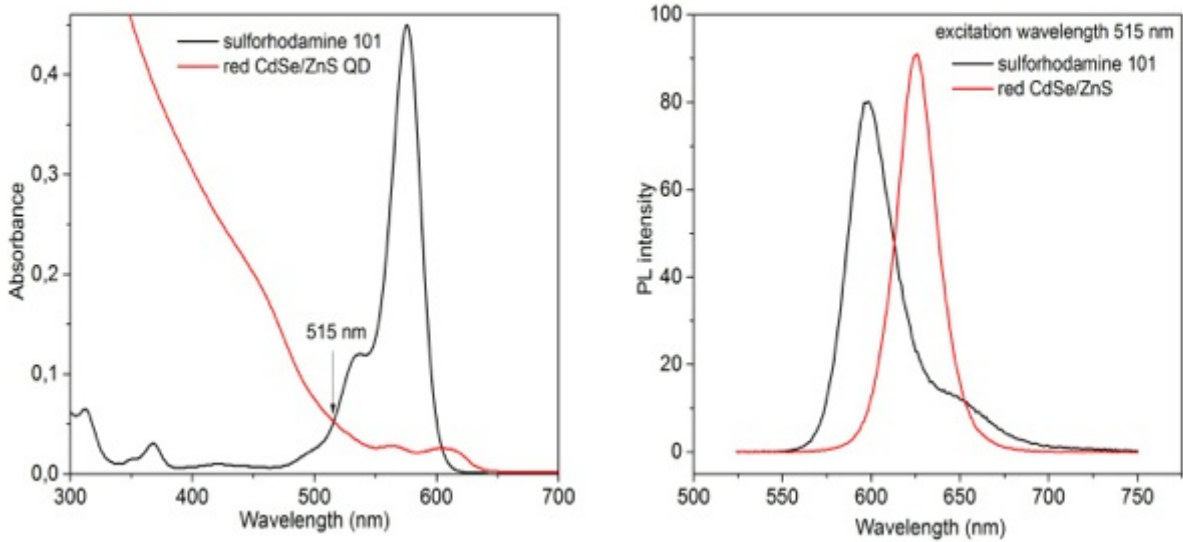
Kırmızı ışıyan kuantum parçacıklarının sentezinde Zn-acetate dihydrate yerine Zn-acetate kullanılarak deney tekrarlandı. Fotolüminesans ölçümünden sonra Zn-acetate dihydrate kullanılarak elde edilen kuantum verimlilik değerinin daha yüksek olduğu görüldü. Literatürde kırmızı ışıyan kuantum parçacıklar için sıklıkla Sulphorhodamine 101 kullanıldığı için standart boya numunesi olarak Sulphorhodamine 101 kullanılarak kuantum verimlilik ölçümü gerçekleştirildi ve kırmızı ışıyan kuantum parçacıkların verimi %78 olarak bulundu. Kuantum verimlilik değerlerinin hesaplanmasında kullanılan standart boya numuneleri ve kuantum parçacıkların absorbans ve fotolüminesans (PL) grafikleri yeşil, sarı ve kırmızı ışıyıcılar için Şekil 68 Şekil 69 ve Şekil 70'de verilmiştir.



Şekil 68. Yeşil ışıyan kuantum noktacıkları ile Rh 6G'nin absorbans ve fotolüminesans spektrumu



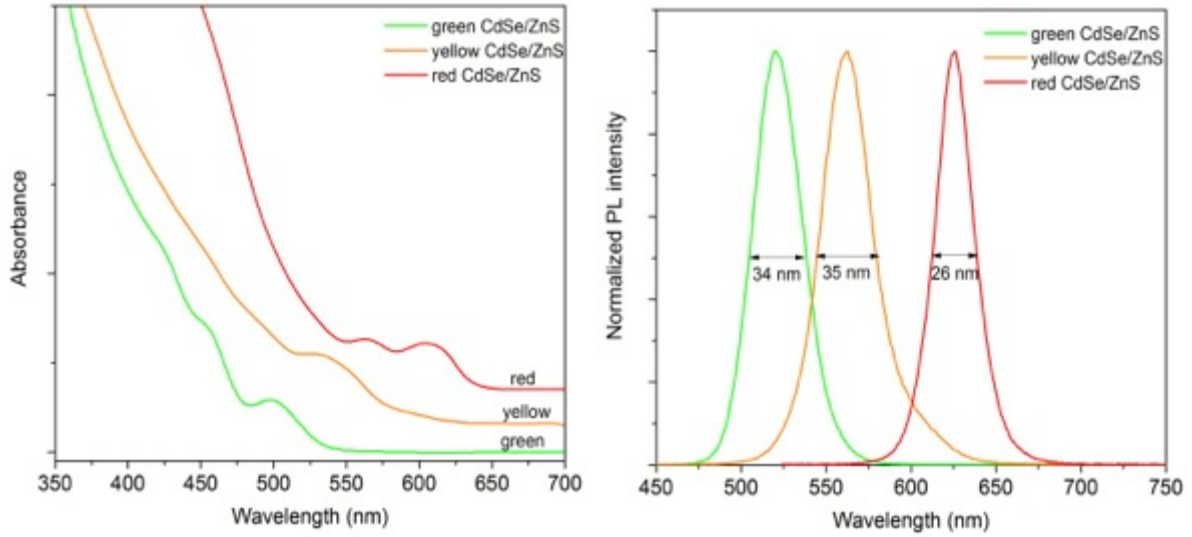
Şekil 69. Sarı ışıyan kuantum noktacıkları ile Rh 6G'nin absorbans ve fotolüminesans spektrumu



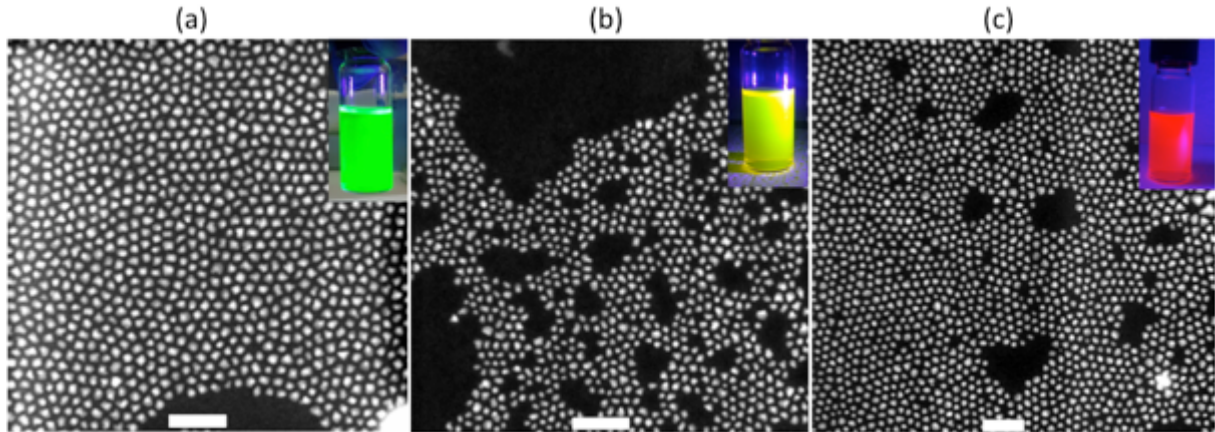
Şekil 70. Kırmızı ışıyan kuantum noktacıkları ile Sulphorhdamine 101'in absorbans ve fotolüminesans spektrumu

Aynı soğurma değeriinde standart ve kuantum noktacığ örneğinin karşılaştırılarak kullanıldığı ölçümler ile gerçekteşirilen hesaplamalarda yeşil, sarı ve kırmızı ışığın tepe

dalga boyları sırasıyla 520, 562 ve 626 nm iken, FWHM değerleri 34, 35 ve 26 nm, kuantum verimlilikleri ise % 90, % 50 ve % 78 olarak bulunmuştur.



Şekil 71. Yeşil, sarı ve kırmızı ışık yayan CdSe/ZnS kuantum noktalarının soğurma ve fotoluminesans spektrumu

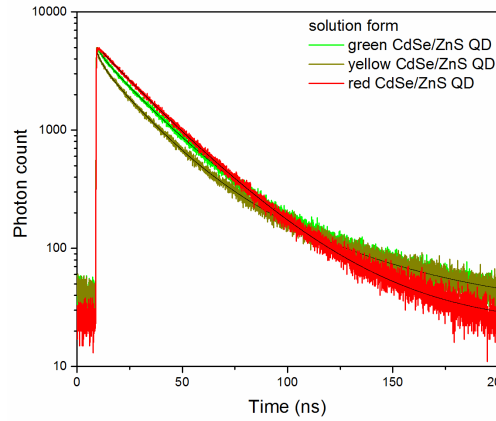


Şekil 72. CdSe/ZnS a)Yeşil ışık yayan b) sarı ışık yayan ve c) kırmızı ışık yayan kuantum noktalarının TEM görüntüleri

Element	Yeşil QD			Sarı QD			Kırmızı QD		
	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)	Belirsizlik (%)	Ağ. (%)	At. (%)	B. (%)	Ağ. (%)	At. (%)	B. (%)
S	20.51	36.71	0.48	14.63	29.80	0.51	17.95	40.25	0.71
Zn	54.13	47.49	1.03	38.60	38.54	0.98	9.39	10.32	0.36
Se	13.23	9.61	0.52	18.28	15.11	0.91	10.95	9.96	0.58
Cd	12.10	6.17	0.50	28.46	16.53	1.63	61.70	39.45	2.63

Tablo 23. CdSe/ZnS Yeşil, sarı ve kırmızı ışılan kuantum parçacıkların EDX analizi

Aynı zamanda zaman çözünürlüklü fotoluminesans karakterizasyonu yapılarak kuantum noktalarının ışığa ömür eğrileri alınmıştır. Sıvı haldeki ışığa kinetikleri daha sonrasında eksponansiyel eğri ile fit edilerek karşılık gelen τ_1 (ns), τ_2 (ns), τ_3 (ns) ve genlikleri A_1 , A_2 , A_3 belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında yeşil ışılan CdSe/ZnS için ortalama lifetime 23.8ns, sarı ışılan CdSe/ZnS için 20.7ns ve kırmızı ışılan CdSe/ZnS için 24.6ns olarak belirlenmiştir.



Şekil 73. CdSe/ZnS Yeşil, sarı ve kırmızı kuantum noktalarının zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü.

Tablo 24. Yeşil, sarı ve kırmızı ışılan CdSe/ZnS için zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümünün ömür fit değerleri

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kuantum verimlilikleri de dikkate alındığında sarı ışıyan CdSe/ZnS için lifetime değerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Burada τ_3 (ns) değerinin ışınımsal olmayan (nonradiative) hızlı bir komponente denk geldiği ve malzemenin ışımaya verimine göre de daha baskın veya az etkili olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak deneysel sentez altyapısı kurularak farklı tip CdSe ve InP temelli yarıiletken kuantum noktacıkları için farklı sentez yöntemleri geliştirilmiş ve sentez parametrelerinde gerekli iterasyon yapılarak yüksek kaliteli (kuantum verimliliği %80 ve üzerine ulaşan, full width at half maximum değeri 40 nm mertebesi ve ötesinde dar elde edilebilen, istenilen tepe ışımaya sahip (görünür bölgede) malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar, projemizde önerdiğimiz beyaz uygulaması için teorik hesaplamalar ile güçlendirilmiş, ilgili beyaz parametrelerinin teorik hesaplaması yapılır düzeye gelinmiştir.

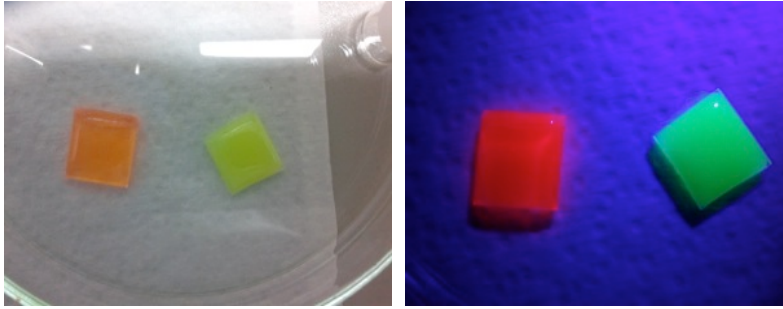
4.1.2.3 Sentezlenen kuantum noktacıklarıyla esnek film hazırlanışı

Sentez sonucu elde edilen yeşil, sarı ve kırmızı ışıyan kuantum nano-parçacıklarıyla polimerin karıştırılması sonucu esnek filmler oluşturuldu. Bunun için polimetilmethakrilat

CdSe/ZnS QD Sıvı Hali	A ₁	τ_1 (ns)	A ₂	τ_2 (ns)	A ₃	τ_3 (ns)	T _{average} (ns) (genlik)
Yeşil	560,5 ±13,1	51,928 ±0,815	3607,2 ±33	21,443 ±0,17	370 ±102	3,76 ±1,33	23,768
Sarı	638,2 ±12,4	51,665 ±0,705	3077,8 ±34,6	18,734 ±0,19	778 ±116	2,851 ±0,548	20,663
Kırmızı	931 ±18,9	38,002 ±0,51	3528,4 ±33,8	21,467 ±0,175	58 ±111	2,74 ±8,55	24,632

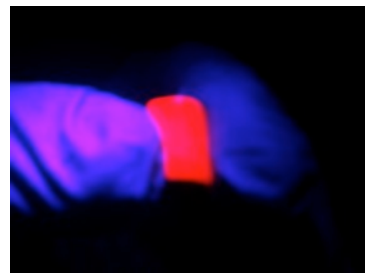
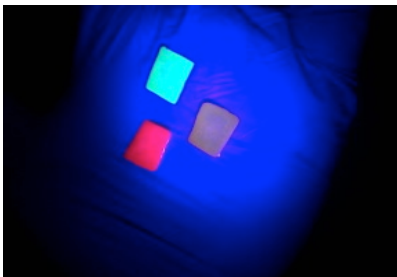
(PM MA) poli meri %7,5 ile anis ol çözü cü içeri

sinde çözülerek manyetik balık yardımıyla karıştırıldı. Oluşan homojen karışım ile kuantum parçacıkları belirli oranlarda karıştırıldı. Karışımın homojen olması ve QD'lerin polimer içerisindeki her yere eşit olarak dağılması iyi karıştırılmasına bağlıdır. Üzerine karışımın döküleceği cam numune deterjan, etil alkol, aseton ve distile su kullanılarak temizlendi. Oluşan karışım cam üzerine çok yavaş bir şekilde ve içerisinde hava kabarcıkları olmayacak şekilde damla damla kaplanmıştır. Damlatıldıktan sonraki fotoğrafları Şekil 74' de görülmektedir.



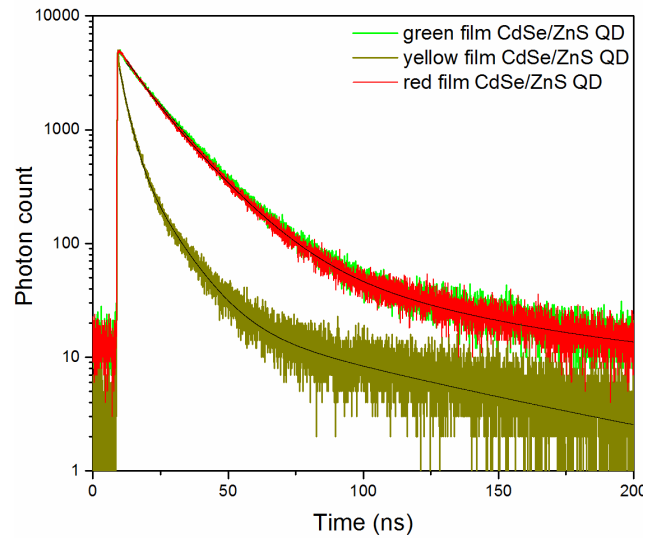
Şekil 74. Karışımın cam üzerine dökülmesinin hemen sonrasındaki fotoğraflardan a) Yeşil ve kırmızı film-gün ışığında b) Yeşil ve kırmızı film-UV ışığındaki görüntüsü c) yeşil, sarı ve kırmızı kuantum nokta polimer filmlerin cam üzerine döküldükten hemen sonraki fotoğrafı

Filmin cam üzerine kaplanmasının ardından kuruması için 1 gün bekletildi ve kuruduktan sonra camın üzerinden kaldırıldı. Bu işlemde sonra elde edilen filmlerin görüntüsü Şekil 75'de verilmektedir.



Şekil 75. a) UV ışık altında yeşil, sarı ve kırmızı filmlerin fotoğrafı b) UV ışık altında esnek kırmızı filmin görüntüsü

Bir önceki kısımda CdSe/ZnS kuantum noktalarının sıvı haldeki zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümünden bahsedilmişti. Film hallerinin ışık kinetiklerinin sonuçları Şekil 76 ve Tablo 25’ de verilmiştir. Burada dikkat çekici kısım elde edilen ışık lifetime değerlerinin sıvı haldeki alınan sonuçlara göre daha düşük olmasıdır. Sıvı haldeki lifetime değerleri ele alındığında yeşil için 23.8 ns’den 16 ns’ye, kırmızı için 24.6 ns’den 14.8 ns’ye, sarı için 20.6 ns’den 5.1 ns’ye lifetime azalması görülmektedir. Bu da kuantum noktalarının film hale geçirildiklerinde ortam etkilerinden ötürü ışık verimliliğinin azalmasından ötürüdür.



Şekil 76. Yeşil, sarı ve kırmızı filmlerin zaman çözünürlüklü fotoluminesans eğrileri

Tablo 25. Cd-tabanlı yeşil, sarı ve kırmızı CdSe/ZnS kuantum noktalarının film hallerinin zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümünde elde edilen dataları

CdSe/ZnS QD Film Hali	A ₁	τ ₁ (ns)	A ₂	τ ₂ (ns)	A ₃	τ ₃ (ns)	T _{average} (ns) (genlik)
Yeşil	-10370,37 ±9,85	43,4037 ±0,0247	10604,82 ±9,85	43,3798 ±0,0242	3570,1 ±37,1	14,239 ±0,124	15,970
Sarı	705,3 ±23,5	10,645 ±0,244	2732,9 ±78,7	3,0595 ±0,085	25,34 ±1,81	76,09 ±5,21	5,138
Kırmızı	3081,5 ±33,6	15,485 ±0,133	889,9 ±67	6,28 ±0,515	107,18 ±5,41	65,21 ±2,35	14,783

Esnek kuantum nokta filmlerle yüksek kaliteli beyaz ışık üretimine dair çalışmamız da tamamlanıp “CdSe/ZnS quantum dot films for high performance flexible lighting and display applications” başlığı ile Nanotechnology dergisine gönderilmiş ve bu dergide kabul edilmiştir.

Projede ilgili bölümde yüksek kaliteli beyaz ışık üretimi için hesaplamalar yapılmış, ilgili beyaz ışığı üretmek için hangi optik özelliklerde malzemenin gerektiği ve buna bağlı sentez çalışmaları ile de geri beslemeli olarak istenen optik özelliklerde malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlar yeni yöntemlerle iyileştirilmiş, yüksek kaliteli kuantum noktalarının karakterizasyonları gerçekleştirilmiş, kuantum noktalar film içerisinde esnek ve homojen yapıda gerçekleştirilmiş, ayrıca örnek olarak Cd temelli filmler ile mavi LED ile hibrit yapıda yüksek kaliteli beyaz ışık üretimi üzerine çalışılmıştır.

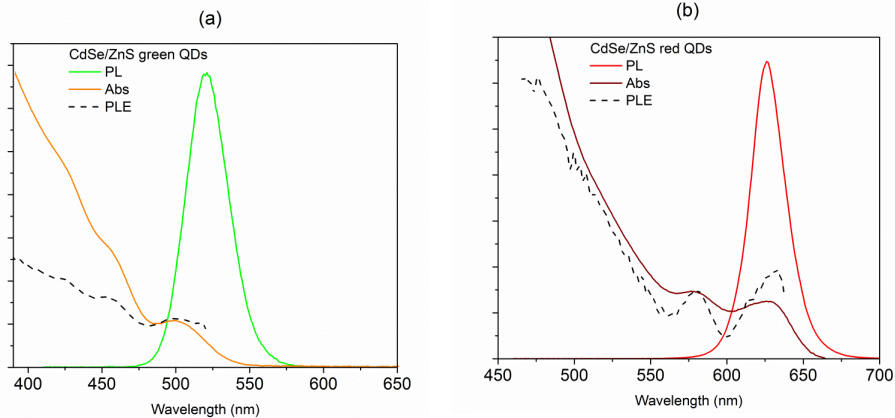
4.1.3 CdSe/ZnS kuantum noktalarıyla hazırlanan polimerin elektrospining tekniği ile lifli yapılara dönüştürülerek beyaz ışık elde edilmesi

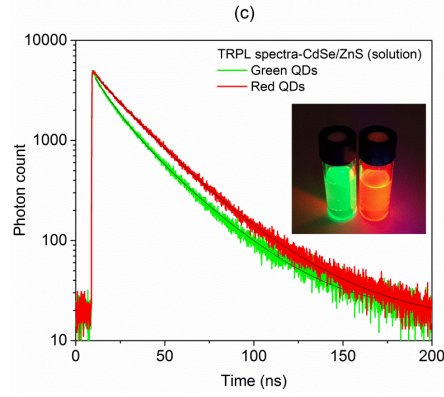
Yüksek verimli yarıiletken CdSe/ZnS kuantum noktacıklı yapılar kullanılarak hazırlanan polimerik karışım elektrospinning tekniği ile liflere dönüştürüldü. Kırmızı ve yeşil kuantum noktalarının farklı konsantrasyonlarıyla hazırlanan polimerlerle oluşturulan lifli filmler arasındaki enerji transferi çalışması gerçekleştirildi. Ayrıca bu lifler kullanılarak beyaz ışık elde edildi.

4.1.3.1 Sentez prosedürü

Cd-tabanlı kuantum noktalarının sentezi önceki bölümlerde ayrıntılı anlatıldığı için burada anlatılmamıştır.

4.1.3.2 Ölçümler ve karakterizasyon işlemleri





Şekil 77. (a) Kırmızı (b) yeşil ışılan CdSe/ZnS kuantum noktalarının fotoluminesans, absorptans ve fotoluminesans uyarılma spektrumu (c) zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü

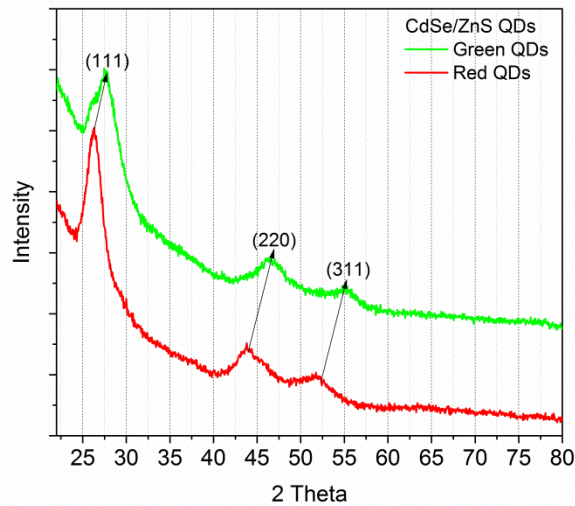
Bu çalışmada kullanılan kırmızı ve yeşil ışılan CdSe/ZnS kuantum noktalarının optik özellikleri Şekil 77 ve Tablo 26 ve 27’da verilmiştir.

Tablo 26. Sentezlenen CdSe/ZnS kuantum noktalarının optik özellikleri

	Fotoluminesans λ_{max} (nm)	FWHM (nm)	Kuantum Verimlilik (%)
Kırmızı CdSe/ZnS	626	27	75
Yeşil CdSe/ZnS	521	33	90

Tablo 27. CdSe/ZnS kuantum noktalarının sıvı hallerinin zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü fit değerleri

CdSe/ZnS (sıvı halde)	A_1	τ_1 (ns)	A_2	τ_2 (ns)	$T_{average}$ (ns) (amplitude)
Yeşil	1952.2 \pm 24.5	27.803 \pm 0.245	2204.7 \pm 53.3	11.446 \pm 0.277	19.128
Kırmızı	971.3 \pm 19	37.212 \pm 0.422	3363.1 \pm 35.6	19.678 \pm 0.183	23.607



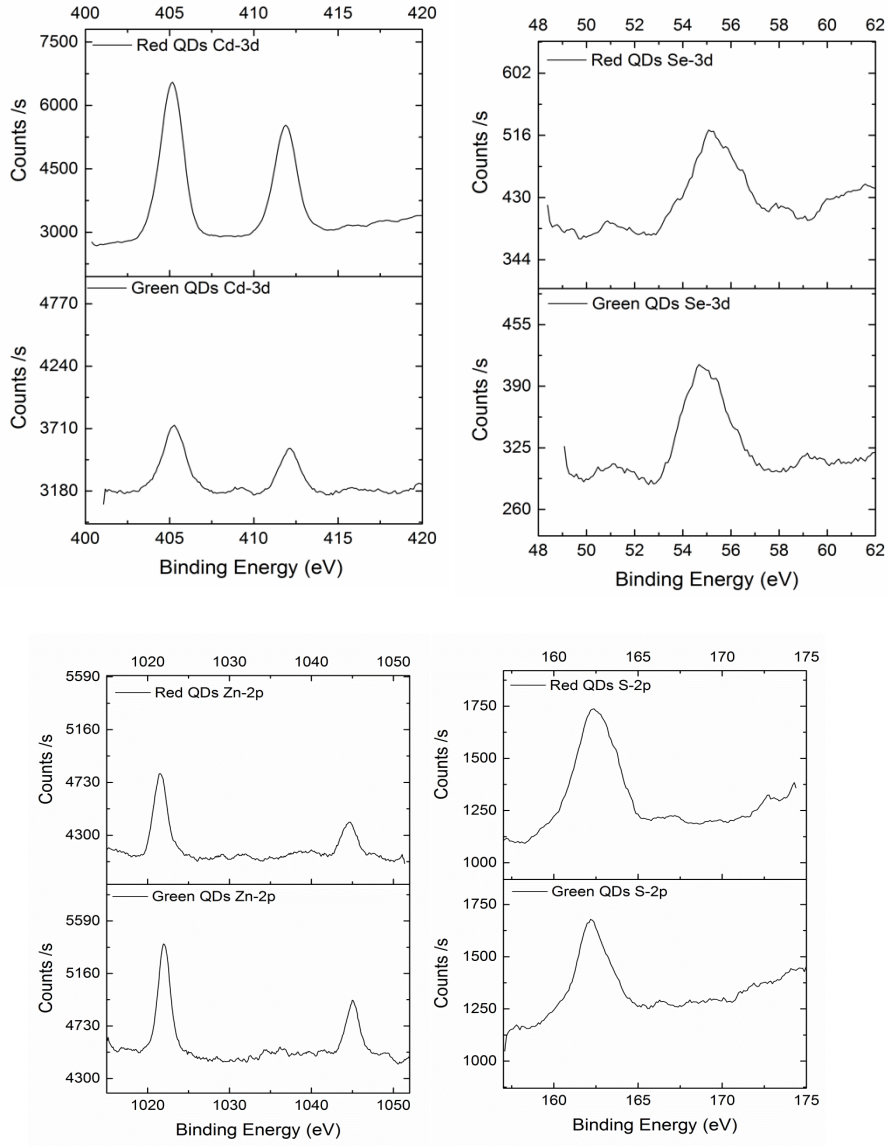
Şekil 78. CdSe/ZnS kuantum noktacıklarının XRD ölçümü

Kırmızı ve yeşil ışıyan CdSe/ZnS kuantum noktacıklarının XRD ölçümü Şekil 78' de verilmiştir. Zincblende yapıdaki CdSe ile ZnS kristal düzlemleri (111), (220) ve (311)'dir. Yeşil ışıyan kuantum parçacıkların 2θ değerleri $27,573^\circ$ $46,585^\circ$ $53,356^\circ$ iken kırmızı ışıyan kuantum parçacıkların değerleri $26,312^\circ$ $43,749^\circ$ $51,785^\circ$ dir. Şekil 66' dan da görüldüğü üzere birbirlerine yakın olmakla birlikte farklı değerlere sahiptir. Kırmızı ışıyan kuantum parçacıkların 2θ değerleri Zincblende yapıdaki CdSe'in değerlerine yakınken, yeşil ışıyan kuantum parçacıkların 2θ değerleri Zincblende yapıdaki ZnS'in değerlerine çok yakındır. Bunun nedeni ise kırmızı ışıyan kuantum parçacıkların sentezinde kullanılan Cd içeriğinin yeşil ışıyan kuantum noktacıklarındakinden çok fazla olması nedeniyle CdSe core kısmı daha baskın olmasındandır

Nanomalzemelerin XPS analizi Şekil 79'da verilmiştir. Şekil 79'da analiz sonucu elde edilen bağlanma enerjileri kırmızı ve yeşil kuantum noktacıkları için aşağıda verilmiştir.

Kırmızı cd3d = 405,16 ve 411.9 (eV)	Yeşil cd3d =405,24 ve 412,11 (eV)
Kırmızı Se-3d = 55,10 (eV)	Yeşil Se-3d =54,71 (eV)
Kırmızı Zn-2p = 1021,6 ve 1044,58 (eV)	Yeşil Zn-2p =1021,97 ve 1045,10 (eV)
Kırmızı S-2p =162,38 (eV)	Yeşil S-2p =162,18 (eV)

Ayrıca Şekil 79 incelendiğinde şekillerdeki pik şiddetlerinden kırmızı kuantum noktacıklarının Cd-3d şiddeti yeşilinkinden daha kuvvetli iken, yeşil kuantum noktacıklarının Zn-2p pik şiddetinin kırmızı kuantum noktacıklarınkinden daha kuvvetli olduğu görülmektedir.



Şekil 79. Yeşil ve kırmızı ışık yayan CdSe/ZnS kuantum noktalarının XPS analizi

4.1.3.3 Elektrosponing tekniği ile lifli yapıların elde edilmesi ve enerji transferi

Kırmızı ve yeşil kuantum noktaları katı halleri ile tetrahydrofuran ve dimethylformamide (hacimce 1:4 olacak şekilde karıştırılmış) ve sonrasında bu karışıma (%9,5 g/mL) polycaprolactone eklenmiştir.

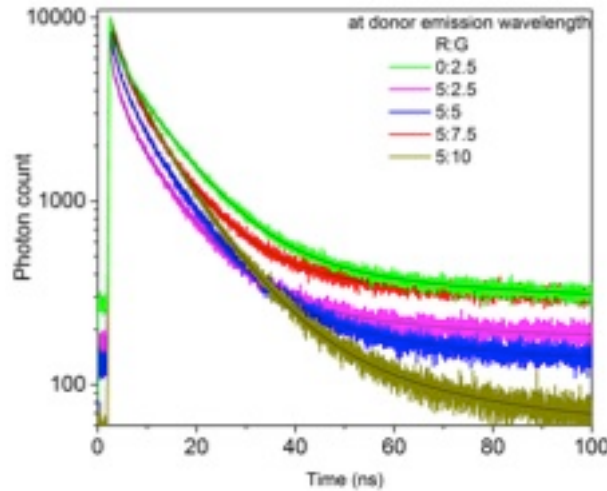
Bu kapsamda aşağıdaki örnekler aynı süre ile elektrosponing edilecek şekilde tasarlanmış ve hazırlanmıştır.

Tablo 28. Hazırlanan örneklerin içeriklerinin gösterimi

Örnek	1.25 ml çözücü içerisindeki kırmızı kuantum nokta miktarı (mg)	1.25 ml çözücü içerisindeki yeşil kuantum nokta miktarı (mg)	Kuantum nokta kütlelerine göre örnekteki %si
5-0	5	0	0.4
5-2,5	5	2,5	0.6
5-5	5	5	0.8
5-7,5	5	7,5	1
5-10	5	10	1.2
0-2,5	0	2,5	0.2
0-5	0	5	0.4
0-7,5	0	7,5	0.6
0-10	0	10	0.8

Bu kapsamda kuantum nokta ve polimer karışımları ile üretilen lifler Erciyes Üniversitesi ERNAM'daki Holmarc marka elektrospin cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen lifler 25cm uzaklıktan şırınga pompası 1-1.5ml/saat ile beslenerek gerçekleştirilmiştir. İğne ucu ve kollektör arasına 15kV potansiyel fark uygulanmıştır.

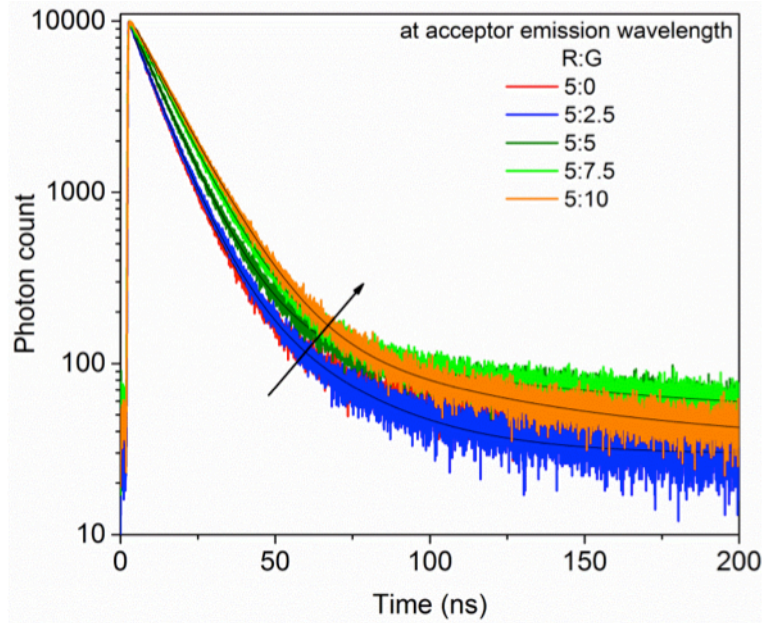
Nanofiberlerin elde edilmesinden sonra fiberler içerisinde yer alan yeşil ve kırmızı kuantum noktalarının gerçekleştirdiği enerji transferini gözlemlmek üzere kullanılmıştır. Bu kapsamda zaman çözünürlüklü ışınma spektrumları hem donör (yeşil), hem de akseptör (kırmızı) dalga boylarında analiz için kullanılmıştır.



Şekil 80. (Donor/akseptör oranlarının değişimine göre) Donör ışınma dalgaboyunda alınan zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü

Tablo 29. Donor ve akseptör oranlarının değişimine göre ışıma kinetiklerinin analizi (donor ışıma dalgaboyunda)

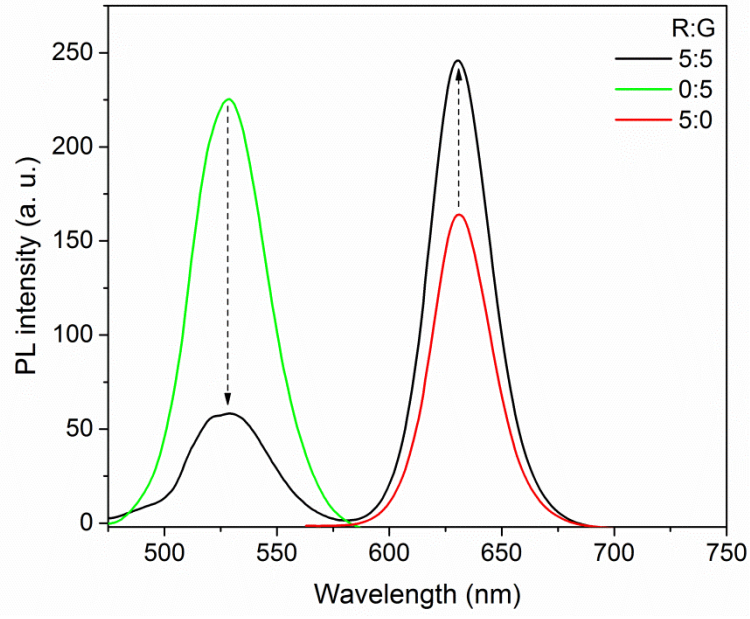
Kırmızı:Yeşil (@530nm)	A_1	τ_1 (ns)	A_2	τ_2 (ns)	A_3	τ_3 (ns)	T_{average} (ns) (amplitude)
0:2.5	294.8 ± 15.5	45.03 ± 2.06	5914.2 ± 63.7	10.0103 ± 0.0976	1860 ± 231	1.386 ± 0.219	9.30
5:2.5	197.1 ± 14	36.81 ± 2.25	3298.7 ± 53.7	8.801 ± 0.127	2293 ± 174	1.643 ± 0.149	6.92
5:5	257.8 ± 15.3	32.48 ± 1.52	4366.4 ± 58.6	8.763 ± 0.1	2770 ± 176	1.892 ± 0.142	7.02
5:7.5	192.5 ± 12.9	50.67 ± 3.12	5141.9 ± 64.7	9.08 ± 0.101	3400 ± 183	2.145 ± 0.135	7.30
5:10	235.6 ± 13.6	34.32 ± 1.33	5441.4 ± 61.9	9.5427 ± 0.0862	3713 ± 164	2.672 ± 0.133	7.45



Şekil 81. (Donor/akseptör oranlarının değişimine göre) Akseptör ışıma dalgaboyunda alınan zaman çözünürlüklü fotoluminesans ölçümü (akseptör ışıma dalgaboyunda)

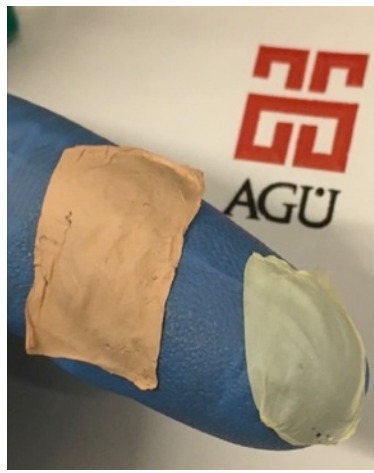
Tablo 30. Donor ve akseptör oranlarının değişimine göre ışıma kinetiklerinin analizi (akseptör ışıma dalgaboyunda)

Kırmızı:Yeşil @630nm	A_1	τ_1 (ns)	A_2	τ_2 (ns)	T_{average} (ns) (amplitude)
5:0	409,1 $\pm 17,8$	29,325 $\pm 0,79$	8139,9 $\pm 74,8$	8,755 $\pm 0,067$	9.740
5:2.5	499,4 ± 19	28,265 $\pm 0,66$	7678,4 $\pm 72,9$	9,064 $\pm 0,072$	10.237
5:5	223,7 $\pm 11,3$	45,58 $\pm 1,66$	7777,4 $\pm 64,3$	10,474 $\pm 0,072$	11.46
5:7.5	150,16 $\pm 7,61$	70,7 $\pm 2,84$	9026,9 $\pm 66,9$	11,833 $\pm 0,071$	12.80
5:10	200,09 $\pm 8,88$	60,28 $\pm 1,87$	8898,7 $\pm 63,9$	12,489 $\pm 0,072$	13.54



Şekil 82. Donor/akseptör oranlarının 5:5 olduğu durumda enerji transferi sonucunda donör ışımadaki azalma ve akseptör ışımadaki artma

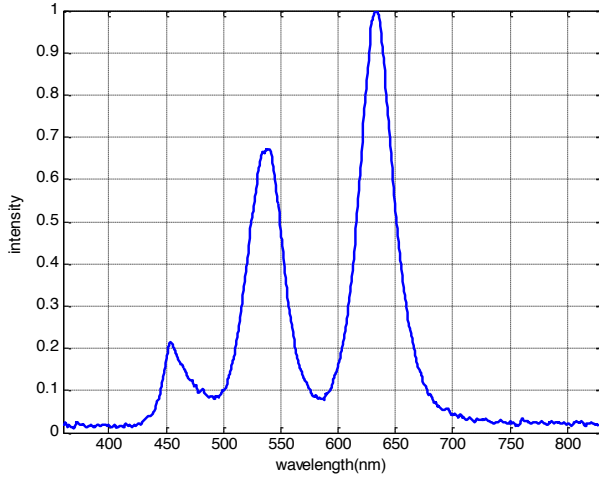
Gerçekleştirdiğimiz enerji transferi çalışmaları ile donör kontrol grubu ile karşılaştırıldığında ortama akseptör eklenmesi ile donör ışımaya yarıömründe azalma ve akseptör kontrol grubu ile karşılaştırıldığında da ortama donör eklenmesi ile de akseptör yarıömründe artış görülmüştür.



Şekil 83. Üretilen nanofiberlerin morötesi ve oda ışığı altındaki görünüşleri

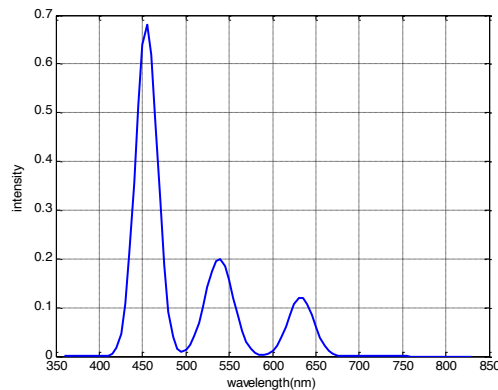
4.1.3.4 Lifli yapılar yardımıyla beyaz ışık elde edilmesi

Gerçekleştirdiğimiz nanofiberleri bir sonraki aşamada mavi LED ile birleştirerek nanofiberler ile beyaz ışık elde etmeyi çalıştık. Beyaz ışığın karakterizasyonu yapıldığında aşağıdaki Şekildeki spektrum elde edilmiştir.



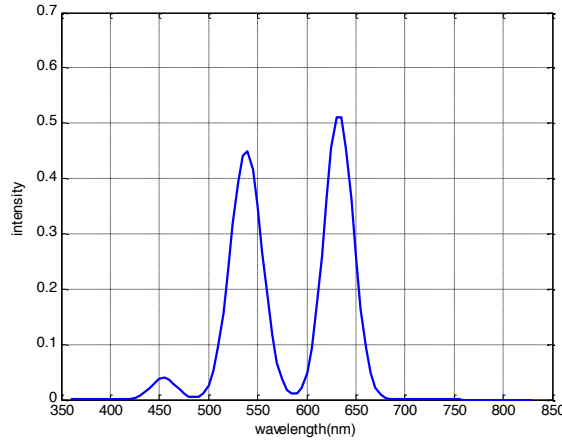
Şekil 84. Kuantum noktalı nanofiber için mavi LED ile entegre elde edilen beyaz ışık spektrumu (deneysel)

Laboratuar ortamında yapılan sentez sonrası üretilen nanofiberler ile alınan ölçüme ait grafik yukarıdaki şekilde gösterilmiştir. İlgili ölçüm üzerinden; sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi bileşenler için ışınım dalga boyu ve FWHM değerleri; 632.5nm, 538.5nm, 454.5nm ve 35nm, 38nm, 30 nm şeklindedir. Bu spectrum için yapılan hesaplamalar sonucunda $(x,y)=(0.4186, 0.4462)$, $LER=307.7456$, $CCT(x,y) = 3632.5K$ ve $CRI(x,y) = 59.5$ olarak bulunmuştur. Yaptığımız çalışmalarda elde ettiğimiz değerlerin dengeli bir CRI ve CCT değeri vermesi esastır. Elde ettiğimiz sonuçlar için kullanılan kuantum noktalar ile birlikte mavi LED in oluşturduğu 3 bileşenin tüm oranlarda birleşimini kapsayacak sümülasyon işlemi sonucunda CCT kısıtlaması olmaksızın, elde edilebilecek maksimum CRI değeri 84.4 olarak elde edilmiştir. Bu değer için intensity yüzdeleri %68B, %20G ve %12R şeklinde olmalıdır. İlgili spectrum aşağıda verilmiştir.



Şekil 85. Kullanılan dar ışığıcıların mavi LED ile entegresinde nanofiberde elde edilebilecek en yüksek CRI değerine karşılık gelen spectrum.

Işıyııcıların dar olmasından kaynaklı olarak elde edilen maksimum CRI değerindeki renk sıcaklığı çok yüksek seviyelerdedir. Hem uygun renk sıcaklığı hem de yüksek CRI değeri için ilgili sonuçlar ekran aydınlatması için uygun Kabul edşlen 4000K derecenin altında daraltılmıştır. CCT değeri 4000K'den küçük iken (**3952**), (**LER 373.06** karşılık geliyor) iken elde edilebilecek maksimum CRI değeri ise, %4B, %45G ve %51R için **62,07** olarak elde edilmiştir. İlgili spectrum aşağıda verilmiştir. Buna göre bizim elde ettiğimiz **3632 K ve 59.5 CRI (LER 307.75'e** karşılık gelmektedir) seviyesi gerçekleştirdiğimiz dar ışığııcılarla mavi LED'in entegresinde elde edilebilecek en yüksek değerlerden olduğu görülmüştür.



Şekil 86. Kullanılan dar ışığııcıların mavi LED ile entegresinde nanofiberde elde edilebilecek CCT<4000 için elde edilebilecek en yüksek CRI (62.07) değerine karşılık gelen spectrum.

Şu ana kadarki çalışmaları özetler isek;

- InP temelli InP/ZnS, InP/ZnSe, InP/ZnSeS/ZnS ve InP/GaP/ZnS kuantum noktacıklı yapıların sentezi ve karakterizasyonları gerçekleştirildi.
- Kaliteli, stabil ve yüksek verimli InP/ZnS ve InP/ZnSeS/ZnS nanokristal kuantum noktacıklı yapıları elde etmek için birçok deneyler yapıldı, filmler gerçekleştirildi ve bu deneylerden elde edilen sonuçların karakterizasyonu ile enerji transferi uygulaması gerçekleştirildi.

- InP/ZnS yapılı kuantum noktalarda çekirdek oluşum sıcaklığının sentez sonucu elde edilen numunesinin optik özelliklerine etkisi araştırıldı.
- Daha kaliteli ve çevreye duyarlı malzeme sentezinde ilk olarak InP/ZnS kuantum parçacıklarının optik özelliğine sentez sırasında kullanılan organik ligandların etkisi incelendi.
- InP/ZnS nanokristal kuantum parçacıklarının sentez aşamasında Zn-precursor olarak kullanılan kimyasalın çeşidi ve miktarının sentez sonucuna etkisi araştırıldı. Ayrıca bu sentez sonucunda elde edilen yüksek verimli yeşil ışık yayan kuantum parçacıkları ve kırmızı ışık yayan kuantum parçacıkları kullanılarak çeşitli miktarlarda polimerik filmler hazırlanarak enerji transferi uygulaması gerçekleştirildi.
- CdSe temelli yeşil, sarı ve kırmızı renkte ışık yayan CdSe/ZnS kuantum noktacıları yüksek verimlilik değerlerinde sentezlendi. Yüksek kaliteli kuantum noktacılarının karakterizasyonları gerçekleştirilmiş, kuantum noktacılar film içerisinde esnek ve homojen yapıda gerçekleştirilmiş, ayrıca örnek olarak Cd temelli filmler ile mavi LED ile hibrit yapıda yüksek kaliteli beyaz ışık üretimi üzerine çalışılmıştır.
- Kırmızı ve yeşil ışık yayan CdSe/ZnS kuantum noktacıları farklı miktarlarda polimer ile karıştırılarak elektrospinning tekniği ile lifli yapılara dönüştürülerek karakterizasyon işlemi, enerji transferi çalışması ve lifli yeşil ve kırmızı film kullanılarak beyaz ışık elde edildi.
- Yarıiletken kuantum noktacılarının sentezlerinin ve karakterizasyonu, kuantum noktacı filmlerinin homojen şekilde tek başına ayakta duran filmler olarak hazırlanması ve kuantum noktalar arası ışınımsal olmayan enerji transferi çalışmaları ve inorganik LED ile hibritleştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.
- Ön çalışma olarak kuantum noktalar ile elektrolüminesans aygıt çalışmaları Almanya'daki Duisburg Essen Üniversitesi ile birlikte çalışıldı.

4.2 Nano ışığıcıların yüksek kalitede beyaz ışık için teorik simülasyonu

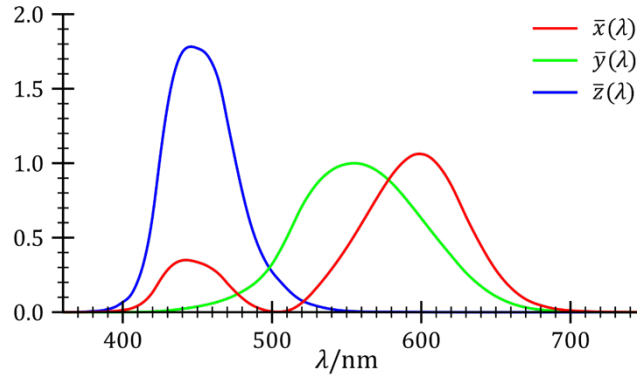
Literatürde, yüksek kaliteli beyaz ışık için en önemli parametreler olan Color Rendering Index (CRI), Correlated Color Temperature (CCT) ve Luminous Efficiency of Radiation (LER) için $CRI > 90$, $CCT < 4000^\circ K$ ve $LER > 380 \text{ lm/W}$ olacak sınırlar bulunmaktadır (Erdem vd., 2013). Amaç, iteratif simülasyonlar ile bu parametrelerin hesaplanması için tüm kombinasyonları değerlendirmek ve her bir parametrenin istenilen değerler çerçevesinde elde edilebilmesi için gereken spektral parametrelerin -tepe ışık dalgaboyu, ışımının tayfsal genişliği ve ışımının beyaz ışık kombinasyondaki yüzdesi- değer aralıklarını

belirlemektir. Böylece laboratuvar uygulamaları için bir referans elde edilecek ve proje adımları sistemli bir şekilde ilerleyecektir.

Renk dönüşüm indisi, CRI, önerilen rengin, Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) tarafından belirlenen 14 renkten 8 test örneğinin her biri ile arasındaki farkın (R_i), ortalama değerinin yüzden çıkarılması ile elde edilir.

CCT renk sıcaklığı anlamına gelir ve CIE 1931 renk gamı üzerindeki Blackbody ışığı için belirli değerler (MIREL) için en kısa uzaklıklar yöntemi ile (Robertson Metodu) hesaplanır.

LER, aydınlatma verimliliği olarak tanımlanır ve ışık kaynağının ürettiği akının, uygulanan elektrik güce oranı ile ifade edilir.



Şekil 87. CIE renk eşleme fonksiyonları.

Tablo 31. CIE renk eşleme fonksiyonlarının değerleri

λ , nm	$x(\lambda)$	$y(\lambda)$	$z(\lambda)$
380	0,001368	0,000039	0,006450
385	0,002236	0,000064	0,010550
390	0,004243	0,000120	0,020050
395	0,007650	0,000217	0,036210
400	0,014310	0,000396	0,067850
405	0,023190	0,000640	0,110200
410	0,043510	0,001210	0,207400
415	0,077630	0,002180	0,371300
420	0,134380	0,004000	0,645600
425	0,214770	0,007300	1,039050
430	0,283900	0,011600	1,385600
435	0,328500	0,016840	1,622960
440	0,348280	0,023000	1,747060
445	0,348060	0,029800	1,782600
450	0,336200	0,038000	1,772110

455	0,318700	0,048000	1,744100
460	0,290800	0,060000	1,669200
465	0,251100	0,073900	1,528100
470	0,195360	0,090980	1,287640
475	0,142100	0,112600	1,041900
480	0,095640	0,139020	0,812950
485	0,057950	0,169300	0,616200
490	0,032010	0,208020	0,465180
495	0,014700	0,258600	0,353300
500	0,004900	0,323000	0,272000
505	0,002400	0,407300	0,212300
510	0,009300	0,503000	0,158200
515	0,029100	0,608200	0,111700
520	0,063270	0,710000	0,078250
525	0,109600	0,793200	0,057250
530	0,165500	0,862000	0,042160

535	0,225750	0,914850	0,029840
540	0,290400	0,954000	0,020300
545	0,359700	0,980300	0,013400
550	0,433450	0,994950	0,008750
555	0,512050	1,000000	0,005750
560	0,594500	0,995000	0,003900
565	0,678400	0,978600	0,002750
570	0,762100	0,952000	0,002100
575	0,842500	0,915400	0,001800
580	0,916300	0,870000	0,001650
585	0,978600	0,816300	0,001400
590	1,026300	0,757000	0,001100
595	1,056700	0,694900	0,001000
600	1,062200	0,631000	0,000800
605	1,045600	0,566800	0,000600
610	1,002600	0,503000	0,000340
615	0,938400	0,441200	0,000240
620	0,854450	0,381000	0,000190
625	0,751400	0,321000	0,000100
λ , nm	$x(\lambda)$	$y(\lambda)$	$z(\lambda)$
630	0,642400	0,265000	0,000050
635	0,541900	0,217000	0,000030
640	0,447900	0,175000	0,000020
645	0,360800	0,138200	0,000010
650	0,283500	0,107000	0,000000
655	0,218700	0,081600	0,000000
660	0,164900	0,061000	0,000000
665	0,121200	0,044580	0,000000
670	0,087400	0,032000	0,000000
675	0,063600	0,023200	0,000000
680	0,046770	0,017000	0,000000
685	0,032900	0,011920	0,000000
690	0,022700	0,008210	0,000000
695	0,015840	0,005723	0,000000
700	0,011359	0,004102	0,000000
705	0,008111	0,002929	0,000000
710	0,005790	0,002091	0,000000

715	0,004109	0,001484	0,000000
720	0,002899	0,001047	0,000000
725	0,002049	0,000740	0,000000
730	0,001440	0,000520	0,000000
735	0,001000	0,000361	0,000000
740	0,000690	0,000249	0,000000
745	0,000476	0,000172	0,000000
750	0,000332	0,000120	0,000000
755	0,000235	0,000085	0,000000
760	0,000166	0,000060	0,000000
765	0,000117	0,000042	0,000000
770	0,000083	0,000030	0,000000
775	0,000059	0,000021	0,000000
780	0,000042	0,000015	0,000000

Tüm bu parametre hesaplamaları öncesinde, ilgili spektrumun renk koordinatlarının hesaplanması gerekir. Renk koordinatları, ilgili ışık kaynağının, renk gamı üzerinde nereye denk geldiğini gösterir. Parametreleri hesaplanacak spektrumun ($\Phi(\lambda)$), Şekil 87'de spektrumları, Tablo 31'de değerleri verilen renk eşleme fonksiyonlarının her biri ile ayrı ayrı çarpılarak görünür daygaboyu sınırlarında integralinin alınması sonucu temel beyaz ışık bileşenleri (mavi, yeşil, kırmızı) için tristimulus değerler Denklem 1-3'de verildiği gibi hesaplanır.

$$X = \int \Phi(\lambda) z(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

$$Y = \int \Phi(\lambda) y(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

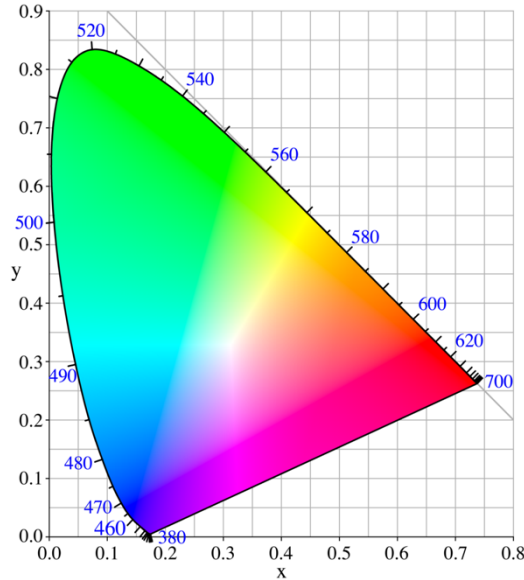
$$Z = \int \Phi(\lambda) x(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

Bu denklemler ile hesaplama yapılırken Y tristimulus değeri yeşile ait olduğundan ve insan gözünün algısına en yakın dalga boyunu barındırdığından normalize edilerek 100 olarak belirlenir ($V(\lambda)$:Gözün Hassaslık Fonksiyonu) ve diğer iki denklem değerleri de ona göre normalize edilir.

Tristimulus değerlerden renk koordinatlarına (x,y) geçiş, 4 ve 5 nolu denklemler kullanılarak sağlanır. Böylece analiz edilecek beyaz ışığa ait x,y koordinatları elde edilir ve bu x,y Şekil 88'de verilen ve insan gözünün algılayabildiği tüm renkleri barındıran renk gamında bir noktaya karşılık gelir.

$$x=X/(X+Y+Z) \quad (4)$$

$$y=Y/(X+Y+Z) \quad (5)$$

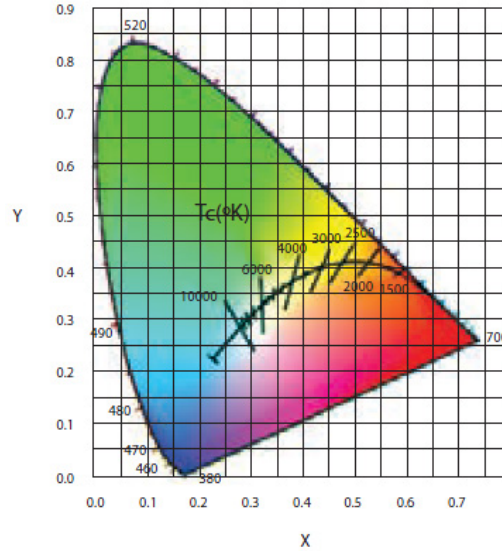


Şekil 88. CIE 1931 renk gamı.

4.2.1. Parametreler

4.2.1.1. Renk Sıcaklığı (CCT) Hesabı

CCT, algılanan rengin Blackbody ışığı üzerindeki değere en yakın olduğu dalgaboyundaki sıcaklıktır. Bunun için öncelikle Blackbody üzerindeki değerler belirlenmeli, bu değerlere yakınlıklarına göre belirli küçük aralıklarla eğriler çizilmeli (isotemperature lines), bu eğriler üzerinden istenilen koordinatlara en yakın nokta bulunmalı (eğim kullanılarak) ve sonra sıcaklık hesabı yapılmalıdır. Şekil 89'da isotemperature lines eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 89. MIREC değer eğrileri

(www.havells-sylvania.com/media/1160/ti_xychart.png?width=407&height=398)

Micro reciprocal degree anlamına gelen MIREC renk sıcaklığı ölçümü için kullanılır ve Denklem 6 ile belirlenir.

$$M = \frac{1000000}{T} \quad (6)$$

M istenen MIREC değeri, T ise Kelvin cinsinden sıcaklık değeridir. MIREC değerleri renklere karşılık gelen sıcaklık değerleri ile kendi sıcaklık değerleri arasındaki farklılıklar belirlenince kullanımı sıklaşmıştır.

Hesaplamalarda, öncelikle ışık hızı, Boltzmann sabiti ve Planck sabiti kullanılarak her MIREC değerine karşılık gelen sıcaklık değeri ile birlikte dalga boyları da içiçe döngüye sokulur ve Planck fonksiyonu üzerinden referans tayfsal güç dağılımı matrisi (spdref) elde edilir.

$$spdref = \frac{2hc^2 / \lambda^5}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (7)$$

Daha sonra (x,y) koordinatları için belirlenen CMF aşağıdaki denklemler yardımı ile (u,v,w) koordinatlarına göre düzenlenir.

$$u(\lambda) = (2/3) * x(\lambda) \quad (8)$$

$$v(\lambda) = y(\lambda) \quad (9)$$

$$w(\lambda) = -0.5 * x(\lambda) + (3/2) * y(\lambda) + 0.5 * z(\lambda) \quad (10)$$

Oluşturulan spdref matrisi, parametreleri hesaplanacak test spektrumu gibi düşünülürse; X,Y,Z tristimulus değerleri ile aynı biçimde U, V, W değerleri hesaplanıp sonrasında (u,v) koordinatları bulunur.

$$U = \text{sum}(\text{spdref} * u(\lambda)) \quad (11)$$

$$V = \text{sum}(\text{spdref} * v(\lambda)) \quad (12)$$

$$W = \text{sum}(\text{spdref} * w(\lambda)) \quad (13)$$

$$R = U+V+W \quad (14)$$

$$u = U/R \quad (15)$$

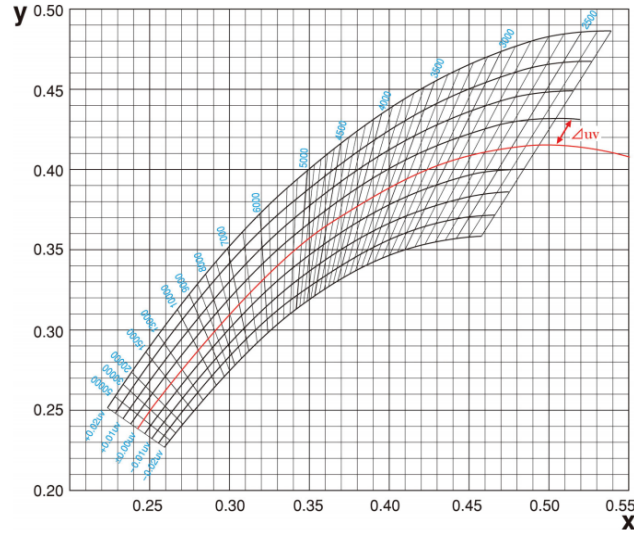
$$v = V/R \quad (16)$$

Ayrıca bu aşamada U,V,W değerlerinin sabit test renklerindeki değerlerde kullanılarak test verileri üzerinden isothermature eğrilerinin noktasal dalgaboyu biriminde eğimleri hesaplanmış olur. Bu aşamada, sırasıyla MIREĞ'e karşılık gelen sıcaklık değeri, u koordinatı, v koordinatı ve eğim değeri olacak şekilde dört sütunlu bir "Isothermature Eğrileri" matrisi elde edilmiştir ve yapılacak olan Robertson Metodu kullanılarak sıcaklığı hesaplamaktır.

4.2.1.1.1. Robertson Metodu

Yüksek kapasiteli bilgisayarlardan önce, CCTyi hesaplama işlemi tablolara bakılarak interpolasyonlar ile yapılmaktaydı. Bu metotların en yaygını Robertson Metodu'dur. Robertson Metodunda isothermature eğrilerinden MIREĞ değerlerine denk gelenler seçilir ve ilgili koordinata yakın olanı, direkt olarak en kısa yola bakılarak belirlenir. Daha sonrasında bu koordinata ait değerler interpolasyon ile belirlenir.

Metodun önemli bir kısıtlaması, hesaplanacak rengin beyaza yakın olması gerekmesi ve Planckian ışıyıcıdan da belirli bir uzaklık kadar ($5 \cdot 10^{-2}$) hesaplanabilmesidir. Eğer eğrilere olan uzaklık bu değerden büyük ise, CCT değeri maalesef hesaplanamamaktadır.



Şekil 90. Eşsıcaklık eğrileri ve komşuluklar

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_i} + \frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2} \left(\frac{1}{T_{i+1}} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (17)$$

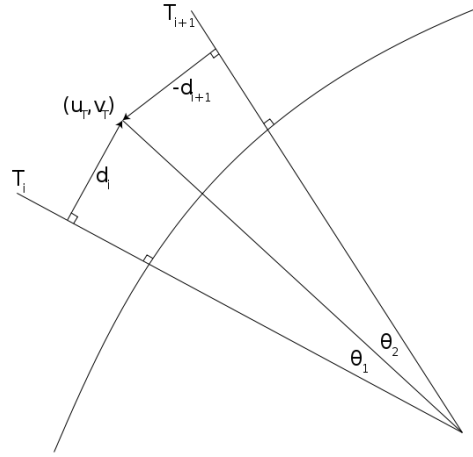
Bu denklemlerde T_i ve T_{i+1} MIREĞ değerine karşılık gelen isotherm eğrisine en yakın, “d” harfi ile simgelenen eğrilerin sıcaklık değerleridir. θ açıları çok küçük olduğundan direkt olarak bu eğrilerin değerleri kullanılabilir.

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_i} + \frac{d_i}{d_i + d_{i+1}} \left(\frac{1}{T_{i+1}} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (18)$$

Bulunan en yakın eğriye olan uzaklık:

$$d_i = \frac{(v_T - v_i) - m_i(u_T - u_i)}{\sqrt{1 + m_i^2}} \quad (19)$$

u_i, v_i bu en eğrinin yakın uzaklıktaki noktasına ait koordinatlar, m_i o noktadaki eğim ifadesidir. Şekil 91’de interpolasyon mantığı çizim ile ifade edilmiştir.



Şekil 91. Robertson metodu interpolasyon gösterimi

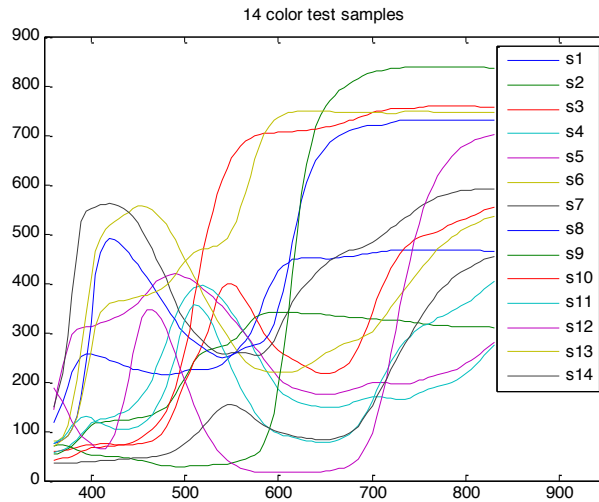
4.2.1.2. Renk Dönüşüm İndisi (CRI) Hesabı

CRI ışığın kalitesinin belirlenmesindeki önemli renk parametrelerinden biridir. İdeal beyaz ışığınki 100 iken, renk kalitesi düştükçe değeri azalır. CRI hesabı için daha önce belirtilen u, v koordinatlarından c, d koordinatlarına 20 ve 21 denklemleri kullanılarak geçilir.

$$c = (4 - u - 10v) / v \quad (20)$$

$$d = (1.708v + 0.404 - 1.481u) / v \quad (21)$$

Daha sonra, CIE tarafından belirlenen ve literatürde tablosu bulunan 14 renge ait veriler kullanılarak sentezlenen rengin kalite hesabı yapılır. Bu 14 kaynaktan 8'i genel hatları belirlemek için kullanılırken, kalan 6'sı test spektrumuna ait spesifik özellikleri belirler. Şekil 92'de hesaplama için referans olarak kabul edilen 14 renge ait spektrumlar, Tablo 32'de de ilgili değerleri gösterilmiştir.



Şekil 92. CIE standart referans renkleri

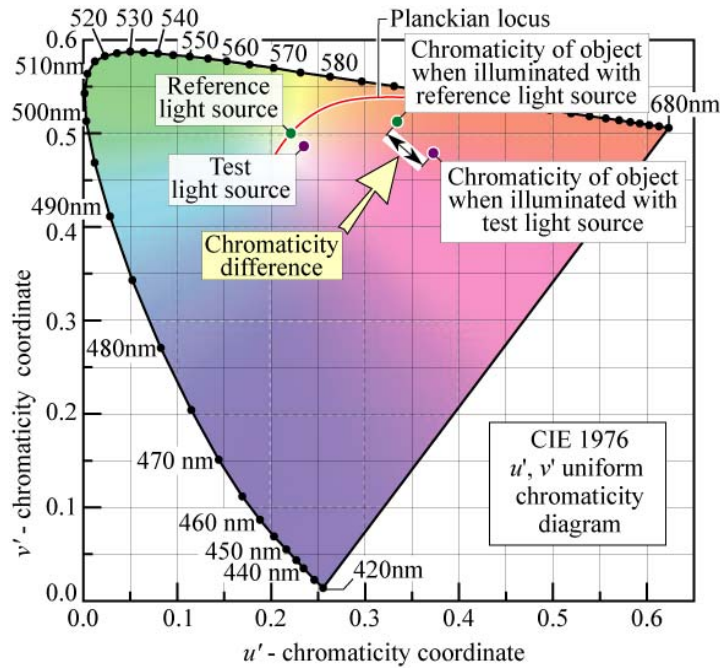
Tablo 32. CIE standart referans renklerinin değerleri

WI (nm)	s1	s2	s3	s4	s5	s6	s7	s8	s9	s10	s11	s12	s13	s14
360	116	53	58	57	143	79	150	75	69	42	74	189	71	36
365	136	55	59	59	187	81	177	78	72	43	79	175	76	36
370	159	59	61	62	233	89	218	84	73	45	86	158	82	36
375	190	64	63	67	269	113	293	90	70	47	98	139	90	36
380	219	70	65	74	295	151	378	104	66	50	111	120	104	36
385	239	79	68	83	306	203	459	129	62	54	121	103	127	36
390	252	89	70	93	310	265	524	170	58	59	127	90	161	37
395	256	101	72	105	312	339	546	240	55	63	129	82	211	38
400	256	111	73	116	313	410	551	319	52	66	127	76	264	39
405	254	116	73	121	315	464	555	416	52	67	121	68	313	39
410	252	118	74	124	319	492	559	462	51	68	116	64	341	40
415	248	120	74	126	322	508	560	482	50	69	112	65	352	41
420	244	121	74	128	326	517	561	490	50	69	108	75	359	42
425	240	122	73	131	330	524	558	488	49	70	105	93	361	42
430	237	122	73	135	334	531	556	482	48	72	104	123	364	43
435	232	122	73	139	339	538	551	473	47	73	104	160	365	44
440	230	123	73	144	346	544	544	462	46	76	105	207	367	44
445	226	124	73	151	352	551	535	450	44	78	106	256	369	45
450	225	127	74	161	360	556	522	439	42	83	110	300	372	45
455	222	128	75	172	369	556	506	426	41	88	115	331	374	46
460	220	131	77	186	381	554	488	413	38	95	123	346	376	47
465	218	134	80	205	394	549	469	397	35	103	134	347	379	48
470	216	138	85	229	403	541	448	382	33	113	148	341	384	50
475	214	143	94	254	410	531	429	366	31	125	167	328	389	52
480	214	150	109	281	415	519	408	352	30	142	192	307	397	55
485	214	159	126	308	418	504	385	337	29	162	219	282	405	57
490	216	174	148	332	419	488	363	325	28	189	252	257	416	62
WI (nm)	s1	s2	s3	s4	s5	s6	s7	s8	s9	s10	s11	s12	s13	s14
495	218	190	172	352	417	469	341	310	28	219	291	230	429	67
500	223	207	198	370	413	450	324	299	28	262	325	204	443	75
505	225	225	221	383	409	431	311	289	29	305	347	178	454	83
510	226	242	241	390	403	414	301	283	30	365	356	154	461	92
515	226	253	260	394	396	395	291	276	30	416	353	129	466	100
520	225	260	278	395	389	377	283	270	31	465	346	109	469	108
525	225	264	302	392	381	358	273	262	31	509	333	90	471	121
530	227	267	339	385	372	341	265	256	32	546	314	75	474	133
535	230	269	370	377	363	325	260	251	32	581	294	62	476	142
540	236	272	392	367	353	309	257	250	33	610	271	51	483	150
545	245	276	399	354	342	293	257	251	34	634	248	41	490	154

550	253	282	400	341	331	279	259	254	35	653	227	35	506	155
555	262	289	393	327	320	265	260	258	37	666	206	29	526	152
560	272	299	380	312	308	253	260	264	41	678	188	25	553	147
565	283	309	365	296	296	241	258	269	44	687	170	22	582	140
570	298	322	349	280	284	234	256	272	48	693	153	19	618	133
575	318	329	332	263	271	227	254	274	52	698	138	17	651	125
580	341	335	315	247	260	225	254	278	60	701	125	17	680	118
585	367	339	299	229	247	222	259	284	76	704	114	17	701	112
590	390	341	285	214	232	221	270	295	102	705	106	16	717	106
595	409	341	272	198	220	220	284	316	136	705	100	16	729	101
600	424	342	264	185	210	220	302	348	190	706	96	16	736	98
605	435	342	257	175	200	220	324	384	256	707	92	16	742	95
610	442	342	252	169	194	220	344	434	336	707	90	16	745	93
615	448	341	247	164	189	220	362	482	418	707	87	16	747	90
620	450	341	241	160	185	223	377	528	505	708	85	16	748	89
625	451	339	235	156	183	227	389	568	581	708	82	16	748	87
630	451	339	229	154	180	233	400	604	641	710	80	18	748	86
635	451	338	224	152	177	239	410	629	682	711	79	18	748	85
640	451	338	220	151	176	244	420	648	717	712	78	18	748	84
645	451	337	217	149	175	251	429	663	740	714	78	18	748	84
650	450	336	216	148	175	258	438	676	758	716	78	19	748	84
655	450	335	216	148	175	263	445	685	770	718	78	20	748	84
660	451	334	219	148	175	268	452	693	781	720	81	23	747	85
665	451	332	224	149	177	273	457	700	790	722	83	24	747	87
670	453	332	230	151	180	278	462	705	797	725	88	26	747	92
675	454	331	238	154	183	281	466	709	803	729	93	30	747	96
680	455	331	251	158	186	283	468	712	809	731	102	35	747	102
685	457	330	269	162	189	286	470	715	814	735	112	43	747	110
690	458	329	288	165	192	291	473	717	819	739	125	56	747	123
695	460	328	312	168	195	296	477	719	824	742	141	74	746	137
700	462	328	340	170	199	302	483	721	828	746	161	97	746	152
705	463	327	366	171	200	313	489	720	830	748	182	128	746	169
710	464	326	390	170	199	325	496	719	831	749	203	166	745	188
WI														
(nm)	s1	s2	s3	s4	s5	s6	s7	s8	s9	s10	s11	s12	s13	s14
715	465	325	412	168	198	338	503	722	833	751	223	210	744	207
720	466	324	431	166	196	351	511	725	835	753	242	257	743	226
725	466	324	447	164	195	364	518	727	836	754	257	305	744	243
730	466	324	460	164	195	376	525	729	836	755	270	354	745	260
735	466	323	472	165	196	389	532	730	837	755	282	401	748	277
740	467	322	481	168	197	401	539	730	838	755	292	446	750	294
745	467	321	488	172	200	413	546	730	839	755	302	485	750	310
750	467	320	493	177	203	425	553	730	839	756	310	520	749	325
755	467	318	497	181	205	436	559	730	839	757	314	551	748	339
760	467	316	500	185	208	447	565	730	839	758	317	577	748	353

765	467	315	502	189	212	458	570	730	839	759	323	599	747	366
770	467	315	505	192	215	469	575	730	839	759	330	618	747	379
775	467	314	510	194	217	477	578	730	839	759	334	633	747	390
780	467	314	516	197	219	485	581	730	839	759	338	645	747	399
785	467	313	520	200	222	493	583	730	839	759	343	656	746	408
790	467	313	524	204	226	500	585	731	839	759	348	666	746	416
795	466	312	527	210	231	506	587	731	839	759	353	674	746	422
800	466	312	531	218	237	512	588	731	839	759	359	680	746	428
805	466	311	535	225	243	517	589	731	839	759	365	686	745	434
810	466	311	539	233	249	521	590	731	838	758	372	691	745	439
815	466	311	544	243	257	525	590	731	837	757	380	694	745	444
820	465	311	548	254	265	529	590	731	837	757	388	697	745	448
825	464	311	552	264	273	532	591	731	836	756	396	700	745	451
830	464	310	555	274	280	535	592	731	836	756	403	702	745	454

Referans verilerine dayanarak, kalitesini hesaplanacak spektrumla aradaki kaymalar ve farklar belirlenir. Bu farkların ortalaması alınarak bir CRI değeri hesaplanmış olur. Şekil 93'de referans ve test ışıkları altında değeri hesaplanmış olan renkteki kayma gösterilmiştir.



Şekil 93 Renk gamı üzerinde renk kayması

(Light Emitting Diodes; Schubert, E. F.; 2006) CRI hesaplaması yapılırken; CCT değerine göre alınacak referanslar farklılık gösterir. Eğer CCT değeri 5000°Kden küçükse Blackbody ışığıdır, büyükse CIE Güneş ışığı değerleridir. Yani CCT 5000°Kden küçükse yapılacak işlem Planck fonksiyonunu kullanmaktır, büyükse, değerleri Tablo 33'te verilen CIE Güneş ışığı tablosu kullanılır.

Tablo 33. CIE genişliği değerleri

λ , nm	$S_0(\lambda)$	$S_1(\lambda)$	$S_2(\lambda)$
300	0,04	0,02	0,00
305	3,02	2,26	1,00
310	6,00	4,50	2,00
315	17,80	13,45	3,00
320	29,60	22,40	4,00
325	42,45	32,20	6,25
330	55,30	42,00	8,50
335	56,30	41,30	8,15
340	57,30	40,60	7,80
345	59,55	41,10	7,25
350	61,80	41,60	6,70
355	61,65	39,80	6,00
360	61,50	38,00	5,30
365	65,15	40,20	5,70
370	68,80	42,40	6,10
375	66,10	40,45	4,55
380	63,40	38,50	3,00
385	64,60	36,75	2,10
390	65,80	35,00	1,20
395	80,30	39,20	0,05
λ , nm	$S_0(\lambda)$	$S_1(\lambda)$	$S_2(\lambda)$
400	94,80	43,40	-1,10
405	99,80	44,85	-0,80
410	104,80	46,30	-0,50
415	105,35	45,10	-0,60
420	105,90	43,90	-0,70
425	101,35	40,50	-0,95
430	96,80	37,10	-1,20
435	105,35	36,90	-1,90
440	113,90	36,70	-2,60
445	119,75	36,30	-2,75
450	125,60	35,90	-2,90
455	125,55	34,25	-2,85
460	125,50	32,60	-2,80
465	123,40	30,25	-2,70
470	121,30	27,90	-2,60
475	121,30	26,10	-2,60
480	121,30	24,30	-2,60
485	117,40	22,20	-2,20
490	113,50	20,10	-1,80
495	113,30	18,15	-1,65
λ , nm	$S_0(\lambda)$	$S_1(\lambda)$	$S_2(\lambda)$
500	113,10	16,20	-1,50
505	111,95	14,70	-1,40
510	110,80	13,20	-1,30
515	108,65	10,90	-1,25
520	106,50	8,60	-1,20
525	107,65	7,35	-1,10

530	108,80	6,10	-1,00
535	107,05	5,15	-0,75
540	105,30	4,20	-0,50
545	104,85	3,05	-0,40
550	104,40	1,90	-0,30
555	102,20	0,95	-0,15
560	100,00	0,00	0,00
565	98,00	-0,80	0,10
570	96,00	-1,60	0,20
575	95,55	-2,55	0,35
580	95,10	-3,50	0,50
585	92,10	-3,50	1,30
590	89,10	-3,50	2,10
595	89,80	-4,65	2,65
600	90,50	-5,80	3,20
605	90,40	-6,50	3,65
610	90,30	-7,20	4,10
615	89,35	-7,90	4,40
620	88,40	-8,60	4,70
625	86,20	-9,05	4,90
λ , nm	$S_0(\lambda)$	$S_1(\lambda)$	$S_2(\lambda)$
630	84,00	-9,50	5,10
635	84,55	-10,20	5,90
640	85,10	-10,90	6,70
645	83,50	-10,80	7,00
650	81,90	-10,70	7,30
655	82,25	-11,35	7,95
660	82,60	-12,00	8,60
665	83,75	-13,00	9,20
670	84,90	-14,00	9,80
675	83,10	-13,80	10,00
680	81,30	-13,60	10,20
685	76,60	-12,80	9,25
690	71,90	-12,00	8,30
695	73,10	-12,65	8,95
700	74,30	-13,30	9,60
705	75,35	-13,10	9,05
710	76,40	-12,90	8,50
715	69,85	-11,75	7,75
720	63,30	-10,60	7,00
725	67,50	-11,10	7,30
730	71,70	-11,60	7,60
735	74,35	-11,90	7,80
740	77,00	-12,20	8,00
745	71,10	-11,20	7,35
750	65,20	-10,20	6,70

Güneşiği değerleri 7000°K'e kadar artabilirken, insan gözünün algılayabileceği maksimum sıcaklık 25000°K'dir. 25000°K üzerinde CCT değerine sahip olan örnekler için CRI incelemesine gidilmeyecektir.

CRI hesaplamasındaki en önemli dezavantaj; bu 8 farklılık değerinden herhangi birindeki yüksek hata yüzdesi, diğer 7 değer olumlu olması durumunda gözden kaçabilir.

4.2.1.3. Işımanın Aydınlatma Verimliliği (LER) Hesabı

Aydınlatma verimliliği olarak adlandırılan bu parametre; ışık kaynağından yayılan ışık akısının kaynağa uygulanan elektrik gücüne oranı ile hesaplanır. Başka bir deyişle; kaynaktan çıkan optik gücün, girişten verilen elektrik güce kıyaslanmasıdır. Denklem 22'de ilgili hesaplamalar gösterilmiştir.

$$\frac{683 \int_{\lambda} V(\lambda) P(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda} P(\lambda) d\lambda} \quad (22)$$

Bu denklemde $V(\lambda)$ gözün hassasiyet fonksiyonunu; $P(\lambda)$ ise LER değeri hesaplanacak spektrumumuzu temsil eder. Burada önemli olan, $V(\lambda)$ fonksiyonunun 555nm'deki değerinin 1 olacak şekilde normalize edilmesidir.

4.2.2. Yüksek Kaliteli Beyaz Işık Analizi

Önceki bölümlerde herhangi bir ışık kaynağı için koordinat, CRI, CCT ve LER hesaplarının nasıl yapıldığı örneklerle de desteklenerek anlatılmıştır. Şu anki hedef beyaz bölge içerisinde elde edilecek bu koordinatların içinden yüksek kaliteli olanlarını belirlemektir. Tüm hesaplamalar için mavi renk parametreleri 455nm ışımaya dalga boyu ve 25nm FWHM olarak kullanılmıştır. Bu değerler örnek bir mavi spektruma ait uygun değerlerdir.

Yapılan araştırma ve kabaca yapılan hesaplamalar sonrasında toplam 7000 civarı sonuç neticesinde görülmüştür ki; yeşil için 510-535nm, kırmızı için 610-630nm civarındaki ışımaya dalga boyu değerleri ve her iki renk için 30-50nm FWHM değerleri ve örnek verilen mavi parametreleri için sonuçlar chromaticity diyagramında beyaz bölgeye düşmektedir. Aşağıda, Tablo 34'de ilgili sonuçların; beyaz bölge içerisinde olduğu örnek setlerle gösterilmiştir. Bu hesaplamada ışımaya dalga boyu 5nm, FWHM 5nm ve ışımaya tepe noktası 0.2 birim aralıklarla değiştirilmiştir. Daha hassas sınırlandırmalar ile uygun sonuçlar elde edilebileceği teorik olarak görülmüştür.

Tablo 34. Kırmızı ve yeşil parametrelerinin aralık tayini için kaba hesaplama sonuçları

Veri Seti	Mavi Işıma DB	Mavi FWHM	Mavi Tepe Noktası	Yeşil Işıma DB.	Yeşil FWHM	Yeşil Tepe Noktası	Kırmızı Işıma DB.	Kırmızı FWHM	Kırmızı Tepe Noktası	Beyaz x Koord.	Beyaz y Koord.
1	455	25	0,7	515	35	0,5	615	30	0,5	0,286	0,260
2	455	25	0,5	525	50	0,3	620	40	0,3	0,293	0,296
3	455	25	0,7	515	35	0,7	615	45	0,5	0,306	0,307
4	455	25	0,7	525	30	0,5	625	40	0,5	0,306	0,271
5	455	25	0,9	515	50	0,7	615	50	0,5	0,286	0,306
6	455	25	0,3	525	35	0,3	630	30	0,3	0,286	0,320

Laboratuvarda sentezlediğimiz (CdSe tabanlı) malzemelere ait parametreleri (yeşil için 530nm ışımaya dalga boyu, 33nm FWHM; kırmızı için 622nm ışımaya dalga boyu, 27nm FWHM) kullanarak yaptığımız; ışımaya tepe noktasının optimizasyonunu içeren hesaplamalar sonucunda; pratikte kaliteli beyaza ait özelliklerin gerçekleştirilebileceği görülmüş oldu. Aşağıda yaklaşık 7000 sonuçtan en yüksek CRI (Tablo 35), CCT (Tablo 36) ve LER (Tablo 37) için örnekler sunulmuştur. Bu hesaplamada ışımaya dalga boyu ve FWHM 5nm; ışımaya tepe noktası 0.1 ile 1 arasında, 0.05 birim arttırılarak kullanılmıştır.

En yüksek CRI için sonuçlar;

Tablo 35. Kaliteli beyaz ışık için maksimum CRI sonucu veren parametre setleri

Veri Seti	Mavi Işıma DB	Mavi FWHM	Mavi Tepe Nokt.	Yeşil Işıma DB.	Yeşil FWHM	Yeşil Tepe Nokt.	Kırmızı Işıma DB.	Kırmızı FWHM	Kırmızı Tepe Nokt.	Beyaz x Koord.	Beyaz y Koord.	CCT (K)	CRI	LER
1	455	25	0,9	530	33	0,6	622	27	0,35	0,23	0,27	24011	74,87	272,8
2	455	25	0,95	530	33	0,65	622	27	0,35	0,23	0,27	24194	74,86	275,9
3	455	25	0,85	530	33	0,7	622	27	0,4	0,24	0,30	13757	73,90	294,3
4	455	25	0,8	530	33	0,55	622	27	0,35	0,24	0,28	18979	73,75	275,5

En yüksek CCT için sonuçlar;

Tablo 36. Kaliteli beyaz ışık için maksimum CCT sonucu veren parametre setleri

Veri Seti	Mavi Işıma DB	Mavi FWHM	Mavi Tepe Nokt.	Yeşil Işıma DB.	Yeşil FWHM	Yeşil Tepe Nokt.	Kırmızı Işıma DB.	Kırmızı FWHM	Kırmızı Tepe Nokt.	Beyaz x Koord.	Beyaz y Koord.	CCT (K)	CRI	LER
1	455	25	0,1	530	33	0,55	622	27	0,65	0,41	0,48	4000	58,64	378,8
2	455	25	0,5	530	33	0,25	622	27	0,6	0,35	0,25	3997	17,64	244,9
3	455	25	0,7	530	33	0,5	622	27	1	0,36	0,29	3992	27,65	270,1
4	455	25	0,1	530	33	0,5	622	27	0,6	0,41	0,47	3987	58,16	375,7

En yüksek LER için sonuçlar;

Tablo 37. Kaliteli beyaz ışık için maksimum LER sonucu veren parametre setleri

Veri Seti	Mavi Işıma DB	Mavi FWHM	Mavi Tepe Nokt.	Yeşil Işıma DB.	Yeşil FWHM	Yeşil Tepe Nokt.	Kırmızı Işıma DB.	Kırmızı FWHM	Kırmızı Tepe Nokt.	Beyaz x Koord.	Beyaz y Koord.	CCT (°K)	CRI	LER
1	455	25	0,1	530	33	1	622	27	0,1	0,21	0,64	7450	23,29	497,9
2	455	25	0,1	530	33	0,85	622	27	0,15	0,24	0,62	7149	35,61	480,1
3	455	25	0,1	530	33	0,7	622	27	0,15	0,25	0,59	7077	42,05	467,9
4	455	25	0,1	530	33	0,75	622	27	0,2	0,26	0,59	6793	47,37	463,0

Projede öngörülen çok yüksek kalitedeki beyaz ışık için; temel amaç bu beyaz bölgeden CRI değeri 90'dan büyük, renk sıcaklığı (CCT) değeri 4000K'den büyük ve ışıksal verimi minimum 380 lm/Wopt olan değerleri verecek parametre setlerini ayıklamaktır. Bunun için sonucu beyaz bölgeye düşen setler içerisinde yüksek hassasiyet değeri ve örnekleme dalga boyu aralığı ile içiçe döngüler oluşturulmuş; ışımının tayfsal genişliği (FWHM), tayfsal ışıma tepe noktası ve ışıma dalga boyu değişkenleri için ayrı ayrı koordinat, CCT, CRI ve LER değerleri excel üzerinden tablo halinde elde edilmiştir. Tablo 38'de parametreleri verilen 6 veri seti; yaklaşık 94000 adet setin içinden teorik olarak elde edilmiştir. Teorik hesaplamalar yeşil için ışıma dalga boyu 510nm-535nm, FWHM 40nm-60nm olarak 5nm aralıkla arttırılmış; kırmızı için ışıma dalga boyu 610nm-630nm aralığında, FWHM 40nm-60nm olarak 5nm aralıklarla arttırılmış, ışıma tepe noktası değeri 0.1-1 aralığında, 0.2 birim arttırılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Hassasiyetin, ışıma tepe noktası için 0.05 seviyelerine çekilmemesinin sebebi, sonuçta ortaya çıkacak 3 milyon civarı verinin kontrol edilemeyecek olmasıdır.

Tablo 38. Yüksek kaliteli beyaz ışık için simülasyon sonuçları

Veri Seti	Mavi Işıma DB.	Mavi FWHM	Mavi Tepe Nokt.	Yeşil Işıma DB.	Yeşil FWHM	Yeşil Tepe Nokt.	Kırmızı Işıma DB.	Kırmızı FWHM	Kırmızı Tepe Nokt.	Beyaz x Koord.	Beyaz y Koord.	CCT (°K)	CRI	LER
1	455	25	0,1	535	50	0,3	615	50	0,5	0,47	0,44	2835	90,65	381,4
2	455	25	0,3	535	50	0,7	615	50	0,9	0,43	0,44	3379	90,60	385,4
3	455	25	0,3	530	50	0,7	610	50	0,9	0,42	0,44	3483	91,31	391,8
4	455	25	0,3	530	50	0,7	610	45	0,9	0,42	0,44	3595	90,39	393,8
5	455	25	0,3	530	45	0,7	610	50	0,9	0,43	0,44	3362	90,38	389,8
6	455	25	0,3	530	45	0,7	610	50	0,7	0,40	0,44	3928	90,04	395,3

Teorik hesaplamalar sonrasında laboratuvarında gerçekleştirilen InP tabanlı sentez çalışmalarının içerisinde seçilen sabit mavi rengin yanında yeşil için ışıma dalga boyu ve FWHM değerleri sırasıyla 536nm-66nm, kırmızı için 617nm-46nm olarak belirlenmiş ve

ışıkta tepe noktası için 0.1-1 arasında 0.05 birim artırımlarla yapılan optimizasyonla yüksek kaliteli beyaz elde edilebildiği görülmüştür. Yaklaşık 7000 adet sonuçtan ayrıştırılan yüksek kaliteli beyaz ışık parametrelerinden birkaçı örnek olarak Tablo 39'da verilmiştir.

Tablo 39. InP tabanlı kuantum noktacıklar için yüksek kaliteli beyaz ışık sonuçları

Veri Seti	Mavi FWHM	Mavi Işıma DB.	Mavi Tepe Nokt.	Yeşil FWHM	Yeşil Işıma DB.	Yeşil Tepe Nokt.	Kırmızı FWHM	Kırmızı Işıma DB.	Kırmızı Tepe Nokt.	Beyaz x Koord.	Beyaz y Koord.	CCT (°K)	CRI	LER
1	25	455	0,35	66	536	0,6	46	617	0,7	0,39	0,43	3992	91,3	380,1
2	25	455	0,35	66	536	0,65	46	617	0,75	0,40	0,43	3980	90,8	383,4
3	25	455	0,35	66	536	0,7	46	617	0,8	0,40	0,44	3970	90,3	386,3
4	25	455	0,45	66	536	0,8	46	617	0,95	0,40	0,43	3936	91,5	380,8
5	25	455	0,3	66	536	0,55	46	617	0,65	0,40	0,43	3933	91,3	382,1
6	25	455	0,45	66	536	0,85	46	617	1	0,40	0,43	3930	91,1	383,3
7	25	455	0,15	66	536	0,3	46	617	0,35	0,40	0,44	3925	90,7	385,5
8	25	455	0,3	66	536	0,6	46	617	0,7	0,40	0,44	3925	90,7	385,5
9	25	455	0,3	66	536	0,65	46	617	0,75	0,40	0,44	3919	90,1	388,5
10	25	455	0,4	66	536	0,75	46	617	0,9	0,40	0,43	3890	91,4	382,3
11	25	455	0,4	66	536	0,8	46	617	0,95	0,40	0,44	3887	91,0	384,8
12	25	455	0,4	66	536	0,85	46	617	1	0,40	0,44	3885	90,5	387,1
13	25	455	0,25	66	536	0,45	46	617	0,55	0,40	0,43	3866	91,9	380,2
14	25	455	0,25	66	536	0,5	46	617	0,6	0,40	0,44	3864	91,2	384,5
15	25	455	0,25	66	536	0,55	46	617	0,65	0,41	0,44	3863	90,5	388,0
16	25	455	0,35	66	536	0,8	46	617	0,95	0,41	0,45	3840	90,4	389,0
17	25	455	0,35	66	536	0,75	46	617	0,9	0,41	0,44	3839	90,9	386,6
18	25	455	0,35	66	536	0,7	46	617	0,85	0,40	0,44	3839	91,4	384,0
19	25	455	0,35	66	536	0,65	46	617	0,8	0,40	0,43	3838	91,8	381,1
20	25	455	0,3	66	536	0,75	46	617	0,9	0,41	0,45	3791	90,1	391,1
21	25	455	0,2	66	536	0,5	46	617	0,6	0,41	0,45	3791	90,1	391,1
22	25	455	0,1	66	536	0,25	46	617	0,3	0,41	0,45	3791	90,1	391,1
23	25	455	0,3	66	536	0,7	46	617	0,85	0,41	0,45	3787	90,7	388,7
24	25	455	0,2	66	536	0,45	46	617	0,55	0,41	0,44	3784	91,0	387,4
25	25	455	0,3	66	536	0,65	46	617	0,8	0,41	0,44	3782	91,2	386,0
26	25	455	0,1	66	536	0,2	46	617	0,25	0,41	0,44	3776	91,8	383,0
27	25	455	0,2	66	536	0,4	46	617	0,5	0,41	0,44	3776	91,8	383,0
28	25	455	0,4	66	536	0,8	46	617	1	0,41	0,44	3776	91,8	383,0
29	25	455	0,3	66	536	0,6	46	617	0,75	0,41	0,44	3776	91,8	383,0
30	25	455	0,4	66	536	0,75	46	617	0,95	0,41	0,43	3771	92,2	380,4
31	25	455	0,35	66	536	0,8	46	617	1	0,41	0,44	3732	91,2	387,0
32	25	455	0,25	66	536	0,65	46	617	0,8	0,41	0,45	3728	90,4	391,1
33	25	455	0,35	66	536	0,75	46	617	0,95	0,41	0,44	3724	91,7	384,6
34	25	455	0,25	66	536	0,6	46	617	0,75	0,41	0,45	3718	91,0	388,3
35	25	455	0,35	66	536	0,7	46	617	0,9	0,41	0,44	3715	92,1	381,9
36	25	455	0,25	66	536	0,55	46	617	0,7	0,41	0,44	3706	91,6	385,2
37	25	455	0,25	66	536	0,5	46	617	0,65	0,41	0,43	3692	92,2	381,5
38	25	455	0,15	66	536	0,4	46	617	0,5	0,42	0,45	3690	90,6	391,1
39	25	455	0,3	66	536	0,8	46	617	1	0,42	0,45	3690	90,6	391,1
40	25	455	0,3	66	536	0,75	46	617	0,95	0,42	0,45	3679	91,1	388,9

Bu projede temel amaç olan yüksek kaliteli beyaz ışık elde edilmesi için yapılan sentez ve hesaplamalar sonrasında; kırmızı, yeşil ve mavi ana renklerin dışında dördüncü bir rengin de bu grupta kullanılmasının hem renk diyagramı üzerinde daha geniş bir hareket alanı sağladığı, hem de elde edilen beyazın kalitesini ciddi derecede artırdığı belirlenmiştir. İlgili

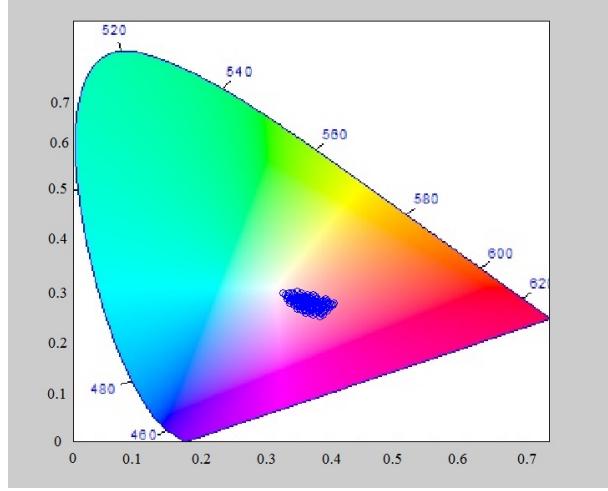
döngülere eklenen renk dördüncü bir etken gibi hesaplamalara katılmış ve ışıma dalga boyu 569nm'de FWHM için 77nm değerlerinin üç renkli duruma göre aynı hassasiyetle daha yüksek verim ve kalite sağladığı görülmüştür. Bu duruma örnek setler Tablo 40'ta gösterilmiştir. İlgili tabloda mavi tepe ışıma dalga boyu 455nm, FWHM değeri 25nm'dir.

Tablo 40. Dört renkli beyaz ışığa ait simülasyon sonuçları

Veri Seti	Mavi Tepe Nokt.	Yeşil FWHM	Yeşil Işıma DB.	Yeşil Tepe Nokt.	Kırmızı FWHM	Kırmızı Işıma DB.	Kırmızı Tepe Nokt.	Sarı Işıma DB	Sarı FWHM	Sarı T. Nok.	Beyaz x Koord.	Beyaz y Koord.	CCT (°K)	CRI	LER
1	0,15	66	536	0,5	46	617	0,85	569	77	0,1	0,45	0,45	3115	90,17	395,2
2	0,1	66	536	0,5	46	617	0,95	569	77	0,1	0,47	0,46	2896	90,12	395,1
3	0,15	66	536	0,55	46	617	0,95	569	77	0,1	0,46	0,45	3072	90,47	394,9
4	0,2	66	536	0,6	46	617	0,95	569	77	0,1	0,44	0,45	3244	90,29	394,7
5	0,15	66	536	0,5	46	617	1	569	77	0,15	0,47	0,45	2880	90,14	393,0
6	0,1	66	536	0,35	46	617	0,7	569	77	0,1	0,47	0,45	2871	90,31	392,9
7	0,2	66	536	0,55	46	617	1	569	77	0,15	0,45	0,45	3046	90,15	392,9
8	0,15	66	536	0,4	46	617	0,7	569	77	0,1	0,45	0,45	3108	90,27	392,7
9	0,1	66	536	0,4	46	617	0,8	569	77	0,1	0,47	0,45	2848	90,64	392,7
10	0,15	66	536	0,45	46	617	0,8	569	77	0,1	0,45	0,45	3058	90,78	392,6
11	0,1	66	536	0,45	46	617	0,9	569	77	0,1	0,47	0,45	2830	90,79	392,5
12	0,2	66	536	0,5	46	617	0,8	569	77	0,1	0,44	0,45	3262	90,39	392,5
13	0,15	66	536	0,5	46	617	0,9	569	77	0,1	0,46	0,45	3018	91,07	392,4
14	0,1	66	536	0,5	46	617	1	569	77	0,1	0,48	0,45	2816	90,80	392,4
15	0,2	66	536	0,55	46	617	0,9	569	77	0,1	0,44	0,45	3202	90,85	392,4
16	0,15	66	536	0,55	46	617	1	569	77	0,1	0,46	0,45	2986	91,24	392,3
17	0,25	66	536	0,6	46	617	0,9	569	77	0,1	0,43	0,45	3381	90,33	392,3
18	0,2	66	536	0,6	46	617	1	569	77	0,1	0,45	0,45	3153	91,15	392,3
19	0,25	66	536	0,65	46	617	1	569	77	0,1	0,44	0,45	3316	90,77	392,2
20	0,3	66	536	0,7	46	617	1	569	77	0,1	0,43	0,45	3475	90,19	392,1
21	0,25	66	536	0,55	46	617	0,95	569	77	0,15	0,44	0,44	3168	90,13	390,5
22	0,2	66	536	0,5	46	617	0,95	569	77	0,15	0,46	0,44	2994	90,43	390,5
23	0,15	66	536	0,45	46	617	0,95	569	77	0,15	0,47	0,44	2817	90,40	390,5
24	0,3	66	536	0,65	46	617	0,95	569	77	0,1	0,43	0,44	3450	90,66	390,0
25	0,25	66	536	0,6	46	617	0,95	569	77	0,1	0,44	0,44	3281	91,27	389,9
26	0,2	66	536	0,55	46	617	0,95	569	77	0,1	0,45	0,45	3106	91,67	389,9
27	0,3	66	536	0,6	46	617	0,85	569	77	0,1	0,42	0,44	3533	90,01	389,9
28	0,15	66	536	0,5	46	617	0,95	569	77	0,1	0,46	0,45	2928	91,80	389,8
29	0,25	66	536	0,55	46	617	0,85	569	77	0,1	0,43	0,44	3347	90,82	389,8
30	0,1	66	536	0,45	46	617	0,95	569	77	0,1	0,48	0,45	2747	91,38	389,8
31	0,2	66	536	0,5	46	617	0,85	569	77	0,1	0,45	0,44	3154	91,37	389,7
32	0,15	66	536	0,45	46	617	0,85	569	77	0,1	0,46	0,45	2956	91,62	389,7
33	0,25	66	536	0,5	46	617	0,75	569	77	0,1	0,43	0,44	3429	90,11	389,7
34	0,1	66	536	0,4	46	617	0,85	569	77	0,1	0,48	0,45	2755	91,36	389,6
35	0,2	66	536	0,45	46	617	0,75	569	77	0,1	0,44	0,44	3214	90,89	389,6
36	0,15	66	536	0,4	46	617	0,75	569	77	0,1	0,46	0,44	2992	91,29	389,5
37	0,1	66	536	0,35	46	617	0,75	569	77	0,1	0,47	0,45	2765	91,17	389,4
38	0,2	66	536	0,4	46	617	0,65	569	77	0,1	0,43	0,44	3290	90,07	389,4
39	0,15	66	536	0,35	46	617	0,65	569	77	0,1	0,45	0,44	3037	90,71	389,3
40	0,1	66	536	0,3	46	617	0,65	569	77	0,1	0,47	0,44	2777	90,72	389,2

Dördüncü rengin eklenmesi sonrası görülmüştür ki; yüksek kaliteli beyaz ışık üretimi için gereken veri seti sayısı artmıştır. Buradan hassasiyetinde (ışıma dalga boyu ve FWHM için 5nm olarak kullanılan artış ve ışıma tepe noktası için 0.05 olarak kullanılan artış) artırılması

ile çok daha yüksek sayıda sete ulaşabileceği belirlenmiştir. Dört renkten oluşan parametrelerden yüksek kaliteli beyaz ait olan 153 set, chromaticity üzerinde Şekil 94'te gösterilen bölgede toplanmıştır.



Şekil 94. Dört renkli beyaz ışık için simülasyonda elde edilen beyaz koordinatları.

Sonuç olarak sentez aşamasında istediğimiz parametrelerde malzeme sentezleyebilmemize ek olarak hesaplamalarda da görülmüştür ki ileri ki uygulamalarımız için ihtiyacımız olan kalitedeki beyazı üretebilecek durumdayız. Koordinat, renk sıcaklığı vs. gibi parametrelerden, uygulama alanına göre ihtiyacımız olan kalitedeki beyaz sentezi şu an hem deneysel hem de matematiksel olarak desteklenebilir ve oluşturulabilir haldedir.

4.3 Aygıt fabrikasyonu ve karakterizasyonu

4.3.1 Kuantum noktalar ile OLED Üretimi ve Karakterizasyonu

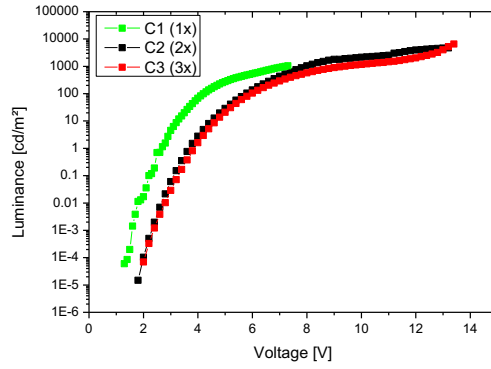
Gerçekleştirdiğimiz çalışmaların bir sonraki aşaması olarak sentezlediğimiz kuantum noktacıklar için Almanya'daki ortak çalışma yaptığımız Dr. Ekaterina Nannen'in araştırma grubuna malzeme sağladık ve kendiler ile ilk elektrolüminesans çalışmalarını gerçekleştirdik. Bu kapsamda;

ITO(200nm)/ PEDOT :PSS (30-40nm)/ poly-TPD, QDs(yaklaşık 40nm)/ ZnO (30nm)/ Al (200nm)

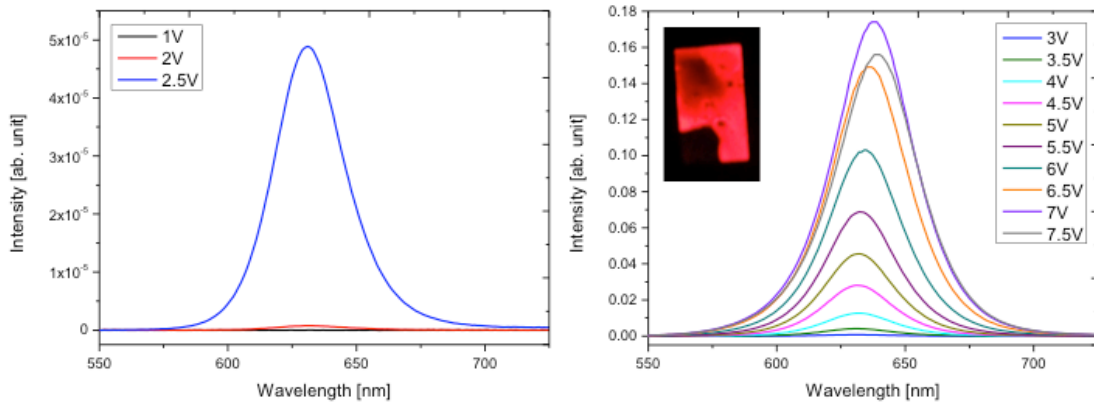
aygıt mimarisinde kuantum noktalarımız ile ilk aygıtlar üretilmiştir. Kullanılan yağ asidi ligandları InP/ZnS kuantum noktalarında katı hal uygulamaları için bir bariyer oluşturmaktadır. Yeterli miktarda kuantum noktalardan uzaklaştırılmadığında yağ asidi

ligandları elektriksel enjeksiyon için bir bariyer oluşturmaktadır. Bu sebeple bu tür aktif QD elektrolümenans aygıtlar için bizler de kullanılan liganların yerine fosfin bazlı ligandları kullanmayı planladık.

Bu kapsamda aygıt içerisinde daha iyi sonuçlar veren oleic acid ligandlı CdSe/ZnS kuantum noktalar kullanıldı ve bu numuneler ile yapılan ilk deneylerde gelecek vadeden sonuçlar elde edildi. Burada en önemli sorun kuantum noktalara bağlı ligandların ne çok az ne de çok fazla yüzeyde barındırılmasıdır. Çok fazla ligandların olduğu durumda ligandlar elektriksel enjeksiyona mani olurken ligandların çok temizlendiği durumda ise kuantum noktaların ışımaya verimliliği çok azalmaktadır.



Şekil 95. Farklı yıkama miktarları ile elde edilen, voltaja göre parlaklık değerlerinin gösterimi



Şekil 96. En iyi aygıt ile elde edilen elektrolümenans spektrumlarının uygulanan potansiyel farka bağlı değişimi

Şu an için başlangıç aşamasında en yüksek %0,6 dış kuantum verimliliğine ve 6504cd/m² parlaklık değerine ulaşılmış durumdadır. Bizim projemiz kapsamında InP temelli kuantum noktaları direk olarak aktif yük enjeksiyonu için kullanılmayacak, altta polimer-kuantum nokta filmi mavi OLED ile entegre edilecektir. Ancak projemizi güçlendirmek için bu tür aktif

kuantum nokta OLED aygıtlarını da tasarlamayı ve üretme üzerine çalışmalar yapmayı da göstermek istiyoruz.

Projemiz kapsamında üreteceğimiz OLED aygıtlar için Abdullah Gül Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı bünyesindeki Organik Aygıt Fabrikasyon Sistemi kullanılmıştır.



Şekil 97. AGÜ'ye kurulumu gerçekleştirilen Glove Box entgre OLED fabrikasyon sistemi (organik ve metal buharlaştırıcı) ve metal buharlaştırıcı sistemi

OLED sistemini aktif hale getirmek ve verimli aygıt fabrikasyonu için bir doktora öğrencimizi yaz süresince 2 ay boyunca Almanya'nın Duisburg şehrindeki Duisburg-Essen üniversitesinde Dr. Ekaterina Nannen' in "Solid state Lighting" grubunda kuantum noktacık ışık yayan diyot (QD-LED) cihaz fabrikasyonu ve elektriksel karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirmek üzere görevlendirdik. Doktora öğrencimiz kendi sentezlediği yüksek verimli kuantum noktacık numuneler ile Dr. Nannen' in araştırma grubunda onların altyapısını kullanarak birçok cihaz fabrikasyonunu ve karakterizasyonunu gerçekleştirdi. Cihaz fabrikasyonunda tamamen solüsyon tabanlı üretim esasına dayanan cihaz üretimi gerçekleştirildi. Bunun için öncelikle katot elektrot olan Al tabakası dışındaki tüm tabakalar spin kaplama cihazı (spin coater) yardımıyla kaplandı.

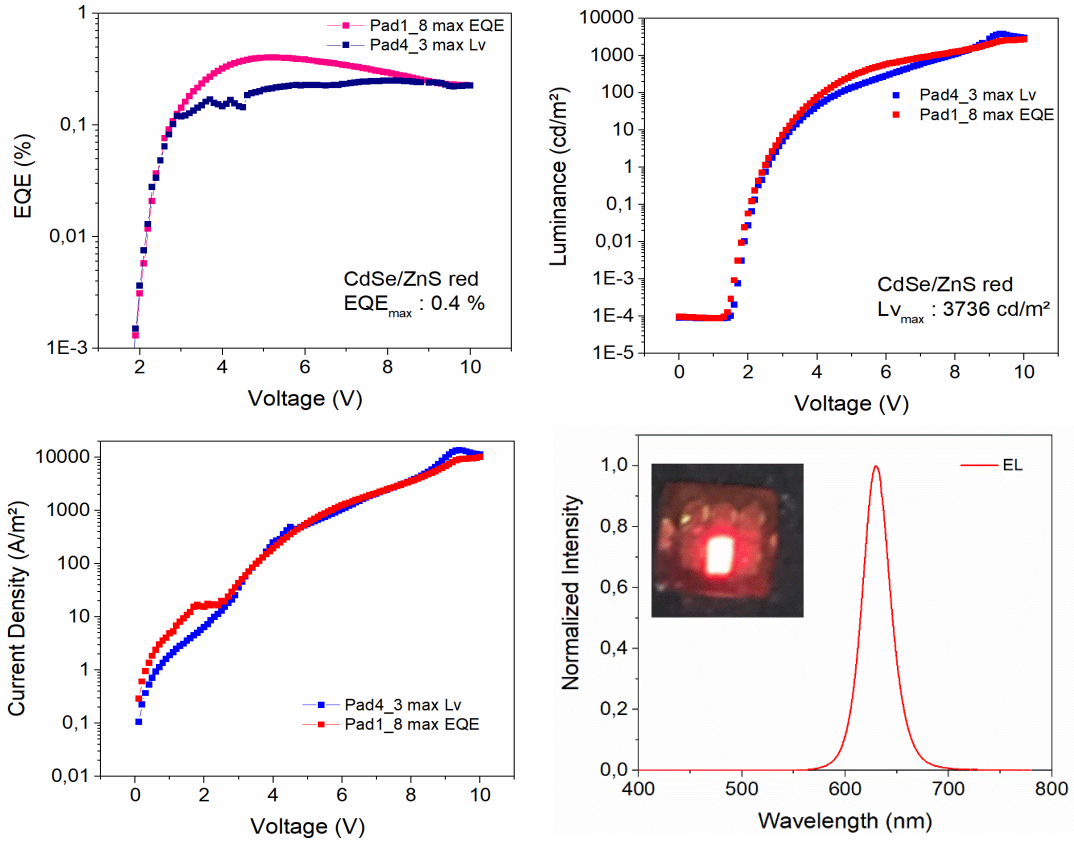
Cihaz fabrikasyonu işlemine ITO kaplı camların solventler ile temizlenmesiyle başlandı. Bunun için dört tane beherin ikisinin içerisine 40'ar ml aseton ve diğer ikisine ise 40' ar ml etanol eklendi. Bir beher aseton ve bir beher etanol 250 C deki

ısıtıcı üzerine konuldu. Solventler kaynamaya başlayınca öncelikle ITO lar aseton içerisinde konuldu ve iki dakika beklenildi. Bu sürenin sonunda ITO lar diğer aseton içerisinde konulduktan sonra sonicator cihazında iki dakika tutuldu. Asetonla temizleme işlemi bittikten sonra bu yapılan işlem etanol ile tekrarlandı. Temizleme işlemi sonunda ITO lar basınçlı hava ile kurutuldu. ITO kaplı cam yüzeyi Ohm-metre yardımı ile tespit edildi.

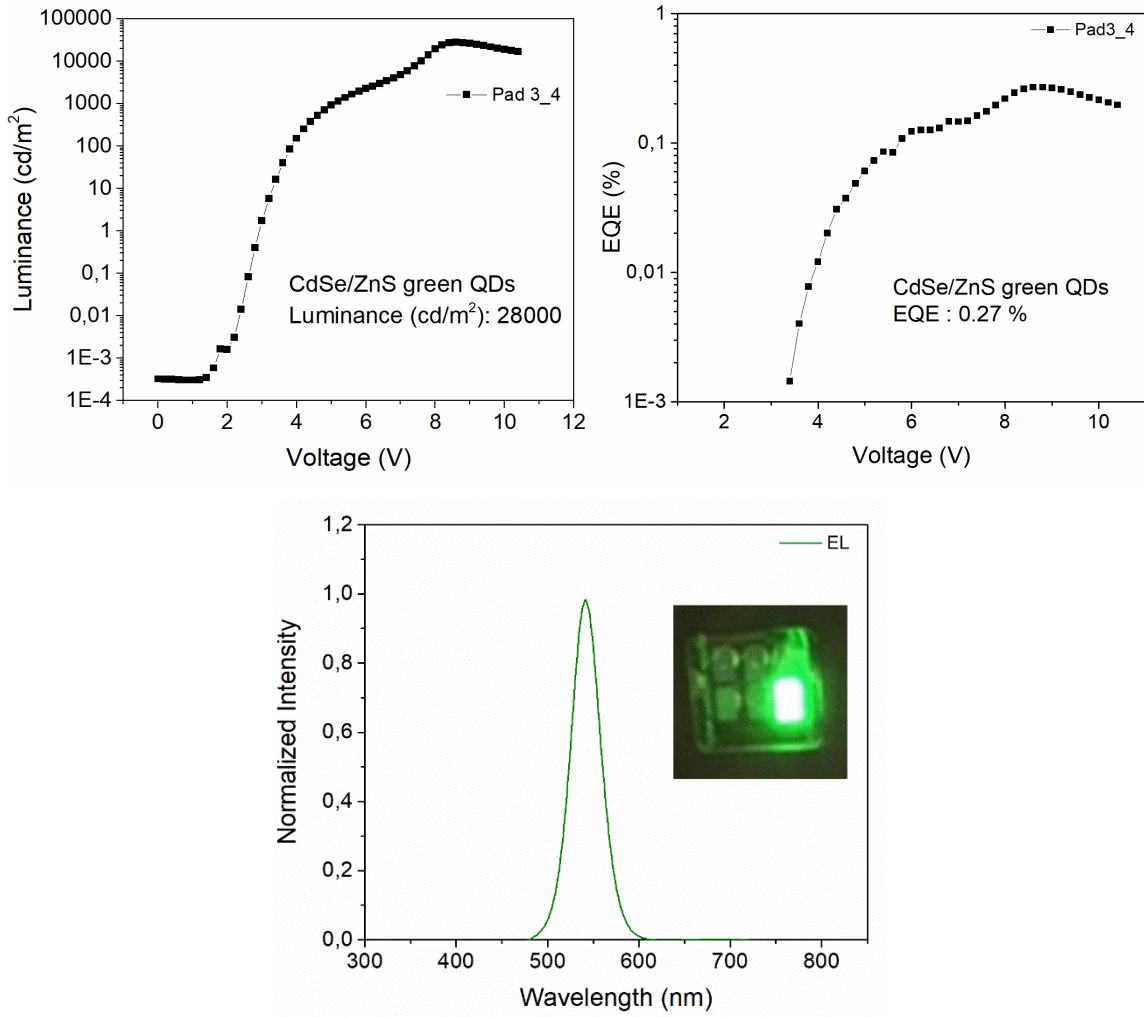
Temizlenmiş ITO lar üzerine PEDOT:PSS 'in kaplanması için öncelikle 10 dakika ozon temizleme (Ozon cleaning) işlemi gerçekleştirildi. PEDOT:PSS spin öncesinde 15 dakika sonicator cihazına konuldu. Bu işlem sonrasında PEDOT:PSS filtreden geçirilerek ITO üzerine 2000 rpm hızında ve bir dakika süre ile spin edilerek kaplandı. PEDOT:PSS kaplı ITO lar 150 C deki ısıtıcı üzerinde 20 dakika bekletildi.

PEDOT:PSS üzerine hol iletim tabakası olarak 50 µL poly-TPD cihaz aktif alanını pipet yardımıyla tamamen kaplayacak şekilde konuldu. 2000 rpm hızında bir dakika süreyle spin edilerek kaplandı. Bu işlem sonrasında cihaz glovebox içerisinde alınarak 150 C'de 30 dakika bekletildi. Poly-TPD üzerine kırmızı ve yeşil ışık CdS/ZnS kuantum noktacık yapılar 13 mg/ml ve 28 mg/mL konsantrasyonlarında filtreden geçirilip hazırlanarak 5 saniye 100 rpm (ivme 100 rpm) hızında sonrasında 1 dakika 2000 rpm (ivme 2000 rpm) hızında glovebox dışında spin edilerek kaplandı. Sonrasında glovebox içerisinde alınarak 120 C'de 30 dakika bekletildi. Bu sürenin sonunda kuantum noktacık kaplı cihaz üzerine ZnO tabakası 5 saniye 100 rpm (ivme 10 rpm) hızında sonrasında 1 dakika 2000 rpm (ivme 500 rpm) hızında spin edilerek kaplandı. Sonrasında glovebox içerisinde alınarak 120 C'de 30 dakika bekletildi. Bu sürenin sonunda cihazların üzerine alüminyum tabakası kaplamak için termal buharlaştırma cihazı içerisinde konuldu sonra vakuma alındı. Yeterince yüksek vakum değerine (3.10⁻⁷ Torr) ulaşıncaya alüminyum buharlaştırma işlemine başlandı. 200 nm alüminyum cihaz üzerine aktif alana kaplandı. Sonrasında cihaz elektriksel karakterizasyonun yapılması için karakterizasyon laboratuvarındaki glovebox içerisinde konuldu.

Cihazın I-V karakterizasyonu source - meter, fotodiyot ve lab-view programı yardımıyla gerçekleştirildi. Elektrolüminesans ölçümü için yüksek çözünürlüklü CCD kamera kullanıldı. Elde edilen datalar Origin programı aracılığıyla düzenlenerek EQE ve luminance değerleri hesaplandı. Kırmızı ve yeşil ışık kuantum noktacık yapıların elde edilen değerleri ve cihaz performansları Şekil 98 ve Şekil 99' da verilmiştir.



Şekil 98. Kırmızı ışık yayan kuantum nokta yapıların cihaz performans değerleri ve elektriksel karakterizasyonu

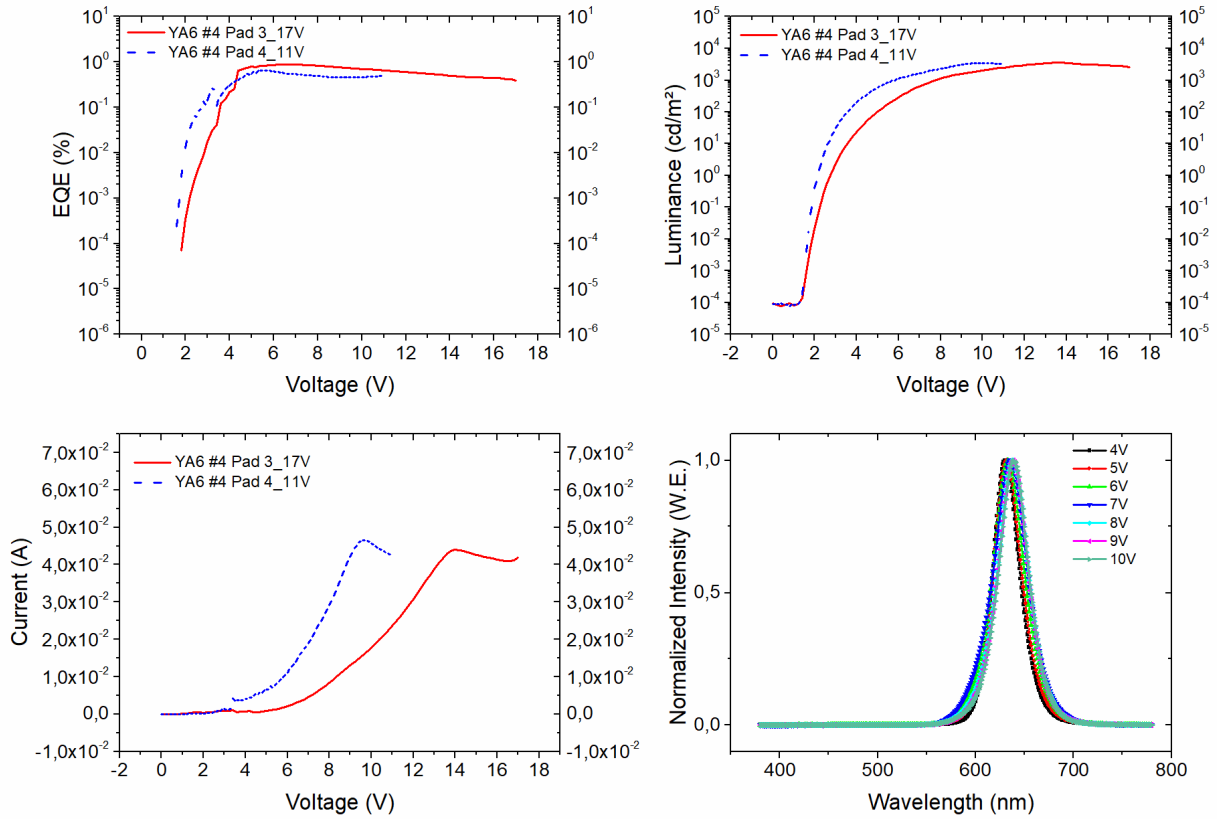


Şekil 99. Yeşil ışık yayan kuantum nokta yapıların cihaz performans değerleri ve elektriksel karakterizasyonu

Kullanılan malzemeler ve cihaz konfigürasyonu aşağıdaki şekildedir.

ITO/Pedot:PSS/PolyTPD/ 13 mg/ml red CdSe-ZnS QD 2x cleaned in hexane /ZnO NG/Al

ITO/Pedot:PSS/PolyTPD/28 mg/ml green CdSe-ZnS QD 2x cleaned in hexane/ZnO-NG/Al



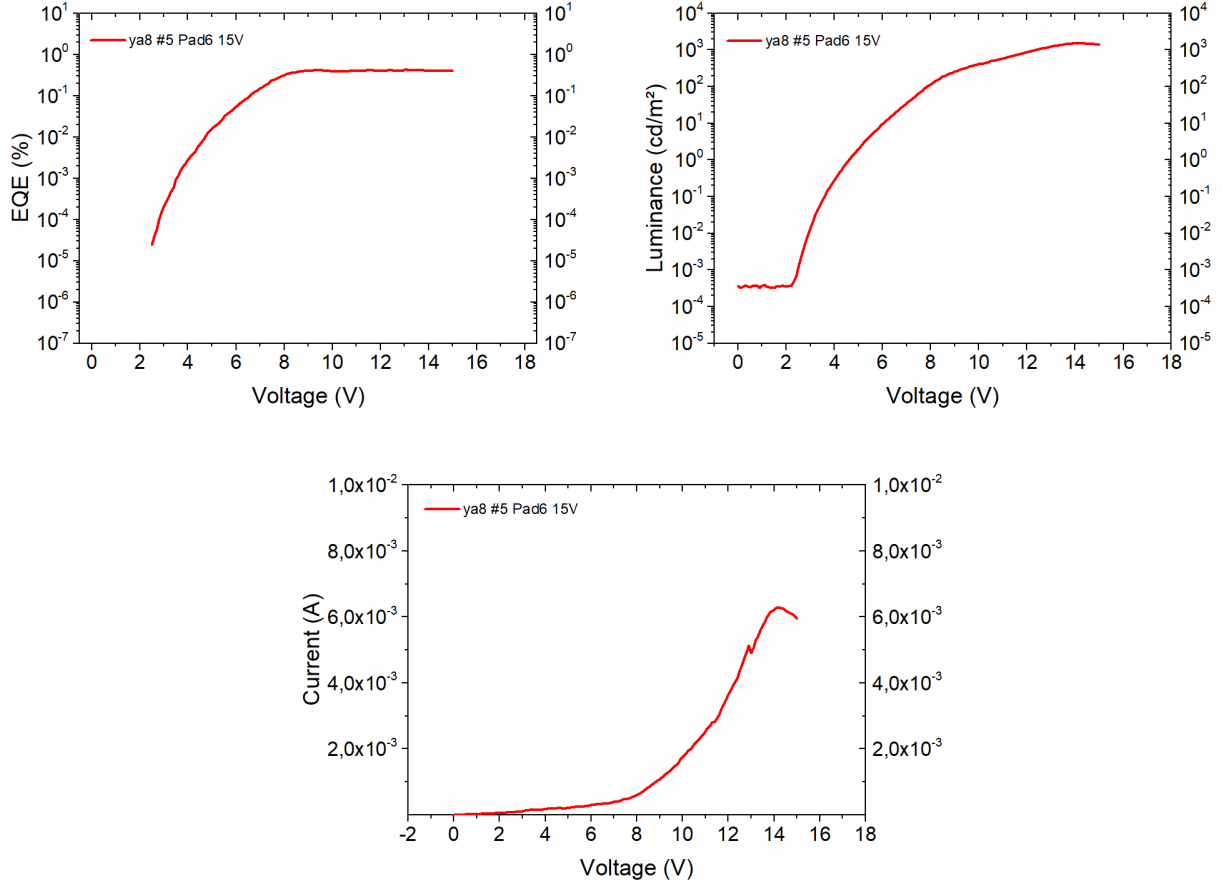
Şekil 100. Kırmızı ışık yayan kuantum nokta yapıların optimize edilmiş cihaz performans değerleri

Cihaz üretimi esnasındaki kullanılan tabakaların optimize edilmesi ile kırmızı ışık yayan kuantum nokta LED cihaz performansında artış sağlanmıştır. EQE değeri 0,4% den yaklaşık 1% değerine yükselmiştir. Cihaz yapısı olarak aşağıdaki yapı kullanılmıştır.

ITO/Pedot:PSS/PolyTPD/ 20 mg/ml red CdSe-ZnS QD 2x cleaned in hexane /ZnO NG/Al

Yeşil ışık yayan kuantum nokta yapılar için de cihaz üretimi esnasındaki kullanılan tabakaların optimize edilmesi LED cihaz performansında artış sağlanmıştır. Hol iletim tabakası olarak PVK kullanıldığında EQE değeri 0,28% den yaklaşık 1% değerine yükselmiştir. Fakat PVK'in hol mobility değeri poly-TPD den yaklaşık 100 kat daha düşük olması nedeniyle Luminance değerinde azalma gözlenmiştir. Cihaz yapısı olarak aşağıdaki yapı kullanılmıştır.

ITO/Pedot:PSS/PVK/ 20 mg/ml green CdSe-ZnS QD 2x cleaned in hexane /ZnO NG/Al



Şekil 101. Yeşil ışıyan kuantum nokta yapıların optimize edilmiş cihaz performans değerleri

Proje kapsamındaki çalışmaları gerçekleştirebilmek için bir doktora öğrencisi grubumuzdan Almanya'ya gidip eğitim almış ve dönüp elde ettiği know-how'ı grubumuza aktarmıştır. Bu sayede özellikle QLED üretimi ve karakterizasyonu için tecrübe kazanılmıştır. Bir sonraki aşamada son olarak mavi LED üretimi gerçekleştirilecek ve tecrübe sahibi olup gösterdiğimiz tek başına ayakta duran filmler ile bu mavi LED entegre edilerek beyaz ışık eldesi sağlanacaktır. Projemizin son döneminde projenin hedefi olarak mavi OLED aygıt gerçekleştirimi, optimizasyonu ve elde ettiğimiz kuantum nokta filmler ile entegrasyonu gerçekleştirilerek beyaz ışık elde edilmiştir. Proje için alınan ek sürede bu çalışmalar tamamlanmıştır.

Projenin bu aşamasından sonra yapılan tüm OLED cihaz fabrikasyonları üniversitemiz altyapısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.2 Mavi ışık üreten kuantum noktalar ve organik numuneler ile mavi OLED Üretimi ve Karakterizasyonu

Esnek kuantum noktacı tabanlı yenilikçi organik ışık saçan diyot üretmek amacıyla yapılan çalışmalarda öncelikle OLED'in ışık üreten katmanında kullanılacak malzeme türünün belirlenebilmesi için çalışmalar yapılmış, birçok farklı kuantum noktacı türünün sentez deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunların içinden en verimli olanı CdZnS/ZnS tabanlı olan kuantum noktacılar olarak seçilmiştir. Bir sonraki aşamada bu malzeme ve diğer sentezlenen farklı renkteki malzemeler kullanılarak cam tabanlı OLED üretimi deneyleri yapılmış ve bu yetenek araştırma grubumuza kazandırılmıştır. OLED üretim kabiliyeti kazanıldıktan sonra ise daha çok CdZnS/ZnS türü mavi ışık üreten malzemeye yoğunlaşarak bu malzeme türünü içeren OLED'lerin üretiminin optimizasyonu sağlanmıştır. OLED yapısının optimizasyonu sağlandıktan sonra aynı cihaz yapısı kullanılarak PET tabanlı esnek OLED üretimi deneyleri yapılmıştır. Aynı zamanda esnek OLED için hem taban malzemesi görevi hem de yüksek kaliteli renk değişimi görevini yapacak kuantum noktacı içeren filmlerin üretilmesi için InP/ZnS tabanlı yeşil ve kırmızı kuantum noktacılar sentezlenmiştir. Bu kuantum noktacılar kullanılarak en optimum oran yakalanmaya çalışılmış ve bu anlamda deneyler yapılmıştır. Deneyler sonucunda 90,5'e varan CRI değerine sahip 4000K'in altında sıcak beyaz ışık elde edilmiştir. Ayrıca üretilen filmlerde kuantum noktacılar arası ışısız enerji transferi araştırılmış ve yeşil kuantum noktacığın kırmızı kuantum noktacığa enerji aktardığı tespit edilmiştir.

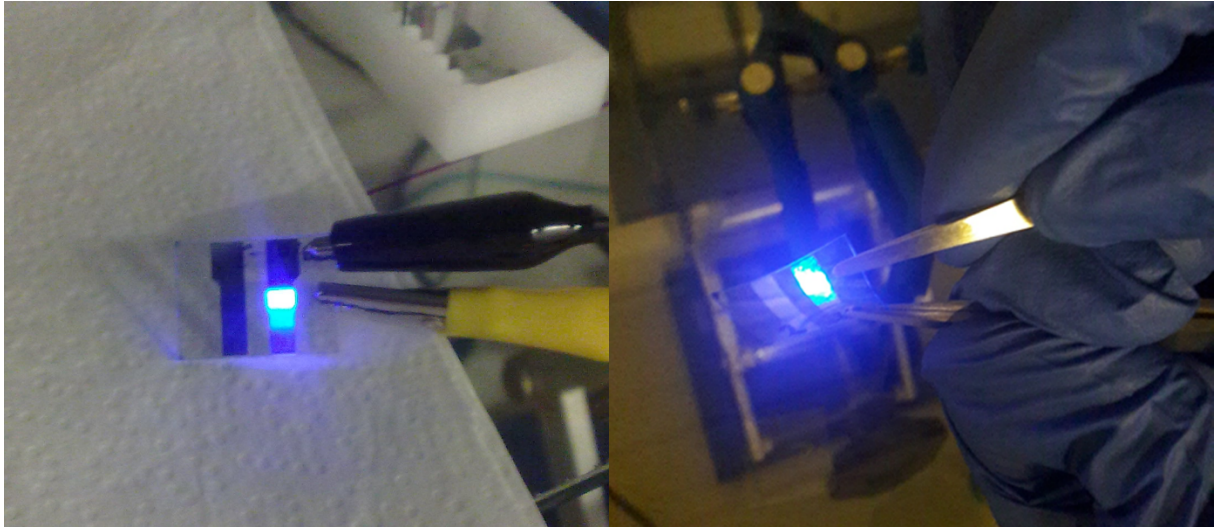
4.3.2.1 Esnek tabanlı OLED için mavi ışık üreten malzemenin seçimi

Organik LED'lerin ışık üretiminin gerçekleştiği aktif katmanında ışık üreten malzeme olarak kullanılmak üzere birçok çeşit kuantum noktacı ve organik malzeme seçeneği bulunmaktadır. Bu malzeme türleri içinden organik mavi ışık üreten malzeme olarak Poly-TPD seçilmiş ve deneyler yapılmıştır. Cihaz fabrikasyonları ve karakterizasyon sonuçlarından sonra mavi ışık üreten organik malzeme ile üretilen cihazın verim ve stabilite problemleri nedeniyle başka bir malzeme kullanmak gereği ortaya çıkmıştır. Bunun üzerine kendi laboratuvarımızda sentezleyebildiğimiz, tarafımızca beyaz ışığın elde edilmesinde de kullanılan, InP/ZnS türü kuantum noktacıların kullanılması kararlaştırılmıştır. Mavi ışık üreten InP tabanlı kuantum noktacıları en iyi şekilde sentezleyebilmek amacıyla literatür taraması yapılmış ve gerek bulunan tariflere gerekse de tarafımızca değiştirilen tariflere göre sentez deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fakat sonuç olarak elde edilen ürünlerin kuantum verimliliği, renk saflıkları ve ışık dalgaboyları planlanan uygulama için yeterli görülmemiştir. Zaten

InP tabanlı kuantum noktacıların mavi bölgesi tarafına gidildikçe iyi performans gösteremediği bilinmektedir. Bu sebeple mavi bölgesi için daha uygun bir malzeme olan Cd tabanlı kuantum noktacıların sentezlenmesi için literatürdeki tariflere uygun olarak deneyler yapılmıştır. Sentezlenen kuantum noktacıların absorpsiyon ve fotoluminesans ölçümleri yapıp verimlilikleri hesaplanarak malzemeler karakterize edilmiş, sonuç olarak sentezlenen CdZnS/ZnS türü kuantum noktacıların kuantum verimlilikleri %96, ışınım genişlikleri 23nm, ışınım dalga boyları 446 nm olarak bulunmuştur.

4.3.2.2 Mavi renkli OLED üretimi

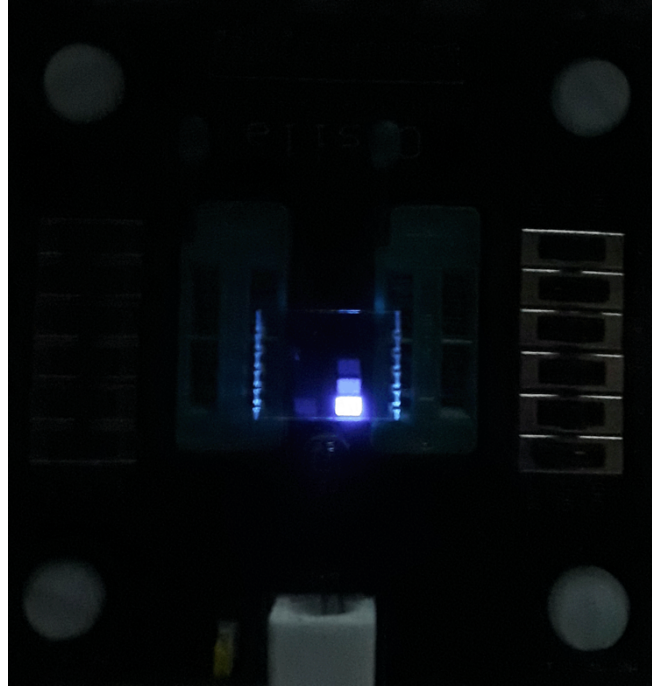
OLED üretiminin Almanya'daki Duisburg-Essen üniversitesinin altyapısı kullanılarak gerçekleştirildiği bahsedilmiştir. Bu sayede orada kısa süreliğine ziyaretçi araştırmacı olarak bulunan araştırma grubumuzun üyesi doktora öğrencisinin aracılığıyla, grubumuza OLED üretimiyle alakalı teknik bilgi transferi sağlanmıştır. Bir sonraki aşamada ise artık kendi üniversitemizin altyapısı kullanılarak OLED üretimi yapmak için deneylere başlanmıştır. Deneylerden istenilen sonuç alınana kadar öncelikle alt taban malzemesi olarak, kullanılması daha kolay olan ve daha önce tecrübesini edindiğimiz bir malzeme türü olan ITO (indium tin oxide) kaplı cam kullanılmıştır. Daha sonra ise bu deneylerden elde edilen sonuçlar ve tecrübelerden faydalanılarak esnek bir malzeme olan ITO kaplı PET (Polyethylene terephthalate) malzemesi alt taban olarak kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 102' de cam ve PET tabanlı olarak üretilen OLED'lerin yan yana fotoğrafları görülebilir.



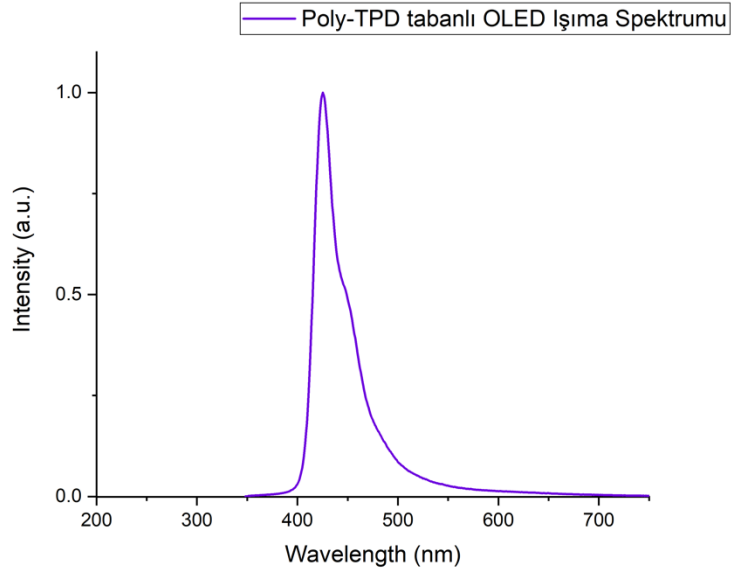
Şekil 102. Cam tabanlı OLED (solda), PET tabanlı OLED (sağda)

OLED deneyleri yapılırken, istenilen sonuç alınana kadar birçok farklı cihaz yapısı denenmiştir. İlk denenen cihaz yapısı, ışıyan katmanı organik malzeme (Poly-TPD) olan ITO / Pedot:PSS / Poly_TPD / TPBi / LiF / Al

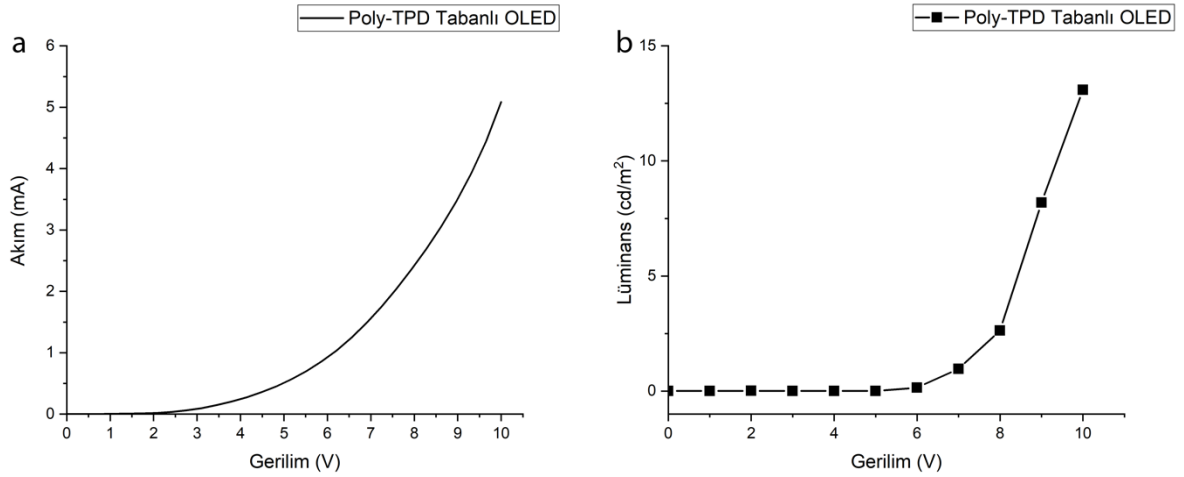
olmuştur. Bu yapıdaki cihaz üretilirken ITO kaplı cam taban üzerine Pedot:PSS ve Poly-TPD solüsyonları döner kaplama yöntemiyle kaplanmış, diğer katmanlar ise termal buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır. Üretilen cihazın fotoğrafı Şekil 103'de, ışım spektrumu Şekil 104'de, akım – gerilim ile lüminans - gerilim grafiği ise Şekil 105'de görülebilir.



Şekil 103. Poly-TPD tabanlı OLED fotoğrafı



Şekil 104. Poly-TPD tabanlı OLED ışım spektrumu



Şekil 105. Poly-TPD tabanlı OLED akım – gerilim (a) ve lüminans – gerilim (b) grafikleri

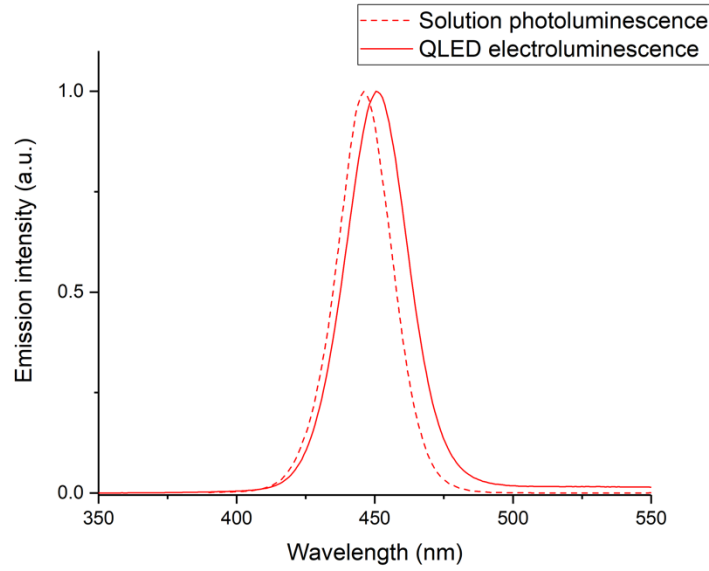
İşıyan katmanı Poly-TPD olan OLED'lerin Şekil 104' de ışım grafiğinden de görüleceği üzere ışım band genişliğinin büyük olduğu ve ışım pikinin asimetrik olduğu, Şekil 103 ve 105'ten görüleceği üzere ise ışım parlaklığının düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yapılan testler sırasında OLED'in sahip olduğu ışım parlaklığını, oksijen ve nem bulunan hava ortamında çok hızlı bir şekilde kaybettiği görülmüştür. Tüm bu sonuçlar göz önünde bulundurularak alternatif cihaz yapılarının da denenmesi ihtiyacı hissedilmiş ve aşağıdaki listesi verilen iç yapılara sahip cihazlar da üretilerek test edilmiştir.

Bu yapıdan başka denenen cihaz yapıları aşağıdaki gibidir:

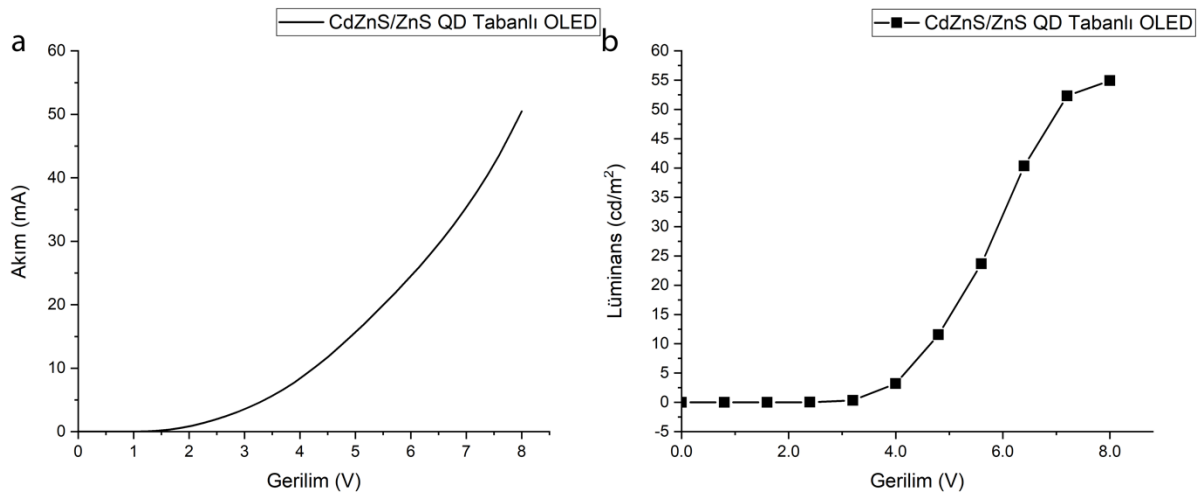
1. ITO / Pedot:PSS / Poly-TPD / CdZnS/ZnS QD / TPBi / LiF / Al
2. ITO / Pedot:PSS / Poly-TPD / CdZnS/ZnS QD / ZnO / Al

3. ITO / Pedot:PSS / TFB / CdZnS/ZnS QD / ZnO / Al
4. ITO / Pedot:PSS / TFB / CdZnS/ZnS QD / PMMA / ZnO / Al
5. ITO / Pedot:PSS / PVK / CdZnS/ZnS QD / ZnO / Al
6. ITO / Pedot:PSS / Poly-TPD / Organik ışık yayan malzeme / ZnO / Al

Bu yapıların içinden en iyi performansı 2 numaralı yapı göstermiştir. 2 numaralı iç yapıya sahip cihazın ışık spektrumu, ışık yayan tabakada kullanılan kuantum noktacık solüsyonuyla karşılaştırmalı grafiği Şekil 106' da, cihaz fotoğrafları Şekil 102' de ve akım – gerilim ve lüminans – gerilim grafikleri Şekil 107' de görülebilir.



Şekil 106. 2 numaralı OLED cihazın elektrolüminesans spektrumu ile kullanılan kuantum noktacığın solüsyon halindeki fotolüminesans spektrumunun kıyaslamalı grafiği



Şekil 107. CdZnS/ZnS kuantum noktacık tabanlı OLED akım – gerilim (a) ve lüminans – gerilim (b) grafikleri

Işıma katmanı CdZnS/ZnS kuantum noktacık olan ve 2 numaralı yapıya sahip olan, yukarıda ışımaya karakteristikleriyle alakalı grafikleri verilmiş bu OLED'in, ışımaya katmanı poly-TPD olan OLED'in yukarıda sahip olduğu değinilen dezavantajlarına sahip olmadığı görülmüştür. Bu sebeple daha sonraki deneylerde bu yapı üzerine gidilerek üretilen cihazların yaptığı ışımaya şiddeti artırılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde kullanılan solüsyonların yoğunlukları, döner kaplamanın hızı ve süresi, kaplama sonrası yapılan pişirmenin sıcaklığı ve süresi gibi değişkenlerle oynanarak en iyi sonuç elde edilmeye çalışılmıştır. Tüm bunların sonunda ise aşağıdaki gibi bir üretim şekline sahip olan cihaz yapısı bulunmuştur:

Öncelikle ITO kaplı camların iletken ITO kaplaması bulunan yüzeyleri bir multimetre yardımıyla tespit edilir. Daha sonra camlar yüzeyleri birbirlerine değmeyecek bir biçimde özel olarak imal edilmiş tutacağa, ITO kaplı yüzeyleri aynı yöne bakacak biçimde yerleştirilir. Bir sonraki aşamada bu tutacakla beraber bir beher içerisinde aseton ile 15 dakika boyunca sonike edilir. Bu işlemin sonunda ITO kaplı cam tabanlıklar aseton içerisinden çıkartılarak derhal, yine bir başka beher içerisinde bulunan etanole konur. Burada da 15 dakika sonike edilir. Ardından bir başka beher içerisinde bulunan saf suyun içine alınarak 5 dakika sonike edilir. Durulanan ITO kaplı camlar azot tüpünün yanına götürülene kadar suyun içerisinden çıkarılmaz. Daha sonra sudan çıkarılır çıkarılmaz azot tüpüne bağlı hava tabancası ile üzerlerinde iz bıraktırmadan kurutulur. Daha sonra ise ITO kaplı temizlenmiş camlar hiç vakit kaybedilmeden plazma temizleyicisine konularak 15 dakika beklenir. Bu işlem sırasında ilk kaplanacak malzeme olan Pedot:PSS solüsyonunun kaplama işlemine hazır hale getirilmesi için solüsyon 15 dakika boyunca sonike edilir. İşlem sonunda solüsyondan bir miktar, şırınga vasıtasıyla alınarak şırınganın ucuna 22µm gözenek genişliğine sahip hidrofilik filtre takılır. Solüsyon kaplama işleminden önce filtreden geçirilir. İşlem sonucunda eğer Pedot:PSS solüsyonu artarsa şırıngada kalan miktar tekrar şişenin içine konur.

Plazma temizleme işlemi sona eren cam tabakalar oda ortamında sırayla döner kaplama cihazına konarak Pedot:PSS kaplanır. Kaplamaya başlanmadan önce ITO kaplı yüzey üzerine Pedot:PSS solüsyonunun tüm yüzeye yayılacak şekilde damlatılması sağlanır. Vakit kaybedilmeden cihaz çalıştırılır ve 2000 devirde 1 dakika boyunca kaplama işlemi gerçekleştirilir. Kaplamadan sonra cam tabakalar 150 °C sıcaklıkta bulunan ısıtıcı üzerine konarak 20 dakika beklenir. Daha sonra cam tabakalar ısıtıcı üzerinden alınarak tekrar tutucuya yerleştirilerek argon gazı ile dolu glovebox içerisine alınır. Bundan sonraki bütün işlemler glovebox içerisinde inert ortamda gerçekleştirilir.

Glovebox içerisinde alınan tabanlar burada da sırayla döner kaplama cihazına alınarak klorobenzen içinde çözülmüş %1,5 w/V yoğunluğunda Poly-TPD kaplanır. Poly-TPD değerli bir malzeme olduğu için tüm yüzeye yayılmaz, sadece aktif bölgeye denk gelen alana yayılır. Bunun için de 40-50 µl arası bir hacim harcanır. Vakit kaybetmeden cihaz çalıştırılır ve 2000 devirde 1 dakika boyunca kaplama yapılır. Kaplama sonunda cam tabakalar 150 °C'ye ayarlanmış ısıtıcı üzerinde 30 dakika boyunca bekletilir. Daha sonra ısıtıcı üzerinden teker teker alınarak soğumaları beklendikten sonra tekrar bu sefer kuantum noktacık kaplanmak üzere döner kaplama cihazına yerleştirilir. Yine sadece aktif bölgeye yetecek kadar tolüen içerisinde çözülmüş 25 mg/ml yoğunluğa sahip mavi ışık yayan CdZnS/ZnS kuantum noktacıklardan 40 – 50 µl kadar pipet yardımıyla alınarak cam taban üzerine yayılır. Vakit kaybetmeden 2000 devirde 1 dakika süresinde kaplama yapılır. Sonrasında 80 °C'ye ayarlanmış ısıtıcı üzerine konularak 30 dakika beklenir. Ardından ısıtıcı üzerinden alınan cam tabanlar tekrar sırayla kaplama işlemine tabi tutulur. Bu sefer ZnO nano parçacıkları içeren 20 mg/ml etanol çözeltisinden yine sadece aktif bölgeye yetecek kadar bir miktar pipet yardımıyla alınarak cam yüzey üzerine yayılır. Vakit kaybetmeden cihaz çalıştırılır. 750 devirde 2 dakika boyunca kaplama işlemi yapılır. Ardından 120 °C'ye ayarlanmış ısıtıcı üzerine alınarak 30 dakika pişirilir.

Isıtıcı üzerinden alınan cam tabanlar soğuduktan sonra cihazdan kontak almayı mümkün kılmak için cam tabanın kenarları, asetona batırılmış özel kürdanlarla dikkatlice temizlenir. Bu işlem yapılırken aktif bölgeye zarar vermemeye dikkat edilmelidir. Bu işlemin ardından cam tabanlar, son işlem olan alüminyum kontak katmanının atılması için hazır hale gelir. Yalnız buraya kadar atılan katmanların hepsi sıvı solüsyon tabanlı üretim yöntemine göre yapılmışken bu son katman için termal buharlaştırma yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde buharlaştırılacak olan malzeme (Al) ve maske içerisinde yerleştirilmiş hedef yüzey bir vakum çemberine konur. Ardından turbo motor kullanılarak 10^{-6} Torr gibi yüksek vakum seviyelerine çıkarılır. Ardından buharlaştırılacak malzemenin içerisinde bulunduğu metalik kayık üzerinden yüksek akımlar geçirilerek içerisindeki malzemenin erimesi sağlanır. Bu aşamada sistem içerisinde sensör olarak görev yapan kristal göstergesi izlenerek buharlaşmanın başlayıp başlamadığı takip edilir. Buharlaşma başladıktan sonra hedef yüzeyi perdeleyen kapak açılarak buhar kaynağıyla hedef yüzey arasındaki engel kaldırılır. Tam bu anda kristal kalınlık sayacı sıfırlanır ve istenen kalınlıkta katman oluşana kadar beklenir. Kalınlık 100nm'ye ulaştıktan sonra kapak kapatılır ve kayığa verilen akım yavaşça azaltılır. Daha sonra sistemin vakumu bozularak çember açılır ve cihazlar maskeden çıkartılır.

Bu cihazda kullanılan katmanlardan Pedot:PSS'nin görevi hol enjeksiyonu, Poly-TPD'nin görevi hol iletimi, kuantum noktacıkların görevi ışımaya, ZnO nano parçacıkların görevi

elektron enjeksiyonu, ITO ve alüminyum'un görevi ise kontak almaktır. Verimli bir cihaz üretebilmek için bu katmanlarda kullanılan malzemelerin band genişliklerinin, enerji seviyelerinin ve hol ve elektron mobilite değerlerinin birbiriyle uyumlu olması gerekmektedir.

Laboratuvarımızda üretilen kuantum noktacıklı mavi OLED'lerin yapılan ölçümlerde yaklaşık %0,02 harici kuantum verimliliğine ve 55 cd/m² lüminans değerine sahip olduğu görülmektedir.

4.3.2.3 ZnO nano parçacıkların sentezi

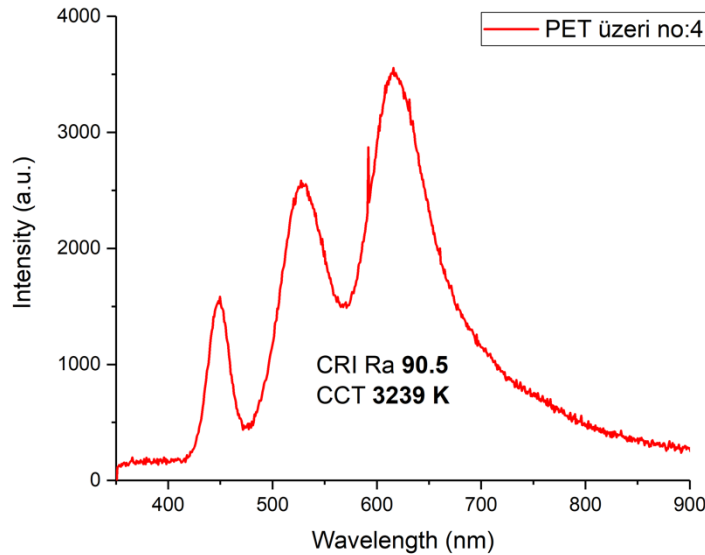
Üretilen kuantum noktacıklı OLED cihazlarında kuantum noktacık tabakasından bir sonraki tabakada elektron enjeksiyon göreviyle kullanılan ZnO nano parçacıkları, literatürde bulunan birçok farklı sentez yönteminden biri seçilerek aşağıdaki gibi sentezlenmiştir (Kwak vd., 2012; Pacholski vd., 2002):

1,23g Zinc acetate dihydrate ($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$) ve 55ml metanol üç boyunlu flaska konulur. Flask ise manyetik karıştırıcı – ısıtıcı cihaz üzerine konur. Flask içerisine cihaza bağlı termometre yerleştirilir. Sisteme argon gazı verilir. Manyetik karıştırıcı yardımıyla, oda sıcaklığında, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın metanol içerisinde çözünmesi sağlanır. Çözünme gerçekleştikten sonra sıcaklık 60°C'ye ayarlanır. Aynı zamanda bir başka tüp içerisine 0,48g KOH ve 25ml metanol konarak sonikatör yardımıyla çözünme gerçekleştirilir. Daha sonra metanol içerisinde çözülmüş KOH çözeltisi bir şırınga içine çekilir. Şırınganın iğnesi uzun iğne ile değiştirilir. Flaskın yanına dikkatlice yerleştirilmiş ayarlı şırınga pompasına bu şırınga konur ve iğnesinin flaskın bir boynunda bulunan septumdan flaskın içine ulaşacak şekilde bükülmesi sağlanır. Zaten 60°C'de hızlı bir biçimde karışmakta olan $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ çözeltisinin içine otomatik olarak dakikada 1ml enjekte edilecek şekilde ayarlanmış şırınga pompasının başlat düğmesine basılır. Enjeksiyon işlemi tamamlandıktan sonra iğne septumdan çıkarılır ve sentez sistemi bu halde, 60°C'de hızlıca karışır vaziyette, argon gazı altında 2 saat beklenir. Bu süreç içinde başta renksiz olan çözelti giderek beyazlaşır. 2 saat sonunda sistem soğutulur. Çözelti bir santrifüj tüpüne alınır. 5000 devirde 10 dakika santrifüj edilir. İşlem sonunda üstte kalan renksiz sıvı atılır. Tüp tartılır. Çöken kısma etanol eklenir. Etanolde çözüldükten sonra çözelti vialle alınır. Boşalan tüp tekrar tartılarak elde edilen ürünün ağırlığı hesaplanır. Çözelti yoğunluğu 20 mg/ml olacak şekilde gerektiği kadar daha etanol eklenmesi yapılır. Çözelti buzdolabında saklanır. Her kullanımdan önce 15-20 dakika sonikatörde çözündürülür.

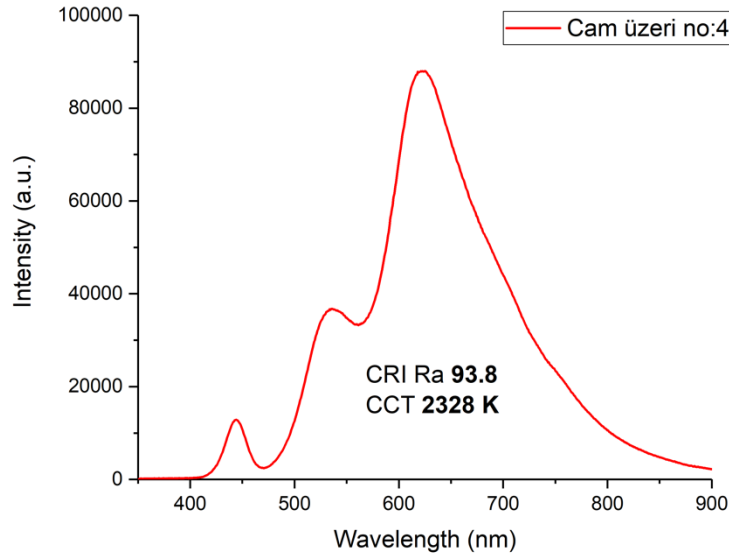
4.3.2.4 Beyaz ışık için renk dönüşümünü gerçekleştirecek kuantum noktacık içeren filmlerin üretimi ve beyaz ışık elde edilmesi

Daha önceki sayfalarda verildiği üzere birçok film çalışması yapılmış ve bu filmlerde kullanılan kuantum noktacıklarla yapılabilecek bir filmde en yüksek teorik limite yakın bir CRI değeri elde edilmişti. Bu değer 80 idi ve CCT değeri ise 4950,6K olarak bulunmuştu. Filmlerde kullanılan kuantum noktacık türü ise InP/ZnSeS/ZnS idi. Daha önce rapor edilen ve elde hazır bulunan bu değerlere rağmen daha yüksek değerlere ulaşabilmek amacıyla ve umuduyla film deneyleri en baştan, başka bir kuantum noktacık türü InP/ZnS kullanılarak tekrarlandı.

Sonuç olarak ortaya daha homojen ve CRI değeri PET OLED üzerinde 90,5'e, CAM OLED üzerindeyse 93,8'e varan bir film ortaya çıktı. Bu çalışmada esnek OLED üretmek esas olduğu için PET tabanlı cihaz üzerinden yapılan ölçümler asıl olarak dikkate alınmalıdır. Bu sebeple en yüksek CRI değeri olarak 90,5 kabul edilmektedir. Ulaşılan bu değerlerin CCT yani renk sıcaklığı değerleri ise 90,5 CRI için 3239K dir. Bahsi geçen sonuçların alındığı filmin spektrum ölçümleri Şekil 108 ve 109'da görülebilir.

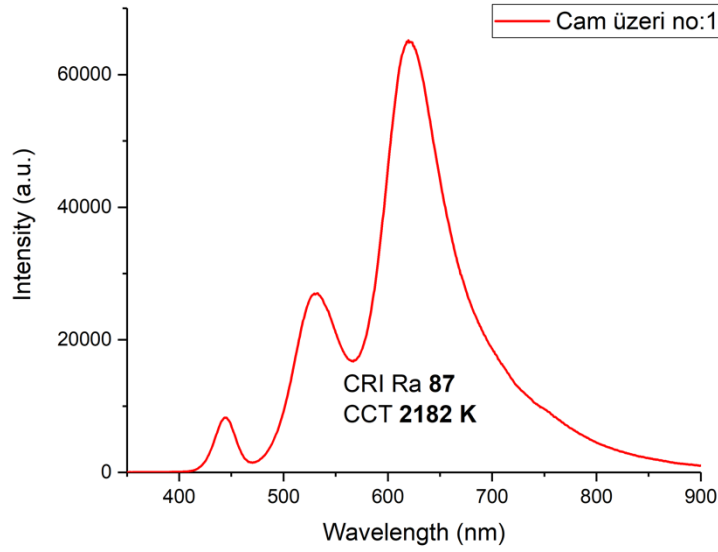


Şekil 108. PET tabanlı esnek mavi OLED üzerinde yerleştirilmiş film üzerinden alınan spektrum ölçümü (CRI 90,5; CCT 3239K)

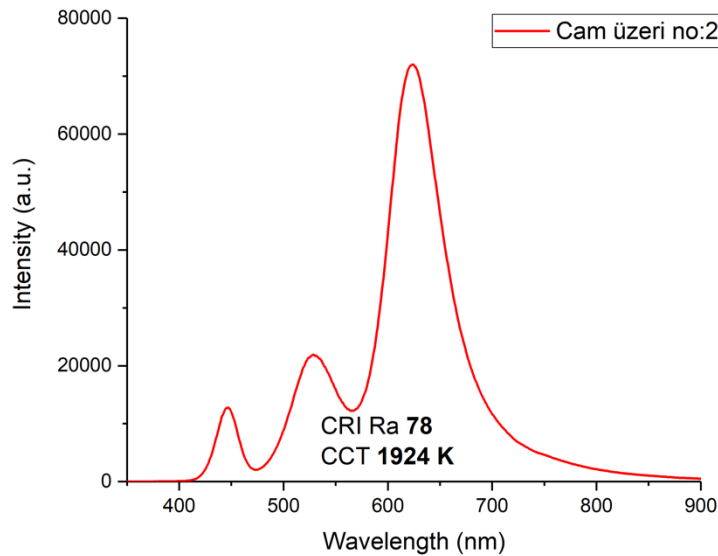


Şekil 109. Cam tabanlı mavi OLED üzerinde yerleştirilmiş film üzerinden alınan spektrum ölçümü (CRI 93,8; CCT 2328K)

Film deneylerine başlanırken daha önceki deneyimler göz önünde bulundurularak 100 mg/ml yoğunluğa sahip olan kloroform içinde çözülmüş kırmızı InP/ZnS kuantum noktacık solüsyonundan 10µl, 240 mg/ml yoğunluğa sahip olan kloroform içinde çözülmüş yeşil InP/ZnS kuantum noktacık solüsyonundan 200µl alınarak bir vialle kondu. Kapağı kapatılan vialle şırınga iğnesi saplanarak desikatör içine konuldu. Kuantum noktacık solüsyonlarından kloroformun buharlaştırılarak uzaklaştırılması sağlandı. Bir taraftan da %26 w/V yoğunluğa sahip kloroform – polystyrene stok çözeltisi hazırlandı. Kuantum noktacık karışımı kuruduktan sonra desikatörden çıkarıldı. Vialin içine manyetik karıştırıcı balık koyuldu ve üzerine 800µl polystyrene çözeltisi eklendi. Kuru kuantum noktacıklarla iyice karışması sağlandı. Karıştırma sırasında oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi için karışım tekrar iğne batırılarak desikatöre kondu. Kontrollü bir biçimde sıvı içerisindeki hava kabarcıkları bitene kadar vakum alındı. Sonra vakumdan çıkarılarak temizlenmiş ve terazisi ayarlanmış bir cam yüzeye dökülerek yayıldı. 24 saat kurumaya bırakıldı. Bu filme 1 numaralı film dendi ve cam tabanlı OLED üzerine konularak spektrum ölçümü yapıldı. Hesaplanan CRI değeri 87, CCT değeri ise 2182K oldu. Bu yapılan spektrum ölçümünün grafiği Şekil 110' de görülebilir.



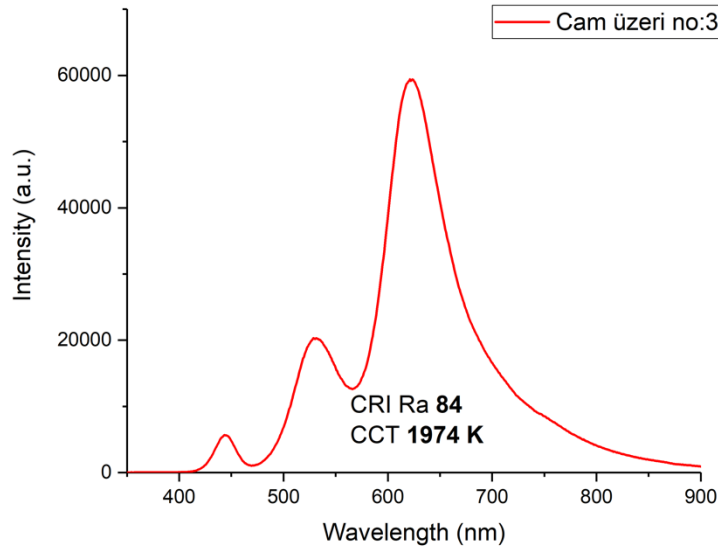
Şekil 110. Cam tabanlı mavi OLED üzerinde yerleştirilmiş 1 numaralı film üzerinden alınan spektrum ölçümü (CRI 87; CCT 2182K)



Şekil 111. Cam tabanlı mavi OLED üzerinde yerleştirilmiş 2 numaralı film üzerinden alınan spektrum ölçümü (CRI 78; CCT 1924K)

1 numaralı film ile alınan bu spektrumu alttaki OLED daha yüksek akımlarda çalıştırılıyorken yani alttan daha fazla mavi ışık geliyorken de alabilmek amacıyla filmde bulunan kuantum noktacık miktarı artırılarak mavi ışığın bastırılması amacıyla 400µl yeşil ve 25µl kırmızı kuantum noktacık içeren yeni bir film yapıldı. Bu filme 2 numara denildi. Film test edilmek üzere yine cam tabanlı OLED üzerine yerleştirildi ve yapılan spektrum ölçümlerine göre bu film için hesaplanan CRI değeri 78, CCT değeri ise 1974K oldu. Şekil 112' de 2 numaralı film üzerinden yapılan spektrum ölçümü görülebilir.

2 numaralı filmin sonuçlarına bakıldığında CRI değerinin çok düştüğü ve kırmızının çok baskın hale geldiği görüldü. Bunun sonucunda mavi ve yeşil dengesini sağlamak için yeşil miktarının biraz azaltıldığı ama asıl olarak kırmızı baskınlığından kurtulmak için kırmızı miktarının azaltıldığı, 350µl yeşil, 15µl kırmızı kuantum noktacık içeren yeni bir film hazırlandı. Bu filme 3 numara denildi ve yine test için cam tabanlı OLED üzerine yerleştirilerek ölçümler yapıldı. Bu ölçümlerden hesaplanan CRI değeri 84, CCT değeri ise 1974K olarak bulundu. Şekil 112 de 3 numaralı film üzerinden yapılan spektrum ölçümünün grafiği görülebilir.



Şekil 112. Cam tabanlı mavi OLED üzerinde yerleştirilmiş 3 numaralı film üzerinden alınan spektrum ölçümü (CRI 84; CCT 1974K)

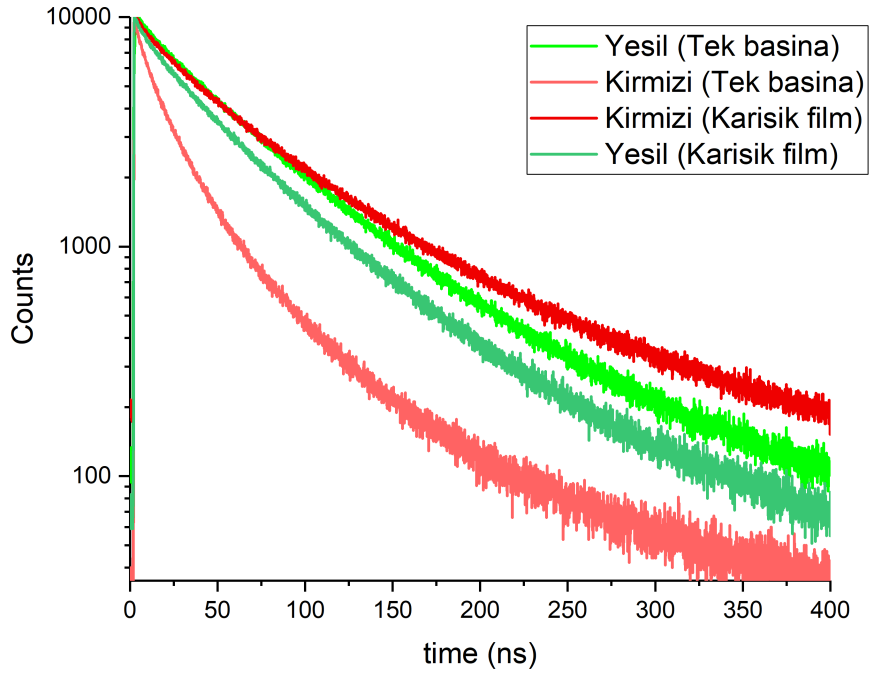
3 numaralı filmin sonuçlarına bakıldığında 2 numaraya göre CRI değerinin arttığı fakat yine de 1 numara filme ulaşamadığı üstelik hala daha aşırı miktarda kırmızı bileşenin olduğu görüldü. Bunun sonucunda bir sonraki yapılacak filmde tekrar 1 numaralı filmin baz alınmasına karar verildi. 1 numaralı filmde de bulunan kırmızı bileşen baskınlığı göz önüne alınarak sadece kırmızı miktarı azaltıldı. Yeşil kuantum noktacıktan 200µl, kırmızı kuantum noktacıktan 7,5µl içeren bir film hazırlandı. Bu filme 4 numara denildi ve yine öncelikle cam tabanlı OLED üzerinden ölçüm alındı. Bu ölçümlerden hesaplanan CRI değerlerinin 93,8'e ulaştığı görüldü. Bunun üzerine PET tabanlı esnek OLED üzerinden yapılan ölçümlerde de 90,5 CRI değerine ulaştığı görüldü. Bu filmle ilgili ayrıntılar ve grafikler bu bölümün başında ve Şekil 108, 109' da verilmişti.

4 numaralı film ulaşılan en yüksek değerlere sahip olduğu için yapılacak uygulamada bu oranları içeren bir filmin kullanılması kararlaştırıldı. Bununla beraber fiziksel dayanıklılık ve

yeterli miktarda kuantum noktacık barındırabilme özellikleri göz önünde bulundurularak en uygun film kalınlığı belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için %26 yoğunluğa sahip polimer çözeltilerinden başka %13 ve %6,5 yoğunluğa sahip polimer çözeltileri de hazırlanarak içlerine eşit miktarda kuantum noktacık konulmuş ve eşit alanı kaplayacak filmler hazırlanmıştır. Bu filmlerin kalınlıkları sırasıyla 0.74mm, 0.34mm, 0.21mm olarak ölçülmüş, renk dönüştürme yeteneği bakımından ise aralarında bir fark görülmemiştir. Bununla birlikte %13 ve %6,5 yoğunluğa sahip olan filmlerin içlerinde barındırdıkları aşırı yoğun kuantum noktacıkların da etkisiyle aşırı derecede kırılğan oldukları gözlenmiştir. Bu sebeple fiziksel dayanımı ve esnekliği daha fazla olan %26 yoğunluğa sahip polimer filmin uygulamada kullanılması kararlaştırılmıştır.

4.3.2.5 Kuantum noktacıklar arası FRET enerji transferi ölçümü

Yukarıdaki sonuçlardan da görüldüğü üzere en yüksek CRI değerini veren film 4 numara olmuştur. Bahsedildiği üzere hazırlanan filmler yeşil ve kırmızı kuantum noktacıkları karışık bir biçimde bir arada bulundurmaktadır. Fakat aynı miktar kuantum noktacıklar kullanılarak farklı filmler hazırlamak ve bu filmleri üst üste koyarak yine beyaz ışık spektrumunu elde etmek mümkündür. Eğer bir arada bulduklarında kuantum noktacıklar bir etkileşime girmiyorlarsa elde edilecek spektrum, ayrı ayrı film halinde hazırlandıklarındaki spektrumla hemen hemen aynı olacaktır. Eğer tam tersi durum geçerliyse hangi kuantum noktacığın hangisine ne kadar enerji aktardığını tespit etmek için Time Resolved Photoluminescence (TRPL) ölçümü yapılması ve kuantum noktacıkların beraberken ve ayrı ayrıken ışımaya ömürlerinin karşılaştırılması gerekmektedir. Verimli bir enerji transferinin gerçekleşmesi için ise verici ve alıcı kuantum noktacık çiftinin birbirine yakın olması, ışımaya spektrumlarında örtüşme olması ve verici kuantum noktacığın kuantum verimliliğinin yüksek olması gerekmektedir. Kırmızı ve yeşil ışık yayan kuantum noktacıklar birbirine karıştırılarak hazırlanan film ve ayrı ayrı hazırlanan filmleri kıyaslamak amacıyla, karışık filmde kırmızı ve yeşil kuantum noktacıkların ışımaya dalgalılarına göre iki ayrı, içinde sadece yeşil kuantum noktacık bulunan filmde yeşil kuantum noktacığın ışımaya dalgalı boyuna göre bir adet ve içinde sadece kırmızı kuantum noktacık bulunan filmde kırmızı kuantum noktacığın ışımaya dalgalı boyuna göre de bir adet olmak üzere toplamda üç filmde alınan dört TRPL ölçümünün grafiği Şekil 113' de görülebilir.



Şekil 113. Kuantum noktacıklar arası ışısız enerji transferinin tespiti için yapılan TRPL ölçümü grafiği

Şekil 113' de görüldüğü üzere bir film içinde kırmızı kuantum noktacı ile beraber bulunan yeşil kuantum noktacığın ışıma ömrü, yalnız bulunduğu film içindeki ışıma ömründen daha kısadır. Yani film içine yeşil kuantum noktacı ile beraber kırmızı kuantum noktacı konulduğu zaman yeşil kuantum noktacığın ışıma ömrü kısalmaktadır. Aynı bakış açısıyla kırmızı kuantum noktacı incelendiğindeyse film içine kırmızı kuantum noktacıyla beraber yeşil kuantum noktacı da konulduğunda ışıma ömrü uzamıştır. Bu tespit, uyarılan yeşil kuantum noktacığın ışıma yapmadan kırmızı kuantum noktacığa enerji aktardığını göstermektedir.

Alınan TRPL ölçümleri analiz edilip ışıma ömür hesabı yapıldığında yeşil kuantum noktacığın yalnız bulunduğu durumda ortalama ışıma ömrü 63,78ns olup karışık olarak film içinde bulunduğu durumda 51,94ns'ye düşmektedir. Kırmızı kuantum noktacığın ise yalnız bulunduğu durumda ortalama ışıma ömrü 27,29ns olup karışık olarak film içinde bulunduğu durumda 64,55ns'ye çıkmaktadır.

Enerji transfer verimliliği, T_{DA} vericinin alıcı ile beraber bulunduğu ışıma ömrü, T_D vericinin yalnız başına bulunduğu ışıma ömrü olmak üzere aşağıdaki formüle göre hesaplanabilir:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}$$

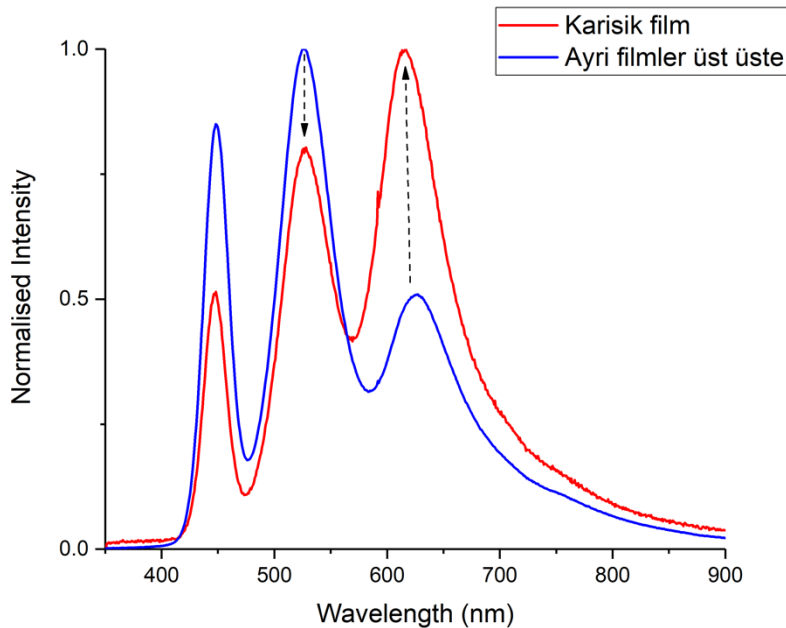
Bu formül kullanılarak hesap yapıldığında FRET enerji transferi verimliliğinin %18,56 olduğu görülür.

Kuantum noktacıkların ışıma ömürleriyle ilgili daha detaylı analiz verileri Tablo 40'de görülebilir.

Tablo 41. Kuantum noktacıkların TRPL analiz tablosu

Örnek	A ₁	τ ₁ (ns)	A ₂	τ ₂ (ns)	t _{ort} (ns)(genlik)
Yeşil (Tek)	4140.8 ±27.3	84.5 ±0.4	3744.4 ±51.0	40.9 ±0.6	63.78
Kırmızı (Tek)	2105.5 ±29.0	59.9 ±0.6	6386.1 ±96.8	16.6 ±0.3	27.29
Kırmızı (Karışık)	5662.8 ±30.4	87.5 ±0.4	3658.9 ±72.5	28.9 ±0.6	64.55
Yeşil (Karışık)	5213.8 ±34.0	70.3 ±0.3	3960.6 ±73.8	27.8 ±0.5	51.94

Aynı miktar malzeme kullanılarak ayrı ayrı hazırlanan filmlerin PET tabanlı OLED üzerindeki ışıma spektrumunun Şekil 7'deki tek bir film içinde karışık olarak hazırlandıkları ve yine PET tabanlı OLED üzerinden alınan ışıma spektrumuyla karşılaştırmalı grafiği Şekil 114'de görülebilir. Filmler ayrı ayrı hazırlandığında CRI değeri 82,6'ya düşmektedir ve CCT değeri 6422K olmaktadır.



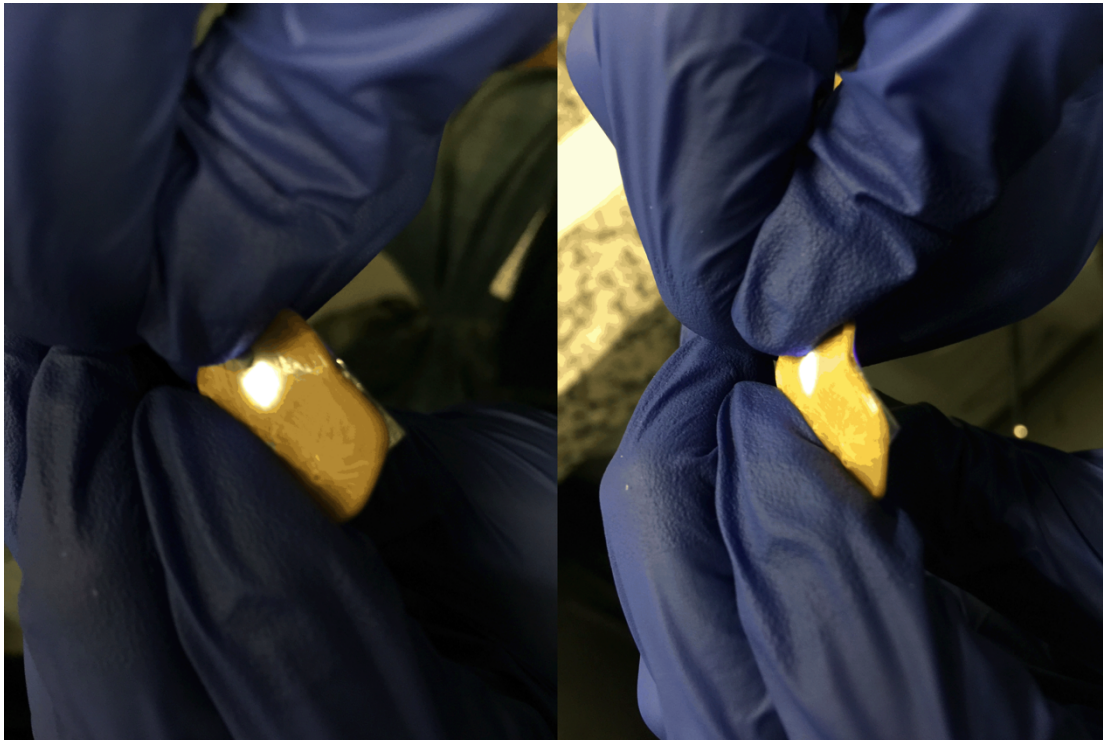
Şekil 114. Kuantum noktacıkların eşit miktarlarda olmalarına rağmen tek bir film içinde karışık bulunduğu ve ayrı filmler içerisinde bulunduğu durumlarda ürettikleri beyaz ışığın karşılaştırılması grafiği

Tüm sunulan bu sonuçlardan ve hesaplamalardan sonra hem yüksek CRI değeri elde etmek bakımından hem de düşük CCT değerine sahip sıcak beyaz ışık üretme amacına filmin kırmızı bileşenine enerji transferi yapılarak daha kolay erişilebilmesi bakımından hem de LED üzerine tek parça bir filmin sabitlenmesinin daha kolay olması bakımından kırmızı ve yeşil kuantum noktacıkların bir arada aynı film içinde kullanılmasının daha uygun olduğu görülmüştür.

4.3.2.6 Esnek OLED- QD film melez yapısı

Polystyrene ile üretilen ve esneklik özelliğine sahip olan filmler, OLED enkapsülasyonu için özel olarak üretilmiş morötesi ışık ile polimerize olan epoksi kullanılarak PET tabanlı esnek OLED üzerine sabitlenmiştir. Proje kapsamında ilk önerdiğimiz filmin üzerine aygıt fabrike etmek yerine bu şekilde bir enkapsülasyon sayesinde hem polimer filmin dayanıklılığı artırılmış hem de esnek bir bileşke yapı elde edilmiştir.

Proje sonucu olarak üretilen esnek kuantum noktacıklar tabanlı platformda üretilmiş yenilikçi organik ışık saçan diyotun fotoğrafları Şekil 115'te görülebilir.



Şekil 115. Esnek kuantum noktacık tabanlı yenilikçi organik ışık saçan diyot fotoğrafları

Aygıt fabrikasyonu konusunda 90,5'e varan CRI değerine ve 3239K CCT değerine sahip sıcak beyaz ışık üreten, kuantum noktacık tabanlı esnek organik ışık saçan diyot üretilmiştir. OLED ışıyan katmanında kullanılmak üzere mavi ışıyan CdZnS/ZnS tabanlı yüksek verimli kuantum noktacık üretilmiştir. Kaliteli beyaz ışığı elde etmek üzere renk değişimini sağlamak için yüksek verimli ve stabil InP/ZnS tabanlı kırmızı ve yeşil kuantum noktacıklar üretilmiştir. Bu kuantum noktacıklar en uygun oranda kullanılarak kaliteli beyaz ışığı oluşturacak polimer filmler üretilmiştir. Bu işlem sırasında ise polimer içindeki kuantum noktacıkların birbirine olan enerji transferi miktarı ayrıca hesaplanmıştır. Bu çalışma ACS Applied Materials and Interfaces dergisine gönderim için hazırlanmaktadır.

5. SONUÇ

Bu projede üç hedefimiz vardı. Bunlar;

1. yüksek kaliteli yarı iletken kuantum noktacıklarını sentezlemek,

- **%88 kuantum verimlilik ve 44 nm FWHM** değerine sahip InP temelli **InP/ZnS** kuantum noktacık yarıiletkenler **sentezlendi**. Bu çalışmamız Cd-içermeyen kuantum noktacıklar alanında birçok yeniliği içermesi ve yüksek kuantum verimlilik değerleri sayesinde 2016 yılında ACS dergilerinden **Journal of Physical Chemistry C** dergisinde yayınlandı. Sadece 2 yıl içerisinde Google scholar verilerine göre **21 atıf**, web of science verilerine göre 17 atıf aldı.
- **%98 kuantum verimlilik ve 27 nm FWHM** değerine sahip CdSe temelli **CdSe/ZnS** kuantum noktacıklar **sentezlendi**. Bu kuantum noktacık yapılar ile kendi başına durabilen (free-standing) esnek polimerik filmler üretildi ve bu filmler blue LED ile hibritleştirilerek yüksek kalitede beyaz ışık elde edildi. Hem ekran teknolojileri hem de aydınlatma teknolojileri için alternatif olabilecek çözümler, teorik hesaplamalar ve uygulamalar içeren yayınımız **Nanotechnology** dergisinde 2016 yılında yayınlanmıştır. Bu yayınımız da 2 yıl içerisinde **11 atıf** almıştır.
- Projedeki bu hedef başarılı bir şekilde yerine getirilmiştir.

2. kuantum noktacık temelli esnek tabanları hazırlamak,

- Kuantum noktacık temelli birçok film hazırlandı ve bu filmlerin hem saydam hem de homojen olmaları bu raporda da belirtildiği gibi başarılı bir şekilde gerçekleştirildi.
- **Hem CdSe/ZnS hem de InP/ZnS ve InP/ZnSeS/ZnS yapıda** kuantum noktacıkları ile **ayrı ayrı filmler üretildi ve bu filmlerin optik karakterizasyonu** gerçekleştirildi. Bu filmler ile beyaz ışığın parametrelerinden olan ve ışığın ne kadar gün ışığına yakın olduğunu gösteren CRI değeri bakımından da (CRI>90) çok yüksek kalitede beyaz ışık elde edildi. Bu değer üç renk ile elde edilebilecek en yüksek değerlerden biridir. Ayrıca **renk sıcaklığının da kontrol edilebildiği filmler** hazırlandı. **Hem day light hem de cool bölgede renk sıcaklığına sahip beyaz ışık elde edildi.**
- Cd-içermeyen malzeme sınıfına ait InP/ZnS kuantum noktacıkları kullanılarak hazırlanan filmler ile Förster resonance energy transfer mekanizması ayrıntılı bir şekilde incelendi. Bu çalışma 2017 yılında yine ACS dergilerinde **Journal of Physical Chemistry C** dergisinde yayınlandı. Sadece 1 yıl içerisinde 6 atıf almayı başardı. Bu çalışmanın da **esnek film içerisinde FRET mekanizmasının ayrıntılı işlendiği** ve yüksek verimli InP/ZnS kuantum noktacık sentezi ile birçok araştırmacı için çok faydalı bir çalışma olduğunu düşünüyoruz.
- Projedeki bu hedef başarılı bir şekilde yerine getirilmiştir.

3. beyaz ışık üretmek için OLED yapılarını esnek platformlar üzerinde üretmektir.

- OLED fabrikasyon ve karakterizasyon sisteminin üniversitemizde hem kurulması hem de aktif hale getirilmesi sağlandı. Kurulan bu sistem ile elektriksel olarak aktif hale getirilen ışığıcı tabaka ile çalışan cihazları üretmeyi başardık.
- Projede tarif edildiği gibi ışığıcı tabaka olarak hem organik malzemeyi hem de kuantum noktacıkları kullanarak mavi ışık yayan OLED cihazlarını ürettik. Ayrıca **esnek tabanlı OLED cihazını** da ürettik.
- Esnek OLED yapıları üzerine kaliteli beyaz ışık elde etmek amacıyla kırmızı ve yeşil Cd-içermeyen kuantum noktacıkları ile optimum konsantrasyondaki kuantum nokta-polimer karışımı kullanılarak elde edilen polimerik filmler, mavi ışık yayan OLED cihazı ile hibritleştirilerek çok yüksek kalite beyaz ışık elde edildi. Önerdiğimiz bu yapı sayesinde 90,5'e varan CRI değerine ve 3239K CCT değerine sahip sıcak beyaz ışık üretildi.
- Projenin bu hedefi de başarıyla yerine getirilmiştir.



Bu proje kapsamında gerçekleştirilen ve **uluslararası dergilerde yayınlanan 7 çalışma** aşağıda verilmiştir.

PROJEDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

- 1) Altintas Y., Kiremitler, N. B., Genç S., Onses, M. S., **Mutlugün E.**, "FRET enabled light harvesting within quantum dot loaded nanofibers", J. Phys. D: Appl. Phys. 51 065111, **2018**. (etki değeri: 2.588)
- 2) Altintas Y., Talpur M.Y., **Mutlugün E.**, "Cd-free Quantum Dot Pellets for Efficient White Light Generation", Optics Express, 25, 28371-28384, **2017**. (etki değeri: 3.307)
- 3) Altintas Y., Yazıcı, A. F., Unlu, M., Dadı, Ş., Genç S., **Mutlugün E.**, "Excitonic interaction amongst InP/ZnS salt pellets", Journal of Material Chemistry C, 5, 7328-7336, **2017**. etki değeri: 5.256)
- 4) Altintas Y., Talpur M.Y., **Mutlugün E.**, "Efficient FRET Donors of In(Zn)P/ZnS Quantum Dots", Journal of Physical Chemistry C, 121 (5), 3034-3043, **2017**. etki değeri: 4.536)
- 5) Altintas Y., Talpur M.Y., **Mutlugün E.**, "The Effect of Ligand Chain Length on the Optical Properties of Alloyed Core-Shell InPZnS/ZnS Quantum Dots", Journal of Alloys and Compounds, 711, 335-341, **2017**. etki değeri: 3.133)
- 6) Altintas Y., Talpur M.Y., Ünlü M., **Mutlugün E.**, "Highly Efficient Cd-Free Alloyed Core/Shell Quantum Dots with Optimized Precursor Concentrations", Journal of Physical Chemistry C, 120, 7885-7892, **2016**. etki değeri: 4.536)
- 7) Altintas Y., Genc S., Talpur M.Y., **Mutlugün E.**, CdSe/ZnS quantum dot films for high performance flexible lighting and display applications, Nanotechnology, 27, 295604-295612, **2016**. etki değeri: 3.440)

Aynı zamanda

- Proje kapsamında elde edilen know-how ile proje yürütücüsü özel aydınlatma sistemlerinde kuantum nokta entegre LED sistemleri üzerine çalışan NANOME NANO TEKNOLOJİ ARGE DANIŞMANLIK SANAYİ VE TİCARET LİMİTED ŞİRKETİni Ağustos 2017'de kurmuştur.
- Proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların bir uzantısı olarak proje yürütücüsü TÜBA GEBİP 2017 ödülü ile ödüllendirilmiştir.
- Proje kapsamında yüksek lisans ve doktora seviyesinde bilim insanlarının yetişmesine katkıda bulunulmuştur. Yüksek lisans öğrencisi Miray Ünlü ve Sinan Genç'in tez çalışmaları bu kapsamda projeye destek vermiştir. 2018 yılında sunulacak olan Emre Beşgazak'ın yüksek lisans tezi ve Yemliha Altintas'ın doktora tezinin de büyük bölümünde çıktılar bu proje kapsamındaki çalışmalardan oluşmuştur.

6. REFERANSLAR

- Altıntaş, Y., Talpur, M. Y. and Mutlugün, E. 2017. "Efficient Förster Resonance Energy Transfer Donors of In(Zn)P/ZnS Quantum Dots", J. Phys. Chem. C, 121, 3034–3043.
- BCC Research."Quantum dots: Global Market Growth and Future Commercial Prospects". Report no: NAN027C
<http://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/quantum-dots-market-prospects-nan027c.html>
Son erişim tarihi: 22 Mart 2014.
- Bourzac, K. 2013. "Quantum dots go on displays", Nature, 493, 283.
- Bozyigit, D., Yarema, O., Wood, V. 2013. "Origins of Low Quantum Efficiencies in Quantum Dot LEDs", Advanced Functional Materials. 23, 3024.
- Caruge, J.M., Halpert, J.E., Wood, V., Bulovic, V., Bawendi, M.G. 2008. "Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers", Nature Photonics 2, 247.
- Coe, S., Woo, W. K., Bawendi, M.G., Bulovic, V. 2002. "Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices", Nature, 420, 800.
- Colvin, V.L., Schlamp, M.C., Alivisatos, A.P. 1994. "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer", Nature, 370, 354.
- Dabbousi, B.O., Bawendi, M.G., Onitsuka, O., Rubner, M.F.1995. "Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites", Applied Physics Letters, 66, 1316.
- Demir, H.V., Nizamoğlu, S., Erdem, T., Mutlugün, E., Gaponik, N., Eychmüller, A. 2011. "Quantum dot integrated LEDs using photonic and excitonic color conversion", Nano Today, 6, 632.
- Erdem, T. ve Demir, H.V. 2011."Semiconductor nanocrystals as rare-earth alternatives", Nature Photonics, 5, 126.
- Erdem, T. ve Demir H.V. 2013. "Color science of nanocrystal quantum dots for lighting and displays", Nanophotonics, 2(1), 57-81.

- Erdem, T., Nizamoglu, S., Demir, H.V. 2012. "Computational study of power conversion and luminous efficiency performance for semiconductor quantum dot nanophosphors on light-emitting diodes," *Optics Express*, 20, 3275.
- Hu, L., Wu, H., Mantia, F.L., Yang, Y., Cui, Y. 2010. "Thin, Flexible Secondary Li-Ion Paper Batteries", *ACS Nano*, 4,10, 5843-5848.
- Jo, J-H., Kim, J-H., Lee, K-H., Han, C.-Y., Jang, E-P., Do, Y. R. and Yang, H.. 2016. "High-efficiency red electroluminescent device based on multishelled InP quantum dots", *Optics Letters*, 41, 3984-3987.
- Kaltenbrunner, M., White, M.S., Glowacki, E.D., Sekitani, T., Someya, T., Sariciftci, N.S., Bauer, S. 2012. "Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility", *Nature Communications*, 3, 770.
- Kim, D.H., Ghaffari, R., Lu, N., Wang, S., Lee, S.P., Keum, H., D'Angelo, R., Klinker, L., Su, Y., Lu, C., Kim, Y.S., Ameen, A., Li, Y., Zhang, Y., Graff, B., Hsu, Y.Y., Liu, Z.J., Ruskin, J., Xu, L., Lu, C., Omenetto, F.G., Huang, Y., Mansour, M., Slepian, M.J., Rogers, J.A. 2012. "Electronic sensor and actuator webs for large-area complex geometry cardiac mapping and therapy", *P.N.A.S*, doi:10.1073/pnas.1205923109.
- Kwak, J. et al. 2012. "Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure", *Nano Lett.* 12, 2362–2366.
- Leck, K.S, Divayana, Y., Zhao, D., Yang, X., Abiyasa, A.P., Mutlugün, E., Gao, Y., Liu, S., Tan, S.T., Sun, X.W., Demir, H.V. 2013. "A Quantum Dot Light-Emitting Diode with Quantum Dots Inside the Hole Transporting Layers", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (14), 6535–6540.
- Liu, S. W., Divayana, Y., Abiyasa, A.P., Tan, S.T., Demir, H.V., Sun, X.W. 2012. "On the triplet distribution and its effect on an improved phosphorescent organic light-emitting diode", *Applied Physics Letters*, 101, 093301.
- Mutlugün, E., Hernandez-Martinez, P.L., Eroğlu, C., Coşkun, Y., Erdem, T., Sharma, V.K., Ünal, E., Panda, S.K., Hickey, S.G., Gaponik, N., Eychmuller, A., Demir, H.V. 2012. "Large-area (over 50 cm × 50 cm) freestanding films of colloidal InP/ZnS quantum dots", *Nano Letters*, 12, 3986.
- Nizamoglu, S. ve Demir, H. V. 2009. "Förster resonance energy transfer enhanced color-conversion using colloidal semiconductor quantum dots for solid state lighting," *Applied Physics Letters*, 95, 151111.
- Philips Research. 2008. "A summary of "Green Switch" facts".

http://www.lighting.philips.com/pwc_li/main/shared/assets/images/Trends/green/energy_efficient_lighting_facts_boklet.pdf

boklet.pdf

Son erişim tarihi: 20 Mart 2014.

- Pacholski, C., Kornowski, A. & Weller, H. 2002. "Self-assembly of ZnO: From nanodots to nanorods", *Angew. Chemie - Int. Ed.* 41, 1188–1191.

- Qian, L., Zheng, Y., Xue, J., Holloway, P.H. 2011. "Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures", *Nature Photonics* 5, 543.

- Shahrjerdi, D. ve Bedell, S.W. 2013. "Extremely Flexible Nanoscale Ultrathin Body Silicon Integrated Circuits on Plastic", *Nano Letters*, 13 (1), 315–320.

- Shirasaki, Y., Supran, G. J., Bawendi, M. G., V. Bulovic. 2013. "Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies", *Nature Photonics*, 7, 13.

- Tessier, M. D., Dupont, D., De Nolf, K., De Roo, J., Hens, Z. 2015. "Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ ZnE (E = S,Se) Colloidal Quantum Dots", *Chem. Mater.*, 27, 4893–4898.

- Touch Display Research. 2013. "Touch Display Research forecasts AMOLED TV market will reach \$15.5 Billion by 2020".

http://touchdisplayresearch.com/?page_id=412

Son erişim tarihi: 20 Mart 2014.

- Yang, X., Mutlugün, E., Zhao, Y.B., Leck, K.S., Tan, S.T., Demir, H.V., Sun, X.W. 2013. "Solution Processed Tungsten Oxide Interfacial Layer for Efficient Hole-Injection in Quantum Dot Light-Emitting Diodes", *Small*, doi: 10.1002/sml.20130119.

- Yang, X., Zhao, D. W., Leck, K. S., Tan, S. T., Tang, Y. X., Zhao, J. L., Demir, H. V., Sun, X. W. 2012. "Full Visible Range Covering InP/ZnS Nanocrystals with High Photometric Performance and Their Application to White Quantum Dot Light-Emitting Diodes", *Advanced Materials*, 24, 4180-4185.

- Yang, Y., Peng, T., Ye, K. Q., Wu, Y., Liu, Y., Wang, Y. 2011. "High-efficiency and high-quality white organic light-emitting diode employing fluorescent emitters", *Organic Electronics*, 12, 29.



-Wang, L., Lin, J., Hu, Y., Guo, X., Lv, Y., Zhaobing, T. Zhao, J., Fan, Y., Zhang N., Wang, Y., and Liu, X. 2017. "Blue Quantum Dot Light-Emitting Diodes with High Electroluminescent Efficiency", ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 38755-38760.

- Wang, H. C., Zhang, H., Chen, H. Y., Yeh, H. C., Tseng, M. R., Chung, R. J., Chen, S.,* and Liu, R. S. 2017. "Cadmium-Free InP/ZnSeS/ZnS Heterostructure-Based Quantum Dot Light-Emitting Diodes with a ZnMgO Electron Transport Layer and a Brightness of Over 10 000 cd m⁻²", Small, 13, 1603962.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. EVREN MUTLUGÜN
Proje No:	114E107
Proje Başlığı:	Esnek Kuantum Noktacık Tabanlı Platformlarda Üretilen Yenilikçi Organik Işık Saçan Diyotlar
Proje Türü:	3501 - Kariyer
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ABDULLAH GÜL Ü.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/10/2014 - 01/04/2018
Onaylanan Bütçe:	292051.0
Harcanan Bütçe:	249600.28
Öz:	<p>Işık saçan organik diyotlarda renk saflığı ve dalga boyunun ayarlanabilmesini sağlamak için kuantum noktacıkları kullanmak büyük önem arz etmektedir. Yarı iletken koloidal kuantum noktacıklar biyo-teknolojiden opto-elektronığe uzanan geniş bir yelpazede ışık hasadı uygulamaları için oldukça önemli malzemelerdir. Birkaç nanometreden onlarca nanometreye uzanan fiziksel boyutları, kuantum noktacıkların kuantum mekaniksel özelliklerini ön plana çıkarır. Boyutlarının değiştirilmesiyle optik ışıma ve soğurma tayflarının değişimi, dar ışıma tayfları, yüksek kuantum verimlilikleri ve uzun süreli ışıma kararlılıkları kuantum noktacıkları diğer ışık saçan organik boya ve floroforlardan üstün hale getirmektedir.</p> <p>Bu proje kapsamında yüksek verimli, Cd içermeyen, InP-tabanlı InP/ZnS kuantum noktacıık yarıiletken malzemeleri sentezlendi. Geliştirdiğimiz sentez reçetesi sayesinde kuantum verimlilik değerlerini yeşil ışık yayan kuantum noktacıklarda %90'lara yükseltmeyi ve renk saflığının göstergesi olan FWHM değerini ise 44 nm'ye kadar düşürmeyi başardık.</p> <p>Sentezlenen kuantum noktacıklar polimer içerisine gömülerek polimerik filmler hazırlandı ve bu polimerik filmler içerisindeki donör ve acceptor kuantum noktacıklar arasındaki enerji transferi araştırıldı. Ayrıca Cd içermeyen bu yarıiletken nanokristaller mavi LED üzerinde renk dönüşüm ajanları olarak kullanılarak beyaz ışığın tüm parametreleri araştırıldı ve kullanılan yöntem ile teorik hesaplamalar sayesinde kaliteli beyaz ışık üretimi gerçekleştirildi. Yüksek miktardaki renk saflığından dolayı Cd-tabanlı CdSe/ZnS kuantum noktacıkları da beyaz ışık üretiminde kullanılmak üzere sentezlendi. %98 kuantum verimliliğine ve 27 nm FWHM değerine ulaşıldı. Gerek CdSe temelli, gerekse InP temelli malzemeler için gerçekleştirilen bu çalışmalarda bu malzemeler için dünyadaki en yüksek kalite değerlerine ulaşılmıştır.</p> <p>Sentezlenen numuneler ile kendi başına durabilen esnek polimerik filmler üretildi ve yüksek saflıkta ışık yayan kuantum noktacıklar içeren polimerik filmler sayesinde yüksek kalitede beyaz ışık elde edildi.</p> <p>Son olarak, üniversitemize OLED üretim sistemi alt yapısının kurulmasını takiben farklı mimarilere sahip OLED cihazları üretildi. Ayrıca son yıllarda kuantum noktacıık içeren OLED cihazlarındaki gelişmeler ışığında laboratuvar ortamında sentezlediğimiz kuantum noktacıkları OLED mimarisi içerisinde verimli bir şekilde kullanmayı ve esnek özellikteki OLED cihazını aktif bir şekilde çalıştırmayı başardık. Üretilen cihazların karakterizasyonu sonucunda kuantum noktacıık içeren OLED cihazının daha verimli ve kararlı olduğu anlaşıldı. Bu doğrultuda üniversitemiz laboratuvarında üretilen en verimli OLED cihazının üzerine projede açıklandığı şekliyle kendi başına durabilen esnek filmler konularak kaliteli beyaz ışık elde edildi. Dünyada ilk kez bu yaklaşımla üretilen yüksek kalitedeki beyaz ışığın ve sunulan bu yaklaşımın yeni teknolojilerle birlikte aktif bir şekilde kullanılacağını düşünmekteyiz.</p>
Anahtar Kelimeler:	Kuantum noktacıkları, ışık saçan diyotlar, ısınımsal ve ısınımsal olmayan enerji transferi
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

Proje Yapılan Yayınlar:	<ol style="list-style-type: none">1- Excitonic interaction amongst InP/ZnS salt pellets (Makale - İndeksli Makale),2- The effect of ligand chain length on the optical properties of alloyed core-shell InPZnS/ZnS quantum dots (Makale - İndeksli Makale),3- Efficient Forster Resonance Energy Transfer Donors of In(Zn)P/ZnS Quantum Dots (Makale - İndeksli Makale),4- Highly Efficient Cd-Free Alloyed Core/Shell Quantum Dots with Optimized Precursor Concentrations (Makale - İndeksli Makale),5- CdSe/ZnS quantum dot films for high performance flexible lighting and display applications (Makale - İndeksli Makale),6- Cd-free quantum dot pellets for efficient white light generation (Makale - İndeksli Makale),7- FRET enabled light harvesting within quantum dot loaded nanofibers (Makale - Diğer Hakemli Makale),
-------------------------	---

TÜBİTAK