EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

ZnS:Mn⁺², CdTe VE CdTe/ZnS:Mn⁺² ESASLI NANOPARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI, OPTİK VE NÜKLEER DEDEKSİYON SİSTEMLERİNDEKİ UYGULAMA POTANSİYELLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Onur KAHVECİ

Tez Danışmanı: Yard. Doç. Dr. Mehmet BAYBURT

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 622.02.01 Sunuş Tarihi : 03.09.2012

> Bornova-İZMİR 2012



Sayın **Onur KAHVECİ** tarafından **DOKTORA** tezi olarak sunulan "**ZnS:Mn**⁺², **CdTe ve CdTe/ZnS:Mn**⁺² **Esaslı Nanoparçacıkların Hazırlanması, Optik ve Nükleer Dedeksiyon Sistemlerindeki Uygulama Potansiyellerinin Araştırılması**" başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 03/09/2012 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu-ile başarılı bulunmuştur.

<u>Jüri Üyeleri</u>:

<u>İmza</u>

Jüri Başkanı	: Prof. Dr. Perihan ÜNAK
Raportör Üye	: Yard. Doç. Dr. Mehmet BAYBURT
Üye	: Prof. Dr. Ferah Serap EREE§
Üye	: Doç. Dr. Fazilet Zümrüt BİBER MÜFTÜLER
Üye	: Doç. Dr. Uğur AVCIBAŞI



ÖZET

ZnS:Mn⁺², CdTe VE CdTe/ZnS:Mn⁺²ESASLI NANOPARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI, OPTİK VE NÜKLEER DEDEKSİYON SİSTEMLERİNDEKİ UYGULAMA POTANSİYELLERİNİN ARAŞTIRILMASI

KAHVECİ, Onur

Doktora Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı Tez Danışmanı: Yard. Doç. Dr. Mehmet BAYBURT Eylül 2012, 116 sayfa.

Son on yıl içerisinde nanoteknolojide yaşanan buluşlar, birçok uygulama alanında önemli gelişmeler meydana getirmiştir. Büyüklükleri 20 nm nin altında ayarlanabilir parçacık boyutu ve kolay yüzey kimyasına sahip kuantum nokta özellikli nanoparçacıklar, kanser hücrelerinin hedeflenmesi, biyolojik ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok uygulama alanı için nano ölçekte algılama ve görüntüleme olanağı sağlamaktadır.

 $ZnS:Mn^{+2}$, CdTe CdTe/ZnS:Mn⁺² ve Bu tezin amacı, esaslı nanoparçacıkların hazırlanması, optik ve nükleer dedeksiyon sistemlerindeki uvgulama potansivellerinin arastırılmasıdır. Bu amacla, ZnS:Mn⁺², CdTe ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları ıslak kimya yolu ile sentezlenmişlerdir. İlk olarak l-sistein kaplı ZnS:Mn⁺² nanoparcacıkları yüzey aktif madde varlığında sulu cözeltiden sülfürün cöktürülmesi ile hazırlanmıstır. Olusan bevaz cökelek 60 ⁰C de 30 dakika bekletildikten sonra yeniden çözülerek oluşan ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları 4 gün oda sıcaklığında suda diyaliz edilmiş daha sonra da toz şeklinde ayırmak için dondurarak kurutma tekniği ile kurutulmuştur. ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarını silika ile kaplamak için ise tetraetilortosilikat (TEOS) kullanılmıştır. CdTe nanoparçacıklarının sentezi için, Cd asetat, tri-n-oktilfosfin oksit (TOPO), tetradesilfosfonik asit (TDPA) ve sodyumborhidrür (NaBH₄) azot atmosferinde üç boyunlu bir balonda birleştirilmiştir. Kırmızımsı renkli Cd asetat tozu, yaklaşık 120 °C de çözünmüş ve renksiz homojen bir çözelti haline gelmiştir. Bu sıcaklıkta tellür stok çözeltisinin eklenmesi ile CdTe nanoparçacıkları elde edilmiştir. Son olarak ZnS:Mn⁺² ve CdTe nanoparçacıkları üç boyunlu bir balonda birleştirilmiş ve çözeltiye sırası ile TDPA, toluen, metanol ve kloroform eklenmiş ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları sentezlenmiştir.

Sentezlenen nanoparçacıklar taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), x-ışın kırınımı (XRD), floresans ve termolüminesans (TL) ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Buna ek olarak elektriksel özelliklerin belirlenmesi amacıyla, nanoparçacıkların UVB ve ¹³⁷Cs radyasyonu altında zamana bağlı ve zamana bağlı olmayan elektriksel direnç ölçümleri yapılmıştır. Deneylerden ve analizlerden elde edilen sonuçlar ZnS:Mn⁺² (UVB ve ¹³⁷Cs), CdTe (UVB ve ¹³⁷Cs) ve CdTe/ZnS:Mn⁺² (¹³⁷Cs) nanoparçacıklarının radyasyona duyarlı olduklarını göstermektedir. Sonuç olarak bu çalışma, sentezlenen nanoparçacıkların nükleer dedeksiyon sistemlerinde uygulanabilme potansiyeli olduğunu göstermektedir.

Anahtar sözcükler: Nanoparçacıklar, nanoteknoloji, dedeksiyon, optik, elektriksel.

ABSTRACT

PREPERATION OF ZnS:Mn⁺², CdTe AND CdTe/ZnS:Mn⁺² NANOPARTICLES, INVESTIGATION OF THEIR POTANTIALS IN OPTICAL AND NUCLEAR DETECTION SYSTEMS

KAHVECİ, Onur

PhD in Nuclear Sciences Supervisor: Asst. Prof. Mehmet BAYBURT September 2012, 116 pages.

The discoveries of nanotechnology in the last decade constituted important developments in many application fields. Quantum dots nanoparticles which has adjustable particle size under 20 nm and easy surface chemistry provide nanoscale imaging and sensing for many application areas like cancer cell targeting, biological and biomedical applications.

The aim of this thesis is preperation of ZnS:Mn⁺², CdTe and CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparticles and the investigation of their potentials in optical and nuclear detection systems. For this purpose, ZnS:Mn⁺², CdTe and CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparticles were synthesized by a wet chemical route. First, lcysteine coated ZnS:Mn⁺² nanoparticles were prepared by precipitation of the sulfide from aqueous solution in the presence of the surfactant. After waiting the white precipitate formed, for 30 min at 60 °C, ZnS:Mn⁺² nanoparticles which was formed by re-dissolvation were dialysed in water for 4 days and then these particles were dryed using freeze-drying method to dissolve in powder form. Tetraethylorthosilicate (TEOS) was used to coat the ZnS:Mn⁺² nanoparticles. Cd acetate, tri-n-octylphosphine oxide (TOPO), tetradecylphosphonic acid (TDPA) and NaBH₄ were loaded in a three-neck flask under a flow of nitrogen for preparing CdTe nanoparticles. Reddish Cd acetate powder was dissolved at about 120 ⁰C and it became a colorless homogeneous solution. Introducing tellurium stock solution in this temperature yields CdTe nanoparticles. Lastly ZnS:Mn⁺² and CdTe nanoparticles were loaded in a three-neck flask and than were respectively injected TDPA, toluene, methanol ve chloroform into this solution and CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparticles were synthesized.

The resulting particles were characterized by means of scanning electron

microscopy (SEM), fluorescence measurements, x-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), thermoluminescence (TL) measurements. In addition, in order to determine the electrical properties, time dependent and non-time dependent electrical resistivities of nanoparticles were measured under UVB and ¹³⁷Cs radiation sources. Results obtained from the experiments and analysis demonstrates that ZnS:Mn⁺² (both UVB and ¹³⁷Cs), CdTe (both UVB and ¹³⁷Cs) and CdTe/ZnS:Mn⁺² (¹³⁷Cs) nanoparticles are sensitive to radiation. As a result, this study shows that nanoparticles synthesized in this thesis have an application potential in nuclear detection systems.

Key words: Nanoparticles, nanotechnology, detection, optical, electrical.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi, tecrübe ve kıymetli görüşlerinden yararlandığım, yakın ilgisini esirgemeyen danışman hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Mehmet Bayburt'a, Enstitü olanaklarını kullanabilmem için her türlü kolaylığı sağlayan ve değerli katkılarını aldığım Enstitü Müdürü Sayın Prof. Dr. Perihan Ünak'a, tezimin biçimlenmesi ve malzemelerin test edilmesi aşamalarında fikirlerinden faydalandığım Sayın Dr. Serdar Akdurak'a, nanoparçacıkların sentezi konusunda her türlü yardımda bulunan Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı çalışanlarına, nanoparçacıkların optik özelliklerinin belirlenmesinde laboratuvar olanaklarını açan Sayın Prof. Dr. Turgay Karalı'ya, tezimin birçok aşamasında yardımlarını gördüğüm Sayın Yard. Doç. Dr. Coşkun Harmanşah'a, sentezlenen malzemelerin analiz aşamalarında yakın ilgilerini gördüğüm, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü ve Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü çalışanlarına, gösterdikleri sabır ve anlayış için anneme, babama, ablama ve değerli vaktini ayırdığı için sevgili kardeşim Yüksek Ziraat Mühendisi Özgür Kahveci'ye teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

ÖZETv
ABSTRACT vii
TEŞEKKÜRix
ŞEKİLLER DİZİNİxv
ÇİZELGELER DİZİNİ xxiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİxxv
1.GİRİŞ1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR
3.NANOTEKNOLOJİ VE KUANTUM NOKTALARI6
3.1 Nano Bilimin Tarihsel Gelişimi ve Uygulamalar6
3.2 Nano Ölçek Materyaller ve Kuantum Mekaniği10
3.3 Atomdan Moleküle Kuantum Noktaları13
3.3.1 Kuantum noktalarının optik özellikleri18
3.3.2 Kuantum nokta sentezi
3.3.3 Kuantum noktalarının analiz yöntemleri
3.3.4 Kuantum noktalarının uygulama alanları40
4. RADYASYON DEDEKTÖRLERİ48

İÇİNDEKİLER (devam)

<u>Sayfa</u>

4.1 Gazlı Dedektörler	49
4.2 Sintilasyon (Parıldama) Dedektörleri	51
4.3 Yarıiletken Dedektörler	52
5. MATERYAL VE YÖNTEM	55
5.1 Tez Çalışmasında Kullanılan Malzeme ve Cihaz Listesi	55
5.2 ZnS:Mn ⁺² Nanoparçacıklarının Sentezi	56
5.2.1 ZnS:Mn ⁺² ₍₂₎ Nanoparçacıklarının Silika İle Kaplanması	59
5.3 CdTe Nanoparçacıklarının Sentezi	59
5.3.1 CdTe ₍₁₎ nanoparçacıklarının sentez yöntemi	59
5.3.2 CdTe ₍₂₎ nanoparçacıklarının sentez yöntemi	61
5.4 CdTe/ZnS:Mn ⁺² Nanoparçacıklarının Sentezi	62
5.5 Yapı ve Yüzey Analizleri	63
5.5.1 Yapı analizleri	64
5.5.2 Yüzey analizleri	64
5.6 Optik Analizler	64
5.6.1 TL analizleri	64
5.6.2 Floresans analizleri	65

İÇİNDEKİLER (devam)

<u>Sayfa</u>

5.7 Elektriksel analizler
5.7.1 Elektriksel direnç ölçüm kartı tasarlanması
5.7.2 Vakumda kurutma işlemi
5.7.3 Elektriksel direnç ölçüm düzeneği68
5.7.4 UVB radyasyonu altında farklı kalınlıklı örneklerin zamana bağlı elektriksel direnç ölçüm yöntemi70
5.7.5 ¹³⁷ Cs radyasyon kaynağına bağlı elektriksel direnç ölçüm yöntemi70
6. BULGULAR
6.1 Sentezlenen Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu72
6.1.1 ZnS:Mn ⁺² nanoparçacıklarının karakterizasyonu72
6.1.2 CdTe nanoparçacıklarının karakterizasyonu
6.1.3 CdTe/ZnS:Mn ⁺² nanoparçacıklarının karakterizasyonu80
6.2 Optik Analizler
6.2.1 TL analizleri
6.2.2 Floresans analizleri
6.3 Elektriksel Analizler
6.3.1 Ortama bağlı elektriksel direnç ölçümleri
6.3.2 Farklı kalınlıklı nanoparçacıkların farklı ortamlardaki elektriksel dirençleri

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa	

6.3.3 Farklı kalınlıklı nanoparçacıkların UVB radyasyonu altında zamana bağlı elektriksel direnç ölçümleri
6.3.4 ¹³⁷ Cs radyasyon kaynağına bağlı elektriksel direnç ölçümleri
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA95
7.1 ZnS:Mn ⁺² Nanoparçacıklarının Sentez ve Optik Analiz Sonuçları
7.1.1 ZnS:Mn ⁺² nanoparçacıklarının sentez sonuçları
7.1.2 ZnS:Mn ⁺² nanoparçacıklarının TL sonuçları
7.1.3 ZnS:Mn ⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının floresans analiz sonuçları 96
7.2 CdTe Nanoparçacıklarının Sentez ve Optik Analiz Sonuçları
7.3 CdTe/ZnS:Mn ⁺² Nanoparçacıklarının Sentez ve Optik Analiz Sonuçları 98
7.4 Elektriksel Analiz Sonuçları
7.4.1 Zamana bağlı olmayan (statik) ölçümler
7.4.2 Zamana bağlı (dinamik) ölçümler 100
7.4.3 ¹³⁷ Cs radyasyon kaynağına bağlı elektriksel direnç ölçüm sonuçları 102
8. ÖNERİLER 103
KAYNAKLAR DİZİNİ104
ÖZGEÇMİŞ116

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ekil</u> <u>Sayfa</u>	<u>Şekil</u>
.1 Doktora çalışmasının kısa bir özeti	1.1
.1 Kuantum noktalarının bazı uygulamaları	2.1
.1 Lycurgus fincanı	3.1
.2 Karbon nanotüplerin 50 nm çaplı ilk net ve temiz görüntüleri	3.2
.3 Bakır üzerinde demir atomları ile elde edilmiş dört STM görüntüsü8	3.3
.4 C ₆₀ fulleren molekülünün 3 boyutlu modeli	3.4
.5 İki boyutlu hegzagonal örgüde "graphene" nin şematik gösterimi10	3.5
.6 Nano ve mikro büyüklüğünü tanımlayan ve biyolojik nesnelerle kıyaslayan uzunluk ölçeği11	3.6
.7 Kuantum mekaniksel tünel olayı13	3.7
.8 Kuantum noktalarının temsili gösterimi14	3.8
.9 Bağlı atom sayısına göre bir yarıiletkenin elektronik enerji seviyelerinin gösterimi	3.9
.10 Hacimli yarıiletken ve yarıiletken kuantum noktasının enerji bantları .16	3.10
.11 Yarıiletkenin enerji seviyeleri ve bir elektron-boşluk (exciton) çiftinin meydana gelmesi16	3.11
.12 CdSe kuantum noktalarının büyüklüğe bağlı bant aralığı, E_g (d)17	3.12
.13 Kuantum noktalarının büyüklüğe bağlı olarak enerji aralığının değişimi	3.13

<u>Şekil</u>	Sayfa
3.14	Kolloidal CdSe kuantum noktalarının soğurma (düz çizgiler) ve yayınlama (kesikli çizgiler) spektrumları
3.15	a.Farklı büyüklükteki CdSe kuantum noktalarının çözelti fotoğrafı b.UV ışığı altındaki görünümleri
3.16	Kuantum noktaları ve kaplama özellikleri
3.17	Kolloidal kuantum noktalarının sentezi için tipik bir reaksiyon ortamı 22
3.18	Tümör hücrelerini hedeflemek amacıyla kuantum noktalarının çeşitli ligandlarla kaplanması24
3.19	CdS nanoparçacıklarının soğurma ve yayınlama spektrumları 25
3.20	Kolloidal CdSe çözeltilerinin soğurma spektrumu
3.21	II-VI yarıiletken nanoparçacıkları hazırlama yaklaşımlarının sınıflandırılması
3.22	HgTe nanokristallerinin (thiol sentezi ile) x-ışın kırınım spektrumu 27
3.23	Optik mikroskopta, a.Geçen ışığa bağlı b. yansıyan ışığa bağlı iki farklı yöntem
3.24	Yakın-alan optik mikroskobunun şematik resmi
3.25	Optik ve elektron mikroskoplarının görüntüleme yeteneklerine göre karşılaştırılması
3.26	a. TEM ve b. SEM çalışma ilkesi
3.27	STM de tarama işlemi

<u>Şekil</u> <u>Sayfa</u>	<u>Şekil</u>
3.28 Bakır zemin üzerine yerleştirilmiş 48 demir atomunun düşük sıcaklıkta çekilmiş bir STM görüntüsü	3.28
3.29 AFM nin çalışma ilkesi	3.29
3.30 Bir silikon AFM iğnesi	3.30
 3.31 Perrin–Jablonski diyagramı soğurma, floresans ve fosforesansın birbirlerine göre bağıl konumları	3.31
3.32 Bir spektroflorometrenin genel yapısı	3.32
3.33 Bir TL/OSL ölçüm sisteminin şematik gösterimi	3.33
3.34 Elektromanyetik spektrumun UV bölgesi ve bölümleri	3.34
3.35 Bragg yasasının ispatı40	3.35
3.36 Çoklu duvarlı karbon nanotübe CdSe/ZnS kuantum noktalarının bağlanma şeması	3.36
 3.37 350 nm dalga boyu ile uyarılan çok duvarlı karbon nanotübe bağlı CdSe/ZnS kuantum noktalarının floresan mikroskop görüntüsü42 	3.37
3.38 Aynı şartlar altında uyarılan kuantum noktaları ve Texas kırmızısına ait foto-sönümleme eğrileri	3.38
3.39 Kuantum noktaları ile <i>in-vivo</i> hedefleme ve görüntüleme a. Doku inceleme b. Sentinel lenf nodu tarafından alınan kuantum noktalarının yakın-kızılötesi floresansı c. Yaşayan bir fareye enjekte edilmiş kuantum noktaları ile <i>in vivo</i> çalışması d. Bir faredeki prostat tümörünün moleküler hedefleme ve görüntülemesi	3.39

xviii

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.40	Lazerin çalışması ve iki seviyeli sistemin olası elektronik geçişleri a. Çalışma ilkesi b. Soğurma c. Uyarıılmış yayınlama d. Anlık yayınlama
3.41	Güneşten yayınlanan radyasyon şiddetinin dalga boyuna göre değişimi.45
3.42	Tek elektronlu transistörün şematik gösterimi
4.1	Bir dedektör sisteminin blok şeması
4.2	Tipik bir gazlı dedektör, a. Akım ölçümü b. Yük ölçümü
4.3	Üç farklı parçacık tipi için dedektörde toplanan yükün tübe uygulanan voltaja bağlılığı
4.4	Parıldama mekanizması
4.5	Bir sintilasyon (parıldama) dedektörünün çalışması 52
4.6	Yalıtkan, iletken ve yarıiletkenlerin basitleştirilmiş enerji bant yapıları gösterimi
4.7	a. P-n eklemi, b. P-n eklemine ters gerilim uygulanması ve radyasyon dedektörü olarak kullanılması
5.1	ZnS:Mn ⁺² nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan yöntemler, a. ZnS:Mn ⁺² ₍₁₎ ve ZnS:Mn ⁺² ₍₃₎ sentezinde kullanılan yöntem b. ZnS:Mn ⁺² ₍₂₎ sentezinde kullanılan yöntem
5.2	Nanoparçacıkların diyaliz işlemi
5.3	Dondurarak kurutma tekniği ve sentezlenen ZnS:Mn ⁺² nanoparçacıklar.59

<u>Şekil</u> <u>Sayfa</u>
5.4 Sentezlenen CdTe nanoparçacıkları
5.5 TDPA sentezinde buz banyosu61
5.6 CdTe ₍₂₎ Sentezi a. Deney düzeneği b. Laboratuvar ortamında CdTe ₍₂₎ nanoparçacıkları
5.7 CdTe/ZnS:Mn ⁺² nanoparçacıklarının sentez yöntemi63
5.8 a. Nanoparçacıkların UVB ile ışınlanması, b.Termolüminesans işlemi .64
5.9 a. UVB lambanın yayınım spektrumu, b.TL cihazı65
5.10 Floresans spektrumlarının yorumlanmasında kullanılan renk ölçeği66
5.11 Tasarlanan ilk direnç ölçüm kartının baskı devre şeması67
5.12 Tasarlanan elektriksel direnç ölçüm kartları, a.Artan kalınlıklı b.Sabit kalınlıklı
5.13 Ters E şeklinde tasarlanan elektriksel direnç ölçüm kartı
5.14 Elektriksel direnç ölçüm düzeneği68
 5.15 ZnS:Mn⁺² ve ZnS:Mn⁺²_(Si) nanoparçacıkları için a. Direnç ölçüm kartı b. Deney düzeneği
5.16 Farklı kalınlıklı örnekler için a.Direnç ölçüm kartı b.Deney düzeneği69
5.17 Farklı kalınlıklı ZnS:Mn ⁺² , CdTe ve CdTe/ZnS:Mn ⁺² nanoparçacıkları için a. Direnç ölçüm kartı b. Deney düzeneği70

<u>Şekil</u>	Sayfa
5.18	¹³⁷ Cs radyasyon kaynağına bağlı elektriksel direnç ölçüm yöntemi 71
5.19	Nanoparçacıkların elektriksel direnç ölçüm düzeneği
6.1	ZnS:Mn ⁺² ₍₁₎ nanoparçacıklarının XRD spektrumu
6.2	ZnS:Mn ⁺² ₍₁₎ nanoparçacıklarının SEM görüntüsü
6.3	ZnS:Mn ⁺² (143,2 nm) nanoparçacıklarının yatay AFM görüntüsü 74
6.4	ZnS:Mn ⁺² (143,2 nm) nanoparçacıklarının üst AFM görüntüsü
6.5	ZnS:Mn ⁺² ₍₂₎ nanoparçacıklarının XRD spektrumu
6.6	$ZnS:Mn^{+2}_{(2)}$ nanoparçacıklarının SEM görüntüsü
6.7	ZnS:Mn ⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının yatay AFM görüntüsü 76
6.8	ZnS:Mn ⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının üst AFM görüntüsü
6.9	$ZnS:Mn^{+2}_{(Si)}$ nanoparçacıklarının yatay AFM görüntüsü
6.10	$ZnS:Mn^{+2}_{(Si)}$ nanoparçacıklarının üst AFM görüntüsü
6.11	CdTe nanoparçacıklarının XRD spektrumu
6.12	CdTe nanoparçacıklarının SEM görüntüsü 79
6.13	CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının yatay AFM görüntüsü 80
6.14	CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının üst AFM görüntüsü 80
6.15	CdTe/ZnS:Mn ⁺² (1) nanoparçacıklarının XRD spektrumu

<u>Şekil</u> <u>Sayfa</u>
6.16 CdTe/ZnS:Mn ⁺² (1) nanoparçacıklarının SEM görüntüsü81
6.17 UVB radyasyonu ile ışınlanan nanoparçacıkların TL yayınlamaları82
6.18 ZnS:Mn ⁺² (55.95 nm) nanoparçacıklarının doz-yanıt eğrisi
6.19 ZnS:Mn ⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının floresans spektrumu84
6.20 ZnS: $Mn^{+2}_{(3)}$ nanoparçacıklarının floresans spektrumu
6.21 CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının floresans spektrumu
6.22 CdTe ₍₂₎ nanoparçacıkların floresans spektrumu
6.23 CdTe/ZnS:Mn ⁺² ₍₁₎ nanoparçacıklarının floresans spektrumu
6.24 CdTe/ZnS: $Mn^{+2}_{(2)}$ nanoparçacıklarının floresans spektrumu
6.25 ZnS:Mn ⁺² (143,2 nm) nanoparçacıklarının UVB radyasyonu altında zamana bağlı elektriksel dirençleri90
6.26 Farklı kalınlıklı CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının UVB radyasyonu altında zamana bağlı elektriksel dirençleri
6.27 Farklı kalınlıklı CdTe/ZnS:Mn ⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının UVB radyasyonu altında zamana bağlı elektriksel dirençleri92
6.28 ZnS:Mn ⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının ¹³⁷ Cs radyasyon kaynağına olan duyarlılıkları
 6.29 CdTe (mor floresans) nanoparçacıklarının ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına olan duyarlılıkları

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
7.1	ZnS:Mn ⁺² ₍₃₎ (siyah) nanoparçacıklarının floresans spektrumunun ZnS:Mn ⁺² (55,95 nm) (kırmızı) nanoparçacıklarının floresans spektrumu ile karşılaştırılması	97
7.2	Sentezlenen CdTe (22,1 nm) ve CdTe (mor floresans) nanoparçacıklarının a. Laboratuvar ışığı altında b. UVC ışığı altındaki görünümleri	98
7.3	Aynı standartlarda CdTe/ZnS: $Mn^{+2}_{(1)}$ ve CdTe/ZnS: $Mn^{+2}_{(2)}$ nanoparçacıklarının floresans spektrumu	99
7.4	CdTe nanoparçacıklarının UVB radyasyonu ile ışınlama zamanına göre elektriksel direncinin değişimi	101

xxiii

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u> <u>Sayfa</u>		
3.1 Nanoparçacıkların sınıflandırılması12		
3.2 Soğurma-yayınlama spektrumuna ait sayısal veriler		
3.3 Periyodik cetvelin II. ve VI. grupları arasındaki yarıiletken elementler24		
3.4 Bazı lüminesans çeşitleri		
5.1 Sentezlerde kullanılan kimyasal malzeme listesi		
5.2 Tez çalışmasında kullanılan cihaz listesi		
5.3 ZnS:Mn ⁺² nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan malzeme miktarları57		
5.4 CdTe /ZnS:Mn ⁺² nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan malzeme miktarları		
6.1 ZnS:Mn ⁺² (55,95 nm) ve ZnS:Mn ⁺² _(Si) nanoparçacıklarının farklı ortamlardaki elektriksel dirençleri		
6.2 Farklı kalınlıklı CdTe (22.1 nm) nanoparçacıklarının farklı ortamlardaki elektriksel dirençleri		
6.3 Farklı kalınlıklı CdTe/ZnS:Mn ⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının ortama bağlı elektriksel direncinin değişimi (ortalama ± % hata)		
 6.4 CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının UVB radyasyonuna bağlı olarak elektriksel direncinin değişimi (ortalama ± % hata)90 		
 6.5 CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının UVB radyasyonuna bağlı olarak elektriksel direncinin değişimi (ortalama ± % hata)		

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çize</u>	lge	<u>Sayfa</u>
7.1	ZnS:Mn ⁺² (143,2 nm) nanoparçacıkları ile ZnS:Mn ⁺² (55,95 nm) nanoparçacıkların AFM görüntülerinden elde edilen sonuçların	
	karşılaştırılması	
7.2	CdTe/ZnS:Mn ⁺² ₍₁₎ ve CdTe/ZnS:Mn ⁺² ₍₂₎ nanoparçacıklarının floresa yayınlama ölçüm değerleri	ns 98
7.3	$ZnS:Mn^{+2}{}_{(2)}, ZnS:Mn^{+2}{}_{(Si)}, CdTe_{(1)} ve CdTe/ZnS:Mn^{+2}{}_{(1)}$ nanoparçacıklarının elektriksel direnç ölçüm sonuçları.	100

<u>Simgeler</u>	Açıklama		
CH ₃ OH	Metanol		
C ₂ H ₅ OH	Etanol		
λ	Dalga Boyu		
θ	Gelme Açısı		
Å	Angström		
<u>Kısaltmalar</u>			
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu		
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu		
MRG	Manyetik Rezonans Görüntüleme		
XRD	X-ışın Kırınımı		
PET	Pozitron Yayınlama Tomografisi		
UV	Ultraviyole		
WHO	Dünya Sağlık Örgütü		
TL	Termolüminesans		
TDPA	Tetradesilfosfonik asit		
ТОРО	Tri-n-oktilfosfin oksit		

1. GİRİŞ

Metrenin milyarda birini ifade eden 'nanometre' ölçeği ile ilgilenen bilim "Nanobilim" olarak bilinmektedir. Einstein'in, doktora tezinin bir bölümünde seker molekülünün boyutunu 1 nm (10^{.9}m) olarak hesaplaması, bu alana yönelik dikkat çekici bir yaklaşımdır. Nanobilim, son yıllarda keşfedilen taramalı tünelleme ve atomik kuvvet mikroskobisi ile uygulamaya yönelik bir bilim olarak "Nanoteknoloji" adını almıştır. Nanoteknoloji genel olarak, malzemelerin atomik ölçekte kontrol edilebilmesidir. Bu ölçekte kontrol edilerek üretilen malzemelerin makroskopik ölçekteki durumdan önemli ölçüde özellikleri farklılık göstermektedir. Bu farklılığın en önemli iki nedeni bu boyutta meydana gelen kuantum ve yüzey etkileridir. Kuantum etkilerinin açık olarak ortaya çıktığı birkaç nanometre boyutunda üretilebilen malzeme sınıfının bir örneği kuantum noktalarıdır. Nano ölçeğe yaklaştıkça üretilen bu malzemelerin kuantum etkileri nedeni ile kimyasal, mekanik, optik, elektrik ve manyetik özellikleri de değişebilmektedir. Bu özelliklerin istenildiği gibi kontrol edilebilmesi halinde daha kuvvetli ve daha hafif yapılar, daha az enerji harcayan küçük ve süper bilgisayarlar ve teşhis/tedavi amacıyla vücut içerisine kolayca girebilecek nanorobotlar yapılabilecektir.

Bu tezde yapılan çalışmaların kısa bir özetli Şekil 1.1'de verilmiştir. Giriş bölümünden sonra ikinci bölüm nanoteknoloji ve özellikle kuantum noktaları hakkında kaynakça bilgisine ve bu konuda son yıllarda yapılan araştırmalara ayrılmıştır. Üçüncü bölümde nanoteknoloji geniş olarak ele alınmış kuantum nokta özellikli nanoparçacıkların sentezi ve kuantum teorisi hakkında teorik yaklaşımlar ve uygulamalar anlatılmıştır. Ayrıca bu bölümde nanoparçacıkların analizinde kullanılan yöntem ve teknikler de ele alınmıştır. Dördüncü bölümde, nükleer radvasyonun ölçülmesinde kullanılan radvasyon dedektörleri hakkında bilgi verilmiştir. Beşinci bölüm olan "Materyal ve Yöntem" bölümünde tez kapsamında sentezlenen ZnS:Mn⁺², CdTe ve CdTe/ZnS:Mn⁺² konusu nanoparçacıklarının sentez yöntemleri ve karakterizasyonu için kullanılan analizlere ayrıntılı olarak yer verilmiştir. Ayrıca bu bölümde, sentezlenen nanoparçacıkların optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan termolüminesans yöntemi (TL), floresans ölçümleri ve elektriksel özelliklerin belirlenmesi amacıyla kullanılan elektriksel direnç ölçüm yöntemi hakkında bilgiler de yer almaktadır. Altıncı bölüm olan "Bulgular" kısmında öncelikle tez $ZnS:Mn^{+2}$. CdTe ve CdTe/ZnS:Mn⁺² sentezlenen konusu kapsamında nanoparçacıklarının karakterizasyon sonuçlarına yer verilmiştir. İlk olarak nanoparçacıkların x-ışın kırınımı (XRD) spektrumu, atomik kuvvet mikroskobu

(AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verildikten sonra floresans ve termolüminesans ölçüm sonuçları ifade edilmiştir. Daha sonra sentezlenen nanoparçacıkların farklı ortamlardaki elektriksel direnç ölçüm sonuçlarına yer verilerek, zamana bağlı ve zamana bağlı olmayan elektriksel direnç ölçüm sonuçları ile nükleer radyasyona duyarlılık incelenmiştir. Yedinci bölüm olan "Sonuçlar ve Tartışma" bölümü ise bulgular kısmında elde edilen tüm sonuçların özetlenerek yorumlanmasına ayrılmıştır. Sekizinci ve son bölümde ise bu konu ile çalışan araştırmacılar için yapılan bazı öneriler ile tez çalışması sonlandırılmıştır.



Şekil 1.1. Doktora çalışmasının kısa bir özeti.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Mikroskopik tekniklerin kullanımıyla gerçekleştirilen nano ölçekli hücresel görüntüleme ile dokunun anatomik yapısı hakkında alınan detaylı bilgiler, kanser teshis ve araştırmalarına önemli katkılar sağlamaktadır. Son yıllarda hassas görüntüleme ve erken kanser tanısı üzerine yapılan çalışmalar (Wu et al., 2003; Vashist et al., 2006), ışıma karakteristikleri kızılötesi veya görünür bölge yakınında olan, ilaç depolama ve taşıma amaçları için nano ölçekte oyuklar eklenmis lüminesant malzemeler üzerine yoğunlasmıştır. Hem siddetli yayım hem de uygun depolama geometrisine sahip materyallerin tasarlanması için karmaşık nano yapılar gerekmektedir. Optik (Wang et al., 2007; Veiseh et al., 2005; Larson et al., 2003; Chen et al, 2008), floresans mikroskopisi, manyetik rezonans görüntülemede (MRG) dedekte edilebilen (Mulder et al., 2006; Wang et al.; 2007; Veiseh et al., 2005) ve pozitron yayınlama tomografisi (PET) (Chen et al, 2008) uvgulamalarında da kullanılabilen kuantum noktaları; tek dalgaboyu uyarılma, büyüklüğe bağlı olarak dar yayınım (Chan et al., 2002), parçacık boyutu ile ayarlanabilir soğurma ve yayınım dalga boyları (Murray et al., 1993; Alivisatos et al., 1996; Han et al., 2001; Brus, 1991), yüksek lüminesans şiddetleri ve düşük foto-sönümleme (Chan et al., 2002; Babu et al., 2007) gibi üstün optiksel ve elektronik (Vashist et al., 2006) özellikleri dolayısıyla tüm vücut in vivo görüntüleme çalışmalarında başarıyla kullanılmaktadır.

Fotodedektör yapımı ve biyosensör (Medints et al, 2003) araştırmalarında da kullanılan kuantum noktaları (Hegg and Lin, 2007), geleneksel nadir toprak elementleri ile katkılanmış yarıiletkenler ve organik "fluorophores" lar ile göstermekte ve nadir-toprak kıyaslandıklarında bir takım farklılıklar fosforlarından daha geniş bir yayınım spektrumu ile yüksek kuantum verimine sahiptirler (Shi et al., 2007; Gao et al., 2005). Büyüklükleri 2-10 nm arasında değişebilen ve kolay yüzey kimyasına sahip (Portney and Ozkan, 2006) kuantum noktalarına yönelik diğer bir önemli uygulama alanı da nanoteknoloji ile kanser tanısıdır (Wu et al., 2003; Vashist et al., 2006). Bu amaçla kullanılacak olan materyallerin, floresans özellik (Gao et al., 2005), biyouyumluluk (Alivisatos, 1996; Tada et al., 2007; Dubertret et al., 2002), ilaç depolama ve DNA/RNA gibi biyolojik moleküllere bağlanma yetenekleri gibi özelliklere sahip olmaları gerekir (Shi et al., 2007). İn vivo görüntülemede kullanılan tek duvarlı karbon nanotüplerin tüm vücut için zayıf olan lüminesans şiddetlerinin ancak elektriksel ve optik özellikleri parcacık büyüklüğü ile değisebilen (Alivisatos, 1996) kuantum noktaları ile arttırılabilmesi görüntüleme alanında önemli gelişmeler

sağlamaktadır (Shi et al., 2007). Şekil 2.1, büyüklüğe bağlı ayarlanabilir yayınım özelliklerine sahip kuantum noktalarının kullanıldığı bazı uygulamaları göstermektedir. Şekilde 2.1'de görülen, virus bağlı hibrit nanoparçacık sistemleri (Portney and Ozkan, 2006), hücresel etiketleme ve *in vivo* görüntülemede kullanımı (Portney and Ozkan, 2006; Shi et al., 2007), bir farenin tüm vücut PET görüntüsü (Chen et al, 2008) ve MR görüntüleme çalışmaları (Mulder et al., 2006) bu uygulamalardan sadece bir kaç tanesini oluşturmaktadır.



Şekil 2.1. Kuantum noktalarının bazı uygulamaları.

Son yıllarda gittikçe önem kazanmaya başlayan diğer bir uygulama alanı ise kuantum nokta özellikli nanoparçacıkların lektinler (Babu et al., 2007), siRNA (Derfus et al., 2007) ve DNA nın iç yapısı (Mahtab et al., 2007) ile ilgili olan çalışmalarda kullanılmasıdır. Diğer taraftan tıbbi amaçlı araştırmalar virüs bağlı hibrit nanoparçacık sistemleri ile virüslerin görüntülenmesi ve izlenmesinin önemli avantajlar sağlayacağını ve dolayısıyla virüslere yönelik özel tedavi yöntemlerinin geliştirilebileceğini göstermektedir (Portney and Ozkan, 2006). Ayrıca kuantum nokta özellikli nanoparçaçıklar yeni biomedikal görüntüleme (Portney and Ozkan, 2006) ve algılama (Medints et al., 2003; Portney and Ozkan, 2006) tekniklerinin geliştirilmesine de önemli katkılar sağlamakta, biyolojik (Gao et al., 2005) ve medikal uygulamalarda başarı ile kullanılmaktadır (Chan et al., 2002). *İn vivo* uygulamalarda yaşayan hücreler (Michalet et al., 2005; Gao et al., 2005) ve hayvan modellerinde (Larson et al., 2003; Gao et al., 2004; Stroh et al., 2005; Tada et al., 2007) suda çözünebilen (Larson et al., 2003; Mulder et al., 2006) ve biyouyumlu (Alivisatos, 1996; Dubertret et al., 2002; Tada et al., 2007) kuantum nokta özellikli nanoparçaçıklar ile önemli gelişmeler sağlanmaktadır.

Ayrıca yakın zamanda yapılan araştırmalar kuantum nokta özellikli nanoparçacıkların oda sıcaklığında yüksek çözünürlüklü gama-ışın dedektörlerinin geliştirilmesi için uygun bir parıldama malzemesi olabileceğini göstermektedir (Letant and Wang, 2006a, 2006b; Park et al., 2006; Campbell and Crone, 2006; Wang et al., 2006).

3. NANOTEKNOLOJİ VE KUANTUM NOKTALARI

3.1 Nano Bilimin Tarihsel Gelişimi ve Uygulamalar

Nanoteknolojinin tarihsel gelişiminin yazılmasındaki zorluk; nanoteknoloji teriminin kelime anlamı gereği tam olarak teknolojiyi karşılamaması ve insanların yaptıkları deneyleri nanoteknoloji olduğunu bilmeden yapmalarıdır. Bu anlamda ortaçağ simyacılarının nanobilim ve nanoteknolojinin kurucuları olduğu söylenebilir. Bu konudaki ilk araştırmalar diğer metallerden altın elde etme amacına yöneliktir. Maddenin en küçük yapıtaşını belirlemek için atom adını ilk kez kullanan Demokritos da modern nanoteknolojinin babası olarak kabul edilebilir. Mısır-Roma kırmızı yakut renkli antik opak gözlükler ve ortaçağ Avrupa'nın vitrayları nanoteknoloji kullanılarak elde edilen ilk malzemeler olarak kabul edilebilir.

Antik Romalılar tarafından yapılan Lycurgus fincanı British müzesinde sergilenmektedir (Şekil 3.1). Camın duvarları altın ve gümüş nanoparçacıklar içermekte ve rengi ışığa maruz bırakıldığında açık altın renginden koyu kırmızıya dönmektedir (Vladimir et al., 2010).



Şekil 3.1. Lycurgus fincanı (BritishMuseum, 2012).

1661'de İrlandalı kimyacı Robert Boyle bütün maddelerin "corpusculus" adı verilen küçük parçacıkların değişik birleşimlerinden oluştuğunu belirtmiştir.

Modern nanoteknoloji tarihinin ilk pratik atılımı 1884'de Amerikalı mucit George Eastman tarafından bir kamera için yapılan filmdir. Bu film ışığa duyarlı gümüş bromür nanoparçacıklarını içeriyordu.

1931'de Alman fizikçiler Max Knoll ve Ernst Ruska nano objelerle çalışmaya olanak veren bir elektron mikroskobu geliştirmişlerdir.

Bu aşamadan sonra modern optik, mikro elektronik, malzeme bilimi, kimyasal, biyoloji ve diğer teknolojilerdeki kuantum boyut etkisini dikkate alan gelişmeler ve sonradan nanoparçacıkların kontrol ve oluşumuna ilişkin kavram ve metotların gelişimi bu alanda bir patlama meydana getirmiştir. Bu gelişmeler bilimin çeşitli alanlarındaki araştırmacıların buluşlarına dayanmaktadır.

Nanoteknoloji kavramı ilk kez 1959'da bir derste Richard Feynman tarafından "odanın tabanında daha çok yer var" cümleleri ile tanıtılmış ve bu sayede yeni bir alana işaret edilmiştir. Richard Feynman kuantum fiziği yasalarının tek bir atomun davranışını tanımladığı ve tek tek atomlardan farklı oluşumların kontrol edilebileceğini hayal etmiştir. İşte bu bakış açısı nanoteknolojinin modern dönemini başlatmıştır. Dönemin belli başlı yapıtaşları;

1952'de L.V. Rodushkevich ve V.M. Lukyanovich karbon nanotüplerin 50 nm çaplı ilk net ve temiz görüntülerini yayınlamışlardır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Karbon nanotüplerin 50 nm çaplı ilk net ve temiz görüntüleri (Rusnano, 2012).

1966'da Robert Young, AFM ve STM lerde 10⁻²-10⁻³ nm hassasiyete izin veren uçların kontrolü için piezomotorları önermiştir.

1968'de Alfred Cho ve John Artur yüzeylerin işlenmesi için nanoteknolojinin temellerini geliştirmiştir.

1974'de Japon Fizikçi Norio Taniguchi "*nanoteknolojinin temel kavramları*" adlı raporunda 1µm den daha küçük boyutlu nesneler için nanoteknoloji teriminin kullanılmasını önermiştir.

1981'de Gerd Binning ve Heinrich Röhrer yüzey topografyasını atomik ölçekte gösteren taramalı tünelleme mikroskobunu (STM) geliştirmiş ve uygulamışlardır (Şekil 3.3) (Binnig and Rohrer, 1983; Binnig et al., 1982).



Şekil 3.3 Bakır üzerinde demir atomları ile elde edilmiş dört STM görüntüsü (Nobel Prize, 2012).

1985'de Robert Curl, Harold Kroto ve Richard Smalley tarafından fulleren molekülünün keşfedilmesi karbon nanotüp gibi diğer karbon materyallerinin yapım teknolojisinin gelişimine ivme kazandırmıştır. Şekil 3.4'de C_{60} fulleren molekülünün 3 boyutlu modeli görülmektedir (Vladimir et al., 2010).



Şekil 3.4. C₆₀ fulleren molekülünün 3 boyutlu modeli (Vladimir et al., 2010).

1986'da Gerd Binning, Calvin Quate ve Christoph Gerber tarafından AFM geliştirilmiştir (Binnig et al., 1986).

1987'de Fransız Fizikçi Jean-Marie Lehn "kendi başına oluşum" kavramını tanımlamıştır.

1990'da Donald Eigler bir moleküler otomasyon sistemi geliştirmenin mümkün olduğunu göstermiş ve STM yardımıyla 35 ayrı xenon atomu kullanarak nikel üstüne IBM yazmıştır. Daha sonraki çalışmalar diğer maddelerin yüzeylerine atomların sabitlenebildiğini göstermiştir.

1991'de Amerikalı Fizikçi Eli Yaldonovich tarafından ilk yapay malzeme olan *"fotonik kristal"* üretilmiştir.

1998'de Alman Fizikçi Cees Dekker tarafından karbon nanotüp üzerine kurulu (300 nm den büyük) ilk alan etkili transistör (FET) üretilmiştir.

1999'da Amerikalı Fizikçi Mark Read ve James Jour molekül zincirinde olduğu gibi tek bir molekülün maniplasyonunu formüle etmiştir.

2000'de Nanotomografi ilkeleri yani 100 nm çözünürlükte maddenin iç yapısının üç boyutlu görüntüsünün oluşturulması keşfedilmiştir.

2001'de IBM araştırmacıları tarafından, karbon nanotüp alan etkili transistörlerden kurulu mantık devreleri geliştirilmiştir.

2002'de Alman Fizikçi Cees Dekker, bir DNA ve bir karbon nanotübün sentezi ile oluşan ilk bionano yapıyı üretmiştir.

2003'de Uluslararası bir araştırma grubu insan genomu sırasını deşifre etmiştir.

2004'de İngiliz ve Rus bilim adamları ilk "graphene" örneğini elde etmiştir. Şekil 3.5 iki boyutlu hegzagonal örgüde graphene nin şematik gösterimidir (Vladimir et al., 2010).



Şekil 3.5. İki boyutlu hegzagonal örgüde "graphene" nin şematik gösterimi (Vladimir et al., 2010).

2001-2005'de Amerikan bilim adamlarından oluşan bir grup araştırmacı tarafından hücre ile genetik bilgi çoğaltılması mekanizması deşifre edilmiştir.

2007'de Amerika, Hollanda ve Almanya dan katılım ile oluşturulan bir fizikçi grubu 0,05 nm atom-altı çözünürlükte bir taramalı elektron mikroskobu geliştirmişlerdir. Aynı yıl Amerikalı bilim adamı grubu 1 mm.s⁻¹ den daha hızlı kayıt yapabilen 12 nm çözünürlükte nanolitografi tarama tekniğini geliştirmiştir. Günümüzde bu konuda çok sayıda araştırma halen devam etmektedir.

Nanoteknoloji ve nano yapılardaki potansiyel ilk olarak Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman tarafından ortaya atıldıktan sonra, bu alanda elde edilen gelişmeler özellikle kimya ve biyoloji alanında birçok problemin çözülmesine yardım etmiştir.

3.2 Nano Ölçek Materyaller ve Kuantum Mekaniği

"Mikro" kelimesi küçük olan herhangi bir şeyi ifade ederken *"nano"* kelimesi nanobilimde gözlenen benzersiz özellikler üreten anlamına gelmektedir. Genel anlamda parçacıkları 1 µm den büyük ise mikroparçacıklar, küçük ise nanoparçacıklar olarak adlandırabiliriz (Bueza et al., 2007). Bir başka ifade ile nanoyapılar boyutları birkaç atomdan (bir atomun boyutu yaklaşık 0,1nm) 10⁸ atom veya molekülden oluşan büyük *"cluster"* lar arasında değişen nesnelerdir (Vladimir et al., 2010). Nanoparçacıklar amorf veya kristal formda olabilir ve yüzeyleri sıvı damlaları ve gazlar için taşıyıcı görevi üstlenebilir. Geleneksel bir kristalin katı formları grafit ve elmas iken kristalin nanoparçacık şeklinde malzeme örnekleri fulleren ve karbon nanotüplerdir. Nano ve mikro ölçek
arasındaki büyüklük farkı Şekil 3.6'daki gibi örneklendirilebilir. Genel olarak nanomateryallerin boyutları virüs, DNA ve proteinler ile karşılaştırılabilirken, mikro parçacıklar yaklaşık hücre ve organel büyüklüğündedir. Bir kırmızı kan hücresi yaklaşık 7 µm bir saç teli ise 60 µm büyüklüğündedir.



Şekil 3.6. Nano ve mikro büyüklüğünü tanımlayan ve biyolojik nesnelerle kıyaslayan uzunluk ölçeği (Bueza et al., 2007).

Nanoparçacıklar boyutları, özellikleri, uygulama alanları ve gelişimi açısından Çizelge 3.1'de sınıflandırılmıştır. Nano ölçekte malzemeler bir atom veya moleküler sistem ile makroskobik katı arasında ara durum olan bir davranış gösterirler (Schmid, 2004).

Nanoparçacık	Büyüklük (nm)	Zehirlilik Etkisi	Durumu	Uygulama Alanı	
Liposom	100-200 arası	Düşük	Klinik kullanım	Taşıma	
Küçük Polimer		Düşük	Araștırma	Taşıma	
Dendrimer	2 - 6	Hücre tipine bağlı	Faz 1	Taşıma	
Virüs	30 - 100	Yüksek	Faz 2	Taşıma	
Hibrit sistemler Kuantum nokta-virüs	Değişken	-	Araștırma	Görüntüleme Taşıma	
Metal kor-Dendrimer	Altın (2—4)	-	Araștırma	Taşıma	
Nano zırhlar	60 400	Yok	Araștırma	Görüntüleme Tedavi	
Kuantum noktaları	2—10	Var	Ticari	Algılama Görüntüleme	
Karbon Nanotüp					
Tek duvarlı	çapı 1-2	olmaması	Araștırma	Taşıma	
Çoklu duvarlı	20-50	beklenir	Araștırma	Algılama	
Nano teller	Değişken	NA	Araștırma	Algılama	

Çizelge 3.1. Nanoparçacıkların sınıflandırılması (Portney and Ozkan, 2006).

Genellikle 10 nm - 100 nm arasındaki boyutlarda, aynı malzemenin makroparçacık özellikleri ile nanoparçacık özellikleri arasında büyük değişiklikler ortaya çıkmaktadır (Vladimir et al., 2010). Bu değişiklikler iki nedenden kaynaklanır; birinci neden yapıdaki yüzey atomlarının oranının artmasından kaynaklanan yüzey etkileri, ikincisi kuantum etkileri (Kuantum sınırlama etkisinden kaynaklanan sürekli olmayan davranış) (Vladimir et al., 2010; Bueza et al., 2007). Bu etkiler materyalin mekanik, optik, elektrik ve manyetik özelliklerini etkilediği kadar kimyasal reaktivitesini de etkilemektedir. Kristal yüzeyindeki atomların toplam atom sayısına oranı kristalin genel özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir (Schmid, 2004). Materyalin hacmi azaldıkça yüzey atomlarının oranı artar (Vladimir et al., 2010). Ayrıca hacimli haldeki koşullardan farklı olan bu koşullar altında yüzey atomları komşu atomlara farklı şekilde bağlanırlar. Bu yüzey tabakasındaki atomlar kırık kimyasal bağlara sahiptir ve yeni bağlar yapmak üzere serbesttirler.

Böylece yüzeyin yeniden yapılanması meydana gelmektedir. Bu yeniden yapılanma sonucunda elektronların yüzey ile yaptıkları etkileşimler yüzeye yakın enerji seviyeleri meydana getirirler. Boyut etkileri yalnızca **kuantum mekaniği**

kullanılarak açıklanabilir ve kuantum etkileri elektronların hareket edebildikleri bölge küçüldükçe artar. Kuantum mekaniğine göre elektron bir dalga olarak temsil edilebilir ve nano boyuttaki bir yapıda bir elektron dalgasının hareketi ve onun yüzey bağları ile etkileşimi bizi enerjinin kuantumlanmasına, geçen ve yansıyan dalgaların girişimine ve potansiyel engelinden tünellemesine götürür (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Kuantum mekaniksel tünel olayı (Vladimir et al., 2010).

İdeal bir yarıiletken nanokristalde kristalde elektron serbestçe hareket edebilirken kristal boyutları elektronun de Broglie dalga boyu ile kıyaslanabilir düzeye küçülttüğümüzde elektron artık serbest hareket edemeyecek ve **kuantum sınırlama** etkileri ortaya çıkacaktır. Bu durumda parçacık ile ilgili tüm bilgiye ona ait Schrödinger denklemini çözerek ulaşabiliriz. Bu denklemin çözümü bizi sistemin olası durumlarından birine götürecektir. Bu konu bir sonraki bölümde daha ayrıntılı olarak anlatılacaktır. Sonuç olarak yarıiletken kristalin tüm boyutlarını birkaç nanometre boyutuna küçülttüğümüzde kuantum sınırlama ektisinin görüldüğü **kuantum noktaları** adı verilen yapıları elde ederiz.

3.3 Atomdan Moleküle Kuantum Noktaları

Bir yarıiletken nanokristaldeki yük taşıyıcıların davranışını açıklamak için Louis de Broglie'nin dalga-parçacık ikiliği ilkesini kullanabileceğimiz bir önceki bölümde ifade edilmişti. İnorganik yarıiletken maddenin hacimli halinde iletim bandı elektronları (ve değerlik bandı boşlukları) kristal içinde serbestçe hareket edebilirler ve onların bu hareketi nanometre mertebesinde dalga boyuna karşılık gelen düzlem dalganın birleşimi olarak gösterilebilir. Eğer bir yarıiletken katının boyutları bu dalga boyu ile kıyaslanabilir hale gelirse bu yapı ile sınırlanmış serbest bir taşıyıcı bir potansiyel kutusundaki serbest bir parçacık gibi davranacaktır. Bu durumda Schrödinger denkleminin çözümleri de potansiyel duvarı ile sınırlı duran dalgalar olacaktır. Sonuç olarak iki dalga fonksiyonu ve buna bağlı farklı ve sürekli olmayan enerjiler elde edilir. Bu, parçacığın enerji seviyesinde olduğunu gösterir. İki seviye arasındaki geçişler ise optik spektrumda ayrı pikler olarak görülür. Sistem bu durumda "*kuantum sınırlanmış*" olarak ifade edilir. Eğer yarıiletkenin tüm boyutlarını birkaç nanometreye küçültürsek sonuç olarak **kuantum noktalarını** elde ederiz (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Kuantum noktalarının temsili gösterimi (Evident, 2012).

O halde nano ölçekteki materyallerin fiziksel özelliklerini belirlemek için öncelikle onların enerji seviye spektrumlarının belirlenmesi gerekir (Schmid, 2004). Kuantum noktaları gibi kuantum sınırlama etkilerinin görüldüğü sistemlerin enerji yapılarının hesaplamak için iki yaklaşım yapılabilir. İlk yaklaşım biraz önce bahsedildiği gibi hacimli bir katı alınır ve boyutlarının nanometre boyutlarına inildiği takdirde bant yapısnın nasıl değişeceğine bakılabilir. Diğeri ise yalıtılmış tek bir atomun elektronik enerji durumu ile başlayıp, atomların birbirine yakın halde iken birbirileri ile etkileşimi üzerinde çalışılabilir.

Kimya bakış açısı ile atomlar bir çekirdek ve sayısı elemente bağlı olmak üzere etrafındaki elektronlardan oluşur. Bunun en basit örneği hidrojen atomudur. Hidrojen atomu çekirdeğinde bir proton ve etrafındaki bir elektrondan oluşur ve elektronik durumları analitik olarak hesaplanabilir (Atkins, 1986). Elektron sayısının birden fazla olması durumunda ise çekirdek-elektron etkileşmesinin yanında elektron-elektron etkileşmesinin de hesaba katılması gerekir. Her bir elektronun ayrı bir enerjisi ve atomik yörüngesi vardır. Kuantum mekaniği kurallarına göre atom enerji seviyelerine ayrılmıştır. Birkaç atomun birleşiminden elde edilen bir sonraki büyük yapı moleküllerdir. Çok daha fazla atomun bağlanması ile atomik orbitallerin ayrı enerji seviyeleri enerji bantlarına dönüşür (Şekil 3.9) (Kittel, 1989).



Şekil 3.9. Bağlı atom sayısına göre bir yarıiletkenin elektronik enerji seviyelerinin gösterimi (Schmid, 2004).

Bu nedenle yarıiletken nanokristaller (kuantum noktaları) küçük moleküller ve hacimli malzeme arasında bir ara durum olarak kabul edilebilir. Şekil 3.10'dan görülebileceği gibi bir nanokristalin enerji seviyeleri ayrıktır. Ayrık enerji seviyelerinden dolayı bu yapılar kuantum noktaları olarak adlandırılırlar. Enerji bantları ve bant aralık kavramları halen geçerlidir. En yüksek doldurulmuş atomik seviye nanokristalin *değerlik bandını* oluştururken, en düşük işgal edilmemiş enerji seviyeleri de nanokristalin *iletkenlik bandını* oluşturur. Nanokristalin enerji bant aralığı ise değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki farktır. Metalik bir kuantum noktasının bant aralığı sadece düşük sıcaklıklarda gözlemlenebilir olurken, yarıiletken kuantum noktası olması durumunda bant aralığı daha büyüktür ve onun etkileri oda sıcaklığında gözlemlenebilir. CdSe kuantum noktalarının spektrumun görünür bölgesinde büyüklüğe bağlı floresans

yayınlamaları, parçacık büyüklüğüne bağlı bant aralığı varlığının önemli bir göstergesidir.

Düşük boyutlu bir katının bant yapısının daha detaylı bir tanımlaması için elektronların hacimli bir katıdaki davranışlarını inceleyip daha sonra kullanılan modeli kuantum sınırlanmış taşıyıcı kavramına uygulayabiliriz. Bu amaçla metaller için iyi sonuçlar veren serbest elektron modelini yarıiletkenlere uygulamak için yeni bir yük taşıyıcı olan "*boşluk*" kavramını tanımlamalıyız.



Şekil 3.10. Hacimli yarıiletken ve yarıiletken kuantum noktasının enerji bantları (Schmid, 2004).

Değerlik bandındaki bir elektron, foton voltaj veya ısı gibi bir dış etki ile iletim bandına uyarılırsa, değerlik bandındaki boş elektronik durumlar *"boşluk"* olarak adlandırılır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 Yarıiletkenin enerji seviyeleri ve bir elektron-boşluk (exciton) çiftinin meydana gelmesi (Evident, 2012).

Ancak böyle bir tanımlama ile yarıiletken materyallerin bazı özelliklerini serbest elektron modeli kullanarak açıklayabiliriz. Hacimli bir yarıiletkende Şekil 3.11'de görüldüğü gibi elektronlar ve boşluklar için enerji bantları E_g (hacim) şeklinde bir bant aralığı ile ayrılır. Bu bant aralığı 1 eV dan birkaç eV a kadar değişebilir. Bir kutudaki parçacık modeli kullanılarak, küresel yarıiletken kuantum noktasının büyüklüğe bağlı enerji aralığı için,

$$\geq E_{g(\text{kuantum noktası})} = E_{g(\text{hacim})} + E_{\text{sınırlama}} - E_{\text{coulomb}}$$
(3.1)

şeklinde bir bağıntı elde ederiz. Burada kristal anizotropisi ve spin-yörünge etkileşmesi gibi birçok etkinin ihmal edildiği unutulmamalıdır. Bu bağıntıda sınırlama enerjisi (E_{sınırlama}) d, kristal yarıçapı ile 1/d² ile orantılı; coulomb enerjisi ise 1/d ile orantılı olarak değişmektedir. Sınırlama enerjisi daima pozitif bir terimdir ve hacimli duruma göre bant aralığı terimini daima arttırır. Diğer yandan coulomb terimi bir elektron-boşluk çifti için daima çekici karakterdedir ve küçüktür. Bu nedenle kuantum noktaları boyutlarında 1/d² bağımlılığından dolayı kuantum sınırlama etkisi baskın terim olmaktadır (Efros, 2000). Sonuç olarak enerji aralığı Eg (kuantum noktaları) terimi kuantum noktalarının boyutu ile ilişkilidir; *"Parçacık boyutu azaldıkça enerji bant aralığı artmaktadır"*. Şekil 3.12, CdSe kuantum noktalarının bant aralığının parçacık büyüklüğüne bağlılığını göstermektedir.



Şekil 3.12. CdSe kuantum noktalarının büyüklüğe bağlı bant aralığı, E_g (d) (Schmid, 2004).

Büyüklüğe bağlı enerji bant aralığı terimi materyalin optik özelliklerin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir.

3.3.1 Kuantum noktalarının optik özellikleri

Geçtiğimiz yüzyılın başından itibaren kolloidal yarıiletken parçacıklarının büyüklüğe bağımlı optik özellikleri gözlemlenmesine rağmen ancak yüzyılın sonuna doğru kuantum boyut etkisi açısından irdelenebilmiştir. Yarıiletken nanoparçacıkların en çok göze çarpan kuantum boyut etkisi değerlik bandının tepesi ile iletkenlik bandının altı arasındaki enerji aralığının genişlemesidir (Şekil 3.13) (Gaponenko, 1998). Bu durum kuantum noktalarının optik özelliklerini hacimli haline göre doğrudan etkileyecektir.



Şekil 3.13. Kuantum noktalarının büyüklüğe bağlı olarak enerji aralığının değişimi.

Bir kuantum noktasında bir elektron-boşluk çifti meydana getirmek için gereken minimum enerji onun bant aralığı (E_g) olarak tanımlanır. Bu enerjiden daha küçük enerjili ışık kuantum noktası tarafından soğurulamaz. Kuantum noktasının bant aralığı büyüklüğe bağımlı olduğundan soğurma başlangıcı da büyüklüğe bağımlı olacaktır (Murray et al., 1993; Bawendi et al., 1990). Şekil 3.14, daha küçük boyutlu kuantum noktalarının soğurma spektrumlarının hacimli hale ve daha büyük boyutlu olanlara göre daha küçük dalga boylarına kaydığını göstermektedir.



Şekil 3.14. Kolloidal CdSe kuantum noktalarının soğurma (düz çizgiler) ve yayınlama (kesikli çizgiler) spektrumları (Schmid, 2004).

Çizelge 3.2'den görüldüğü gibi kolloidal kuantum noktalarında uyarılma gerçekleştikten sonra yayınlanan ışımanın dalga boyu soğurulan ışığın dalga boyundan daha büyüktür.

	Yeşil	Sarı	Portakal	Kırmızı
Yarıçap (nm)	2,30	4,00	3,80	4,60
Soğurma Pikleri (nm)	507	547	580	605
Floresans Pikleri (nm)	528	570	592	637

Çizelge 3.2. Soğurma-yayınlama spektrumuna ait sayısal veriler (Schmid, 2004).

Kuantum noktalarının soğurma spektrumundaki en küçük enerji piki ile buna karşılık gelen yayınlanma piki arasındaki fark "*Stokes kayması*" olarak adlandırılır. Stokes kayması kuantum noktalarının karmaşık elektron-boşluk yapılarının incelenmesi ile açıklanabilmektedir (Nirmal et al., 1995; Efros et al., 1996; Reboredo et al., 2000; Johnston et al., 2001). Kuantum noktalarının yayınlama piklerinin konumu ortalama kuantum nokta büyüklüğüne bağlıdır. Şekil 3.14'e tekrar bakıldığında yayınlama spektrumunda piklerin genişliğinin kuantum noktalarının büyüklük dağılımının artması ile arttığı görülmektedir. Bir başka ifade ile bu piklerin genişliği nanokristalin büyüklük dağılımı ile ilgilidir. Sonuç olarak yayınım spektrumlarının maksimumu ve genişliği nanokristallerin ortalama büyüklüğü ve büyüklük dağılımının tahmininde kullanılabilir (Schmid, 2004). Kuantum noktalarının parçacık büyüklüğüne bağlı enerji aralığının değişimi (Şekil 3.15a. ve b.), parçacık boyutlarının kontrol edilmesi yoluyla faklı enerji bantlarının elde edilmesini sağlayabilecektir (Michalet et al., 2001; Medintz et al., 2005; You et al., 2007).



Şekil 3.15 a. Farklı büyüklükteki CdSe kuantum noktalarının çözelti fotoğrafı, b. UV ışığı altındaki görünümleri (Schmid, 2004).

Şekil 3.15a., farklı büyüklükteki kolloidal CdSe kuantum noktalarının kloroformda çözünmüş halinin fotoğrafını göstermektedir. Bu şekildeki kuantum noktalarının büyüklüğü sol tüpten sağ tübe doğru artmaktadır. Şekil 3.15b ise nanoparçacıkların ultraviyole ışık altındaki görünümleridir. Kuantum noktalarının yayınladıkları ışığın rengi parçacık boyutuna bağlı olarak enerji aralığının değişmesi nedeniyle farklı olmaktadır.

3.3.2 Kuantum nokta sentezi

Son 20 yıldır kuantum noktalarının üretimi yoğun araştırma konularından biri haline gelmiştir. Geliştirilen kuantum noktası üretim yöntemlerinin değerlendirilmesi açısından, üretilen parçacıkların boyutlarının ve şekillerinin kontrol edilebilmesi, üretilen miktarı ve tek büyüklüğe sahip bir büyüklük dağılımının elde edilebilmesi önem taşımaktadır. Bu zamana kadar kullanılan yöntemler göz önüne alındığında, en iyi tekniklerle üretilen kuantum noktaları bile bir büyüklük dağılımı göstermekte fakat bu alandaki çalışmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Her kullanılan teknik bizi farklı bir yönteme götürmektedir. Kuantum sınırlama birkaç yolla elde edilebilir ve buna ek olarak kuantum noktaları tek başına elde edilebileceği gibi etrafına çeşitli kaplamalar kullanmak suretiyle özgün düzenlemeler de yapılabilir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Kuantum noktaları ve kaplama özellikleri.

Genel olarak kuantum noktaları sentezinde iki temel yaklaşım söz konusudur. Bunlardan biri kimya alanına daha yakın olan "*aşağıdan-yukarı*" üretim yöntemidir. Kısacası bu yöntemde nanoparçacıkları kolloidal olarak üretmek için çözelti içinde birlikte reaksiyona girebilen kuantum nokta öncülleri veya molekülleri kullanılmaktadır. Mühendislik alanına daha yakın olan diğer yaklaşım olan "*üstten-aşağıya*" yaklaşımı ise bir yarıiletken alt taban üzerine elektrokimyasal veya litografik olarak oluşturulma işlemidir (Mansur, 2010). Bunun yanında son zamanlarda kuantum nokta sentezi için bir alternatif olarak "*hibrit yol*" olarak bilinen üçüncü bir sentez yöntemi de ortaya çıkmıştır. Özetlersek, kuantum noktaları üretim teknikleri başlıca üç grupta toplanabilir;

- Epitaksiyel Büyütme Yöntemi (Fafard et al., 1994; Petroff and DenBaars, 1994; Cho, 1999; Schmid, 2004).
- Litografi Yöntemi (Hofmann and Wharam, 1995; Blick et al., 1996; Bayer et al., 1998; Schmid, 2004).
- Kolloidal Yöntem (Alivisatos, 1996; Schmid, 2004).

Bu tekniklerden yalnızca biyo-uygulamalarda kullanılan ve bu zamana kadar en popüler metot olan kolloidal hazırlama metodu bu tezin kapsamına girdiğinden dolayı daha detaylı incelenecektir.

3.3.2.1 Kolloidal sentez yöntemi

Kolloidal yarıiletken kuantum noktaları diğer üretim yöntemlerinden, ıslak kimya kullanılarak kimyasal olarak sentezlenmesi ve çözelti içerisinde nanokristallerin geliştirilmesi açısından açık bir şekilde ayrılmaktadır (Alivisatos, 1996). Nano yapıların kolloidal geliştirilmesi yöntemi ile nanokristaller, nano çubuklar, metal bileşikleri, oksitler, küpler, prizmalar ve yarıiletkenler üretilebilir (Allen, 2010). Bu açıdan kolloidal yarıiletken kuantum noktaları ıslak kimya metotları kullanılarak nano ölçekte sentezlenebilen geniş bir materyal sınıfının bir alt grubunu temsil ederler. Şekil 3.17'de kolloidal kuantum noktalarının sentezi için tipik bir reaksiyon ortamı yer almaktadır (Allen, 2010).



Şekil 3.17. Kolloidal kuantum noktalarının sentezi için tipik bir reaksiyon ortamı (Allen, 2010).

Kolloidal nanokristallerin üretiminde reaksiyon odası, çekirdek oluşumu ve büyümeyi kontrol eden bir sıvı karışımını içerir. Çözelti içindeki kuantum noktalarının sentezinin genelinde kristale ait atomların her biri reaksiyon odasına birer öncü formunda girilir. Öncü nano kristalleri büyütmek için gerekli bir ya da daha fazla atom türü içeren bir molekül ya da bir komplekstir. İlk önce öncüller reaksiyon şişesine konulur ve yeni reaktif türlerin (monomerlerin) ayrışması nanokristallerin büyümesine neden olacaktır. Öncüleri ayrıştırmak için gerekli reaksiyon enerjisi, sıvı öncüler ve ortam arasında bir kimyasal reaksiyonla ya da ısıl çarpışmalar yoluyla sağlanabileceği gibi her ikisinin kombinasyonu ile de sağlanabilir (Murray et al., 1993).

Kolloidal nanokristallerin kontrollü büyümesinde önemli nokta, "yüzey aktif madde" olarak adlandırılan reaktördeki bir ya da daha fazla molekül türünün varlığıdır. Yüzey aktif madde, reaksiyon koşulları altında gelişen kuantum noktalarının yüzeyine dinamik olarak tutunan bir moleküldür. Yüzey aktif maddenin seçimi durumdan duruma değişebilir; kuantum noktalarının yüzeyine onun gelismesi için olanak vermeyecek şekilde çok kuvvetli bağlanan bir molekül uygun değildir. Diğer taraftan (kuantum noktaları yüksek yüzey/hacim oranları nedeniyle oldukça kararsız yapıdadır) zayıf bağlanacak bir molekül büyük parçacıklar ya da kümelenmeler oluşturacaktır (Peng et al., 1998). Uygun yüzey aktif maddelere örnek olarak; alkil tiyoller, fosfinler, fosfin oksitler, fosfatlar, fosfonatlar, amit veya aminler, karboksilik asitler ve nitrojen içeren aromatikler verilebilir. Ayrıca yüzey aktif maddeler reaksiyon sıcaklığına uygun seçilmeli ve büyüme sona erdiğinde nanokristalin yüzeyine sıkıca bağlanarak onun uygun çözücüde çözünebilmesini sağlamalıdır. Yüzey aktif maddelerin çözeltiye karıştırılmasının kontrol edilmesi ile gelişen kuantum noktalarının büyüklüğü ve şeklini kontrol etmek mümkündür (Murray et al., 1993; Peng et al., 2000; Puntes et al., 2002).

Kuantum noktaları çözelti içerisine dağıldıklarından bir reaksiyon şişesinde büyük miktarlarda üretilebilir ve daha sonra herhangi bir yüzey ya da nesneye aktarılabilirler. Örneğin kuantum noktalarının yüzeyini Şekil 3.18'de protein gibi biyolojik bir molekülle veya değişik ligandlarla kaplamak mümkündür (Vashist et al., 2006). Birçok biyolojik molekül son derece yüksek verimlilikle molekül tanıma görevlerini yerine getirirler. Bu ligand molekülleri, bir anahtar kilit sistemine benzer bir şekilde belli alıcı moleküllere çok yüksek özellikte bağlanabilir. Ligand moleküller ile etiketlenmiş olan kolloidal kuantum noktaları mevcut alıcı moleküle bütün noktalarından bağlanacaktır. Bu şekilde moleküler tanıma işlevli kuantum nokta grupları oluşturmak (Zanchet et al., 2002) ve farklı tipte kuantum noktaları ile hücrenin belirli bölümlerini etiketlemek mümkün olmaktadır (Chan and Nie, 1998). Ayrıca kuantum noktaları ile uygun ligandlar (peptid ve ilaç gibi) kullanmak suretiyle tümör hücrelerini hedeflemek mümkün olmaktadır.



Şekil 3.18. Tümör hücrelerini hedeflemek amacıyla kuantum noktalarının çeşitli ligandlarla kaplanması (Vashist et al., 2006).

Yarıiletken kuantum noktaları, periyodik cetvelin II ve VI grup elementlerinden seçilerek sentezlenebileceği gibi III ve V. grup elementlerinden seçilerek de sentezlenebilir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Periyodik cetvelin II. ve VI. grupları arasındaki yarıiletken elementler.

II	1		IV			v	VI
	B	1	C			N P	s
Zn	G	a	Si			As	Se
Cđ	In		Ge			80	Те
Elementel	IV Bileşikler	III-V Bileşikler		II-IV Bileşikle	er	Üçlü Bileşikler	Dörtlü Bileşikler
Si	SiC	AIP		ZnS		GaAsP	InGaAsP
Ge	SiGe	AlA	s	ZnSe		AIGaAs	
		AIS	b	ZnTe			
		Gal	N	CdS			
		Gal	Р	CdSe			
		GaA	A S	CdTe			
		GaS	sb				
		InF	>				
		InA	s				
		InS	b				

3.3.2.2 II-VI yarıiletken nanoparçacıklarının sentezi

II-VI yarıiletken nanoparçacıklarının sentezi veya hazırlanması konusunda son 20 yılda önemli gelişmeler olmuştur ve bu konuda çok fazla kaynak mevcuttur. Henglein (1982) tarafından yayınlanan çalışma ile II-VI yarıiletken nanoparçacıklarının hazırlanma süreci başlamıştır. Bu çalışmada kolloidal yarıiletken nanoparçacıklarda yüzey kimyası, katalitik süreçler, fotodegradasyon konuları incelenmiştir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19. CdS nanoparçacıklarının soğurma ve yayınlama spektrumları (Henglein, 1982).

II-VI yariiletken nanoparçacıklarının hazırlanmasında önemli bir kilometre taşı da Murray, Norris ve Bawendi nin 1993'deki çalışmasıdır (Murray et al., 1993). Sentezleri, çözelti içine eklendikten sonra sıcak bir çözücü içinde dimetil kadminyum ve trioktilfosfin gibi organometalik reaktiflerin ısıl işlem ile dönüşümüne dayanır. Bu çalışmada yüksek sıcaklıkta hızlı bir çekirdekleşmeden sonra düsük sıcaklıkta yavasça gelistirilerek üretilen boyutları 1,2 nm den 11,5 nm ye kadar değişen CdSe nano parçacıklarının soğurma ve yayınlama spektrumları Şekil 3.20'de görülmektedir. Şekil 3.19'daki soğurma ve spektrumu ile Şekil 3.20'deki soğurma spektrumunun karşılaştırılması soğurma başlangıcının dikliği, dar soğurma bantları ve yüksek enerji geçişlerinin varlığı gibi özellikler ile parçacıkların kalitesindeki artış gözle görülebilir niteliktedir.



Şekil 3.20. Kolloidal CdSe çözeltilerinin soğurma spektrumu (Murray et al., 1993).

Bu konudaki ilerlemeler, sentezleme yöntemlerindeki gelişmelere ve sentezlenen nanoparçacıkların analiz edilmesinde kullanılan yöntem ve tekniklerin gelişmesine bağlanabilir. Bu süreç içerisinde ve sonrasında kullanılan yöntemler kısaca incelenirse II-VI yarıiletken nanoparçacıklarının hazırlanmasında üç yaklaşım ön plana çıkmaktadır (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. II-VI yarıiletken nanoparçacıkları hazırlama yaklaşımlarının sınıflandırılması (Esteves and Tito, 2002).

Bu yaklaşımları temel alan ve sentez çalışmalarında kullanılan yöntemler incelendiğinde organik yöntem olarak adı geçen en yaygın yöntemlerden biri de TOP/TOPO sentezidir. TOP/TOPO sentezi terimi ilk defa 1993 yılında Murray ve arkadaşları tarafından ortaya atılmış olup CdE (E=S, Se, Te) nano kristallerinin sentezinde kullanılmaktadır (Murray et al., 1993). Hazırlama yolu, dimetil kadminyum ve bis (trimethylsily) selenyum gibi organometalik reaktiflerin tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) ve tri-n-octylphosphine (TOP) gibi koordine edici sıcak çözgenler içerisine eklenmesi üzerine kuruludur. Octadecene/Oleic asit kullanılan başka bir yöntem (Murray et al., 1993) de CdSe kuantum noktalarının sentezinde TOP/TOPO sentezine alternatif olarak kullanılabilir (Yu and Peng, 2002).

Elde edilen kuantum noktalarının lüminesans kuantum verimlerinin yüksek olması kadar biyolojik uygulamalar için suda çözünebilir olması hem gerekli hem de önemlidir. Suda çözünebilen moleküller ile TOPO nun ligand değişimi ve iki tabaka oluşumu kuantum noktaları ile sulu süspansiyon oluşturmak için kanıtlanmış yöntemlerdir (Larson et al., 2003; Fan et al., 2005).



Şekil 3.22. HgTe nanokristallerinin (thiol sentezi ile) x-ışın kırınım spektrumu (Rogach et al., 1999).

Kuantum nokta üretiminde bir başka yöntem olarak kullanılan sulu yol organik yola oranla daha zordur. Ancak bu yöntem, kolloidal kararlılık, yüksek kuantum verimli, dar bir boyut dağılımına sahip ve kontrol edilebilir boyutta kuantum noktaları hazırlamak için istenir. Bu yöntemde kaplama ajanı olarak thiol (-SH) grupları kullanılır. *1-thioglycerol, 2-mercaptoethanol, 1-mercapto-2-propanol, 1,2-dimercapto-3-propanol, thioglycolic acid, thiolactic acid* ve cysteamine kullanılan thiol gruplarıdır (Hoppe et al., 2002). Bu yöntemle, bir dengeleyici *thiol* varlığında bir metal tuzun çözünmesi ile CdSe (Rogach et al., 1999), CdTe (Rogach et al., 1996; Rogach et al., 1997; Gao et al., 1998), HgTe (Rogach et al., 1999), ve CdHgTe (Kershaw et al., 1999; Harrison et al., 2000; Rogach et al., 2001) elde edilebilir. Şekil 3.22, *"thiol sentezi"* ile elde edilen HgTe nano kristallerinin toz x-ışın kırınım spektrumu göstermektedir. Şekil 3.2 deki düz çizgiler hacimli duruma karşılık gelen değerleri göstermektedir. Grafikte parçacık boyutunun küçük olmasından dolayı kırınım piklerinin genişlediği görülmektedir (Rogach et al., 1999; Schmid, 2004). Ayrıca kaplama ajanı olarak *cystein* (Priyam et al., 2003) gibi birçok molekülün kullanıldığı başka çalışmalar da mevcuttur.

3.3.3 Kuantum noktalarının analiz yöntemleri

Laboratuvarda sentezlenen malzemelerin yapısının anlaşılması ve kullanılan yöntemin ne kadar başarılı olduğunun belirlenmesi için analiz edilmesi gerekir. Sentezlenen malzemenin yapısına bağlı olarak uygun teknik ve yöntemlerin seçilmesi analiz işleminin doğru sonuç vermesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bazı teknikler, bir yüzeyin görüntüsünün vermesi gibi niteliksel bir teknik olurken, bazıları da malzemeyi oluşturan atomların bağıl miktarlarını içeren niceliksel bilgiler verirler.

3.3.3.1 Optik mikroskoplar

İnsan gözünün en iyi görüş mesafesinden (yaklaşık 25 cm) ayırabildiği en küçük nesne büyüklüğü yaklaşık 0,1 mm dir. Küçük nesneleri araştırmak için kullanılan belki de en basit teknik, içerisinde büyüteç görevi gören lensler bulunan optik araçlardır. Optik mikroskopların, sırasıyla saydam veya saydam olmayan örnekten geçen veya yansıyan ışığın ölçümü üzerine kurulu tipik olarak iki biçimi vardır (Şekil 3.23). Büyütülmüş bir görüntüde ince ayrıntıları ayırt edebilme yeteneği o mikroskobun çözünürlüğünü gösterir. Modern optik mikroskoplar 1500 kez büyütebilme yeteneğine sahiptir. Optik mikroskoplarda aydınlatma kaynağı olarak ışık kullanıldığından çözünürlük ışığın dalga boyu birimlerinde ifade edilir.

Herhangi bir optik sistemin çözünürlüğü Abbe denklemi kullanılarak hesaplanabilir (Falhman, 2007). Örneğin 350-700 nm dalga boyuna sahip görünür ışık kullanıldığında çözünürlük için elde edebileceğimiz en küçük değer 220 nm dir. Bu rakam bu cihazlar kullanılarak 220 nm den daha büyük nesnelerin bulanık görüneceği anlamına gelmektedir. Optik mikroskopların çözünürlüğündeki artış kırınım tarafından engellenmektedir. Yani (d=ışığın dalga boyu/ortamın kırılma indisi) aralarında belli bir uzaklıktan daha az mesafe bulunan nesneler ayırt edilemez. Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine karşılık gelen dalga boyunun 400-800 nm olduğu hatırlanırsa en güçlü optik mikroskobun bile ayırt edebileceği nesne büyüklüğü sınırlıdır (Serway and Jewett, 2004).



Şekil 3.23. Optik mikroskopta, a. Geçen ışığa bağlı, b. Yansıyan ışığa bağlı iki farklı yöntem. (Falhman, 2007).

Optik sistemler kullanılarak büyüklüğü yüzlerce hatta binlerce nanometre mertebesinde olan hücre gibi bazı biyolojik nesneler incelenebilir. Fakat boyutları nanometrenin yaklaşık onda biri büyüklüğünde olan atomlar optik mikroskoplar kullanılarak görülemez (Vladimir et al., 2010). Bu burumun en basit çözümü kullanılan ışığın dalga boyunu azaltmaktır.

3.3.3.2 <u>Yakın-alan tarama mikroskobu (Near-field scanning optical</u> <u>microscope, NSOM)</u>

1972'de geliştirilen yakın-alan tarama mikroskobu (NSOM) görünür ışık kullanan taramalı uç mikroskopunun özel bir biçimidir. Daha önce de belirtildiği gibi geleneksel optik mikroskoplarının çözünürlükleri ışığın kırınım limiti (yaklaşık 500 nm) ile sınırlandırılmıştır. NSOM da bu sınırlama aşılmış ve çözünürlük bir mertebe arttırılmıştır. NSOM da tarama ucu olarak delikli bir uç olarak adlandırılan bir uç kullanılır (Şekil 3.24). Yüksek şiddetli ışık kaynağından çıkan ışık küçük bir aralıktan (örnek-engel arası ışığın dalga boyundan küçük olmalıdır) geçirilerek örneğe çarptırılır. Örneğe çarpan ışığın dalgaboyu aydınlatıcı ışığın dalga boyundan daha küçük olacaktır. Bunun sonucunda optik mikroskobun çözünürlüğü arttırılmış olmaktadır.



Şekil 3.24. Yakın-alan optik mikroskobunun şematik resmi (Falhman, 2007).

Görünür ışık 10-30 nm yarıçapa sahip bir açıklıktan çıktıktan sonra örnekten geçtikten ya da yansıdıktan sonra dedektör tarafından kaydedilir. Dedektör tarafından kaydedilen optik sinyalin yoğunluğu ve taranan yüzey verileri NSOM görüntüsünü oluşturur.

3.3.3.3 Elektron mikroskobisi

Optik mikroskoplar her ne kadar nanometre ölçeğine yaklaştırılsalar da daha ayrıntılı inceleme için başka tekniklere ihtiyaç duyulmuştur. Bir önceki kısımda

belirtildiği gibi görüntü çözünürlüğünü arttırmak için radyasyon kaynağı olarak mümkün olduğu kadar küçük dalga boyu kullanmamız gerekmektedir. Louis de Broglie ilk olarak ışık gibi maddenin de hem parçacık hem de dalga yapısının olduğunu ifade etmiştir (Denklem 3.2). Bu eşitlikte λ ; dalga boyu, h; Planck sabiti (6.62 10⁻³⁴ j.s), m; kütle ve v; hızı ifade etmektedir. Basit bir hesaplama ile atom-altı parçacıkların atomun büyüklüğü ile kıyaslanabilir dalga boyuna sahip oldukları görülebilecektir. Özellikle bir "V" potansiyeli ile hızlandırılan elektronlar ölçülebilir bir dalga boyuna sahiptirler (Falhman, 2007). Örnek olarak, 100 kV luk bir potansiyel ile hızlandırılan elektronlar 0.037 Å dalga boyuna sahiptirler.

$$\lambda = h/mv (3.2)$$

odaklanma yetenekleri mükemmel olan küçük dalga boyu ile elektronlar optik mikroskoplara kıyasla uzaysal çözünürlüğü önemli ölçüde arttırmışlardır (Şekil 3.25).



Şekil 3.25. Optik ve elektron mikroskoplarının görüntüleme yeteneklerine göre karşılaştırılması (Falhman, 2007).

3.3.3.4 <u>Elektron mikroskobisi: taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve</u> geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Elektron ile görüntülemenin kullanıldığı iki araç SEM ve TEM' dir. Adından da anlaşılacağı üzere TEM, elektronların saydam bir örnekten geçtikten sonraki şiddetinin ölçülmesine dayanırken, SEM, saydam olmayan bir örneğin seçilen bölgeler üzerindeki taranmasına dayalı olarak çalışır. Şekil 3.26 da TEM ve SEM'in çalışma ilkesi verilmektedir.



Şekil 3.26. a. TEM ve b. SEM çalışma ilkesi.

Geliştirilen elektron mikroskobunun çalışma ilkesi optik mikroskobu ile oldukça benzemektedir. Optik mikroskop örneği aydınlatmak ve büyütmek için ışık ve optik mercekler kullanırken, elektron mikroskopları yüksek enerjili elektronları ve elektromanyetik mercekleri kullanmaktadır.

3.3.3.5 Sonda mikroskobisi

Sonda mikroskobisi, gelen radyasyon demetinin (1şık, elektron gibi) örnek ile etkileşimini içeren tekniklerden (optik ve elektron mikroskopları gibi) farklı olarak yüzey üzerindeki bir uç vasıtası ile yüzeyin taranması ilkesi göre çalışırlar. Sonda mikroskobisinde kullanılan uç, esnek bir kol (kantilever) yardımı ile desteklenir. Analiz sırasında uç yavaşça malzemenin yüzeyi boyunca (ya örnekten birkaç Å uzakta ya da örneğe temas eder halde) hareket ettirilir. Taramalı sonda mikroskoplarının başlıca iki çeşidi taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) dur.

- Taramalı Tünelleme Mikroskobu: Tarama süresince uç yüzeyeden birkaç Å yukarıdadır.
- Atomik Kuvvet Mikroskobu: Uç temaslı ve temassız yöntemleri ile örnek ile etkileşime girebilir.

Sonda mikroskoplarının her iki çeşidi de yüzey topografyasını gösterir ve sıkça kullanılırlar. Hem AFM hem de STM bulundukları ortamın sıcaklık ve basınç değerlerinde kullanıldığı gibi vakum altında da çalıştırılabilirler. Manyetik kuvvet mikroskobu, taramalı kapasite mikroskobu, taramalı akustik mikroskobu, AFM ve STM dışında kullanılan diğer sonda mikroskoplarına örnek olarak verilebilir (Wickramsinghe, 1989; Brundle et al., 1992).

3.3.3.6 Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)

Yüzeyleri atomik ölçekte gösterebilen taramalı tünelleme mikroskobu (STM), bilimsel araştırmalar ve endüstriyel alanda geniş bir uygulama alanına sahiptir. STM yüzeylerin üç boyutlu görüntüsünü nanometre mertebesinde yüksek çözünürlükte verebilmekte ve böylece atomların görüntülenmesi mümkün olabilmektedir. STM nin temel çalışma ilkesi, bir metalik iğne ile iletken örnek arasındaki akım tünellemesine dayanır (Şekil 3.27).



Şekil 3.27. STM de tarama işlemi (Vladimir et al., 2010).

Tünelleme akımı iğne-yüzey arasındaki mesafeye çok hassas bir şekilde duyarlıdır. Şekil 3.28, bakır zemin üzerine yerleştirilmiş 48 demir atomunun düşük sıcaklıkta çekilmiş bir STM görüntüsünü göstermektedir. Şekil 3.28'de görülen halkanın yarıçapı 143 nm dir (Serway and Jewett, 2004).



Şekil 3.28. Bakır zemin üzerine yerleştirilmiş 48 demir atomunun düşük sıcaklıkta çekilmiş bir STM görüntüsü (Serway and Jewett, 2004).

3.3.3.7 Atomik kuvvet mikroskobu

1986'da Gerd Binning, Calvin Quate ve Christoph Gerber tarafından geliştirilen atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzeylerin üç boyutlu görüntüsü alınabilmektedir. Çalışması iletken yüzeylerle sınırlı olmadığından, özellikle biyolojik örneklerin incelenmesinde rahatça kullanılabilir. AFM'de örneklere elektron mikroskoplarının aksine hava ve sıvı içinde de bakılabilmekte ve pürüzsüz yüzeyler arasındaki önemli ve önemsiz farklılıklar rahatça gösterilebilmektedir. İğne-örnek arasındaki tünel akımının kullanılmasının dışında AFM nin çalışma ilkesi, STM den farklı olarak tünelleme iğnesinin bir kuvvet algılayıcısı ile yer değiştirilmesi dışında STM ye benzmektedir. AFM, örneğe çok yakın olarak yerleştirilen esnek bir kola (cantilever) tutturulmuş keskin bir iğnenin hareketi ile oluşan itme veya çekme kuvvetlerinin (10⁻¹¹N-10⁻⁶N) ölçülmesi yoluyla çalışırlar (Şekil 3.29). Böylece yüzey topografyası Å seviyesinden 100 μm kadar ölçülebilmekte ve yüzeyin üç boyutlu görüntüsü elde edilebilmektedir.



Şekil 3.29. AFM nin çalışma ilkesi (Brundle et al., 1992).

Piezo-elektrik tarayıcının üzerine yerleştirilmiş örnek hareket ettikçe, çok hassas esnekliğe sahip olan kola bağlı iğne yüzeyin topolojik özeliklerine bağlı olarak aşağı-yukarı hareket eder. Lazer demetinden gelen ışınlar koldan yansıyarak foto-dedektöre çarpar. Kol hareket ettikçe ışınların foto dedektöre çarpma mesafelerinin değişiminden, elde edilen kolun yükseklik bilgileri (taratma sırasında kaydedilen x,y,z değerleri) bir sayısal sinyal işlemcisi (DSP) yardımıyla bilgisayar ekranına ve belleğine gönderilir. Bu aşamadan sonra uygun yazılımlar ile görüntü işleme ve analizi yapılarak (üç boyutlu veri analizi) görüntü elde edilmektedir. Kullanım şekline bağlı olarak AFM kollarına kısa görünümlü (genellikle piramitsel) veya uzun görünümlü (koniksel veya piramitsel) iğneler takılabilir. Şekil 3.30 silikon bir AFM iğnesini göstermektedir.



Şekil 3.30. Bir silikon AFM iğnesi (Nanosensors, 2012).

3.3.3.8 Optik analiz: UV-Vis ve floresans spektrumları

Lüminesans genel olarak elektronik olarak uyarılmış durumdan kızıl ötesi, görünür veya ultraviyole fotonlarının yayınlanmasıdır. Uyarılmanın cinsine göre lüminesans farklı isimler almaktadır (Çizelge 3.4).

Olay	Uyarılma Biçimi		
Fotolüminesans (floresans, fosforesans, gecikmeli floresans)	Işık soğurması (foton)		
Radyolüminesans	iyonlaştırıcı radyasyon (x-ışın, alfa, beta, gama)		
Elektrolümimesans	Elektrik Alan		
Termolüminesans	Enerji depolanmasından sonra ısıtma (radyoaktif ışıma gibi)		
Biyolüminesans	Biyokimyasal işlem		
Sonolüminesans	Yüksek frekanslı ses dalgaları		

Çizelge 3.4. Bazı lüminesans çeşitleri (Valeur, 2001).

Maddelerin görünür ve ultraviyole bölgedeki (190 nm – 800 nm) soğurma spektrumlarının incelenmesi birçok örneğe ait niceliksel verilerin belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Moleküler soğurma spektroskopisi, belirli bir örneğin geçirgenliğinin ölçülmesine dayanır (Skoog et al., 2007).

Bir molekülün foton soğurma yoluyla uyarılmasından sonra taban duruma geçerken bir floresans yayınlaması vermesinin yanında daha birçok olası geçiş yolları vardır: iç dönüşüm (yayınlama vermeden doğrudan taban duruma geçiş), sistemler arası geçiş, fosforesans, gecikmeli floresans ve triplet-triplet geçişleri (Valeur, 2001). Şekil 3.31'de verilen "*Perrin–Jablonski diyagramı*" bu durumun açıklamasının basit bir yöntemini vermektedir (Valeur, 2001; Lakowicz, 2006; Albani, 2007).



Şekil 3.31. Perrin–Jablonski diyagramı soğurma, floresans ve fosforesansın birbirlerine göre bağıl konumları (Valeur, 2001).

Bu şekilde tekli elektronik geçişler S_0 , S_1 , S_2 ,... (temel elektronik durumlar), triplet geçişler T_1 , T_2 ,..., ile gösterilmiştir. Bir fotonun soğurulması molekülü S_0 , S_1 , S_2 titreşim seviyelerinden birine getirebilir. Burada soğurma işleminin diğerlerinden çok daha kısa sürede tamamlandığı vurgulanmalıdır. Birkaç istisna dışında S_1 den S_0 a geçişler *floresans* olarak adlandırılır ve foton yayınlaması uyarılma dalga boyundan bağımsızdır (Valeur, 2001).

Şekil 3.32 bir spektroflorometrenin yapısını göstermektedir. Bir ışık kaynağı (genellikle xenon lamba tercih edilir) ve bu ışık kaynağından yayınlanan ışık bir dalga boyu seçicisi yardımıyla istenilen tek dalga boyuna ayarlanır ve örneğe gönderilir.



Şekil 3.32. Bir spektroflorometrenin genel yapısı.

Örnekten floresans ile yayınlanan ışığın dalga boyu ve şiddeti dedektör yardımı ile ölçülür. Ekrandaki görüntü genellikle grafik formatındadır ve dijital olarak saklanabilir.

3.3.3.9 <u>Optik analiz: termolüminesans (TL) ve optik uyarmalı lüminesans</u> (OSL)

Bir başka ifade ile lüminesans, bir maddenin bir uyarıcıdan gelen enerjiyi soğurduktan sonra o maddeden ışık olarak yayınlanan enerjidir (Chen and Kirsh, 1981; McKeever, 1985; Chen and McKeever, 1997; Furetta, 2003). Termolüminesans sıcaklık-uyarımlı bir lüminesans tekniğidir. Maddenin yapısında çeşitli nedenlerle tuzaklanmış elektronların ısıyla uyarılarak çıkarılması Termolüminesans (TL) yönteminin temelini oluşturur. Bu özelliği gösteren malzemelerin ısıtılması ile yayınladığı ışık miktarının maruz kaldığı radyasyonla ilişkisinin lineer olması birçok uygulama için istenen bir özelliktir (Furetta, 2003). Optik uyarımlı lüminesans (OSL) ise radyasyona maruz kalan malzemenin sabit şiddetteki ışık kaynakları ile uyarılması sonucunda meydana gelen lüminesansın kaydedilmesine dayanır. Şekil 3.33 basit bir TL/OSL ölçüm sisteminin şemasını göstermektedir.



Şekil 3.33. Bir TL/OSL ölçüm sisteminin şematik gösterimi (Harmansah, 2008).

Termolüminesans aynı zamanda maddelerin soğurduğu radyasyon dozunun belirlenmesi amacıyla da kullanılabilmektedir. Soğurulan enerji bir radyasyon kaynağından yayınlanan enerji olabileceği gibi güneşten yayınlanan ultraviyole radyasyonun ölçülmesi için de son zamanlarda TL tekniği kullanılmaktadır. Ultraviyole (UV) radyasyonu, elektromanyetik spektrumun görünür ışık bölgesinden daha kısa dalga boyuna (yüksek enerjiye) sahip bir bölümüdür. UV radyasyonu Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından dalga boyu 100 nm ile 400 nm arasında değişen ışık olarak tanımlanır. UV spektrumu üç bölgeden oluşmaktadır: UVA, 320-400 nm; UVB, 280-320 nm; UVC, 100-280 nm (Şekil 3.34) (Cember and Johnson, 2009; Harmansah, 2008).



Şekil 3.34.Elektromanyetik spektrumun UV bölgesi ve bölümleri (Harmansah, 2008).

3.3.3.10 Yapı analizi: X-ışın kırınımı (XRD)

X-ışınlarının dalga boyu katılardaki atomlararası mesafelerle kıyaslanabilir (Å mertebesinde) olduğundan, kristal x-ışınları için üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranır. Bragg (1913), bu amaçla Şekil 3.35'te görülen paralel örgü düzlemleri tarafından x-ışınlarının yapıcı girişimi için gerekli koşulu;

$$\geq 2d\sin\theta = n\lambda$$
 (3.3)

şeklinde türetmiştir (Bunn, 1961; Hook and Hall, 1991; Glusker and Trueblood, 2010). Bu denklemde: d kristaldeki örgü düzlemleri arasındaki dik uzaklık , θ ; gelme açısı, λ ; kullanılan radyasyonun dalga boyu ve n tam sayıdır.



Şekil 3.35. Bragg yasasının ispatı (Glusker and Trueblood, 2010).

Optiksel bir kırınım deneyindekine benzer olarak bir kristalden oluşan x-ışın kırınımlarının maksimumlarından birim hücrenin büyüklüğü belirlenebilir ve hücre içindeki atomların düzenlenmesi hakkında bilgi toplanabilir (Hook and Hall, 1991).

3.3.4 Kuantum noktalarının uygulama alanları

Kuantum noktaları; tek dalga boyu ile uyarılma ve büyüklüğe bağlı olarak dar yayınım (Chan et al., 2002), parçacık boyutu ile ayarlanabilir soğurma ve yayınım dalga boyları (Brus, 1991; Murray et al., 1993; Alivisatos et al., 1996; Han et al., 2001), yüksek lüminesans şiddetleri ve düşük foto-sönümleme (Babu et al., 2007; Chan et al., 2002) gibi bazı optik ve elektronik (Vashist et al., 2006) özellikleri dolayısıyla birçok uygulamada başarı ile kullanılmaktadır. Bir sonraki bölümde kısaca anlatılan bu uygulamalara; Biyolojik etiketleme, lazer uygulamaları, fotovoltaik uygulamalar, ışık yayan diyotlar, hafıza elemanı olarak tek elektronlu transistör örnek olarak verilebilir.

3.3.4.1 Tıp; biyolojik etiketleme için kuantum noktaları

Nanoteknoloji ile kanser tanısı ve tedavi işlemi için biyouyumlu, floresan, ilaç depolama özelliği olan vücutta taşınabilme özelliği olan, DNA/RNA, virüs gibi biyolojik moleküllere bağlanabilme gibi birçok özelliği bir arada bulunduran yapılar gerekli olmaktadır. Bu özelliklere sahip karmaşık bir yapı için nanotüpler ideal bir yapı olarak görülmektedir. Bir nanotübün içi, kanser tedavi edici ilaçlar ile doldurulabilir ve dışı da optik özelliklerini artırıcı lüminesan malzemelerle kaplanabilir (Şekil 3.36).

Karbon nanotüpler yakın-kızılötesi bölgede yayınlama göstermekte fakat yayınlama şiddetleri genel olarak tüm vücut *in vivo* görüntüleme için çok zayıf kalmaktadır (Shi et al., 2007). Bu nedenle şiddetli yayınlama özellikleri ve büyüklüğe bağlı ayarlanabilir dalga boyları ile kuantum noktaları bu amaçla kullanılmaktadır. Diğer geleneksel toprak-metal katkılı yarıiletkenler (Chen et al., 2003) ve organik "fluorophore" lar (Vaisanen et al., 2000) ile kıyaslandıklarında, kuantum noktaları yüksek kuantum verimi ve daha geniş bir yayınlama spektrumuna sahiptirler (Shi et al., 2007). Ayrıca kuantum sınırlama etkisinin bir sonucu olarak ayarlanabilir elektrik ve optik özellikler de kuantum noktalarının bu alanda kullanılma nedenlerinden biridir.



Şekil 3.36. Çoklu duvarlı karbon nanotübe CdSe/ZnS kuantum noktalarının bağlanma şeması (Shi et al., 2007).

Şekil 3.37, 350 nm dalga boyu ile uyarılan çok duvarlı karbon nanotübe bağlı CdSe/ZnS kuantum noktalarının floresan mikroskop görüntüsünü göstermektedir. Karanlık bir arka plana karşılık floresan kuantum noktalarının güçlü bir yayınlama gösterdikleri görülmektedir.



Şekil 3.37. 350 nm dalga boyu ile uyarılan çok duvarlı karbon nanotübe bağlı CdSe/ZnS kuantum noktalarının floresan mikroskop görüntüsü (Shi et al., 2007).

Kuantum noktalarının uyarıldıkları dalga boyu ile yayınladıkları dalga boyu arasında fark olması (Schmid, 2004) -Stoke kayması- ve düşük foto sönümleme özellikleri, onların *in vivo* görüntüleme çalışmalarında kullanımları için büyük avantaj sağlamaktadır (Şekil 3.38) (Gao et al., 2005). Kuantum noktalarının üstün optiksel özelliklerinin yanında, boyutlarının nükleik asit ve protein gibi biyolojik moleküllere olan benzerliği nanoteknoloji ve biyoloji bilimini bir araya getirmiştir. Bu benzerlik tıbbi teşhis, hedefe yönelik tedaviler (Stroh et al., 2005), moleküler biyoloji ve hücre biyolojisi (Barroso et al., 2006) alanında büyük gelişmeler sağlayabilecektir (Şekil 3.39) (Niemeyer, 2001).



Şekil 3.38. Aynı şartlar altında uyarılan kuantum noktaları ve Texas kırmızısına ait fotosönümleme eğrileri (Gao et al., 2005).



Şekil 3.39. Kuantum noktaları ile *in-vivo* hedefleme ve görüntüleme a. Doku inceleme (Voura et al., 2004) b. Sentinel lenf nodu tarafından alınan kuantum noktalarının yakın-kızılötesi floresansı (Kim et al., 2004) c. Yaşayan bir fareye enjekte edilmiş kuantum noktaları ile *in vivo* çalışması (Stroh et al., 2005) d. Bir faredeki prostat tümörünün moleküler hedefleme ve görüntülemesi (Stroh et al., 2005).

3.3.4.2 Kuantum noktaları ile lazer uygulamaları

Lazerler ulusal savunma sistemleri de dahil olmak üzere, DVD veya Cd lerdeki veri okuma elemanı, süpermarkette barkod okuyucu, laboratuvarlarda uyarma kaynağı gibi birçok uygulamada kullanılan önemli cihazlardır. Geleneksel lazer kaynakları gaz, yarı iletken hatta organik boyalar kullanılarak yapılabilir. Fakat günümüz lazerlerinin önemli bir kısmında yarıiletken teknolojisi kullanılır. Özellikle son 15 yılda özellikle katı hal lazerlere olan yönelim ile birlikte farklı tip ve özellikte yarıiletken lazerler yapılmaktadır (Mroziewicz et al., 1991; Coldren and Corzine, 1995; Sattler, 2011).

Atomlar veya moleküllerde olduğu gibi kuantum noktaları da elektriksel ya da optik olarak uyarılabilir ve nasıl uyarıldığına bakılmaksızın bir foton yayınlayabilir. Ultraviyole bölgeden yakın kızılötesi bölgeye kadar büyüklük, şekil ve bileşim ile ayarlanabilir geniş yayınım spektrumu, yarıiletken kuantum noktalarına ayarlanabilir optik kazanç ortamı ve lazer uygulamaları için açık bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca iki boyutla sınırlı kuantum duvarlar ile kıyaslandıklarında kuantum noktaları ve kuantum teller için öngörülen düşük lazer eşik değeri, telekomünikasyon ve enformasyon alanında her yerde kullanılan yarıiletken diyot lazer cihazlarının temelidir (Boal and Rotello, 2000; McIntosh et al., 2001). Şekil 3.40 bir lazerin nasıl çalıştığını göstermektedir.



Şekil 3.40. Lazerin çalışması ve iki seviyeli sistemin olası elektronik geçişleri a. Çalışma prensibib. Soğurma c. Uyarılmış yayınlama d. Anlık yayınlama (Sattler, 2011).

İki ayna ışığın yükseltildiği bir kazanç ortamı ile birlikte optiksel geribildirim ve ışık veren bir oyuk oluşturmuştur. Kazanç ortamına bir dış ışık veya elektronik olarak pompalama yapılır.

Pompalama işlemi molekülleri daha yüksek bir enerji seviyesine çıkarır. Elektronlar enerjilerini ya ışıma yaparak ya da ışıma yapmadan (fononlar ile çarpışarak) kaybederler. Optik kazanç ortamında Şekil 3.40c deki geçiş meydana gelir ve bir foton iki foton oluşturur. Aynalardan biri ışığı kısmen geçirir böylece oyuk içinden çıkan ışık dışarı çıkabilir (Sattler, 2011). Sıfır boyutlu durumların yoğunluğundan dolayı bir kuantum duvarı lazerinin aktif tabakasına yerleştirilmiş kuantum noktaları, bu lazerin uygulama karakteristiklerini önemli derecede arttıracaktır. Optik kazanç ve uyarılmış emisyon CdSe ve CdS kuantum noktaları ile de gözlenmiştir (Klimov et al., 2000). Kuantum nokta lazerlerde eşik akım yoğunluğu azalır, sıcaklık kararlılığı gelişir ve diferansiyel kazanç artar. İlk kuantum nokta lazeri uygulama örneği 1994 yılında verilmiş olup (Ledentsov et al., 1994; Kirstaedter et al., 1994) daha sonraları karakteristikler geliştirilmiş ve bugün ticarileştirilme yolunda gitmektedir (Klimov et al., 2000).

3.3.4.3 Enerji; fotovoltaik uygulamalar

Ekonomik, politik ve çevresel nedenler gün geçtikçe yenilenebilir enerji kaynağı arayışını hızlandırmaktadır. Güneş enerjisi, rüzgar ve hidrojen gibi yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Bu konuda ana fikir güneş enerjisinden mümkün olduğunca fazla yararlanmak amacıyla güneş enerjisine duyarlı malzemeler kullanmaktır. Silikondan yapılan geleneksel güneş pillerinin verimleri % 15 mertebesindedir. Yani bu cihazlar yardımıyla soğurulan güneş enerjisinin büyük bir kısmı istenilen amaç için kullanılamaz. Güneşten yayınlanan enerjinin %89 u UV, görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgenin içinde kalmaktadır. Büyüklüğe bağlı olarak ayarlanabilir soğurma ve yayınlama spektrumları sayesinde farklı büyüklükte kuantum noktaları, güneşten gelen enerjinin UV bölgesinden kızılötesi bölgesine kadar olan kısmındaki enerjiyi soğurabilecektir (Şekil 3.41).



Şekil 3.41. Güneşten yayınlanan radyasyon şiddetinin dalga boyuna göre değişimi (Distance Education, 2012).

Kuantum noktaları ayrıca foto kararlı olduklarından ticari araçlar için gerekli 10.000 saat sınırına ulaşmaları mümkün olabilir.

3.3.4.4. Aydınlatma; ışık yayan diyotlar

Günümüzde kullanılan dijital düz ekranlar, LCD veya plazma (elektro lüminesant sistemler) üzerine kuruludur. Son zamanlarda organik ışık yayan diyotlar (OLED) ve polimer ışık yayan diyotlar (POLED) bu sistemlerde kullanılmaya başlanmıştır. Bu ekranlar klasik katot-ışın tüplerine göre daha parlaktırlar ve daha az güç harcarlar (Dawson, 2008). Hatta kuantum noktalarının kullanıldığı ışık yayan diyotlar evlerdeki ampuller ile değiştirilebilecek etkinliğe ulaşmıştır.

Polimer ince bir tabaka içerisine yerleştirilen kolloidal kuantum noktaları ışık yayan diyotları geliştirmek için kullanılmaktadır (Colvin et al., 1994; Dabbousi et al., 1995).

3.3.4.5 Hafiza elemani olarak kuantum noktalari; tek elektronlu transistör

Genel olarak tek elektron transistörlerinin özellikle kuantum sinyallerinin yükseltilmesi gibi düşük gürültülü birçok analog uygulamada faydalılığını kanıtlaması beklenmektedir (Devoret and Schoelkopf, 2000). Bir tek elektronlu transistörün şematik gösterimini ifade eden (Schmid, 2004) Şekil 3.42, küçük bir iletken adacık, ona bağlı tünelleme engelleri ve bir kapı elektrottan oluşmaktadır. Siyah nokta ile gösterilen tek elektron, akıtıcı ve kaynak uçlarına C_S ve C_D kapasitelerine sahip tünelleme engelleri ile bağlanmıştır.



Şekil 3.42. Tek elektronlu transistörün şematik gösterimi (Schmid, 2004).

Şekil 3.42'de; C_S, C_D, C_G sırasıyla engel ve kapı kapasitelerini, $V=V_D - V_S$ ve V_G de akıtıcı-kaynak ve kapı voltajlarını göstermektedir. Adacığın toplam kapasitesi C; C_S+C_D+C_G kapasitelerinin toplamına eşittir. Bu modelde adacığın elektrostatik enerjisi;

$$E(N, Q_{\rm G}) = \frac{(Ne - Q_{\rm G})^2}{2C}$$
(3.4)
formülü ile verilir. Adacığın elektrostatik enerjisinin kapı kapasitesi ile ayarlanabileceğine dikkat ediniz. Kapıya uygulanan voltaja bağlı olarak kapı yükü de değişir. Kapı yükü değiştikçe adacığın yerleştirebileceği elektron sayısı da değişecektir. Bu bize kuantum noktalarının kuantum etkisinin elektrik özelliklerine doğrudan etki ettiğini de göstermektedir. Bilgisayarlarda da kullanılan transistörlerin şu anki boyutlarının yaklaşık 110 nm olduğu düşünülürse, bu boyutların daha da azalmasının kuantum noktaları kullanılarak yapılan tek elektronlu transistörler ile olacağı açıktır. Hatta CdSe nanokristalleri kullanılarak tek elektronlu bir transistör yapılmıştır (Klein et al., 1997).

4. RADYASYON DEDEKTÖRLERİ

Dedektörler, radyasyonun madde ile etkileşimini ile oluşan etkileşmeler sonucunda radyasyon miktarını ve kimliğini gösterebilen araçlardır. Taşınabilir olarak da yapılabilen bu cihazlar, laboratuvarlarda radyasyon kaynağının cinsini ve aktivitesini de bulmamıza olanak sağlarlar. Bu amaçla çok çeşitli dedektörler kullanılmakla birlikte genel olarak gaz odaları ve kristal materyallerin kullanılmasına bağlı olarak iki kısma ayrılabilir (Martin, 2006). Genel olarak bu cihazların temeli dedektör malzemesi ile radyasyonun etkileşimi sonucu oluşan ikincil ürünlerin ölçülmesine dayanır (Shultıs and Faw, 2002). Örneğin, bir alfa ya da bir beta parçacığı dedektör ortamından geçerken elektron-iyon veya elektron-boşluk çiftleri meydana getirir. Daha sonra bu yüklerin hareketi ve toplanması ile bir akım ya da elektriksel sinyal elde edilir. Bu durum genel olarak nötronlar için de geçerli olmasına rağmen onların dedeksiyonu ve ölçülmeleri için bazı özel şartlar gerekmektedir. Bazı dedektör tipleri gelen radyasyonun yalnızca şiddetini ölçerken bazıları ise hem şiddetini hem de enerji dağılımını ölçebilir.

Şekil 4.1, genel olarak bir dedektör sisteminin elemanlarını göstermektedir. Dedektörler nükleer radyasyonun elektriksel sinvallere dönüştürülmesini sağlarlar (Sprawls, 1993; Martin, 2006). Yükselteçler, detektörden gelen sinvallerin cıkış ve gösterge katlarında değerlendirilebilmesi için yükseltme ve şekillendirme yaparlar. Çıkış ve gösterge katları ise elektriksel sinyallerin sayılması ve sıralanması gibi işlemleri yaparak kullanıcıya bilgi verirler (Tsoulfanidis, 1995). Analizörler (SCA veya MCA) bazı dedektör tiplerinin çıkışlarına bağlanarak gelen radyasyonun enerji dağılımı hakkında bilgi verirler.



Şekil 4.1. Bir dedektör sisteminin blok şeması.

4.1 Gazlı Dedektörler

Gazlı dedektörlerin çalışması gaz ortamını geçen radyasyonun meydana getirdiği iyonlaşmanın ölçülmesine dayanır (Tsoulfanidis, 1995). İki elektrot arasına değeri belli bir elektrik alan uygulanır. Elektrotların arasındaki gaz ortamını geçen iyonlaştırıcı radyasyon enerjisinin tamamı ya da bir kısmı ile elektron-iyon çiftleri meydana getirir. Yük taşıyıcıları olan elektron ve iyonlar uygulanan elektrik alan vasıtası ile yönlendirilerek çıkışta ya akım ya da yük ölçülür (Şekil 4.2 a ve b).



Şekil 4.2. Tipik bir gazlı dedektör, a. Akım ölçümü b. Yük ölçümü (Tsoulfanidis, 1995).

Gaz odasının karşısına bir radyasyon kaynağı konulur ve tübe uygulanan yüksek voltaj kararlı bir şekilde arttırılırsa tübe uygulanan voltaj ile toplanan yük grafiği çizilirse çeşitli bölgeler elde edilir (Şekil 4.3). Tübe uygulanan voltaj çok küçük olursa gelen radyasyonun iyonlaştırma ile oluşturduğu birincil elektronlar yolları üzerindeki iyonlar ile yeniden birleşerek kaybedilir. Bu nedenle toplanan elektron sayısı gerçek iyonlaşma sayısını göstermez. Voltaj biraz daha arttırılırsa hızlanan elektronlar tekrar iyonlaştırma meydana getirir ve oluşan iyon çifti sayısı artar ve çıkışta gözlenebilecek sinyal oluşabilir. Elektronların yeniden elektron oluşturarak sayılarının artması ile sonuçlanan bu olaya gaz çoğalması denir.

Birinci bölgede yeniden birleşme ile kaybedilen elektron sayısı oluşan ikincil elektron sayısından daha küçüktür. Bu nedenle gelen radyasyon ile oluşan iyon çifti arasında bir ilişki kurulamaz. Bu bölge yeniden birleşme bölgesi olarak adlandırılır.

İkinci bölgede yeniden birleşme ile kaybedilen elektron sayısı ikincil olarak üretilen elektron sayısına eşit olacak düzeydedir. Dolayısıyla yeni yük üretilmez. Bu bölge *iyonizasyon* bölgesi olarak adlandırılır. İyonizasyon bölgesinde çıkış sinyalinin yüksekliği gelen radyasyonun dedektörde kaybettiği enerji ile orantılıdır. Bu nedenle parçacık kimliği ve enerji ölçümü yapmak mümkündür.



Şekil 4.3. Üç farklı parçacık tipi için dedektörde toplanan yükün tübe uygulanan voltaja bağlılığı (Tsoulfanidis, 1995).

Üçüncü bölgede anotta toplanan elektron sayısı yani sinyal yüksekliği gelen radyasyon enerjisi ile orantılıdır. Bu nedenle bu bölgede parçacık kimliği ve enerji ölçümü mümkündür. Sinyal yüksekliği ikincil iyonlaşmanın daha fazla olmasından dolayı iyonizasyon odasına göre 1000 kat daha fazladır. Bu bölge *orantılı sayaç* bölgesi olarak adlandırılır.

Dördüncü bölgede tübe uygulanan elektrik alan tek bir iyon çifti bile bir elektron-iyon çifti çığı oluşturabilecek düzeydedir. İlk iyonlaşmadan bağımsız bir yükseklik ve şekilde oluşan bu güçlü sinyal sadece tübün elektroniğine bağlıdır. Bu nedenle bu bölgede parçacık kimliği ve enerji ölçümü yapılamaz. Bu tür sayıcılarla sadece gelen parçacık sayısı hakkında bilgi alınabilir. Bu bölge özel olarak *Geiger Müeller (GM)* bölgesi olarak adlandırılır.

Beşinci bölgede ikincil iyon sayısı voltajın büyüklüğünden dolayı kontrolsüz bir şekilde artar. Elde edilen sayımlarla gelen radyasyon arasında bir oran kurulamaz. Tüp deşarj olmuştur denir ve bu bölge *deşarj bölgesi* olarak adlandırılır.

4.2 Sintilasyon (Parıldama) Dedektörleri

Gazlar katılara göre düşük yoğunluklu olduklarından radyasyonu soğurma kapasiteleri daha azdır. Bir dedektör malzemesi olarak katılar gazlara göre daha iyi özelliklere sahiptir. Sintilatörler radyasyon ile etkileştiğinde görünür (bazen de UV bölgede) bir parıldama meydana getiren bir özelliğe sahiptir (Martin, 2006). Kristalde oluşan parıldama kristalde soğurulan enerji ile orantılıdır (Martin, 2006). Şekil 4.4, bir sintilasyon kristalinde parıldamanın oluşum mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 4.4 Parıldama mekanizması.

Kristale tarafından soğurulan enerji sonucunda değerlik bandındaki bir elektronu iletkenlik bandına çıkarır. Elektronun tekrar değerlik bandına dönmesi sonucunda bir ışık fotonu oluşur. Parıldama ile oluşan fotonun kristalde soğurulma olasılığını en aza indirmek için kristale uygun bir madde katkılanır (örneğin; Tl aktive edilmiş NaI(TI)). Böylece kristalin değerlik ve iletkenlik bantları arasında yeni enerji düzeyleri oluşturulmuş olur (Knol, 2000). Katkı maddesinin enerji seviyesi kristalden farklı olduğundan uyarılmış aktivatör atomu taban seviyeye geri dönerken yayınlanan parıldama ışığı kristal tarafından soğurulamaz. Kristalin dedektör olarak kullanılmasında kristalden kaçan bu ışınlardan yararlanılır.

Kristalde parıldama ile oluşan ışık ona bağlı foto-katoda gelir (Şekil 4.5). Foto-katot üzerine düşen parıldama fotonu fotoelektrik olay ile katottan elektron koparır. Oluşan elektronlar, aşamalı olarak üzerlerine voltaj uygulanan "dynodlar" vasıtası ile çoğaltılırlar ve tüp çıkışında bir voltaj sinyali elde edilir. Parıldama fotonunun elektrona dönüştürülerek çoğaltıldığı tübe "fotoçoğaltıcı tüp" denir.



Şekil 4.5. Bir sintilasyon (parıldama) dedektörünün çalışması (Martin, 2006).

Fotoelektrik olay ile hızlandırılan her bir elektron birinci dynodda yaklaşık 4 ikincil elektron meydana getirir. Eğer tübün içerisinde 10 dynod olduğu düşünülürse elektronların çoğalma faktörü 4¹⁰ olacaktır (Martin, 2006). Foto çoğaltıcı tübün çıkışında elde edilen sinyalin yüksekliği kristale gelen fotonun enerjisi ile orantılıdır. Yaygın olarak kullanılan sintilasyon malzemeleri inorganik tek kristaller (CsI gibi), organik sıvılar ve plastik sintilatörlerdir (Martin, 2006).

4.3 Yarıiletken Dedektörler

Yarıiletkenler atomları kovalent bağlı kristal yapılı malzemler olup elektriksel iletkenlik özellikleri yalıtkan ve iletkenler arasında kaldığından yarıiletken malzemeler olarak adlandırılmışlardır (Ahmed, 2007). Şekil 4.6'da Yalıtkan, iletken ve yarıiletkenlerin basitleştirilmiş enerji bant yapıları gösterilmiştir (Ahmed, 2007). Yarıiletken dedektörlerin çalışma ilkesi gazlı dedektörlerde olduğu gibi doğrudan yük toplama temeline dayanmaktadır. Gazlı detektörlerdeki elektron-iyon çiftlerinin oynadığı rolü, gelen radyasyonun etkisi ile oluşan elektron-boşluk çiftleri almıştır (Martin, 2006). Uygulanan elektrik alan ile elektronlar ve boşluklar ayrı ayrı elektrotlarda toplanırlar ve gelen radyasyonun enerjisi ile orantılı bir sinyal verirler. Birçok yarıiletken dedektör eklem diyodun çalışma prensibini kullanır. Yarıiletken malzemeler için bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için gereken enerji yaklaşık 3-4 eV dur (Gazlı dedektörde bir elektron-iyon çifti oluşturmak için gereken ortalama enerji yaklaşık 30 eV kadardır). Bu da çok küçük enerjili radyasyonun bile daha fazla sayıda yük taşıyıcısı oluşturacağı anlamına gelmektedir (Martin, 2006).



Şekil 4.6. Yalıtkan, iletken ve yarıiletkenlerin basitleştirilmiş enerji bant yapıları gösterimi (Ahmed, 2007).

Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) en çok kullanılan iki yarıiletken malzemedir. Fakat bu materyallerin bant aralıkları onların oda sıcaklığında kullanılmalarını engellemektir. Yarıiletken materyallerin dedektör olarak kullanılmaları için ya sıvı azot sıcaklığına soğutulmaları ya da kristal yapısına safsızlık katılarak enerji aralıklarının büyütülmeleri gerekmektedir. Bu amaçla Ge ve Si a bazı katkı maddeleri katılmak suretiyle p-tip ve n-tip yarıiletken oluşturulmakta ve sonra bir araya getirilerek p-n eklemi oluşturulmaktadır. Bu bölgeye ters voltaj uygulanmak sureti ile ortada yükten arınmış ve radyasyona hassas bir bölge elde edilmektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. a. P-n eklemi, b. P-n eklemine ters gerilm uygulanması ve radyasyon dedektörü olarak kullanılması (Ahmed, 2007).

P-n ekleminde oluşan elektrik alan yardımıyla, gelen radyasyon tarafından oluşturulan elektronlar n-tipi malzeme, boşluklar ise p-tipi malzeme tarafına gidebileceklerdir (Şekil 4.7 a). Ekleme dışarıdan bir ters gerilim uygulamak sureti ile hassas bölge genişletilip elektrik alan kuvvetlendirilmekte ve bu bölgede oluşan yükler daha kolay toplanabilmektedir (Şekil 4.7 b).

PIN diyot, Schottky diyot ve yüzey engelli dedektörler farklı yapı ile farklı geometrilere sahip diğer yarı iletken detektörlere örnek olarak verilebilir (Ahmed, 2007).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 Tez Çalışmasında Kullanılan Malzeme ve Cihaz Listesi

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzeme listesi Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelge 5.1'de verilen kimyasal malzeme listesi ZnS:Mn⁺² nanoparçacılarının sentezinde, CdTe nanoparçacıklarının sentezinde ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan kimyasal malzemeleri göstermek üzere üç bölüme ayrılmıştır. En alttaki bölüm ise ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkların silika ile kaplanması işleminde ve TDPA sentezinde kullanılan kimyasalları göstermektedir.

Çizelge 5.1. Sentezlerde kullanılan kimyasal malzeme listesi.

ZnS:Mn ⁺² Sentezi	CdTe Sentezi	CdTe/ZnS:Mn ⁺² Sentezi	
ZnSO ₄ •7H ₂ O (1 M, in 0,01 M HCl) - Merk -	Cd Asetat - Merk - Cd(CH ₃ COO)2. 2H ₂ O	ZnS:Mn ⁺² (sentez)	
MnCl ₂ •4H ₂ O (0,01 M, 0,1–0,35 mol%) - Merk -	TOPO - Merk - (CH ₃ (CH ₂) ₇) ₃ PO	CdTe (sentez)	
Na ₂ S•H ₂ O (1 M, pH 13,5) - Merk -	HPA - Merk - TDPA (sentez)	TDPA (sentez)	
L-Sistein (=97%) - Aldrich -	Tellür (Te) - Merk -	Toluen - Merc -	
Ultra Saf Su (iyonize olmamış)	NaBH ₄ - Merk -	Metanol, Kloroform - Merk -	
Tetra etil Orto Silikat (Teos)	Pridin, Tetra desil eter	Fosforoksiklorür (POCl ₃)	

Tez çalışması süresince yapılan analiz ve deneylerde kullanılan tüm cihazların listesi (cihazın adı, markası ve bulunduğu yer) Çizelge 5.2'de verilmektedir. Nanoparçacıkların sentezlenmesi işlemi E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı, "Nükleer Kimya" laboratuvarında, optik özelliklerinin incelenmesi işlemleri ise İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü "Enstrümenatal Analiz" laboratuvarında ve E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Bilimler Anabilim Dalı "Lüminesans" laboratuvarında, yapı ve yüzey analizleri; İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü "Malzeme Araştırma Merkezi" (İYTE-MAM) ve E.Ü. Güneş Enerjisi Enstitüsü "Malzeme Araştırma" laboratuvarlarında, elektriksel özelliklerin belirlenmesi işlemi ise E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı, "Nükleer Elektronik" laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Cizcige 5.2. Tez canonasina Kunannan emaz notesi	Cizelge 5.2.	Tez çalı	şmasında	kullanılan	cihaz	listesi.
--	--------------	----------	----------	------------	-------	----------

Cihaz Adı	Marka/Model	Yeri
Ultrasonik Banyo	Ceia- p104 dijital	E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı Nükleer Kimya Laboratuvarı
Santrifüj Cihazı	Nüve N1 80	E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı Nükleer Kimya Laboratuvarı
UV lamba	G15T8 15W Germicidal Lamp UV-C	E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı Nükleer Kimya Laboratuvarı
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Phillips XL_30S FEG	İzmir YÜksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi (İYTE-MAM),
UV-VIS Spektrofotometre	Varian Cary 50	İzmir YÜksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Enstrümenatal Analiz Laboratuvarı
Floresans Spektrofotometre	Varian Cary	İzmir YÜksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Enstrümenatal Analiz Laboratuvarı
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	Ambios Q-Scope 250	E.Ü. Güneş Enerjisi Enstitüsü Malzeme Araştırma Laboratuvarı
X -ışın Kırınımı (XRD)	Phillips X'Pert Pro	İzmir YÜksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi (İYTE-MAM),
UVB Lamba	TL100 Watt/01	E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Bilimler Anabilim Dalı Lüminesans Laboratuvarı
Multimetre	Fluke	E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı Nükleer Elektronik Laboratuvarı
Elektrometre	Keithley	E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı Nükleer Elektronik Laboratuvarı
TLD Okuyucu	Harshaw 3500 TLD Reader	E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Bilimler Anabilim Dalı Lüminesans Laboratuvarı
Nüve Vakumlu Fırın	EV 018	E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Bilimler Anabilim Dalı Isıl işlemler laboratuarı
Direnç Ölçüm Kartı	El Yapımı	E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı Nükleer Elektronik Laboratuvarı
Freeze Dry	Labconco	E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı Nükleer Kimya Laboratuvarı

5.2 ZnS:Mn⁺² Nanoparçacıklarının Sentezi

ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarnın sentezlenmesi işlemi üç kez tekrarlanmıştır. Yapılan sentez deneylerinde kullanılan yöntemler ve sentezlenen ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının karakterizasyonunda elde edilen sonuçlar ayrı ayrı gösterilmiştir. Her bir sentezde elde edilen nanoparçacıkları birbirinden ayırt etmek için $ZnS:Mn^{+2}_{(1)}$, $ZnS:Mn^{+2}_{(2)}$ ve $ZnS:Mn^{+2}_{(3)}$ şeklinde alt indisler kullanılmıştır.

ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının sentezinde Steiz ve arkadaşlarının (2008) kullandığı sentez yöntemi, koşullarımıza uygun değişiklikler yapılarak kullanılmıştır. ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları yüzey aktif madde varlığında sulu çözeltiden sülfür bileşiği halinde çöktürülmesi ile hazırlanmış, oluşan beyaz çökelek 60 ⁰C de 30 dakika bekletildikten sonra yeniden çözülerek oluşan ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları dört gün oda sıcaklığında suda diyaliz edilmiş daha sonra nanoparçacıkları toz şeklinde ayırmak için dondurarak kurutma tekniği uygulanmıştır.

 $ZnS:Mn^{+2}{}_{(1)}$, $ZnS:Mn^{+2}{}_{(2)}$ ve $ZnS:Mn^{+2}{}_{(3)}$ nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan kimyasal malzeme ve miktarları Çizelge 5.3'de gösterilmiştir.

Kimyasallar/Sentez	ZnS:Mn ⁺² (1)	ZnS:Mn ⁺² (2)	ZnS:Mn ⁺² (3)
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O (1 M - 0.01 M HCl de)$	10 mL	20 mL	25 mL
l-sistein (0,25 M)	10 mL	10 mL	25 mL
MnCl ₂ ·4H ₂ O (0,01 M; 0,1–0,35 mol (%)	10 mL	20 mL	25 mL
Na ₂ S·H ₂ O (pH 13,5)	10 mL	20 mL	25 mL

Çizelge 5.3. ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan malzeme miktarları.

ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıklarının sentezinde, ZnSO₄·7H₂O (1M - 0,01M HCl de), l-sistein (0,25 M) ve MnCl₂·4H₂O (0,01 M, 0,1–0,35 % mol) çözeltileri öncelikle hazırlanmış ve birlikte karıştırılmıştır. Oluşan sulu çözeltiden ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıkları, ek bir karıştırma işlemine gerek duymadan 10 mL Na₂S·H₂O (pH 13,5) çözeltisi eklenerek azot atmosferinde sülfür bileşiği halinde çöktürülmüştür (Şekil 5.1a).

ZnS: $Mn^{+2}_{(2)}$ nanoparçacıklarının sentezinde öncekinden farklı olarak, ZnSO₄·7H₂O (1 M – 0,01 M HCl de), l-sistein (0,25 M), MnCl₂·4H₂O (0,01 M, 0,1–0,35 mol%) ve 1 M lık Na₂S·H₂O (pH 13,5) çözeltileri öncelikle hazırlanmış ve birlikte karıştırılmıştır (Şekil 5.1 b). ZnS: $Mn^{+2}_{(3)}$ nanoparçacıkları ise birinci yöntemdekine benzer olarak sentezlenmiştir. Aradaki tek fark kullanılan kimyasal malzemelerin miktarlarıdır (Şekil 5.1a).



Şekil 5.1. ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan yöntemler. a) ZnS:Mn⁺²₍₁₎ ve ZnS:Mn⁺²₍₃₎ sentezinde kullanılan yöntem b) ZnS:Mn⁺²₍₂₎ sentezinde kullanılan yöntem

Her üç yöntemde de Şekil 5.1'de gösterilen sıra izlenerek oluşturulan beyaz çökelek 60 0 C de 30 dakika bekletildikten sonra yeniden çözülerek ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları oluşturulmuştur. Elde edilen karışım diyaliz keseciklerine aktarılarak 4 gün oda sıcaklığında saf suda diyaliz edilmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Nanoparçacıkların diyaliz işlemi.

Nanoparçacıkların toz şeklinde ayrılması için ise dondurarak kurutma anlamına gelen "freeze dried tekniği" kullanılmış ve bu işlemin sonucunda ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları beyaz toz şeklinde elde edilmiştir (Şekil 5.3). Nanoparçacıklar, ışığın etkisinden korumak amacıyla alüminyum folyo ile muhafaza edilmiştir.



Şekil 5.3. Dondurarak kurutma tekniği ve sentezlenen ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklar

5.2.1 ZnS:Mn⁺²(2) nanoparçacıklarının silika ile kaplanması

 $ZnS:Mn^{+2}{}_{(2)}$ nanoparçacıklarını silika ile kaplamak için tetra etil orto silikat (TEOS) kullanılmıştır. 100 mg $ZnS:Mn^{+2}{}_{(2)}$ nanoparçacıkları 40 mL etanol ve 10 mL su içerisinde dağıtılarak, 5 mL TEOS ve %10'luk 5 mL NH₃ sırası ile ilave edilmiştir. 40 °C'de 12 saat karıştırma işleminin ardından nanoparçacıklar metanol ile birkaç kez yıkanarak reaksiyona girmeyen TEOS ve bağlanmamış silika uzaklaştırılmıştır. Son olarak çökelek 100 mL metanolde süspanse edilerek silika kaplı ZnS:Mn⁺²_(Si) nanoparçacıkları elde edilmiştir.

5.3 CdTe nanoparçacıklarının sentezi

CdTe nanoparçacıklarnın sentezlenmesi işlemi iki kez tekrarlanmıştır. Yapılan sentez deneylerinde kullanılan yöntemler ve sentezlenen CdTe nanoparçacıklarının karakterizasyonunda elde edilen sonuçlar ayrı ayrı anlatılmıştır. Her bir sentezde elde edilen nanoparçacıkları ifade etmek için CdTe₍₁₎ ve CdTe₍₂₎ şeklinde indisler kullanılmıştır.

CdTe₍₁₎ ve CdTe₍₂₎ nanoparçacıklarının sentezinde Peng ve Peng'in (2001) kullandığı sentez yöntemi, koşullarımıza uygun değişiklikler yapılarak kullanılmıştır.

5.3.1 CdTe₍₁₎ nanoparçacıklarının sentez yöntemi

Azot atmosferinde 0,0514 g Cd Asetat $(Cd(CH_3COO)_2, 2H_2O, 3,7768 g$ TOPO ve 0,2232 g tetradesilfosfonik asit (TDPA) üç boyunlu balonda birleştirildikten sonra 25 mL NaBH₄ ilave edilerek 120 $^{\circ}$ C sıcaklıkta kırmızımsı Cd Asetat tozu çözünmüş ve homojen renksiz bir çözelti haline gelmiştir. Çözeltiye sabit sıcaklıkta Te stok çözeltisi ilave edilerek nanokristaller elde edilmiştir.

5.3.1.1 Te stok çözeltisinin hazırlanması

0.0664 g tellür tozu, 2 g TOPO içinde çözülmesi ile elde edilmiştir. Şekil 5.4'de, gerçekleştirilen deney sonrasında elde edilen CdTe nanoparçacıkları görülmektedir.



Şekil 5.4. Sentezlenen CdTe nanoparçacıkları.

Sentezde kullanılan TDPA, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Kimya laboratuvarında sentezlenmiştir. TDPA sentezinde kullanılan yöntem aşağıdaki gibidir.

5.3.1.2 TDPA sentezi

 $CdTe_{(1)}$ nanoparçacıklarının sentezinde gerekli TDPA asidini elde etmek amacıyla. 10⁻⁴ mol (0,041 g) tetradesileter 500 µL pridin içerisinde çözündü. Üzerine damla damla 500 µL fosforoksiklorür (POCl₃) eklendi. Karışım düşük devirde (2/6) çalışan manyetik karıştırıcıda buz banyosu içerisinde bir gün bekletilerek (Şekil 5.5) TDPA asidi sentezlenmiştir.



Şekil 5.5. TDPA sentezinde buz banyosu.

Sentezde kullanılan malzemelerin miktarları aşağıdaki gibidir;

- *Tetradesileter:* 10⁻⁴ mol (0,041 g)
- Fosforoksiklorür: (POCl₃): ~500 µL

TDPA asidi sentezi birkaç defa tekrarlanarak, CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının sentezinde de kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

5.3.2 CdTe₍₂₎ nanoparçacıklarının sentez yöntemi

Azot atmosferinde 0.0550 g Cd Asetat $(Cd(CH_3COO)_2, 2H_2O; 3.7750 g$ TOPO ($[CH_3(CH_2)_7]_3PO$) ve 0,2188 g heksilfosfonik asit (HPA) üç boyunlu balonda birleştirildikten sonra 30 mL NaBH₄ ilave edilerek belli bir sıcaklıkta kırmızımsı Cd Asetat tozu çözünmüş ve homojen renksiz bir çözelti haline gelmiştir. Bu aşamadan sonra çözeltiye sabit sıcaklıkta (120 ⁰C) Te stok çözeltisi ile birlikte 20 mL NaBH₄ eklenerek nanokristaller elde edilmiştir. Şekil 5.6 deney düzeneğinden bir görüntüyü ve gerçekleştirilen deney sonrası sentezlenen CdTe₍₂₎ nanoparçacıklarını göstermektedir.

Te stok çözeltisinin hazırlanması: 0,071 g tellür tozunun 2,0134 g TOPO içinde çözünmesi ile elde edilmiştir.



Şekil 5.6. CdTe₍₂₎ Sentezi a. Deney düzeneği b. Laboratuvar ortamında CdTe₍₂₎ nanoparçacıkları.

5.4 CdTe/ZnS:Mn⁺² Nanoparçacıklarının Sentezi

Bu bölüm, CdTe/ZnS: Mn^{+2} nanoparçacıklarının sentezi ve karakterizasyonu için kullanılan yöntemler ve elde edilen sonuçlar için ayrılmıştır. CdTe/ZnS: Mn^{+2} nanoparçacıklarının sentezlenmesi işlemi iki kez tekrarlanmıştır. Yapılan sentez deneylerinde kullanılan yöntemler ve sentezlenen CdTe/ZnS: Mn^{+2} nanoparçacıklarının karakterizasyonunda elde edilen sonuçlar ayrı ayrı gösterilmiştir. Her bir sentezde elde edilen nanoparçacıkları ifade etmek için CdTe/ZnS: $Mn^{+2}_{(1)}$ ve CdTe/ZnS: $Mn^{+2}_{(2)}$ şeklinde alt indisler kullanılmıştır.

CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının sentezinde Mulder ve arkadaşlarının (2006) CdSe/ZnS kuantum noktalarının sentezinde kullandıkları yöntem, koşullarımıza uygun değişiklikler yapılarak kullanılmıştır.

 $CdTe/ZnS:Mn^{+2}{}_{(1)}$ nanoparçacıklarını sentezlemek için ayrı ayrı sentezlenen ve kullanılan miktarları Çizelge 5.4'de verilen $CdTe_{(1)}$ ve $ZnS:Mn^{+2}{}_{(1)}$ nanoparçacıklarının yapılan deney ile birleştirilmesi amaçlanmıştır.

Kimyasallar/Sentez	CdTe/ZnS:Mn ⁺² (1)	CdTe/ZnS:Mn ⁺² (2)
CdTe ₍₁₎	10 mL	5 mL
ZnS:Mn ⁺² (1)	100 mg	50 mg
TDPA	500 μL	200 µL
Toluen	2 mL	3 mL
Metanol	2 mL	3 mL
Kloroform	2 mL	3 mL

Çizelge 5.4. CdTe /ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan malzeme miktarları.

 $ZnS:Mn^{+2}{}_{(1)}$ ve CdTe₍₁₎ nanoparçacıklarından oluşan sıvı fazdaki çözelti TDPA asidi ile karıştırılmıştır. Karışım içine toluen, metanol ve kloroform ilave edilerek 20 dakika kadar beklenmiş daha sonra ısıtıcı uzaklaştırılarak metanol ve toluen ilavesi ile CdTe/ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıkları elde edilmiştir (Şekil 5.7). CdTe/ZnS:Mn⁺²₍₂₎ nanoparçacıklarını sentezlemek amacıyla yine aynı yöntem kullanılmış fakat kullanılan kimyasal malzemelerin miktarları farklı alınmıştır (Çizelge 5.4).



Şekil 5.7. CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının sentez yöntemi.

5.5 Yapı ve Yüzey Analizleri

Sentezlenen nanoparçacıkların yapı analizleri için x-ışın kırınım (XRD) metodu ve yüzey analizleri için ise SEM ve AFM metodları kullanılmıştır. Nanoparçacıkların SEM görüntüleri, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezinde (İYTE-MAM), AFM görüntüleri ise Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Malzeme Araştırma laboratuvarında alınmıştır.

5.5.1 Yapı analizleri

Nanoparçacıkların yapı analizleri için x-ışın kırınım (XRD) metodu kullanılmıştır. XRD desenlerinin alınmasında bakır kaynağa sahip Phillips X'Pert Pro cihazı kullanılmıştır. Bütün nanoparçacık örneklerinin XRD spektrumları aynı koşullar altında alınmıştır. XRD için örnekler toz veya sıvı halde olmak üzere ependorf içine konularak analize gönderilmiştir.

5.5.2 Yüzey Analizleri

Sentezlenen nanoparçacıkların yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM analizlerinde Phillips XL_30S FEG marka ve AFM analizlerinde ise Ambios Q-Scope 250 marka cihaz kullanılmıştır. AFM analizleri için örnekler cam zemin üzerine uygulanarak vakum ortamında kurutulmuştur.

5.6 Optik Analizler

Sentezlenen ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının optik analizleri için temolüminesans ve floresans yöntemleri kullanılmıştır.

5.6.1 TL analizleri

Bu çalışmada, ZnS:Mn⁺²₍₂₎ nanoparçacıkları farklı sürelerde UVB radyasyonuna maruz bırakılmış ve TL emisyonları kaydedilerek optiksel özellikleri incelenmiştir.



Şekil 5.8. a. Nanoparçacıkların UVB ile ışınlaması b. Termolüminesans işlemi

Deney sürecinde örnekler tavlama işlemine tabi tutulmamıştır. Örneklerin UVB radyasyonu ile belirli zamanlarda ışınlanmasından sonra alınan TL yayınlamalarını takiben her ölçüm için artortam çıktıları alınarak düzeltme yapılmıştır. Nanoparçacıkları ışınlama işleminde kullanılan TL100 Watt/01 UVB Lamba (Narrow Band) 311 nm dalga boyu özelliğinde olup ışınlamalar ve analiz işlemleri Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Ternolüminesans laboratuvarında yapılmıştır. Şekil 5.9a da nanoparçacıkları ışınlama sürecinde kullanılan UVB lambanın yayınladığı radyasyonun dalga boyu görülmektedir. Belirli zamanlarda UVB radyasyonuna maruz bırakılan örneklerin TL yayınlamaları ise Ege Üniversitesi Nükleer Bililmler Enstitüsü Ternolüminesans laboratuvarında uvB radyasyonuna maruz bırakılan örneklerin TL yayınlamaları ise Ege Üniversitesi Nükleer Bililmler Enstitüsü Ternolüminesans laboratuvarında bulunan "Harshaw 3500 TLD Reader" cihazı kullanılarak alınmıştır (Şekil 5.9b).



Şekil 5.9. a. UVB lambanın yayınım spektrumu, b. TL cihazı

5.6.2 Floresans analizleri

Nanoparçacıkların floresans spektrum analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Floresans analizlerinde *Cary Eclipse* marka floresans spektrometre cihazı kullanılmıştır.

Floresans spektrumlarının yorumlanmasında ise Şekil 5.10 da verilen renk ölçeği kullanılmıştır (Owen, 2000).



Şekil 5.10. Floresans spektrumlarının yorumlanmasında kullanılan renk ölçeği (Owen, 2000).

5.7 Elektriksel Analizler

Bu bölümde sentezlenen nanoparçacıkların farklı ortamlardaki elektriksel özellikleri, örneklerin bu ortamlardaki elektriksel dirençlerinin ölçülmesi ile incelenmiştir. Bu amaçla; elektriksel direnç ölçüm kartı tasarlanması, vakumda kurutma islemi denev düzeneğinin kurulması islemleri ve sırasıvla gerçekleştirilmiş ve yapılan deney sonuçarı ifade edilmiştir. Elektriksel direnç ölçüm kartı tasarımı ve deney düzeneğinin kurulması; E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı, Nükleer Elektronik laboratuvarında, Nanoparçacıkları vakumda kurutma işlemi; E.Ü.Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı, Isıl işlemler laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

5.7.1 Elektriksel direnç ölçüm kartı tasarlanması

Nanoparçacıkların elektriksel dirençlerini ölçmek amacıyla öncelikle bir elektriksel direnç ölçüm kartı tasarlanmıştır (Şekil 5.11). Şekil 5.11'de siyah renk ile taranan bölümler iletken madde olan bakır maddesinden yapılmıştır. Beyaz renk ile taranan kısımlar ise yalıtkan bir materyalden yapılmakta olup çok yüksek direnç (yalıtkan özellik) göstermektedir.

Şekil 5.11. Tasarlanan ilk direnç ölçüm kartının baskı devre şeması.

Nanoparçacıkların elektriksel direncinin örnek kalınlığına bağlı değişimini incelemek amacıyla 0,5 mm ile 2,5 mm arasında 0,5 mm artan kalınlıklı olarak tasarlanan elektriksel direnç ölçüm kartı daha sonra nanoparçacıkların aynı anda birden fazla ölçümünün alınması amacıyla sabit kalınlıklı olarak yapılmıştır. Şekil 5.12a, artan kalınlılı ve Şekil 5.12b sabit kalınlıklı olarak tasarlanan elektriksel direnç ölçüm kartlarının baskı işlemi tamamlandıktan sonraki durumunu göstermektedir.



Şekil 5.12. Tasarlanan elektriksel direnç ölçüm kartları a. Artan kalınlıklı b. Sabit kalınlıklı

Daha sonra tek bir örnekten birden fazla direnç ölçüm noktası alınarak elektriksel direnç ölçümlerinin yapılabilmesi amacıyla iç içe geçmiş ters E şeklinde elektriksel direnç ölçüm kartı tasarlanmıştır. Şekil 5.13, bu amaçla tasarlanan elektriksel direnç ölçüm kartının baskı işlemi gerçekleştikten sonraki görüntüsüdür.



Şekil 5.13. Ters E şeklinde tasarlanan elektriksel direnç ölçüm kartı.

5.7.2 Vakumda kurutma işlemi

Sentezlenen nanoparçacıklar iki ucu iletken olan devre kartı üzerindeki yalıtkan oyuklar içerisine yerleştirilerek 30 ⁰C sıcaklıkta 1-2 saat süre ile vakum ortamında kurutulmuş ve elektriksel direnç ölçümü için hazır hale getirilmiştir. Vakum ortamında kurutulan nanoparçacık örneklerinin hava ile temasını engellemek amacıyla içinde vakum ortamı bulunan taşınabilir bir desikatör cihazı kullanılmış ve bu cihazın içerisinde ölçüm yapılacak zamana kadar bekletilmiştir.

5.7.3 Elektriksel direnç ölçüm düzeneği

Vakumlu desikatör içerisinde bekletilen nanoparçacıkların elektriksel dirençlerini ölçmek amacıyla kurulan deney düzeneği Şekil 5.14'deki gibidir. Şekil 5.14'de siyah kısımlar iletken bölgeleri, beyaz kısımlar ise nanoparçacık örneklerinin uygulandığı yalıtkan bölgeyi göstermektedir. Devreden bir elektrik akımı geçirmek sureti ile örneklerin elektrik akımına karşı gösterdikleri direnç ölçülmüştür.



Şekil 5.14. Elektriksel direnç ölçüm düzeneği.

5.7.3.1 Ortama bağlı elektriksel direnç ölçüm yöntemi

Şekil 5.15b'de kurulan deney düzeneği ile ZnS:Mn⁺² ve ZnS:Mn⁺²_(Si) nanoparçacıklarının farklı ortamlardaki elektriksel dirençleri Şekil 5.15a 'da görülen direnç ölçüm kartı kullanılarak ölçülmüştür. Ters E arasında kalan yalıtkan bölgelere uygulanarak vakum ortamında kurutulan nanoparçacık örnekleri taşınabilir vakum cihazı içerisinde koruma altına alınmıştır.



Şekil 5.15. ZnS:Mn⁺² ve ZnS:Mn⁺²_(Si) nanoparçacıkları için a. Direnç ölçüm kartı b. Deney düzeneği.

5.7.3.2 Farklı kalınlıklı örneklerin ortama bağlı elektriksel direnç ölçüm vöntemi

Şekil 5.16'daki deney düzeneği ile farklı kalınlıklı CdTe ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının farklı ortamlardaki elektriksel dirençlerinin ölçülmesi tasarlanmıştır. Bu amaçla CdTe ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları Şekil 5.16a'daki yalıtkan bölgelere uygulanarak vakumda kurutulmuş ve Şekil 5.16b'deki deney düzeneği ile kalınlığa bağlı olarak farklı ortamlardaki elektriksel dirençleri ölçülmüştür.



Şekil 5.16. Farklı kalınlıklı örnekler için a) Direnç ölçüm kartı b) Deney düzeneği.

5.7.4 UVB radyasyonu altında farklı kalınlıklı örneklerin zamana bağlı elektriksel direnç ölçüm yöntemi

Farklı kalınlıklı ZnS:Mn⁺², CdTe ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının UVB radyasyonu altında zamana bağlı elektriksel direnç ölçümleri Şekil 5.17a' daki direnç ölçüm kartı ve Şekil 5.17b'deki gibi kurulan deney düzeneği ile UVB radyasyonu altında zamana bağlı olarak yapılmıştır.



Şekil 5.17. Farklı kalınlıklı ZnS:Mn⁺², CdTe ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları için a. Direnç ölçüm kartı b. Deney düzeneği.

Sentezlenen nanoparçacık örnekleri Şekil 5.17a'daki iletken kısımlar arasında kalan yalıtkan bölgelere uygulanarak vakumda kurutulmuş ve taşınabilir vakum cihazı içerisine konularak ölçümün yapıldığı zamana kadar koruma altına alınmıştır.

5.7.5 ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına bağlı elektriksel direnç ölçüm yöntemi

Bu bölümde sentezlenen nanoparçacıkların beyaz ışık, sarı ışık ve ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına olan duyarlılığı, örneklerin bu ortamlardaki ve bu ortamlar olmadığı andaki elektriksel dirençlerinin ölçülmesi yoluyla incelenmiştir.

Bu amaçla ZnS:Mn⁺² (katı ve sıvı faz), CdTe ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacık örnekleri kapiler tüp içerisine alınmış ve bir süre vakumda bekletilmiştir. Şekil 5.18'deki deney düzeneği kurulmuş ve örneklerin elektriksel dirençleri ¹³⁷Cs radyasyonu ile ışınlanırken ölçülmüştür. Daha sonra ¹³⁷Cs radyasyonu ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra tekrar elektriksel direnç ölçümü yapılmış ve iki ölçüm arasındaki fark incelenmiştir.



Şekil 5.18. ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına bağlı elektriksel direnç ölçüm yöntemi

Şekil 5.19, Şekil 5.18'de verilen deney düzeneğinin kullanılarak nanoparçacıkların elektriksel direnç ölçümlerinin yapıldığı deney ortamını göstermektedir. Ortam koşulları, kontrollü olarak değiştirilerek, örneklerin sarı ışık, beyaz ışık ve ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına bağlı elektriksel dirençleri ölçülmüştür.



Şekil 5.19. Nanoparçacıkların elektriksel direnç ölçüm düzeneği.

6. BULGULAR

6.1 Sentezlenen Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu

Bu bölümde, sentezlenen ZnS:Mn⁺², CdTe ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının karakterizasyon sonuçları her bir sentez için ayrı ayrı verilmiştir.

6.1.1 ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının karakterizasyonu

Sentezlenen ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkların yapı analizi x-ışın kırınım (XRD) metodu, yüzey analizleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize edilmiştir.

6.1.1.1 ZnS:Mn⁺²(1) nanoparçacıklarının yapı ve yüzey analizleri

Sentezlenen ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıklarının İYTE-MAM da alınan XRD spektrumu Şekil 6.1'de görülmektedir. Şekil 6.1'deki düz çizgiler hacimli duruma karşılık gelen değerleri göstermektedir. Parçacık boyutunun küçülmesine bağlı olarak kırınım piklerinin genişlediği görülmektedir.



Şekil 6.1. ZnS:Mn⁺²(1) nanoparçacıklarının XRD spektrumu.

Sentezlenen ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıklarının İYTE-MAM de çekilen SEM görüntüsü Şekil 6.2'de verilmiştir. Şekil 6.2 dikkatle incelendiğinde resmin en alt kısmında görülen ölçeğin 200 nm olduğu görülmektedir. Aynı şekil üzerinde

kırmız renkle işaretlenmiş çizgiler rastgele seçilen bazı nanoparçacıkların boyutlarını yansıtmak için yapılmıştır. Şekil 6.3'de işaretlenen nanoparçacıkların boyutları yaklaşık 50 nm nin altında olmasına rağmen nanoparçacıkların birbirlerine kenetlenerek kümelenme oluşturdukları görülmektedir. Nanoparçacıkların sentezlendikten sonraki boyutlarının daha küçük olmasına rağmen kümelenme durumu nanoparçacıkların gerçek boyutlarından daha büyük boyutlarda görünmesine neden olmaktadır.



Şekil 6.2. ZnS:Mn⁺²(1) nanoparçacıklarının SEM görüntüsü.

Sentezlenen ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıklarının atomik kuvvet mikroskobu görüntülerini almak amacıyla toz haldeki örnek ilk olarak ultura saf su ile karıştırıldıktan sonra cam üzerinde kurutulmuş ve analize hazır hale getirilmiştir. Şekil 6.3, ZnS Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıklarının yatay AFM görüntüsünü ve Şekil 6.4, ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıklarının üst AFM görüntüsünü göstermektedir. AFM analiz sonuçlarında, ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıklarının ortalama yarıçapı **143,2 nm** ve ortalama yüksekliği **149,6 nm** olarak kaydedilmiştir. Şekil 6.2'deki ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıklarının SEM görüntüsünde görülen nanoparçacıkların birbirleri üzerine kenetlenerek kümelenmesi durumu, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'deki AFM görüntülerinde de görülmektedir.



Şekil 6.3. ZnS:Mn⁺² (143,2 nm) nanoparçacıklarının yatay AFM görüntüsü.



Şekil 6.4. ZnS:Mn⁺² (143,2 nm) nanoparçacıklarının üst AFM görüntüsü.

6.1.1.2 ZnS:Mn⁺²(2) nanoparçacıklarının yapı ve yüzey analizleri

Sentezlenen ZnS:Mn⁺²₍₂₎ nanoparçacıklarının İYTE-MAM da alınan XRD spektrumu Şekil 6.5'de görülmektedir. Şekil 6.5'deki düz çizgiler hacimli duruma karşılık gelen değerleri göstermektedir. Parçacık boyutunun küçülmesine bağlı olarak kırınım piklerinin genişlediği görülmektedir (Şekil 6.5). Şekil 6.1'de verilen ZnS:Mn⁺² (143,2 nm) nanoparacıklarının XRD spektrumu ile karşılaştırıldığında kırınım deseninin (parçacık boyutunun biraz daha küçülmesine bağlı olarak) biraz daha genişlediği görülmektedir (Şekil 6.4). XRD kırınım desenindeki piklerin genişlemesi parçacık boyutunun küçülmesi anlamına gelmektedir (Schmid, 2004; Rogach et al., 1999).



Şekil 6.5. ZnS:Mn⁺²₍₂₎ nanoparçacıklarının XRD spektrumu

Sentezlenen ZnS:Mn⁺²₍₂₎ nanoparçacıklarının İYTE-MAM'da çekilen SEM görüntüsü Şekil 6.6'da görülmektedir. Şekil 6.6 incelendiğinde resmin en alt kısmında görülen ölçeğin 200 nm olduğu görülmektedir. Aynı şekil üzerinde kırmız renkle işaretlenmiş çizgiler rastgele seçilen bazı nanoparçacıkların boyutlarını yansıtmak için yapılmıştır.



Şekil 6.6. ZnS:Mn⁺²(2) nanoparçacıklarının SEM görüntüsü.

Şekil 6.6'dan görüldüğü gibi işaretlenen nanoparçacıkların boyutları 50 nm nin altında olmasına rağmen nanoparçacıkların birbirlerine kenetlenerek kümelenme oluşturdukları görülmektedir.

 $ZnS:Mn^{+2}$ Cam üzerinde vakum ortamında kurutulan nanoparçacıklarının AFM görüntüleri Şekil 6.7'de yatay olarak Şekil 6.8'de ise üstten görülmektedir. Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'deki görüntülerden ZnS:Mn⁺²(2) nanoparçacıkların kaydedilen ortalama yarıçapı 55,5 nm ve ortalama yüksekliği 337,7 nm dir. Şekil 6.6'daki SEM görüntüsünde görülen nanoparçacıkların birbirleri üzerine kenetlenerek kümelenmesi, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'deki AFM görüntülerinden de görülmektedir. ZnS:Mn⁺²₍₂₎ nanoparçacıkların ortalama parçacık boyutunun $ZnS:Mn^{+2}{}_{(1)}$ nanoparçacıkları için kaydedilen **143,2 nm** değerinden küçük olması Şekil 6.5'deki XRD spektrumunda görülen piklerin genişlemesi ile uyumludur.



Şekil 6.7. ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının yatay AFM görüntüsü



Şekil 6.8. ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının üst AFM görüntüsü

6.1.1.3 ZnS:Mn⁺²(Si) nanoparçacıklarının yüzey analizi

Sentezlenen ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının silika materyali ile kaplanması ile oluşturulan ZnS:Mn⁺²(Si) nanoparçacıkları ilk olarak ultra saf su ile karıştırılmış daha sonra ultrasonik ses banyosunda karıştırma işlemine tabi tutulmustur. Bu asamadan sonra cam üzerinde vakum ortamında kurutulan ZnS:Mn⁺²_(Si) nanoparçacıklarının kaydedilen AFM görüntüleri Şekil 6.9'da yatay olarak Şekil 6.10'da ise üstten görülmektedir. ZnS:Mn⁺²(Si) nanoparçacıkların kaydedilen ortalama yarıçapı 0,6 nm ve ortalama yüksekliği 3,9 nm olarak $ZnS:Mn^{+2}$ kaydedilmiştir. Bu sonuç silika ile kaplama işleminin nanoparçacıklarının birbirlerine kenetlenerek kümelenmelerine engel olduğunu göstermektedir. Silika kaplı ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının küçük tanecikler halinde nasıl birbirlerine kenetlenmeden durdukları Şekil 6.9'da daha açık olarak görülmektedir. Bu sonuç silikanın kırılma indisinin ZnS ün kırılma indisinden daha küçük olması nedeniyle (silika için 1,5 ve ZnS için 2,3) ideal bir koruyucu kaplama materyali olduğı ile ilgili yapılan çalışma ile uyumludur (Kubo et al., 2005).



Şekil 6.9. ZnS:Mn⁺²_(Si) nanoparçacıklarının yatay AFM görüntüsü.



6.1.2 CdTe nanoparçacıklarının karakterizasyonu

Sentezlenen $CdTe_{(1)}$ nanoparçacıkların yapı analizi x-ışın kırınım (XRD) yöntemi, yüzey analizi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize edilmiştir.

6.1.2.1 CdTe(1) nanoparçacıklarının yapı ve yüzey analizleri

Sentezlenen CdTe₍₁₎ nanoparçacıklarının İYTE-MAM'da alınan XRD spektrumu Şekil 6.11'de görülmektedir. Şekil 6.11'deki XRD spektrumu, sıvı haldeki CdTe nanoparçacıkların tam olarak kurumamasından dolayı verim elde edilemediğini göstermektedir.



Şekil 6.11. CdTe nanoparçacıklarının XRD spektrumu.

Sentezlenen CdTe₍₁₎ nanoparçacıklarının İYTE-MAM'da çekilen SEM görüntüsü Şekil 6.12'de görülmektedir. Şekil 6.12 incelendiğinde resmin en alt kısmında görülen ölçeğin 2 μ m olduğu görülmektedir. Bu şekil üzerindeki kırmızı renkle işaretlenmiş çizgiler rastgele seçilen bazı nanoparçacıkların boyutlarını yansıtmak için yapılmıştır. Şekil 6.12'den görüldüğü gibi işaretlenen nanoparçacıkların boyutları 100 nm nin altında olduğu görülmektedir. XRD analizinde ortaya çıkan CdTe nanoparçacıklarının tam olarak kurutulamaması sonucu Şekil 6.12'deki SEM görüntüsünde daha net görülmektedir.



Şekil 6.12. CdTe nanoparçacıklarının SEM görüntüsü.

Cam üzerinde vakum ortamında kurutulan $CdTe_{(1)}$ nanoparçacıklarının AFM görüntüleri Şekil 6.13'de yatay olarak Şekil 6.14'de ise üstten görülmektedir. Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'deki görüntüleri verilen AFM analizinden alınan sonuçlara göre, $CdTe_{(1)}$ nanoparçacıkların kaydedilen ortalama yarıçapı 22,1 nm ve ortalama yüksekliği 77,95 nm dir. SEM görüntüsünde etkisi görülen nanoparçacıkların zemin üzerinde kurutulması sırasında yaşanan problem, AFM görüntülerinin alınmasında ortadan kaldırılmış ve nanaoparçacıkların gerçek boyutları ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.13. CdTe (22,1 nm) nanoparçacıkların yatay AFM görüntüsü.



Şekil 6.14. CdTe (22,1 nm) nanoparçacıkların üst AFM görüntüsü.

6.1.3 CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının karakterizasyonu

Sentezlenen CdTe/ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıkların yapı analizleri x-ışın kırınım (XRD) yöntemi, yüzey analizleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir.

6.1.3.1 <u>CdTe/ZnS:Mn⁺²(1)</u> nanoparçacıklarının yapı ve yüzey analizleri

Sentezlenen CdTe/ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıklarının İYTE-MAM'da alınan XRD spektrumu Şekil 6.15'de görülmektedir. Şekil 6.15'deki dikey çizgiler hacimli duruma karşılık gelen spektrum çizgilerini göstermektedir. Parçacık



boyutunun küçülmesine bağlı olarak kırınım piklerinin genişlediği görülmektedir (Şekil 6.15).

Şekil 6.15. CdTe/ZnS:Mn⁺²₍₁₎ nanoparçacıklarının XRD spektrumu.

Sentezlenen CdTe/ZnS: $Mn^{+2}_{(1)}$ nanoparçacıklarının İYTE-MAM'da çekilen SEM görüntüsü Şekil 6.16'da görülmektedir. Şekil 6.16'da resmin en alt kısmında bulunan ölçeğin 2 µm olduğu görülmektedir. Aynı şekil üzerinde kırmızı renkle işaretlenmiş çizgiler rastgele seçilen bazı nanoparçacıkların boyutlarını yansıtmak için yapılmıştır. Şekil 6.16'dan görüldüğü gibi işaretlenen nanoparçacıkların boyutları yaklaşık 100 nm olmasına rağmen parçacıkların kümelenme oluşturdukları göze çapmaktadır.



Şekil 6.16. CdTe/ZnS:Mn⁺²(1) nanoparçacıklarının SEM görüntüsü

6.2. Optik Analizler

6.2.1 TL analizleri

 $ZnS:Mn^{+2}$ (55,95 nm) nanoparçacıkları farklı sürelerde UVB radyasyonuna maruz bırakılmış ve TL yayınlamaları kaydedilerek bu yolla optiksel özellikleri incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak TL yayınlamalarının farklı sürelerde ışınlamalar için sıcaklığa bağlı grafiği Şekil 6.17'de çizilmiştir. Şekil 6.17'deki grafikte 30 s, 60s, 120s, 300s ve 600s süre ile UVB radyasyonu ile ışınlanan ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının yaklaşık 150 ⁰C de depoladıkları enerjiyi yayınladıkları görülmektedir.



Şekil 6.17. UVB radyasyonu ile ışınlanan nanoparçacıkların TL yayınlamaları.

Şekil 6.17'deki sıcaklık-Tl yayınlama şiddeti eğrileri altında kalan alanlar hesaplanarak ışınlama süresine bağlı olarak TL yayınlamalar grafiği çizilerek ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarına ait doz-yanıt eğrisi çıkarılmıştır (Şekil 6.18). Şekil 6.18'deki doz-yanıt eğrisine bakılarak ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının UVB radyasyonu ile ışınlama zamanı arttıkça yayınladıkları TL yayınlama şiddetlerinin arttığı görülmektedir.


Şekil 6.18. ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının doz-yanıt eğrisi.

6.2.2. Floresans analizleri

Nanoparçacıkların floresans spektrum analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde yapılmıştır. Analizlerde Cary Eclipse marka Floresans Spektrometre cihazı kullanılmıştır.

6.2.2.1 ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının floresans analizleri

200 nm dalga boylu (6,2 eV enerjili) ışık ile uyarılan ZnS: Mn^{+2} (55,95 nm) nanoparçacıklarının floresans spektrumları Şekil 6.19'daki gibidir. ZnS: Mn^{+2} (55,95 nm) nanoparçacıklarının 200 nm dalga boylu fotonları (6,2 eV enerjili) soğurup 10⁻⁸ saniye gibi kısa bir süre içinde baskın olarak 299 nm (4,14 eV enerjili) ve 363 nm dalga boylu (3,41 eV enerjili) foton yayınladıkları Şekil 6.19'dan görülmektedir. ZnS: Mn^{+2} (55,95 nm) nanoparçacıkları tarafından yayınlanan foton enerjileri, elektromanyetik spektrumun görünür bölge dışında bulunan mor ötesi bölgesine karşılık gelmektedir (Serway and Jewett, 2004).



Şekil 6.19. ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının floresans spektrumu.

200 nm dalga boylu (6,2 eV enerjili) ışık ile uyarılan $ZnS:Mn^{+2}{}_{(3)}$ nanoparçacıklarının floresans spektrumları Şekil 6.20'deki gibidir. $ZnS:Mn^{+2}{}_{(3)}$ nanoparçacıklarının 200 nm dalga boylu fotonları (6,2 eV enerjili) fotonları soğurup 10⁻⁸ saniye gibi kısa bir süre içinde 296 nm (4,19 eV enerjili) ve 363 nm dalga boylu (3,41 eV enerjili) foton yayınladıları Şekil 6.20'den görülmektedir. $ZnS:Mn^{+2}{}_{(3)}$ nanoparçacıkları tarafından yayınlanan foton enerjileri de $ZnS:Mn^{+2}$ (55,95 nm) nanoparçacıklarında olduğu gibi elektromanyetik spektrumun mor ötesi bölgesine karşılık gelmektedir.



Şekil 6.20. ZnS:Mn⁺²₍₃₎ nanoparçacıklarının floresans spektrumu.

6.2.2.2 <u>CdTe (22,1 nm) ve CdTe (mor floresans) nanoparçacıkların floresans</u> <u>spektrumu</u>

400 nm dalga boylu (3,1 eV enerjili) ışık ile uyarılan CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının floresans spektrumları Şekil 6.21 deki gibidir. CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının 400 nm dalga boylu fotonları (3,1 eV enerjili) fotonları soğurup 10⁻⁸ saniye gibi kısa bir süre içinde, 481,04 nm dalga boylu (2,58 eV enerjili) foton yayınlamalarının baskın olduğu Şekil 6.21'den görülmektedir. CdTe (22,1 nm) nanoparçacıkları tarafından yayınlanan foton enerjileri, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinin yeşil-mavi rengine karşılık gelmektedir (Owen, 2000).



Şekil 6.21. CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının floresans spektrumu.

240 nm dalga boylu (5,17 eV enerjili) ışık ile uyarılan $CdTe_{(2)}$ nanoparçacıklarının floresans spektrumları Şekil 6.22'deki gibidir. $CdTe_{(2)}$ nanoparçacıklarının 240 nm dalga boylu (5,17 eV enerjili) fotonlarla uyarıldıktan sonra 423,9 nm dalga boylu (2,92 eV enerjili) foton yayınlamalarının baskın olduğu Şekil 6.22'den görülmektedir. $CdTe_{(2)}$ nanoparçacıkları tarafından yayınlanan baskın foton enerjileri, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinin mor rengine karşılık gelmektedir (Serway and Jewett, 2004). Şekil 6.21'deki CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının floresans spektrumu ile karşılaştırıldığında, Şekil 6.22'deki CdTe₍₂₎ nanoparçacıklarının floresans spektrumundaki maksimumun mor renge karşılık gelmesi, bu nanoparçacıkların boyutlarının 22,1 nm den daha küçük olduklarını göstermektedir (Schmid, 2004).



Şekil 6.22. CdTe₍₂₎ nanoparçacıkların floresans spektrumu.

6.2.2.3 <u>CdTe/ZnS:Mn⁺²₍₁₎ ve CdTe/ZnS:Mn⁺²₍₂₎ nanoparçacıklarının floresans</u> <u>spektrumu</u>

400 nm dalga boylu (3,1 eV enerjili) ışık ile uyarılan CdTe/ZnS: $Mn^{+2}_{(1)}$ nanoparçacıklarının floresans spektrumları Şekil 6.23'deki gibidir. CdTe/ZnS: $Mn^{+2}_{(1)}$ nanoparçacıklarının 400 nm dalga boylu fotonları (3,1 eV enerjili) soğurup 10⁻⁸ saniye gibi kısa bir süre içinde 481,94 nm dalga boylu (2,58 eV enerjili) foton yayınlamalarının baskın olduğu Şekil 6.23'den görülmektedir. CdTe/ZnS: $Mn^{+2}_{(1)}$ nanoparçacıkları tarafından yayınlanan foton enerjileri, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinin yeşil-mavi rengine karşılık gelmektedir (Owen, 2000).



Şekil 6.23. CdTe/ZnS:Mn⁺²(1) nanoparçacıklarının floresans spektrumu.

400 nm dalga boylu (3,1 eV enerjili) ısık ile uyarılan CdTe/ZnS:Mn⁺²(2) nanoparçacıklarının floresans spektrumları Şekil 6.24 deki gibidir. $CdTe/ZnS:Mn^{+2}$ nanoparcacıklarının 400 nm dalga boylu fotonları (3,1 eV enerjili) soğurup 10⁻⁸ saniye gibi kısa bir süre içinde 488,05 nm dalga boylu (2,54 eV enerjili) foton yayınlamalarının baskın olduğu Sekil 6.24'den görülmektedir. $CdTe/ZnS:Mn^{+2}$ nanoparçacıkları tarafından yayınlanan foton enerjileri, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinin mavi-yeşil bölgesine yakın bir renge karşılık gelmektedir (Owen, 2000).



Şekil 6.24. CdTe/ZnS:Mn⁺²(2) nanoparçacıklarının floresans spektrumu.

6.3. Elektriksel Analizler

6.3.1. Ortama bağlı elektriksel direnç ölçümleri

ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) ve ZnS:Mn⁺²_(Si) nanoparçacıklarının karanlık, floresan lamba ve UVB lamba aydınlatması altında ölçülen elektriksel direnç ölçüm sonuçları Çizelge 6.1'de verilmektedir. Çizelge 6.1'den görüldüğü gibi 0,5 mm kalınlıklı ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) ve 0,5 mm kalınlıklı ZnS:Mn⁺²_(Si) nanoparçacıklarının sırasıyla karanlık, floresan lamba ve UVB lamba altında elektriksel olarak yalıtkan özellik gösterdiği (Direnç > 50 MΩ) yani elektrik akımını iletmedikleri belirlenmiştir.

Materyal	Karanlık (MΩ)	Floresan Lamba (MΩ)	UVB Lamba (MΩ)
ZnS:Mn ⁺² (0,5 mm)	Yalıtkan	Yalıtkan	Yalıtkan
ZnS:Mn ⁺² (Si) (0,5 mm)	Yalıtkan	Yalıtkan	Yalıtkan

Çizelge 6.1. ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) ve ZnS:Mn⁺²_(Si) nanoparçacıklarının farklı ortamlardaki elektriksel dirençleri.

6.3.2 Farklı kalınlıklı nanoparçacıkların farklı ortamlardaki elektriksel dirençleri

CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının karanlık, floresan lamba ve UVB lamba aydınlatması altında ölçülen elektriksel dirençleri Çizelge 6.2'de verilmektedir. 0,5 mm, 1 mm ve 1,5 mm kalınlıklı CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının karanlık, floresan lamba ve UVB lamba altında yalıtkan özellik gösterdiği yani elektrik akımını iletmedikleri Çizelge 6.2'den görülmektedir.

Çizelge 6.2. Farklı kalınlıklı CdTe (22.1 nm) nanoparçacıklarının farklı ortamlardaki elektriksel dirençleri.

Materyal	Karanlık (MΩ)	Floresan Lamba (MΩ)	UVB Lamba (MΩ)
CdTe (0,5 mm)	Yalıtkan	Yalıtkan	Yalıtkan
CdTe (1,0 mm)	Yalıtkan	Yalıtkan	Yalıtkan
CdTe (1,5 mm)	Yalıtkan	Yalıtkan	Yalıtkan

0,5 mm ve 1 mm kalınlıklı CdTe/ZnS: Mn^{+2} (mavi floresans) nanoparçacıklarının karanlık, floresan lamba ve UVB lamba aydınlatması altında ölçülen elektriksel direnç değerleri Çizelge 6.3'de verilmiştir. Çizelge 6.3'de, CdTe/ZnS: Mn^{+2} (mavi floresans) nanoparçacıklarına ait her bir elektriksel direnç ölçümü 10 kez tekrarlanmış ve sonuçlar, ortalama ± % hata şeklinde ifade edilmiştir.

Materyal	Karanlık (MΩ)	Floresan Lamba (MΩ)	UVB Lamba (MΩ)
CdTe/ZnS:Mn ⁺² (0,5 mm)	$1,44 \pm 0,87$	$1,44 \pm 0,68$	$1,44 \pm 0,89$
CdTe/ZnS:Mn ⁺² (1,0 mm)	$2,6 \pm 0,48$	$2,7 \pm 0,57$	2,8 ± 0,44

Çizelge 6.3 Farklı kalınlıklı CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının ortama bağlı elektriksel direncinin değişimi (ortalama ± % hata)

Çizelge 6.3 incelendiğinde 0,5 mm kalınlıklı CdTe/ZnS: Mn^{+2} (mavi floresans) nanoparçacıklarının karanlık, floresan lamba ve UVB lamba aydınlatması altındaki 1,44 M Ω olan ortamdan bağımsız olarak sabit kalmaktadır. 1,0 mm kalınlıklı CdTe/ZnS: Mn^{+2} (mavi floresans) nanoparçacıklarının karanlık, floresan lamba ve UVB lamba aydınlatması altındaki direnç değerleri yaklaşık olarak 0,5 mm kalınlıklı örneğin 2 katıdır ve ortama bağlı olarak değişmemektedir.

6.3.3. Farklı kalınlıklı nanoparçacıkların UVB radyasyonu altında zamana bağlı elektriksel direnç ölçümleri

Farklı kalınlıklardaki (0,5 mm, 1 mm ve 1,5 mm kalınlıklı) ZnS:Mn⁺² (143,2 nm), (0,5 mm, 1 mm ve 1,5 mm kalınlıklı) CdTe (22,1 nm) ve (0,5 mm ve 1 mm kalınlıklı) CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının UVB radyasyonu altında zamana bağlı (30 ar dakika ara ile) elektriksel direnç ölçümleri yapılmış ve ölçüm sonuçları ayrı ayrı olarak grafiklerle ifade edilmiştir.

Şekil 6.25, 0,5 mm, 1 mm ve 1,5 mm kalınlıklı ZnS: Mn^{+2} (143,2 nm) nanoparçacıklarının tüm kalınlıklara ait elektriksel direnç ölçüm sonuçlarını ifade etmektedir. Tüm kalınlıklardaki ZnS: Mn^{+2} (143,2 nm) nanoparçacıkları için elde edilen elektriksel direnç ölçüm sonuçları aynı olduğu için sonuçlar tek bir grafikte özetlenmiştir. Şekil 6.25'deki grafikte direnç ekseninde görülen 50 M Ω değeri, ZnS: Mn^{+2} (143,2 nm) nanoparçacık örneklerinin bağıl dirençlerinin 50 M Ω değerinden büyük olduklarını, yani elektriksel olarak yalıtkan özellik gösterdiklerini ifade etmektedir.



Şekil 6.25. ZnS:Mn⁺² (143,2 nm) nanoparçacıklarının UVB radyasyonu altında zamana bağlı elektriksel dirençleri

Çizelge 6.4, 0,5 mm, 1 mm ve 1,5 mm kalınlıklı CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının UVB lamba altında zamana bağlı elektriksel direnç ölçüm sonuçlarını ifade etmektedir. Çizelge 6.4'de temsili olarak gösterilen CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarına ait 30 M Ω direnç değeri örneklerinin elektriksel dirençlerinin 30 M Ω direnç değerinden çok büyük olduklarını ifade etmektedir. Çizelge 6.4'te, CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarına ait her bir direnç ölçümü 10 kez tekrarlanmış ve sonuçlar, ortalama ± % hata şeklinde ifade edilmiştir.

Zaman (dakika)	Elektriksel Direnç (MΩ) (0,5 mm)	Elektriksel Direnç (MΩ) (1,0 mm)	Elektriksel Direnç (MΩ) (1,5 mm)
30	$30,0 \pm 00$	$30,0 \pm 00$	$30,0 \pm 00$
60	$18,0 \pm 0,94$	$30,0 \pm 00$	$30,0 \pm 00$
90	$13,8 \pm 0,87$	$19,5 \pm 0,28$	$30,0 \pm 00$
120	$8,7\pm0,97$	$15 \pm 0,40$	$30,0 \pm 00$

 $11,6 \pm 0,60$

 $10,66 \pm 0,59$

 $19,0 \pm 0,53$

 $18,2 \pm 0,39$

 $5,7 \pm 0,62$

 $4,6 \pm 0.76$

150

180

Çizelge 6.4. CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının UVB radyasyonuna bağlı olarak elektriksel direncinin değişimi (ortalama ± % hata).

Şekil 6.26, elektriksel direnç ölçüm sonuçları Çizelge 6.4 de verilen 0,5 mm, 1 mm, 1,5 mm kalınlıklı CdTe (22,1 nm) nanoparçacıkların UVB lamba altında zamana bağlı elektriksel direnç ölçümlerine ait sonuçların sütun grafik olarak gösterimidir. Şekil 6.26'da mavi renk ile çizilen sütunlar 0,5 mm kalınlıklı CdTe (22,1 nm) nanoparçacık örneğinin, kırmızı renkte çizilen sütunlar 1 mm kalınlılı CdTe (22,1 nm) nanoparçacık örneğinin, yeşil renkle çizilen sütunlar ise 1,5 mm kalınlıklı CdTe (22,1 nm) nanoparçacık örneğinin elektriksel direncini belirtmektedir. CdTe (22,1 nm) nanoparçacıkların başlangıçta yalıtkan olan elektriksel özelliğinin UVB lamba altında zamanla değiştiği ve iletken hale geçtikleri Şekil 6.26'daki grafikten görülmektedir.



Şekil 6.26. Farklı kalınlıklı CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının UVB radyasyonu altında zamana bağlı elektriksel dirençleri.

Çizelge 6.5, 0,5 mm ve 1 mm kalınlıklı CdTe/ZnS: Mn^{+2} (mavi floresans) nanoparçacıklarının, UVB lamba altında zamana bağlı elektriksel direnç ölçüm sonuçlarını ifade etmektedir. Çizelge 6.5'te, CdTe/ZnS: Mn^{+2} (mavi floresans) nanoparçacıklarına ait her bir direnç ölçümü 10 kez tekrarlanmış ve sonuçlar, ortalama ± % hata şeklinde ifade edilmiştir.

Çizelge 6.5. CdTe/ZnS: Mn^{+2} (mavi floresans) nanoparçacıklarının UVB radyasyonuna bağlı olarak elektriksel direncinin değişimi (ortalama ± % hata).

Zaman (dakika)	Elektriksel Direnç (MΩ) (0,5 mm)	Elektriksel Direnç (MΩ) (1,0 mm)
30	$1,\!43 \pm 0,\!56$	$1,57 \pm 0,66$
60	$1,\!44 \pm 0,\!72$	$1,45 \pm 0,84$
90	$1,43 \pm 0,56$	$1,\!44 \pm 0,\!62$
120	$1,\!43 \pm 0,\!84$	$1,\!44 \pm 0,\!82$
150	$1,43 \pm 0,76$	$1,44 \pm 0,52$
180	$1,\!44 \pm 0,\!58$	$1,\!44 \pm 0,\!58$

Şekil 6.27 elektriksel direnç ölçüm sonuçları Çizelge 6.5 de verilen 0,5 mm ve 1 mm kalınlıklı CdTe/ZnS: Mn^{+2} (mavi floresans) nanoparçacıkların UVB lamba altında zamana bağlı elektriksel direnç ölçümlerine ait sonuçların sütun grafik olarak gösterimidir. Şekil 6.27'deki grafik, elektriksel direnç değeri 1,44 M Ω olan 0,5 mm kalınlıklı CdTe/ZnS: Mn^{+2} (mavi floresans) örneğinin UVB lamba altında zamana bağlı olarak elektriksel direncini değiştirmediğini göstermektedir. Şekil 6.27'de göze çarpan başka bir özellik ise UVB lamba altında elektriksel direnci 2,8 M Ω olan 1,0 mm kalınlıklı CdTe/ZnS: Mn^{+2} (mavi floresans) örnekte, 30. dakikada bu değerin 1,56 M Ω düşmesi ve 60. dakikadan sonra yaklaşık 1,44 M Ω da sabit kalmasıdır.



Şekil 6.27. Farklı kalınlıklı CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının UVB radyasyonu altında zamana bağlı elektriksel dirençleri.

6.3.4. ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına bağlı elektriksel direnç ölçümleri

Şekil 6.28, kapiler tüp içerisine uygulanan saf sudaki ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının (59,1 nm) elektriksel direncinin ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı ile değişimine ilişkin yapılan deney fotoğrafını göstermektedir. ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının (55,95 nm) elektriksel direnci ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı yaklaştırılmadan önce (Şekil 6.28'in üst kısmı) 2,210 M Ω değerinde iken, kaynak yaklaştırıldıktan (Şekil 6.28' in alt kısmı) sonra aniden 2,109 M Ω değerine düştüğü Şekil 6.28' den görülmektedir. Bu deney bize ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının elektriksel direncinin ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı ile azaldığını yani iletkenlik özelliğinin arttığını göstermektedir. ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının elektriksel direncinin ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı ile değişiminin incelendiği bu deney kapiler tüp içerisinde toz haldeki ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıkları ile tekrarlanmış ve nanoparçacıklar elektriksel direnç değişimi göstermemiştir.



Şekil 6.28. ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına olan duyarlılıkları.

Şekil 6.29, kapiler tüp içerisine uygulanan CdTe (mor floresans) nanoparçacıklarının elektriksel direncinin ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı ile değişimine ilişkin yapılan deney fotoğrafıdır. Şekil 6.29 incelendiğinde CdTe (mor floresans) nanoparçacıklarına ait örneğin elektriksel direnç değerinin ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı yaklaştırılmadan önce 1,245 M Ω değerinde olduğu ve ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı yaklaştırıldıktan sonra ise bu değerin aniden 1,186 M Ω değerine düştüğü görülmektedir. Bu deney bize CdTe (mor floresans) nanoparçacık örneğinin elektriksel direncinin ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı ile azaldığını yani iletkenlik özelliğini arttırdığını göstermektedir.



Şekil 6.29. CdTe (mor floresans) nanoparçacıklarının ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına olan duyarlılıkları.

Şekil 6.28 ve Şekil 6.29' da foroğrafi görülen ve ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) ve CdTe (mor floresans) nanoparçacıkları için yapılan deney, CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) naoparçacıkları için de yapılmış ve elektriksel direncin ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı ile değişim gösterdiği kaydedilmiştir.

Ayrıca sentezlenen nanoparçacıkların radyasyon kaynağına olan duyarlılıklarını incelemek amacıyla yapılan deney düzeneği, beyaz ışık ve sarı ışık kullanılarak tekrarlanmış; ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının elektriksel direncinin kullanılan her iki ışık kaynağı ile değişim gösterdiği fakat CdTe (22,1 mn) ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının elektriksel direncinin her iki ışık kaynağı ile değişim gösterdiği fakat CdTe (22,1 mn) ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının elektriksel direncinin her iki ışık kaynağı ile değişim gösterdiği fakat CdTe (22,1 mn) ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının elektriksel direncinin her iki ışık kaynağı ile değişim gösterdiği belirlenmiştir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. ZnS:Mn⁺² Nanoparçacıklarının Sentez ve Optik Analiz Sonuçları

7.1.1. ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının sentez sonuçları

ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları kendi içerisinde bazı değişiklikler içeren üç farklı deney süreci sonrasında sentezlenmiştir. Sentez kısmında ayrıntıları anlatılan ZnS:Mn⁺² (143,2 nm) nanoparçacıkları ile ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıkların sentezi arasındaki temel farklılık, Na₂S·H₂O (pH 13,5)'ün çözeltiye eklenme sırası ve l-sistein materyalinin çözeltideki bağıl miktarlarının farklı olmasıdır. Sentez sürecinde oluşturulan bu farklılık ZnS:Mn⁺² (143,2 nm) nanoparçacıkları ile ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının AFM görüntülerinde ortaya çıkmaktadır. Çizelge 7.1, ZnS:Mn+2 naoparçacıkları için yapılan iki sentezde elde edilen nanoparçacıkların çekilen AFM görüntülerinde kaydedilen ortalama yarıçapları göstermektedir. AFM görüntülerinden elde edilen bu sonuç sentez sürecinde yapılan değişikliklerin nanoparçacıkların karakterizasyon sonuçlarına doğrudan etki ettiğini göstermektedir.

Çizelge 7.1. ZnS:Mn⁺² (143,2 nm) nanoparçacıkları ile ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıkların AFM görüntülerinden elde edilen sonuçların karşılaştırılması.

AFM	Ortalama Yarıçap (nm)	Ortalama Yükseklik (nm)
ZnS:Mn ⁺² (1)	143,2	149,6
ZnS:Mn⁺² (2)	55,95	337,7

ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının sentezinde görülen bir başka dikkati çeken nokta ise ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının silika materyali ile kaplanması ile ortaya çıkan sonuçtur. Nanoparçacıkların silika ile kaplandıktan sonra AFM görüntülerinde kaydedilen ortalama yarıçap 0,6 nm ve ortalama yükseklik 3,9 nm dir. ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının silika materyali ile kaplanmadan önce çekilen AFM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutunun 55,95 nm olduğuna dikkat edilirse bu sonuç silikanın ideal bir koruyucu materyal olduğu (Kubo et al., 2005) ve ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının sentezlendikten sonra kümelenmelerine engel olduğu şeklinde yorumlanabilir. Analizlerin yapılacağı zamana kadar her türlü dış etkiden (1sı, 1şık v.b.) muhafaza edilen ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıkları belirli zaman aralıklarında (30s, 60s, 120s, 300s, 600s) UVB radyasyonu yayan ışık kaynağına maruz bırakıldıktan sonra lüminesans yayınlamaları kaydedilmiştir. UVB radyasyonu ile ışınlandıktan sonra nanoparçacıkların radyasyon tarafından soğurdukları enerjinin bir kısmını ~ 150 0 C sıcaklık değerine ısıtıldıklarında geri yayınladıkları Şekil 6.17'den görülmektedir. Şekil 6.18'deki doz-yanıt eğrisi ise yayınlanan bu enerjinin zamana bağlı değişiminin şeklini göstermektedir. Bu eğrinin şekli bize nanoparçacıkların ışınlama süresi arttıkça yayınladıkları termolüminesans yayınlama şiddetlerinin arttığını ifade etmektedir.

Sonuç olarak sentezlenen ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının UVB radyasyonuna karşı duyarlı oldukları ve bu duyarlılığın biçiminin belli bir bölgede (0-300 saniye arasındaki bölge) ışınlama zamanı ile doğrusala yakın bir değişim gösterdiği söylenebilir. Işınlama süresi ile yayınlanan termolüminesans şiddeti grafiğinin şekli, Al₂O₃:C dozimetreleri ile yapılan bir çalışmadaki doz yanıt eğrisine şekil olarak benzemektedir (Abdullah, 2001). Bulunan sonuç ZnS:Mn⁺² nanoparçacıklarının radyasyon dozimetre materyali olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

7.1.3. ZnS:Mn⁺² (55.95 nm) nanoparçacıklarının floresans analiz sonuçları

200 nm dalgaboylu ışık ile uyarılan $ZnS:Mn^{+2}{}_{(3)}$ (siyah) nanoparçacıklarının floresans spektrumunun $ZnS:Mn^{+2}$ (55,95 nm) (kırmızı) nanoparçacıklarının floresans spektrumu ile karşılaştırılması Şekil 7.1'de görülen grafikte yapılmıştır. Şekil 7.1 daha dikkatli incelendiğinde $ZnS:Mn^{+2}$ (55,95 nm) ve $ZnS:Mn^{+2}{}_{(3)}$ nanoparçacıklarının floresans maksimumlarının birbirleri ile uyum sağladığı görülecektir. Bu sonuç sentezlenen $ZnS:Mn^{+2}$ (55,95 nm) ve $ZnS:Mn^{+2}{}_{(3)}$ nanoparçacıklarının optik özellik bakımından benzer özellikte olduklarını göstermektedir.



Şekil 7.1. ZnS:Mn⁺²₍₃₎ (siyah) nanoparçacıklarının floresans spektrumunun ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) (kırmızı) nanoparçacıklarının floresans spektrumu ile karşılaştırılması.

7.2. CdTe Nanoparçacıklarının Sentez ve Optik Analiz Sonuçları

CdTe nanoparçacıkları, koşullarımıza uygun değişiklikler yapılarak kullanılan Peng ve Peng'in (2001) kullandığı yöntem kendi içerisinde bazı değişiklikler içeren iki farklı deney süreci sonrasında sentezlenmiştir. TDPA asidi kullanılarak sentezlenen CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının AFM görüntüsü incelendiğinde ortalama yarıçapın 22,11 nm ve ortalama yüksekliğin 77,95 nm olarak kaydedildiği görülmektedir.

CdTe (mor floresans) nanoparçacıklarının sentezlendiği ikinci deneyde dikkati çeken önemli bir nokta, CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan TDPA asidi yerine CdTe (mor floresans) nanoparçacıklarının sentezinde HPA asidinin kullanılmasıdır. CdTe (22,1 nm) nanoparçacıkları ve CdTe (mor floresans) nanoparçacıklarının sentez yöntemindeki bu farklılık, nanoparçacıkların laboratuvar aydınlanması ve ultraviyole lamba altındaki görüntülerinde ortaya çıkmaktadır (Şekil 7.2).



Şekil 7.2. Sentezlenen CdTe (22,1 nm) ve CdTe (mor floresans) nanoparçacıklarının a. Laboratuvar ışığı altında b. UVC ışığı altındaki görünümleri.

Ultraviyole ışık altındaki bu görüntülerden elde edilen sonuç, sentez sürecinde yapılan değişikliğinin (TDPA asidi yerine HPA asidi kullanılması) nanoparçacıkların karakterizasyon sonuçlarına doğrudan etki ettiğini göstermektedir.

7.3. CdTe/ZnS:Mn⁺² Nanoparçacıklarının Sentez ve Optik Analiz Sonuçları

CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları, Mulder ve arkadaşlarının (2006) kullandığı yöntemde koşullarımıza uygun değişiklikler yapılarak kendi içerisinde bazı değişiklikler içeren iki farklı deney süreci sonrasında sentezlenmiştir. Aynı miktar alınan ve 400 nm dalga boyu ışık kullanılanarak uyarılan CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) ve CdTe/ZnS:Mn⁺² (açık mavi floresans) nanoparçacıklarının floresans yayınlama ölçüm değerleri Çizelge 7.2'de verilmiş ve her iki örneğe ait floresans yayınlama eğrileri Şekil 7.3'deki grafikte birleştirilmiştir.

Çizelge 7.2 CdTe/ZnS:Mn⁺²₍₁₎ ve CdTe/ZnS:Mn⁺²₍₂₎ nanoparçacıklarının floresans yayınlama ölçüm değerleri.

	Dalga boyu (nm)	Şiddet (a.u)
CdTe/ZnS:Mn ⁺² (1)	481,94	275,6
CdTe/ZnS:Mn ⁺² (2)	488,05	114,6

Şekil 7.3'deki grafik incelendiğinde CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) ve CdTe/ZnS:Mn⁺² (açık mavi floresans) nanoparçacıklarından yayınlanan floresans yayınlamalarının dalga boyunun birbirine yakın, fakat yayınlama şiddetleri arasında ise önemli bir fark olduğu görülmektedir. Bu fark sentez sürecinde kullanılan TDPA asidinin bağıl yüzdelerinin farklı olmasına bağlanabilir.



Şekil 7.3. Aynı standartlarda CdTe/ZnS:Mn⁺²₍₁₎ ve CdTe/ZnS:Mn⁺²₍₂₎ nanoparçacıklarının floresans spektrumu.

7.4. Elektriksel Analiz Sonuçları

7.4.1. Zamana bağlı olmayan (statik) ölçümler

Sentezlenen nanoparçacıkların farklı radyasyon ortamlarına olan duyarlılıkları, örneklerin bu ortamdaki elektriksel dirençleri ölçülmek sureti ile incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak, tasarlanan elektriksel direnç ölçüm kartlarına uygulanarak sentezlene nanoparçacıkların farklı ortamlardaki elektriksel dirençleri ölçülmüş ve Çizelge 6.1, Çizelge 6.2, Çizelge 6.3' deki sonuçlar elde edilmiştir ve bu sonuçlar Çizelge 7.3'de özetlenmiştir. Çizelge 7.3 incelendiğinde ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) ve ZnS:Mn⁺²_(Si) nanoparçacıklarının karanlık, floresan lamba ışığı ve UVB lamba ışığı altındaki elektriksel dirençleri çok yüksek ($>50 M\Omega$) bulunmuştur. Bu sonuç bize; ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) ve ZnS:Mn⁺²_(Si) nanoparçacıklarının, belirtilen ortamlarda yalıtkan özellik gösterdiğini, yani elektrik akımını iletmediklerini göstermektedir.

Karanlık **Floresan Lamba UVB** Lamba Materyal **(MΩ) (MΩ) (MΩ)** $ZnS:Mn^{+2}$ Yalıtkan Yalıtkan Yalıtkan (0,5 mm) $ZnS:Mn^{+2}$ _(Si) Yalıtkan Yalıtkan Yalıtkan (0,5 mm)CdTe₍₁₎ Yalıtkan Yalıtkan Yalıtkan (0,5 mm) CdTe₍₁₎ Yalıtkan Yalıtkan Yalıtkan (1,0 mm)CdTe₍₁₎ Yalıtkan Yalıtkan Yalıtkan (1,5 mm)CdTe/ZnS:Mn⁺²(1) 1.44 ± 0.87 1.44 ± 0.68 1.44 ± 0.89 (0,5 mm)CdTe/ZnS:Mn⁺²(1) $2,6 \pm 0,48$ $2,7 \pm 0,57$ $2,8 \pm 0,44$ (1,0 mm)

İkinci olarak CdTe (22,1 nm) nanoparçacıkları farklı kalınlıklarda hazırlanarak farklı ortamlardaki bağıl dirençleri ölçülmüş ve bu nanoparçacıkların karanlık, floresan lamba ışığı ve UVB lamba ışığı altındaki elektriksel dirençleri çok yüksek bulunmuştur. Bu sonuç; nanoparçacıkların bu ortamlarda yalıtkan özellik gösterdiğini, yani elektrik akımını iletmediklerini göstermektedir.

Son olarak farklı kalımlıklı CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının farklı ortamlardaki elektriksel dirençleri ölçülmüş ve bu nanoparçacıkların karanlık, floresan lamba ışığı ve UVB lamba ışığı altında elektriksel olarak belli bir direnç gösterdikleri belirlenmiştir. Ayrıca, CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) örneklerinin elektriksel dirençleri kalınlığa bağlı olarak artmakla birlikte ortama bağlı olarak değişmemektedir.

7.4.2. Zamana bağlı (dinamik) ölçümler

Sentezlenen nanoparçacıkların farklı radyasyonlara olan duyarlılıkları, örneklerin bu ortamda kaldıkları zamana bağlı olarak elektriksel dirençleri ölçülmek sureti ile incelenmiştir. Farklı kalınlıklardaki ZnS:Mn⁺² (143,2 nm) örneklerinin, UVB radyasyonu altında zamana bağlı (30 ar dakika ara ile) direnç ölçümleri yapılmış ve örneklerin elektriksel dirençlerinin UVB radyasyonu altında zamanla değişmediği ve yalıtkan özelliğini koruduğu belirlenmiştir. Daha sonra, farklı kalınlıklardaki CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının UVB radyasyonu altında zamana bağlı direnç ölçümleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 6.4'de verilmiştir. Buna göre en az kalınlıkta olan (0,5 mm) örneğin elektriksel direncinin 60. dakikada 18,0 MΩ değerine düştüğü görülmektedir. Örnekler ışınlamaya devam edildiğine ise 90. dakikada 0,5 mm kalınlıkta olan örneğin direncinin düşmeye devam ettiği ve 1 mm kalınlıkta olan örneğin elektriksel direncinin 19,5 MΩ değerine düştüğü görülmektedir. 150. dakikaya gelindiğinde ise diğer iki kalınlıktaki örneklerin elektriksel direnci azalmaya devam ederken, 1,5 mm kalınlıktı örneğin elektriksel direnci azalmaya devam ederken, 1,5 mm kalınlıklı örneğin elektriksel direncinin de 19,0 MΩ değerine düştüğü görülmektedir. Çizelge 6.4 deki sonuçlar kullanılarak çizilen Şekil 7.4 deki grafik, CdTe (22,1 nm) nanoparçacık örneklerinin UVB radyasyonu altında zamana bağlı olarak elektriksel dirençlerinin değişiminin genel karakterini göstermektedir. Bu grafik bize CdTe (22,1 nm) nanoparçacıklarının UVB radyasyonua duyarlı olduklarını ve ışınlama süresi arttıkça örneklerin elektriksel dirençlerinin azaldığını yani elektriksel iletkenliklerinin arttığını göstermektedir.



Şekil 7.4. CdTe nanoparçacıklarının UVB radyasyonu ile ışınlama zamanına göre elektriksel direncinin değişimi.

Son olarak, farklı kalınlıklardaki CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının UVB radyasyonu altında zamana bağlı elektriksel direnç ölçümleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 6.5 de verilmiştir. Çizelge 6.5'e göre; 0,5 mm kalınlıklı CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacık örneğinin, UVB radyasyonu altında zamana bağlı olarak elektriksel direnç değerinin sabit kaldığı görülmektedir. 1 mm kalınlıklı ikinci örneğin elektriksel direncinin ise 60. dakikaya gelindiğinde 1,57 M Ω değerinden 1,44 M Ω değerine düştüğü ve zamanla sabit kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar bize CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının elektriksel dirençlerinin, başlangıçta değişmesine rağmen zaman ilerledikçe UVB radyasyonu ile değişmediğini ve elektriksel iletkenlik özelliklerini koruduklarını göstermektedir.

7.4.3. ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına bağlı elektriksel direnç ölçüm sonuçları

Sentezlenen nanoparçacıklarının ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına olan duyarlılığını incelemek amacıyla, örneklerin elektriksel dirençlerinin ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı ile değişimi incelenmiştir. ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıkları ile kapiler tüp içinde katı fazda ve saf suda olma üzere iki deney yapılmış ve katı fazdaki örneğin elektriksel direncinin radyasyon kaynağı ile değişmediği fakat saf su içerisindeki örneğin elektriksel direncinin radyasyon kaynağı ile değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca beyaz ışık ve sarı ışık ile yapılan deneylerde nanoparçacıkların elektriksel direncinin bu kaynaklarla da değiştiği belirlenmiştir.

Daha sonra, kapiler tüp içindeki CdTe (mor floresans) nanoparçacıklarının ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına olan duyarlılığını araştırmak amacıyla, örneklerin elektriksel dirençlerinin ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı ile değişimi incelenmiştir. CdTe (mor floresans) nanoparçacıklarının elektriksel direncini radyasyon kaynağı ile değişim gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca beyaz ışık ve sarı ışık ile yapılan deney sonuçlarına göre CdTe (mor floresans) nanoparçacıkların elektriksel direnci bu kaynaklarla değişim göstermemiştir.

Son olarak kapiler tüp içindeki CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına olan duyarlılığı, nanoparçacıkların bu radyasyona maruz kaldıklarında elektriksel dirençlerinin değişimine bakılarak incelenmiştir. Yapılan deney sonuçlarına göre, CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının elektriksel direncininin ¹³⁷Cs radyasyon kaynağı ile değişim gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca beyaz ışık ve sarı ışık ile yapılan deney sonuçlarına göre CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının elektriksel direnci bu kaynaklarla değişim göstermemiştir.

Sonuç olarak saf su içindeki ZnS:Mn⁺² (55,95 nm) nanoparçacıklarının deneyde kullanılan tüm radyasyon kaynaklarına duyarlı olduğu, CdTe (mor floresans) ve CdTe/ZnS:Mn⁺² (mavi floresans) nanoparçacıklarının ¹³⁷Cs radyasyon kaynağına duyarlı oldukları görülmüştür.

8. ÖNERİLER

Tez calışması kapsamında ZnS:Mn⁺², CdTe ve CdTe/ZnS:Mn⁺² nanoparçacıkları ıslak kimya yolu ile sentezlenmiş ve XRD, AFM ve SEM yöntemleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen nanoparçacıkların UV ve nükleer radyasyona verdikleri yanıtı incelemek amacıyla, UVB ve ¹³⁷Cs radyasyon kaynakları altında zamana bağlı elektriksel direnç ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Optik özelliklerin belirlenmesi için ise TL ve floresans analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar ve analizler sonucunda sentezlenen nanoparçacıkların UVB ve nükleer radyasyona karşı duyarlı oldukları belirlenmiştir. Nanoparçacıkların karakterizasyonu, optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi sırasında dış ortamdan önemli ölçüde etkilendikleri görülmüştür. Bu nedenle sentez sırasında temiz oda ve steril cihazlar kullanılmaya dikkat edilmeli, sentezlenen nanoparçacıklar, vakum ortamı bulunan korumalı malzemezelerin içerisinde muhafaza edilmeli ve kullanılan vakum ortamının sürekliliği sağlanmalıdır.

Bir materyalin ışığa veya radyasyona karşı duyarlı olması, dedektör materyali olarak kullanılabilmesi için sahip olması gereken özelliklerden biridir. Bunun yanında malzemenin radyasyonun şiddetine ve enerjisine yanıtının şekli de büyük önem taşımaktadır. Dolayısıyla sentezlenen nanoparçacıkların radyasyon dedektörü olarak kullanılabilmesinde, gelen radyasyonun şiddeti ve enerjisine vereceği yanıtın şeklinin de öncelikli olarak araştırılması önem taşımaktadır. Bu amaçla uygun cihazlar kullanılarak daha detaylı deneyler gerçekleştirilebilir. Genel olarak, yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, sentezlenen nanoparçacıkların dozimetrik, sensör, dedektör materyali ve görüntüleme ajanı olarak bilimsel araştırmalarda, endüstride ve tıpta kullanılabileceği konusunda umut vermektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdullah M.N., Amina Y.M., Mahata, R.H. and Bradleyb D.A., 2001 Investigation of some commercial TLD chips/discs as UV dosimeters, *Radiation Physics and Chemistry*, 61, 497-499pp.
- Albani J.R. 2007, "Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy", Blackwell Publishing.
- Allen P.M. 2010, "Semiconductor Nanocrystals: Synthesis, Mechanisms of Formation, and Applications in Biology, MSc Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Libraries. (Unpublished).
- Alivisatos, A. P. 1996, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals and Quantum Dots" *Science*, 271, 933–937pp.
- Atkins, P.W., 1986, "Physical Chemistry" 3rd edn., Oxford University Press, Oxford, 725p.
- **Ahmed S. N.,** 2007, "Physics and Engineering of Radiation Detection", Academic Press Inc. Published by Elsevier.
- Babu P., Sinha S. and Surolia A., 2007, "Sugar-quantum dot conjugates for a selective and sensitive detection of lectins", *Bioconjugate Chem*, 18, 146-151pp.
- Barroso, M., Mehdibeigi, R. and Brogan, L., 2006, "Applications of quantum dots in cell biology" *Proceedings of The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (Spie)*, 6096, 960p.
- Bayer, M., Gutbrod, T., Reithmaier, J.P., Forchel, A., Reinecke, T.L., Knipp, P.A., Dremin, A.A. and Kulakovskii, V.D., 1998, "Optical modes in photonic molecules" *Phys. Rev. Lett*, 81, 2582–2585pp.
- Bawendi, M.G., Steigerwald, M.L. and Brus, L.E., 1990, "The quantum mechanics of larger semiconductor clusters (quantum dots)" *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41,477-496pp.
- Bimberg, D., Grundmann, M., Heinrichsdorff, F., Ledentsov, N.N., Ustinov,
 V.M., Zhukov, A.E., Kovsh, A.R., Maximov, M.V., Shernyakov, Y.M.,
 Volovik, B.V., Tsatsul'nikov, A.F., Kop'ev, P.S. and Alferov, Z.I.,
 2000,"Quantum dot lasers: breakthrough in optoelectronics" *Thin Solid Films*, 367(1-2): 235-249pp.

- Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., and Weibel E., 1982, "Surface studies by scanning tunneling microscopy". *Phys. Rev. Lett.* 49, 57–61pp.
- Binnig G., and Rohrer H., 1983, "Scanning tünneling microscopy" Surface Science, 126: 236-244pp,.
- Binnig G., Quate C.F., and Gerber Ch., 1986, "Atomic force microscope. "Phys. Rev. Lett. 56, 930-933p.
- Blick, R.H., Haug, R.J., Weis, J., Pfannkuche, D., Klitzing, K.V. and Eberl, K., 1996, "Single-electron-tunneling through a double quantum dot -- the artificial molecule" *Phys. Rev. B*, 53: 7899–7902pp.
- Boal A. K. and Rotello V. M., 2000, "Fabrication and self-optimization of multivalent receptors on nanoparticle scaffolds" *J.Am.Chem.Soc.*, 122, 734–735pp.
- BritishMuseum,2012,<u>http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highligh</u> tobjects/pemla/t/thelycurguscup.aspx., (Erişim tarihi: 26/07/2012).
- **Brundle C.R., Evans C.A.Jr. and Wilson S.**, 1992, "Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films," Butterworth-Heinemann publications, 751p.
- Brus L., 1991, "Quantum crystallites and nonlinear optics" *Appl. Phys. A.*, 53, 465p.
- **Bunn C.W.,** 1961, "Chemical Crystallography: An Introduction to Optical and X-ray Methods". 2nd edition. Plate XIV. Oxford at the Clarendon Press, Oxford.
- **Buzea C., Pacheco I.I. and Robbie K.,** 2007, "Nanomaterials and nanoparticles, Sources and toxicity: *Biointerphases*, 2, (4).
- Campbell I.H., and Crone BK., 2006, Quantum-Dot/Organic Semiconductor Composites for Radiation Detection, *Adv. Mater.*; *18*, 77–79 pp.
- **Cember H. and Johnson T.E.,** 2009, "Introduction to Health Physics" Fourth Edition, Mc Graw Hill, USA, 873p.
- Chan, W.C.W.A and Nie, S., 1998, Science, 281, 2016p.
- Chan W.C.W., Maxwell D.J, Gao X., Bailey R.E., Han M. and Nie S., 2002, "Luminescent Quantum Dots for Multiplexed Biological Detection and İmaging", *Elsevier Science, Biotechnology*, 13:40–46pp.

- Chen X. Y., Yang L., Cook R.E., Skanthakumar S., Shi D. and Liu G.K., 2003, *Nanotechnology*, 14, 670p.
- **Chen R. and McKeever S.W.S.,** 1997, "Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena", World Scientific.
- Chen R. and Kirsh Y., 1981, "Analysis of Thermally Stimulated Processes," *Pergamon Press*. Oxford; New York, 361p.
- Chen K., Li Z.B., Wang H. and Cai W., 2008, Chen X. Dual-Modality Optical and Positron Emission Tomography Imaging of Vascular Endothelial Growth Factor Receptor on Tumor Vasculature using Quantum Dots, *Eur J Nucl Med Mol Imaging*, 35:2235–2244pp.
- **Cho, A. Y.** 1999, "How molecular beam epitaxy (MBE) began and its projection into the future" Journal of Crystals Growth", 201/202, 1–7pp.
- **Coldren L.A. and Corzine S.W.,** 1995, "Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits". Wiley, New York.
- Colvin, V.L., Schlamp, M.C. and Alivisatos, A.P., 1994, "Light-Emitting-Diodes Made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer", *Nature*, 370, 354-357pp.
- Dabbousi, B. O., Bawendi, M. G., Onotsuka, O. and Rubner, M. F., 1995, "Electroluminescence from CdSe Quantum–Dot Polymer Composites", *Appl. Phys. Lett*, 66, 1316-1318pp.
- **Dawson T.L.,** 2008, "Nanomaterials for textile processing and photonic applications", Society of Dyers and Colourists, Color. Technol., 124, 261-272pp.
- **Derfus A.M., Chen A.A., Min D.H., Ruoslahti E. and Bhatia S.N.,** 2007, "Targeted Quantum Dot Conjugates for siRNA Delivery, *American Chemical Society*.
- **Devoret, M.H. and Schoelkopf, R.J.,** 2000, "Amplifying Quantum Signals with the Single-electron Transistor", *Nature*, 406, 1039–1046pp.
- **Distance Education,** 2012, "Distance Education, Extended Programs" <u>http://www.dlt.ncssm.edu/resources/images/Radia_Intens.jpg</u>, (Erişim tarihi: 26/07/2012).

- Dubertret B., Skourides P., Norris D.J., Noireaux V., Brivanlou A.H. and Libchaber A., 2002, In Vivo İmagine of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles. *Science*; 28(5599), 1759-1762pp.
- Efros, A.L. and Rosen, M., 2000, Annu., Rev. Mater. Sci., 30, 475–521pp.
- Efros, A.L., Rosen, M., Kuno, M., Nirmal, M., Norris, D.J. and Bawendi, M., 1996, "Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states" Phys. Rev. B, 54, 4843–4856pp.
- Esteves, A.C.C., and Tito T., 2002, "Synthetic studies on II/VI semiconductor quantum dots." *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 6(4), 347-353pp.
- **Evident Technology, 2012** "internet kaynağı" <u>www.evidenttech.com</u> (Erişim Tarihi: 02.09.2012).
- Fafard, S., Leon, R., Leonard, D., Merz, J.L. and Petroff, P.M., 1994, "Suprlattices and Microstructures", 16, 303–309pp.
- Falhman B.D., 2007, "Materials Chemistry Second Edition, Springer.
- **Furetta C.,** 2003, "Handbook of Thermoluminescence", World Scientific Publishing.
- Fan, H.Y., Leve E.W., Scullin C., Gabaldon J., Tallant D., Bunge S., Boyle T., Wilson M.C., and Brinker C.J., 2005, "Surfactant-assisted synthesis of water-soluble and biocompatible semiconductor quantum dot micelles." *Nano Letters*, 5(4): 645-648pp.
- Gao M., Kirstein S., Mo"hwald H., Rogach A.L., Kornowski A., Eychmu"ller A. and Weller H.J., 1998, 'Strongly photoluminescent cdte nnanocrystals by proper surface modification', *Phys. Chem.* B, 102, 8360-8363pp.
- Gao X., Cui Y., Levenson R.M., Chung L.W.K. and Nie S., 2004, "In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nature Biotechnology*, 22, 969-976pp.
- Gao X., Yang L., Petros J.A., Marshall F.F., Simons J.W. and Nie S., 2005, In vivo molecular and cellular imaging with quantum dots, *Current Opinion in Biotechnology*, 16:63–72pp.

- Gaponenko, S.V., 1998, "Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals", Cambridge University Press, Cambridge.
- **Glusker J.P. and Trueblood K. N.,** 2010, "Crystal Structure Analysis", Third Edition, Oxford University Press.
- Han M.Y., Gao X., Su J.Z., and Nie S.M., 2001, "Quantum-dot-tagged microbeads or multiplexed optical coding of biomolecules, *Nat Biotechnol*, 19:631-635pp.
- Harmansah C., 2008, "UV-B radyasyonunun çevresel etkileri ve ölçüm teknikleri", C.B.Ü, *Soma Meslek Yük. Teknik Bilimler Dergisi*, 1, (9).
- Harrison M. T., Kershaw S. V., Burt M. G., Eychmu" ller A., Weller H. and Rogach A. L., 2000, "Wet chemical synthesis and spectroscopic study of cdhgte nanocrystals with strong near-infrared luminescence" *Mater. Sci. Eng. B*, 69, 355-360pp
- **Hegg M. and Lin L.Y.,** 2007, Near-field photodetection with high spatial resolution by nanocrystal quantum dots, *Optical Society of America*, 15: 25p.
- Henglein A., 1982, "Photodegradation and fluorescence of colloidal cadmium sulfide in aqueous solution" *Ber Bunsen-Ges Phys. Chem.*, 86, 301p.
- Hofmann, F. and Wharam, D.A., 1995, "Investigation of the coulomb blockade in a parallel quantum dot geometry", *Advances in Solid State Physics*, 35, 197-214pp.
- Hook J.R. and Hall H.E., 1991. "Solid State Physics", 2nd Edition, Wiley, Chichester, United Kingdom, 474 p.
- Hoppe K., Geidel E., Weller H., and Eychmu" ller A., 2002, "Covalently bound CdTe nanocrystals" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 1704p.
- Johnston-Halperin, E., Awschalom, D.D., Crooker, S.A., Efros, A.L., Rosen, M., Peng, X. and Alivisatos, A.P., 2001, "Spin spectroscopy of dark excitons in CdSe quantum dots to 60 T", *Phys. Rev. B*, 63,309-323pp.
- Kershaw S.V., Burt M., Harrison M., Rogach A.L., Weller, H., and Eychmu"ller A., 1999, "Colloidal CdTe/HgTe quantum dots with high photoluminescence quantum efficiency at room temperature" *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1694-1696pp.

- Kim S., Lim Y.T., Soltesz E.G., De Grand A.M., Lee J., Nakayama A., Parker J.A., Mihaljevic T., Laurence R.G. and DorDMet Al., 2004, "Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping." *Nat Biotechnology*, 22:93-97pp.
- Kirstaedter, N., Ledentsov, N.N., Grundmann, M., Bimberg, D., Ustinov, V.M., Ruvimov, S.S., Maximov, M.V., Kop'ev, P.S., Alferov, Z.I., Richter, U., Werner, P., Go"sele, U. and Heydenreich, J., 1994, " Low threshold, large t₀ injection laser emission from (inga)as quantum dots" *Electron Lett*, 30, 1416p.
- **Kittel, C.,** 1989, "Einfu⁻hrung in die Festko ⁻rperphysik", 8th edn., R. Oldenbourg Verlag, Munchen, Wien.
- Klein D. L., Roth R., Lim A.K.L., Alivisatos A.P. and McEuen P.L., 1997, "A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal", *Nature* 1997, 389, (6652), 699-701pp.
- Klimov, V.I., Mikhailovsky, A.A., Xu, S., Malko, A., Hollingsworth, J.A., Leatherdale, C.A., Eisler, H.J. and Bawendi, M.G., 2000, "Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots" *Science*, 290:314-317pp.
- **Knol G.F.,** 2000, "Radiation Detection and Measurement, Third Edition, John Wiley&Sons, Inc.
- **Kubo H.,** Isobe T., Takahashi H., Itoh S., (2005), "Characterization on thermal stability of ZnS:Mn²⁺/MPS/SiO₂ nano-phosphor film" *Appl. Surf. Sci.* 244 (1–4) 465-468pp.
- Lakowicz J.R., 2006, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Third Edition, *Springer*.
- Larson D., 2003, "Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo", *Science*; 300-1434pp.
- Ledentsov, N. N., Ustinov, V. M.; Egorov, A. Y.; Zhukov, A. E.; Maksimov, M. V.; Tabatadze, I. G. and Kop'ev, P.S., 1994, Optical-Properties Of Heterostructures With Ingaas-Gaas Quantum Clusters Semiconductors, 28(8): 832-834pp.

- Letant S.E., and Wang T.F., 2006a, Study of porous glass doped with quantum dots or laser dyes under alpha irradiation, *Appl. Phys. Letters* 88, 103110-103113pp.
- Letant S.E and Wang T.F., 2006b, Semiconductor quantum dot scintillation under gamma-ray irradiation, *Nano Letters*, UCRL-JRNL-224100.
- Libert, S., Gorshkov V., Privman V., Goia D., and Matijevic E., 2003, "Formation of monodispersed cadmium sulfide particles by aggregation of nanosize precursors." *Advances in Colloid and Interface Science*, 100: 169-183pp.
- Mahtab R., Sealey S.M., Hunyadi S.E., Kinard B., Ray T. and Murphy C.J., 2007, "Influence of the nature of quantum dot surface cations on interactions with DNA. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101,559-564pp.
- Mansur H.S., 2010, "Quantum dots and nanocomposites", March/April, John Wiley & Sons, Inc.
- Martin, B.R., 2006, "Nuclear and Particle Physics" John Wiley, London.
- Martin J.E., 2006, "Physics for Radiation Protection", A Handbook, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 822p.
- McIntosh C.M., Esposito III E.A., Boal A.K., Simard J.M., Martin C.T., and Rotello V.M., 2001," Inhibition of DNA transcription using cationic mixed monolayer protected gold clusters", *J.Am.Chem.Soc.*,123(31), 7626-7629pp.
- McKeever S.W.S., 1985, "Thermoluminescence of Solids", Cambridge University Press.
- Medintz I., Uyeda E.L., Goodman E.R. and Mattousi H., 2005, "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing." *Nat Mater*, 4:435–446pp.
- Medints I.L., Clapp A.R., Mattoussi H., Goldman E.R., Fisher B. and Mauro J.M., 2003, Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors, *Nat. Mater.*, 2, 630-638pp.

- Michalet X., Pinaud F.F, Bentolila L.A, Tsay J.M, Doose S., Li J.J., Sundaresan G., Wu A.M., Gambhir S.S. and Weiss S., 2005, "Quantum dots for live cells, in vivo imaging and diagnostics, *Science*; 307, 538-544pp.
- Michalet X., Pinaud F., Lacoste T.D., Dahan M. and Bruchez M.P., 2001, Properties of fluorescent semiconductor nanocrystals and their application to biological labeling. *Single Mol*, 2:261–276pp.
- Mroziewicz B., Bugajski M., and Nakwaski W., 1991, "Physics of Semiconductor Lasers". Polish Scientific Publishers/North- Holland, Warszawa, Amsterdam, the Netherlands.
- Mulder W.J.M., Koole R., Brandwijk R.J., Storm G., Chin P.T.K., Strijkers G.J., Donega C.M., Nicolay K. and Griffioen A.W., 2006, Quantum dots with a paramagnetic coating as a bimodal molecular imaging probe, *Nano Lett.*, 6, (1).
- Murray C.B., Norris D.J., and Bawendi M.G., 1993, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse Cde (E=S, Se,Te) semiconductor nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8706-8715pp.
- Nanosensors, 2012, "<u>http://www.nanosensors.com/products_overview.html</u>" internet kaynağı, (ErişimTarihi:02.09.2012).
- Niemeyer C.M., 2001., "Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science." *Angew Chem Int Ed Engl*, 40:4128-4158pp.
- Nirmal, M., Norris, D.J., Kuno, M., Bawendi, M.G., Efros, A.L. and Rosen, M., 1995, "Observation of the "Dark exciton" in CdSe quantum dots" *Phys. Rev.*, 75, 3728-3731pp.
- **Nobel Prize**,2012, "<u>http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes</u>" Nobel Fizik ödülleri internet kaynağı, (ErişimTarihi:02.09.2012).
- **Owen T.,** 2000, "Fundamentals of Modern UV-Visible Spectroscopy" Agilent Technologies, Germany, 137p.
- Park B.K., Blackadar J.M., Campbell I.H., Danneskiold J.D., Estep R.J., Gardner G.H., Johnson M.W., Martinez M.D., McKigney E.A., Myers W.L., Sullivan C.J. and Tuyle G.J.V., 2006, Advances in nuclear monitoring technologies, *The American Physical Society July*, 35, (3).

- Peng Z.A. and Peng X., 2001, Formation of High-Quality Cdte, Cdse, and Cds Nanocrystals Using Cdo as Precursor, J. Am. Chem. Soc., 123,183-184pp.
- Peng, X., Manna, L., Yang, W., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich, and A., Alivisatos A.P., 2000, "Shape control of CdSe nanocrystals" *Nature*, 404, 59-61pp.
- Peng, X., Wickham, J. and Alivisatos, A.P., "Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: "Focusing" of size distributions" 1998, Am. J. Chem. Soc., 120, 5343-5344pp.
- Petroff, P.M., and DenBaars, S.P., 1994, "Mbe and mocvd growth and properties of self-assembling quantum-dot arrays in III-V semiconductor structures", *Superlattices and Microstructures*, 15(1), 1994, Pp. 15-21pp.
- **Portney N.G. and Özkan M.,** 2006, Nano-Oncology: Drug Delivery, İmaging, And Sensing, *Anal Bioanal Chem;* 384: 620–630pp.
- Priyam, A., Chatterjee A., S.K.D. and Saha A., 2005, "Synthesis and spectral studies of cysteinee-capped CdS nanoparticles." *Research on Chemical Intermediates*, 31(7-8):691-702pp.
- Puntes, V.F., Krishnan, K. and Alivisatos, A.P., 2002, Topics in Catalysis, 19, 145-148pp.
- **Reboredo, F.A., Franceschetti, A. and Zunger, A.,** 2000, "Dark excitons due to direct Coulomb interactions in silicon quantum dots" *Phys. Rev. B*, 61, 13073–13087pp.
- Rogach A.L., Harrison M.T., Kershaw S.V., Kornowski A., Burt M.G., A. Eychmu" ller and Weller H., 2001, "Colloidally prepared cdhgte and hgte quantum dots with strong near-infrared luminescence" *Phys. stat. sol.*, (b), 224, 153-158pp.
- Rogach A.L., Katsikas L., Kornowski A., Su D.S., Eychmu⁻ ller A., Weller H. and Bunsenges B., 1996, "Synthesis and characterization of thiolstabilized CdTe nanocrystals" *Phys. Chem.*, 100, 1772-1778pp.
- Rogach A.L., Katsikas L., Kornowski A., Su D.S., Eychmu⁻ ller A., Weller H. and Bunsenges B., 1997, "Synthesis, morphology and optical properties of thiol-stabilized CdTe nanoclusters in aqueous solution" *Phys. Chem.*, 101, 1668-1670pp.

- Rogach A.L., Kershaw S.V., M. Burt, Harrison M., Kornowski A., Eychmu" ller A., and Weller H., 1999," Colloidally prepared hgte nanocrystals with strong room temperature infra-red luminescence" Adv. Mater., 11, 552-555pp.
- Rogach A.L., Kornowski A., Gao M., Eychmu" ller A. and Weller H., 1999," Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol– stabilized CdSe nanocrystals" *J. Phys. Chem. B*, 103, 3065-3069pp.
- Rusnano, 2012, <u>http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article1837</u>, internet kaynağı, (Erişim Tarihi: 02.09.2012.).
- Sattler K.D., 2011, "Handbook of Nanophysics", CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC.
- Serway R.A. and Jewett J.W., 2004, "Physics for Scientists and Engineers," 6th Edn. Thomson Brooks, Cole.
- Schmid G., 2004, "From theory to application, Nanoparticles", Wiley, 422p.
- Shi B.D., Guo Y., Dong Z., Lian J., Wang W., Liu G., Wang L. and Ewing R.C., 2007, "Quantum-dot-activated luminescent carbon nanotubes via a nano scale surface functionalization for in vivo imaging, *Adv. Mater.*, 19, 4033–4037pp.
- Shultis J.K. and Faw R.E., 2002, "Fundamentals of Nuclear Science and Engineering", Marcel Dekker Inc., New York.
- **Skoog D.A., Holler F.J. and Crouch S.R.,** 2007, "Principles of Instrumental Analysis" Sixth edition, David Harris, Kanada.
- **Sprawls P.,** 1993, "Physical Principles of Medical İmaging", Second Edition, Aspen Publishers, 621p.
- Steitz B., Axmann Y., Hofmann H. and Fink AP., 2008, "Optical Properties of Annealed Mn²⁺-Doped ZnS Nanoparticles, *Journal of Luminescence*", 128, 92–98pp.
- Stroh M., Zimmer J.P., Duda D.G., Levchenko T.S., Cohen K.S., Brown E.B., Scadden D.T., Torchilin V.P., Bawendi M.G., Fukumura D. and Jain R.K., 2005, Quantum dots spectrally distinguish multiple species within the tumor milieu in vivo, *Nat. Med.*, 11, 678-682pp.

- Tada H., Higuchi H., Wanatabe T.M. and Ohuchi N., 2007, "In Vivo Real-Time Tracking of Single Quantum Dots Conjugated with Monoclonal Anti-HER2 Antibody in Tumors of Mice, *Cancer Res*, 67:1138–44pp.
- **Tsoulfanidis N.,** 1995, "Measurement And Detection of Radiation", Second Edition, Taylor & Francis, Washington DC., 614p.
- Vaisanen V., Harma H., Lilja H. and Bjartell A., 2000, Luminescence 15, 389p.
- Valeur B., 2001, "Molecular Fluorescence: Principles and Applications", Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Vashist S.K., Tewari R., Bajpai R.P., Bharadwaj L.M., and Raiteri R., 2006, "Review of quantum dot technologies for cancer detection and treatment, *Journal of nanotechnology online*, DOI: 10.2240/azojono0113.
- Veiseh O., Sun C., Gunn J., Kohler N., Gabikian P., Lee D., Bhattarai N., Ellenbogen R., Sze R., Hallahan A., Olson J., Zhang M.Q., Veiseh O., Sun C., Gunn J., Kohler N., Gabikian P., Lee D., Bhattarai N., Ellenbogen R., Sze R., Hallahan A., Olson J. and Zhang M.Q., 2005, "Optical and MRI multifunctional nanoprobe for targeting gliomas", Nano Lett., 5, 1003-1008pp.
- Vladimir V., Mitin, D.L., Sementsov and Vagidov N.Z., 2010, "Quantum Mechanics for nanostructures, Cambiridge, 427p.
- Voura E.B., Jaiswal J.K., Mattoussi H. and Simon S.M., 2004, "Tracking metastatic tumor cell extravasation with quantum dot nanocrystals and fluorescence emission-scanning microscopy." *Nat Med.*, 10:993-998pp.
- Yu, W.W., and Peng X.G., 2002, "Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: Tunable reactivity of monomers." *Angewandte Chemie-International Edition*,.41(13): 2368-2371pp.
- You C., Chompoosor A., and Rotello, V.M., 2007, "The biomacromolecule nanoparticle interface." *Nanotoday*, 2:34–43pp.
- Young, A.G., Green D.P., and McQuillan A.J., 2006, "Infrared spectroscopic studies of monothiol ligand adsorption on CdS nanocrystal films in aqueous solutions" *Langmuir*, 22(26): 11106-11112pp.

- Zanchet, D., Micheel, C.M., Parak, W.J., Gerion, D., Williams, S.C. and Alivisatos, A.P., 2002, *J. Phys. Chem. B*, 106, 11758–11763p.
- Wang S., Jarrett B.R., Kauzlarich S.M., and Louie A.Y., 2007, "Core/Shell quantum dots with high relaxivity and photoluminescence for multimodality imaging, *American Chemical Society*, 129, 3848-3856pp.
- Wang T.F., Letant S.E., Nikolic R.J. and Chueng C.L., 2006, Nanomaterials for Radiation Detection, FY05 LDRD Final Report, ucrl-tr-218736.
- Wickramsinghe H.K., 1989, "Scanning probe microscopy" *Scientific American*, 260(10), October 1989, 98p.
- Wu X., Liu H., Liu J., Haley K.N., Treadway J.A., Larson J.P., Ge N., Peale
 F. and Bruchez M.P., 2003, "Immunofluorescent labeling of cancer marker her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots, *Nat. Biotechnol.*, 21, 41-46pp.

ÖZGEÇMİŞ

Onur Kahveci, Türkiye Cumhuriyeti vatandaşı olup, 08 Ekim 1981 tarihinde İzmir ilinde doğdu. Orta öğrenimini İzmir'de tamamladı. Lise öğrenimini İzmir ilindeki Betontaş Lisesinde 1997 yılında bitirdi. Lisans eğitimini Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünden 2003 yılında tamamladı. Yüksek Lisans eğitimini Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik-Katıhal Fiziği anabilim dalında 2006 yılında bitirdi.

2006 Eylül ayından itibaren Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Nükleer Uygulamalar Anabilim dalında Doktora çalışması yapmaktadır.