



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Yüksek oranda eş parçacık boyutlu CdSe kuantum noktaların sentezi ve optiksel özelliklerinin parçacık boyutlarına bağlılığı

Synthesis of highly monodisperse CdSe quantum dots and size dependency of optical properties

Yazar(lar) (Author(s)): Musa ÇADIRCI¹, Tuna DEMİRCİ²

ORCID¹: 0000-0002-5188-4593

ORCID²: 0000-0001-8933-4944

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Çadircı M.ve Demirci T., “Yüksek oranda eş parçacık boyutlu CdSe kuantum noktaların sentezi ve optiksel özelliklerinin parçacık boyutlarına bağlılığı”, *Politeknik Dergisi*, 24(1): 25-30, (2021).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.639950

Yüksek Oranda Eş Parçacık Boyutlu CdSe Kuantum Noktalarının Sentezi ve Optiksel Özelliklerinin Parçacık Boyutlarına Bağlılığı

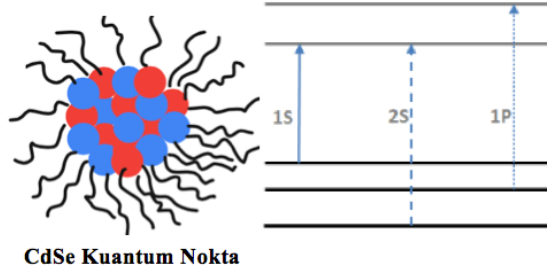
Synthesis of Highly Monodisperse CdSe Quantum Dots and Size Dependency of Optical Properties

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Eş parçacık boyut dağılımına sahip CdSe kuantum noktaları sentezlendi. (CdSe quantum dots with monodispersed size distribution were synthesized)
- ❖ UV-Vis, fotolüminesans, TEM ve XRD karakterizasyon metotları kullanılarak numuneler karakterize edildi. (Samples were characterized using UV-Vis, photoluminescence, TEM and XRD characterization methods.)
- ❖ CdSe kuantum noktalarının optik özelliklerinin numune tane boyutuna bağlılığı araştırıldı. (The dependence of the optical properties of the CdSe quantum dots on the sample particle size was investigated.)

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Yüksek kalitede CdSe kuantum noktaları sentezlendi ve optik özelliklerinin tanecik boyutuna göre değişimi incelendi.



Şekil. Grafik özet/ Figure. Graphical Abstract

Amaç (Aim)

CdSe kuantum noktalarının 1S, 2S ve 1P geçişlerinin malzeme tanecik boyutuna göre nasıl değiştiğini incelemek amaçlanmıştır. / It is aimed to examine how the 1S, 2S and 1P transitions of CdSe quantum dots change with the variation of the particle size.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Sıcak enjeksiyon metodu ile CdSe kuantum noktaları sentezlendi ve UV-Vis, fotolüminesans, TEM ve XRD metotları kullanılarak karakterize edildi. / CdSe quantum dots were synthesized using hot injection method and characterized using UV-Vis, photoluminescence, TEM and XRD methods.

Özgünlük (Originality)

Çalışmanın özgünlüğü, yüksek oranda eş parçacık boyutuna sahip CdSe kuantum noktalarının elde edilmesi, 2S ve 1P optik geçişlerinin parçacık boyutuna bağlı olarak değişiminin incelenmesidir. / The originality of this study is to synthesis highly monodisperse CdSe Quantum dots and to investigate size dependant 2S and 1S optical transitions.

Bulgular (Findings)

2.51 nm, 2.58 nm ve 2.66 nm çaplarında ve 25 nm fotolüminesans FWHM değerinde CdSe kuantum noktaları elde edildi. Δ_{1S-2S} değeri yaklaşık 0.26 eV olduğu gözlemlendi. / CdSe quantum dots with diameters of 2.51 nm, 2.58 nm and 2.66 nm and 25 nm Photoluminescence FWHM were obtained.

Sonuç (Conclusion)

Tüm tanecik boyutlarında Δ_{1S-2S} değeri yaklaşık 0.26 eV, Stokes kaymasının 0.06 eV olduğu gözlemlendi. 2S ve 1P optik geçişleri ve aralarındaki farklar parçacık boyutuna bağlı olduğu tespit edildi. / It was observed that for all particle sizes the Δ_{1S-2S} value was about 0.26 eV, and the Stokes shift was 0.06 eV. 2S and 1P optical transitions and the differences between them were found to be size dependant.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Yüksek Oranda Eş Parçacık Boyutlu CdSe Kuantum Noktaların Sentezi ve Optiksel Özelliklerinin Parçacık Boyutlarına Bağlılığı

Araştırma Makalesi / Research Article

Musa ÇADIRCI^{1*}, Tuna DEMİRCİ²

¹Düzce Üniversitesi, Mühendislik Fak., Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Düzce, Türkiye

²Düzce Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Düzce, Türkiye

(Geliş/Received : 31.10.2019 ; Kabul/Accepted : 28.01.2020)

ÖZ

Benzersiz elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı yarıiletken kuantum noktalar birçok uygulama alanına sahiptirler. Son yıllarda CdSe kuantum noktalar en fazla tercih edilen nanomalzemelerin başında yer almaktadır. Sıcak enjeksiyon metodunu kullanarak yüksek oranda eş parçacık boyutuna sahip ve altıgen tip bir simetriye sahip çinko blend kristal tipinde CdSe kuantum noktalar sentezlendi. Elde edilen numunelerin yapıları ve özellikleri UV-Vis, fotoluminesans, XRD ve TEM karakterizasyon metotlarıyla aydınlatıldı. Sonuç olarak bakıldığında 2S ile 1P absorpsiyon geçişleri arasındaki farkın parçacık boyutu ile değişmediği fakat 1S ile 2S ve 1S ile 1P geçişleri arasındaki farkın parçacık büyüklüğü ile ters orantılı olduğu gözlemlendi. En küçük numunenin fotoluminesans spektrumunun FWHM değeri 25 nm'ye kadar düştüğü ve Stokes kayma miktarlarının 0.06 eV olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: CdSe, kuantum nokta, sıcak enjeksiyon, optik soğurma, fotoluminesans, nanoteknoloji.

Synthesis of Highly Monodisperse CdSe Quantum Dots and Size Dependency of Optical Properties

ABSTRACT

Semiconductor quantum dots have wide application areas as they have unique electrical and optical properties. In recent years, CdSe quantum dots are one of the most preferred nanomaterials. Highly monodisperse zinc blend CdSe quantum dots were synthesized using hot injection method. The structure and optical properties of the samples were determined by UV-Vis, photoluminescence, XRD and TEM methods. As a result, the difference between 2S-1P absorption transitions did not change with particle size. However, the difference between 1S-2S and 1S-1P transitions were found to be inversely proportional to particle size. The FWHM value of the photoluminescence spectrum of the smallest sample has decreased to 25 nm and Stokes shifts were observed to be 0.06 eV.

Keywords: CdSe, quantum dot, hot injection, optical absorption, photoluminescence, nanotechnology.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yarı iletken kolloidal kuantum noktaların enerji yapıları molekül ile yığın malzeme arasında bir bölgede olup, kuantumlu olmasından dolayı bu malzemelerde yük taşıyıcıları (eksitonlar) üç boyutlu olarak hapsedilmişlerdir. Bu özellikten dolayı kuantum noktaların optik ve elektronik özellikleri yapısal boyutlarına bağlı olarak farklılık göstermekte ve dolayısıyla güneş pillerinde[1][2], optoelektronik cihazlarda[3][4][5] ve biyo-görüntüleme[6] gibi birçok teknolojik alanda kullanılmaya potansiyeline sahiptirler. Kristal yapısı ve parçacık boyutu kolayca kontrol edebilme özelliği göz önünde bulundurulursa kimyasal kuantum nokta sentezleme metodu epitaksiyel büyütme metoduna göre daha avantajlıdır[7].

Son 30 yılda tekil boyut dağılımına sahip kuantum noktaları üretmek için birçok çalışma yapılmıştır[8][9][10][11]. Geniş elektromanyetik spektrumu kaplaması (~410 nm- ~670 nm [12]) ve yüksek lüminesans ışınımına sahip olmasından dolayı CdSe noktaları en fazla tercih edilen yarıiletken malzeme türlerinden biridir. Yapılan deneysel çalışmalarda ise valans bandı ile iletim bandı arasında gerçekleşen temel absorpsiyon geçişlerinin (2S ve 2P) boyuta bağlı değişimleri fazla çalışılmamıştır.

Bu çalışmada daha önce tercih edilen sıcak enjeksiyon metodunda[11] kullanılan malzeme miktarlarının dörtte biri kullanılarak ve çözelti oluşturma ve reaksiyon sıcaklıkları optimize edilerek yüksek oranda kristal yapıya ve eş iriliğe sahip CdSe kuantum noktalar sentezlendi. Valans bandı ile iletim bandı arasında gerçekleşen temel üç absorpsiyon geçişlerinin değerleri ve parçacık boyutlarına göre değişimleri analiz edildi.

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : musacadirci@düzce.edu.tr

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

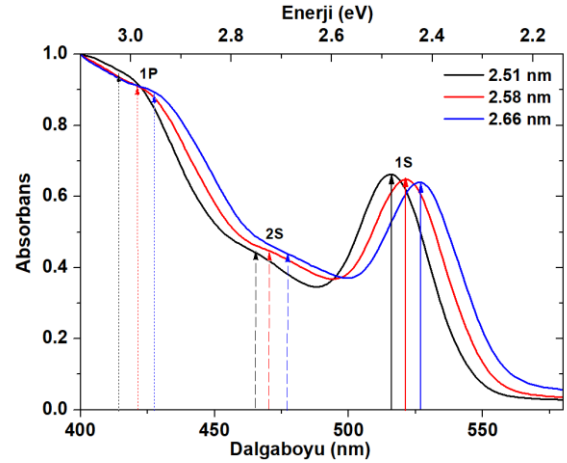
Kadmiyum oksit (CdO % 99.5, Sigma-Aldrich), selenyum (Se, % 99.5, Sigma-Aldrich), oktadesen (ODE, %90, Sigma-Aldrich), oleik asit ($C_{18}H_{34}O_2$, %90, Sigma-Aldrich), oktadesilamin ($C_{18}H_{37}NO$, %97, Sigma-Aldrich), trioktil fosfin oksit (TOP, %90, Sigma-Aldrich), tetradesilfosfonik asit (TDPA, % 97, Sigma-Aldrich), toluen (C_7H_8 , % 99.9, Merck), metanol (CH_3OH , %99, İsolab), kimyasalları herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı. Tüm reaksiyonlar Schlenk düzeneği yardımı ile azot gazı ortamında ve sürekli karıştırılarak gerçekleştirildi.

Yüksek oranda homojen boyut dağılımına sahip olan çinko blend kristal yapısına sahip CdSe kuantum noktaları sentezlemek için Mohammed ve ark. kullandıkları reaksiyon koşulları optimize edildi[11]. Optimizasyondaki temel amaç reaksiyona giren malzeme miktarını azaltarak, ilk etaptaki çekirdeklenme süresini mümkün mertebede kısalmasını sağlayarak yüksek oranda homojen boyut dağılımına sahip kuantum noktalar elde etmektir[13]. Kadmiyum oleat (Cd-oleate) doymuş çözeltisini hazırlamak için 0.06 gr kadmiyum oksit (8,88 mmol), 0.5 ml oleik asit (1,58 mmol), 1.5 ml oktadesen (0,45 mmol), 3 boyunlu reaksiyon balonuna konularak vakum altında $110\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 45 dakika karıştırıldı. Elde edilen ham ürünün bulunduğu çözelti azot altında $320\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılıp rengi berraklaştıktan sonra $240\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot altında bekletildi. Başka bir deney balonunda TOP-Se doymuş çözeltisini hazırlamak için, 0.5 gr TDPA (1,79 mmol), 0.75 gr oktadesilamin (2,78 mmol), 0.05 gr selenyum tozu (0,63 mmol), ve 0.75 ml TOP (1,68 mmol) vakum altında $110\text{ }^\circ\text{C}$ ' de yaklaşık 45 dk. karıştırıldı ve ardından sıcaklık $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltip tekrar $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düşürüldü. Önceden ısıtılmış cam şırınga yardımı ile TOP-Se çözeltisi hızlı bir şekilde $240\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki Cd oleat çözeltisine eklendi ve sıcaklık $210\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit tutuldu. Yaklaşık 4 dakika sonra dakikada bir olacak şekilde örnekler çözüldü ve azot altında toluen içerisinde muhafaza edildi.

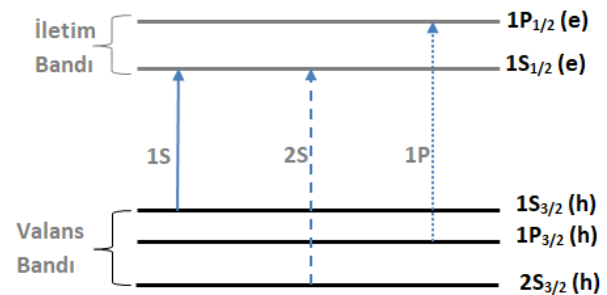
CdSe kuantum noktaların ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon ve fotoluminesans spektrumları için sırasıyla Hach DR6000 UV-Vis spektrofotometresi ve Edinburgh Instruments FS5 spektrofotometre cihazları kullanıldı. Numunelerin kristal yapılarını incelemek için SmartLAB (RIGAKU) X-ışını kırınım difraktometresi kullanıldı. 200 kV 'da çalışan Jeol 2100F cihazı kullanılarak numunelerin geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ve yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleri alındı. Söz konusu analiz için kuantum noktalar sentez aşamasından sonra iki defa metanol ve aseton ile yıkanarak karbon ızgara üzerine damlatılıp kurutulduktan sonra TEM cihazına konuldu.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Kuantum noktalarının bant yapıları, molekül ile yığın malzeme arasında olduğu için enerji bantları kesikli olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla enerji seviyelerindeki absorpsiyon geçişleri kolayca gözlemlenmektedir. CdSe kuantum noktalarının enerji bant diyagramı ve valans bandı ile iletim bandındaki enerji seviyeleri arasındaki ilk üç absorpsiyon geçişi Şekil 2'de gösterilmiştir. Buna göre valans bandındaki $1S_{3/2}(h)$ boşluk (hole) alt enerji seviyesinden iletim bandındaki $1S_{1/2}(e)$ elektron alt enerji seviyesine olan geçiş 1S absorpsiyonu olarak bilinir ve malzemenin bant aralığını göstermektedir. İkinci temel geçiş valans bandındaki $2S_{3/2}(h)$ alt enerji seviyesi ile iletim bandındaki $1S_{1/2}(e)$ enerji seviyeleri arasında gerçekleşmektedir. Üçüncü başlıca geçiş ise valans bandındaki $1P_{3/2}(h)$ seviyesi ile iletim bandındaki $1P_{1/2}(e)$ seviyeleri arasındaki geçiştir. Kuantum noktalarda bu geçişlere ilave olarak daha yüksek enerjilerde gerçekleşen geçişlerde mevcuttur fakat bu çalışmada sadece ilk üç enerji geçişleri incelenmiştir[14].



Şekil 1. Üç farklı büyüklükteki CdSe kuantum noktaların UV-Vis eğrileri (UV-Vis spectra of CdSe quantum dots of three different sizes)



Şekil 2. CdSe kuantum noktalar için valans bandı ile iletim bandı arasında gerçekleşen üç temel absorpsiyon geçişinin gösterimi (Representation of three fundamental absorption transitions between the valence band and conduction band for CdSe quantum dots) (h=hole, e=elektron)

Şekilde 1’de verilen UV-Vis spektrumlarına göre sentez süresi arttıkça valans bantından iletim bandına geçişler sağa kaymaktadır. Bu da reaksiyon süresi artan kuantum noktalar daha fazla reaksiyon ürünü oluştuğundan dolayı parçacık boyutu büyümektedir ve dolayısıyla bant aralığı da küçülmektedir. Her numune için 1S geçişi keskin bir tepe noktasına sahip olması numunelerde kuantum kuşatma etkisinden (quantum confinement) dolayı elektronların ve hollerin eksiton şeklinde hareket ettiklerini göstermektedir [15]. Şekil 1’e göre siyah, kırmızı ve mavi renkle gösterilen numunelerin bant aralıkları (1S geçişleri) sırasıyla 516 nm (2.4 eV), 521 nm (2.38 eV) ve 527 nm (2.35 eV) olarak ölçülmektedir. Şekilde ayrıca 2S ve 1P absorpsiyon geçişleri gözle ayırt edilebilecek durumdadır ve bunun temel nedeni numunelerin eş parçacık boyutlara sahip olmasıdır[15]. Numunelerin boyutları aşağıdaki formülden hesaplandı [16].

$$D = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + (41.57) \quad (1)$$

Burada D nm cinsinden numunenin çapını, λ ise 1S absorpsiyonun nm cinsinden değerini göstermektedir. Buna göre numunelerin çapları 2.51 nm, 2.58 nm ve 2.66 nm olarak hesaplanmıştır. Denklem (1)’de eşitliğin doğruluğunu teyit etmek için 2.51 nm çaplı CdSe kuantum noktaların ortalama çapı Şekil 7’de verilen XRD grafiği verileri kullanılarak 2.52 nm olarak hesaplandı. Sonuçlar yüksek oranda birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü ve denklem (1)’in sonuçlarının doğru olduğu ispatlandı. Dolayısıyla çalışma boyunca tüm numunelerin boyutları için denklem (1)’de elde edilen sonuçlar kullanıldı. Çizelge 1, her üç numune için absorpsiyon geçişlerinin enerji cinsinden pozisyonlarını ve aralarındaki enerji fark miktarlarını göstermektedir.

Çizelge 1. Sentezlenen üç farklı boyuttaki CdSe kuantum noktaları için valans bandı ile iletim bandı arasındaki üç temel geçiş enerjileri ve bu geçişler arasındaki enerji farklılıkları (Three fundamental transition energies between valence band and conduction band for three different sizes of CdSe quantum dots and the energy differences between these transitions)

Numune	1S	2S	1P	Δ_{1S-2S}	Δ_{1S-1P}	Δ_{2S-1P}
Büyüklüğü (nm)	Konumu (eV) ^a	Konum u (eV)	Konumu (eV)	2S (eV)	1P (eV)	1P (eV)
2.51	2.4	2.67	2.97	0.27	0.57	0.30
2.58	2.38	2.63	2.93	0.25	0.55	0.30
2.66	2.35	2.59	2.89	0.24	0.54	0.30

^a eV=elektron-volt

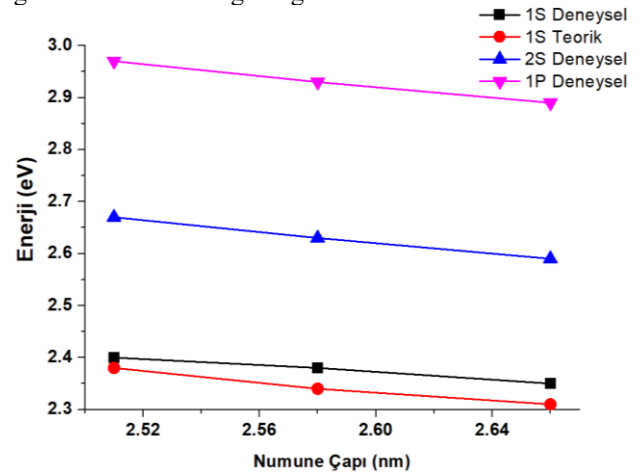
Beklenildiği gibi, kuantum kuşatma etkisinden dolayı 1S, 2S ve 1P geçişlerinin konumları numune boyutu büyüdükçe daha küçük enerji seviyelerine doğru kaymıştır. Veriler dikkatlice incelendiğinde 2S ve 1P arasındaki enerji farkı (Δ_{2S-1P}) değerleri numune boyutunun değişmesine bağlı olmadığı ve tüm numuneler için sabit (0.30 eV) kaldığı görülmektedir. Diğer taraftan 1S ve 2S arasındaki enerji farkı (Δ_{1S-2S}) ile 1S ve 1P arasındaki enerji farkı (Δ_{1S-1P}) numunenin

parçacık boyutu arttıkça ortalama 0.02 eV kadar düştüğü görülmektedir. Burada gözlemlenen Δ_{1S-2S} miktarları literatürdekine göre yaklaşık 0.1 eV daha büyük olduğu görülmüştür [11]. Bunun temel sebebi CdSe kuantum noktaların sentezleme metodunun literatüre göre optimize edilmesi olarak düşünülmektedir.

Şekil 1’deki UV-Vis verilerinden elde edilen deneysel 1S geçişleri aynı zamanda aşağıdaki etkin kütle yaklaşımı ifadesi kullanılarak teorik olarak hesaplanıp, teyit edildi[17].

$$E_{1S} = E_g + \frac{\hbar^2}{8D^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 D} - 0.248E_R \quad (2)$$

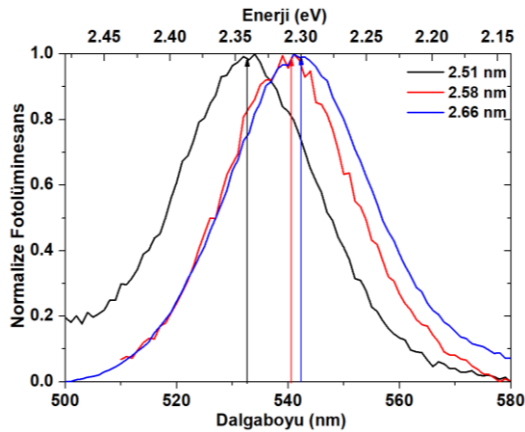
Burada E_g malzemenin yığın halinin bant aralığını, \hbar plank sabitini, D kuantum noktanın çapını, m_e^* , elektron etkin kütlelerini, m_h^* hole etkin kütlelerini, e elektron yükünü, ϵ_r bağıl dielektrik sabitini, ϵ_0 vakumun dielektrik sabitini ve E_R kuantum nokta için Rydberg enerjisini göstermektedir. Formüldeki tüm sabitlerin sayısal değerleri referans [18]’den alınmıştır. Teorik 1S değerleri ile deneysel elde edilen 1S, 2S ve 1P geçişlerinin değerleri Şekil 4’de karşılaştırılmıştır. Şekle göre teorik ve deneysel 1S değerleri birbirlerine çok yakın ve kuantum noktanın parçacık boyutu ile ters orantılı olduğu açıkça görülmektedir. Elde edilen sonuçlar bu çalışmadaki deneysel verilerin doğruluğunu teyit etmektedir. 1S, 2S ve 1P absorpsiyon geçişlerinin numunelerin parçacık boyutuyla ters olması kuantum kuşatma etkisinin küçük numunelerde büyük numunelere göre daha fazla olduğunu göstermektedir.



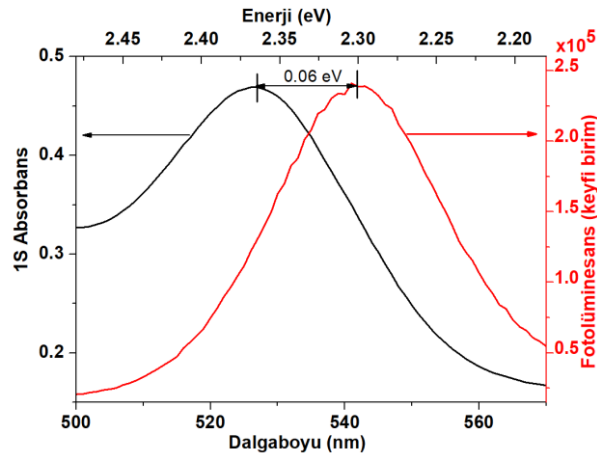
Şekil 1. Deneysel ve teorik 1S geçişlerinin ve deneysel 2S ve 1P geçişlerinin kuantum nokta parçacık boyutu ile değişimi. (Variation of experimental and theoretical 1S transitions and experimental 2S and 1P transitions with quantum dot particle size)

Şekil 4’de verilen CdSe kuantum noktaların fotoluminesans spektrumları incelendiğinde ise 2.66 nm, 2.58 nm ve 2.51 nm büyüklüklerindeki CdSe kuantum noktaların fotoluminesans tepe noktaları sırasıyla 542 nm (2.29 eV), 540 nm (2.30 eV) ve 533 nm (2.33 eV) dalga boylarına tekabül etmektedir. Şekil detaylı incelendiğinde tepe noktaları numune boyutu arttıkça sağa kaymaktadır. Fotoluminesans spektrumlarının

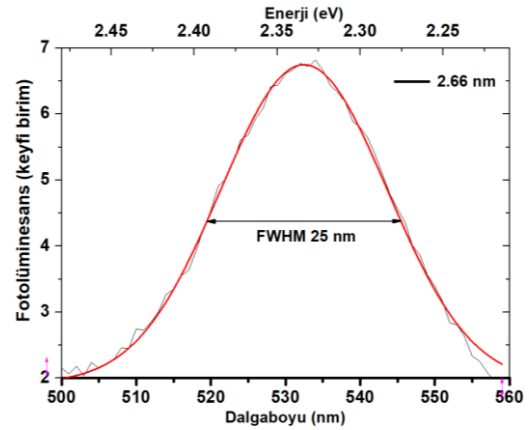
yarım yükseklikteki tam genişlik (FWHM) değeri ne kadar dar olursa numunenin boyut dağılımı o oranda eş parçacık boyutlu (monodisperse) olur [19]. Şekil 5'deki 2.51 nm büyüklüğündeki numunenin fotoluminesans spektrumuna Gauss eğrisi uydurulduğunda eğrinin FWHM değeri 25 nm olduğu gözlemlenir. Bu değer literatürde CdSe kuantum noktaları için elde edilen en küçük değer ile eşittir [11]. Diğer iki boyuttaki CdSe kuantum noktaların fotoluminesans eğrileri analiz edildiğinde FWHM değerleri 2.58 nm büyüklüğündeki numune için 26 nm ve 2.66 nm büyüklüğündeki numune için 28 nm olarak elde edilmiştir. Bu değerler bu çalışmada elde edilen kuantum noktaların boyut dağılımlarının eş parçacık boyutlu olduğunu göstermektedir. Kuantum kuşatmanın nanoparçacıklarda etkin olmasından dolayı Şekil 4'deki fotoluminesans spektrumlarının tepe noktaları parçacık boyutlarının küçülmesi ile sağa kaymaktadır. Ayrıca söz konusu spektrumların FWHM değerlerinin dar olması daha öncede belirtildiği gibi kuantum kuşatma etkisinden dolayı elektron ve hollerin dalga vektörleri çakışmakta ve dolayısıyla eksiton şeklinde hareket ettiklerini göstermektedir[15].



Şekil 3. Üç farklı parçacık boyutundaki CdSe kuantum noktalara ait fotoluminesans eğrileri (Photoluminescence spectra of CdSe quantum dots in three different particle sizes)



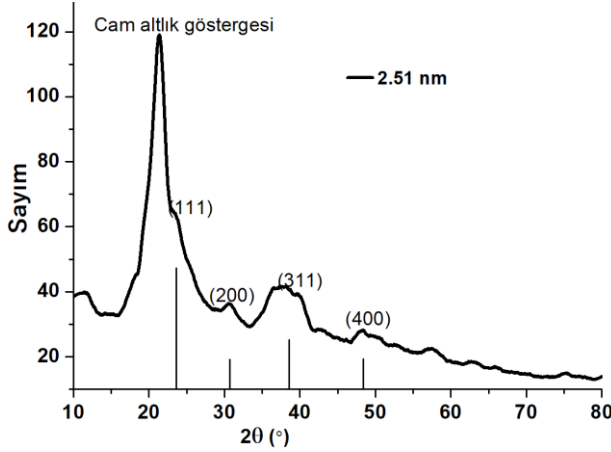
Şekil 2. 2.66 nm çapındaki CdSe kuantum nokta için 1S absorpsiyon ile fotoluminesans eğrilerinin karşılaştırılması (Comparison of photoluminescence and 1S absorption spectra of 2.66 nm CdSe quantum dot)



Şekil 4. 2.66 nm çapındaki CdSe kuantum noktaların fotoluminesans eğrilerine Gauss dağılım eğrisinin uydurulması (Photoluminescence spectrum with a Gaussian fit for 2.66 nm CdSe quantum dot)

Kuantum noktaları fotoluminesans ve 1S absorpsiyon eğrilerinin tepe noktaları arasındaki fark Stokes kaymasını göstermektedir [20]. Şekil 6'de 2.66 nm büyüklüğündeki CdSe kuantum noktaların fotoluminesans ve absorpsiyon eğrilerini karşılaştırarak bu malzeme için Stokes kayma miktarının 0.06 eV olduğunu göstermektedir. Şekil 1 ve 4'deki veriler analiz edildiğinde Stokes kayma miktarının 2.51 nm ve 2.58 nm büyüklüklerindeki numuneler için sırasıyla 0.07 eV ve 0.08 eV olduğu görülmektedir. Ayrıca burada elde edilen Stokes kayma miktarları literatürdekinden en az 0.02 eV daha büyük olduğu gözlemlenmiştir [11][21]. Bu durumun kuantum nokta sentezleme aşamasında yapılan değişikliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 7 bakıldığında sentezlenen CdSe nanoparçacıkların XRD sonuçları incelenmiştir. Şekilde dört belirgin tepe noktası bulunmaktadır ve bunların açılımları ve karşılık geldikleri kristal düzlem şu şekildedir; $2\theta=24^\circ$ tepesi (111) düzlemini, $2\theta=31^\circ$ (200) düzlemini, $2\theta=39^\circ$ (311) düzlemini ve $2\theta=49^\circ$ ise (400) düzlemini

göstermektedir. Belirtilen düzlemler ve karşılık geldikleri 2θ kırınım açıları çinko blend kristal yapısına sahip olduğunu göstermektedir [22]. Yukarıda elde edilen büyük Stokes kayması değerleri de çinko blend yapıyı teyit etmektedir [11].



Şekil 5. 2.51 nm çapına sahip toz halindeki CdSe kuantum noktaları için XRD spektrometre sonuçları. $2\theta=21^\circ$ konumundaki keskin tepe noktası deney aşamasında kullanılan cam altlığı göstermektedir (XRD spectrometer results for powdered CdSe quantum dots with a diameter of 2.51 nm . The sharp peak at $2\theta=21^\circ$ shows the silica glass used in the experiment)

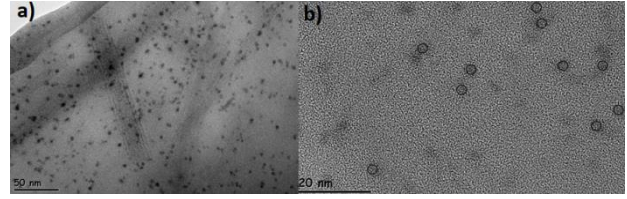
Scherrer denklemi kullanılarak XRD spektroskopisi verilerinden kuantum noktalarının ortalama çapları hesaplanabilir[23].

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3)$$

Burada, D kuantum nokta ortalama çapını, κ birimsiz geometri faktörünü (küre için genellikle değeri 0.94), λ x-ışını dalgaboyunu (1.54056 Å), β FWHM değerini ve θ ise tepe noktasına tekabül eden açıyı temsil etmektedir. Şekil 7'deki (111) düzlemini gösteren veriye Gauss eğrisini uydurulduğunda $\beta = 3.299^\circ$ (0.05758 rad.) ve $\theta = 24^\circ$ (0.4189 rad.) olarak elde edilir. Bu sonuçlardan elde edilen ortalama kuantum nokta çapı 2.52 nm olarak hesaplandı ve denklem (1)'deki eşitlikle yüksek oranda örtüştüğü görülmektedir.

Numunelerin morfolojisini ve kristal yapılarını detaylı olarak Şekil 7'deki TEM ve HRTEM analizi ile incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında birbirlerinden iyi ayrılan, tam siyah ve koyu renkteki yuvarlak objeler CdSe kuantum noktaları göstermektedir. Numune şekillerinin yuvarlak olması malzemenin küre şeklinde olduğunu göstermektedir. Fotoğrafın ölçeği göz önünde bulundurulursa CdSe kuantum noktalarının çapları yaklaşık 2.7 nm civarında olduğu görülmekte ve bu değer UV-Vis sonuçlarının yorumlamasından elde edilen sonuçlara çok yakın olduğu aşikardır. Şekil 7 b'deki yuvarlak içerisinde gösterilen şekiller ise numunelerin HRTEM görüntülerini içermektedir. Belirtilen numunelerin kafes desenleri açıkça görülmektedir ve bu

durum numunelerin yüksek kristalli malzeme olduklarını göstermektedir.



Şekil 6. Örnek CdSe kuantum noktalarının a) TEM ve b) HRTEM görselleri (TEM (a) and HRTEM (b) images of sample CdSe quantum dots)

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada literatürde verilen sıcak enjeksiyon metodu büyük oranda modifiye edilerek yüksek kalitede çinko blend kristal yapıya sahip CdSe kuantum noktaları sentezlendi. Numunelerin optik ve elektronik yapıları karakterize edildi. UV-Vis spektrumundan elde edilen Δ_{1S-2S} değerleri yaklaşık ortalama 0.26 eV civarında olduğu ve literatürde elde edilenden daha büyük olduğu görüldü. FWHM değeri 25 nm'ye kadar düştüğü görüldü. Stokes kayması 0.06 eV olarak ölçüldü ve bu değer literatürde elde edilen değerlere göre çok daha büyük olduğu gözlemlendi. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara baktığımızda CdSe kuantum noktalarının parçacık boyutu ile elektriksel ve optiksel özelliklerinin değişmesi ileri safhalarda optoelektronik uygulamalarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

BAP-2017.06.03.592 numaralı projeye vermiş oldukları destekten dolayı Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Nozik A. J., Beard M. C., Luther J. M., Law M., Ellingson R. J., and Johnson J. C., 'Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells', *Chemical Reviews*, 110: 6873–6890, (2010).
- [2] Elibol E., Elibol P. S., Cadrıcı M., and Tutkun N., 'Improving the performance of CdTe QDSSCs by chloride treatment and parameter optimization', *Materials Science in Semiconductor Processing*, 96: 30–40, (2019).
- [3] McDonald S. A., Konstantatos G., Zhang S., Cyr P. W., Klem E. J. D., Levina L. and Sargent E. H., 'Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics', *Nature Materials*, 4: 138–142, (2005).
- [4] Sukhovatkin V., Hinds S., Brzozowski L., and Sargent E.

- H., 'Colloidal Quantum-Dot Photodetectors Exploiting Multiexciton Generation', *Science*, 324: 1542–1544, (2009).
- [5] Yang Y., Zheng Y., Cao W., Titov A., Hyvonen J., Manders J. R., Xue J., Holloway P. H. and Qian L., 'High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures', *Nature Photonics*, 9: 259–265, (2015).
- [6] Zhu S., Zhang J., Qiao C., Tang S., Li Y., Y. Wenjing, Li B., Tian L., Liu F., Hu R., Gao H., Wei H., Zhang H., Sunb H. and Yang B., 'Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications', *Chemical Communications*, 47: 6858–6860, (2011).
- [7] Shukla N. and Nigra M. M., 'Synthesis of CdSe quantum dots with luminescence in the violet region of the solar spectrum', *Luminescence*, 25:14–18, (2010).
- [8] Park J., Joo J., Soon G. K., Jang Y., and Hyeon T., 'Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals', *Angewandte Chemie - International Edition*, 46: 4630–4660, (2007).
- [9] Yin Y. and Alivisatos A. P., 'Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface', *Nature*, 437, : 664–670, (2005).
- [10] M. Bawendi, 'The Quantum Mechanics Of Larger Semiconductor Clusters', *Annual Review of Physical Chemistry*, 41 : 477–496, (1990).
- [11] Mohamed M. B., Tonti D., Al-Salman A., Chemseddine A., and Chergui M., 'Synthesis of high quality zinc blende CdSe nanocrystals', *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, :10533–7, (2005).
- [12] Lee J., Sundar V. C., Heine J. R., Bawendi M. G., and Jensen K. F., 'Full Color Emission from II-VI Semiconductor Quantum Dot-Polymer Composites', *Advanced Materials*, 12, :1102–1105, (2000).
- [13] Park J., Joo J., Soon G. K., Jang Y., and Hyeon T., 'Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals', *Angewandte Chemie - International Edition*, 46: 4630–4660, (2007).
- [14] Klimov V. I., 'Nanocrystal Quantum Dots', in CRC Press Taylor & Francis Group, 2nd ed., Boca Raton London New York, 147–213, (2010)
- [15] McElroy N., Page R.C., Espinbarro-Valazquez D., Lewis E., Haigh S., O'Brien P., Binks D.J., 'Comparison of solar cells sensitised by CdTe/CdSe and CdSe/CdTe core/shell colloidal quantum dots with and without a CdS outer layer', *Thin Solid Films*, 560: 65–70, (2014).
- [16] Yu W. W., Qu L., Guo W., and Peng X., 'Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals', *Chemistry of Materials*, 15(14): 2854–2860, (2003).
- [17] Brus L., 'Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory', *Journal of Physical Chemistry*, 90(12): 2555–2560, (1986).
- [18] Wakaoka T., Hirai K., Murayama K., Takano Y., Takagi H., Furukawa S. and Kitagawa S., 'Confined synthesis of CdSe quantum dots in the pores of metal-organic frameworks', *Journal of Materials Chemistry C*, 2(35): 7173–7175, (2014).
- [19] Nightingale A. M. and Demello J. C., 'Improving the ensemble optical properties of InP quantum dots by indium precursor modification', *Journal of Materials Chemistry C*, 4(36): 8454–8458, (2016).
- [20] Saha A., Chellappan K. V., Narayan K. S., Ghatak J., Datta R., and Viswanatha R., 'Near-unity quantum yield in semiconducting nanostructures: Structural understanding leading to energy efficient applications', *The Journal of Physical Chemistry Letters.*, 4(20):3544–3549, (2013).
- [21] Norris D. and Bawendi M., 'Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots', *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 53(24):16338–16346, (1996).
- [22] Murray C. B., Norris D. J., and Bawendi M. G., 'Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites', *Journal of the American Chemical Society*, 115(19): 8706–8715, (1993).
- [23] Patterson A. L., 'The scherrer formula for X-ray particle size determination', *Physical Review*, 56(10): 978–982, (1939).