

**Hibrit Kuantum Noktacık-Nanofiber Esnek
Elektrolüminesant Aygıtlar**

Program Kodu: 1001

Proje No: 117E239

Proje Yürütücüsü:

Doç. Dr. Evren MUTLUGÜN

Araştırmacı: Doç. Dr. M. Serdar ÖNSES

Bursiyer:

Emre Beşkazak

Nusret Çelik

OCAK 2020

KAYSERİ

ÖNSÖZ

TÜBİTAK tarafından desteklenen 117E239 numaralı proje kapsamında elektrohidrodinamik proseslerle üretilen fiber formunda yapılar içerisinde ışık yayan nanokristallerin yüzeyler üzerine biriktirilmesiyle lüminesant aygıtların üretilmesi ve karakterizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında öncelikle farklı kompozisyon ve boyutlarda kuantum noktacıkların sentezi ve karakterizasyonu başarı ile gerçekleştirilmiştir. Yüksek ışımaya verimliliğine sahip olan ve koloidal yöntemler ile ölçeklenebilir bir şekilde üretilen bu kuantum noktacıklar farklı optoelektronik uygulamaları için ümit vaat etmektedir. Elektrohidrodinamik prosesler ile bir boyutlu fiber formunda yapıların üretilmesi için sentezlenen kuantum noktacıklar polimerler içerisinde dağıtılmıştır. Rastgele yönelimli fiberlerin yanısıra elektrohidrodinamik yazıcı ile konum ve yönelim kontrollü şekilde kuantum noktacık katkılı yapılar başarı ile üretilmiştir. Farklı renkte ışık yayan kuantum noktacıklar arasında enerji transfer prosesleri proje kapsamında çalışılmıştır. Kırmızı, yeşil ve mavi renkte ışık yayan elektrolüminesant aygıtlar proje kapsamında başarı ile üretilmiştir. Koloidal kuantum noktacıkların kararlılıklarının arttırmak için katı hal enkapsülasyonu temelli yeni bir yaklaşım proje kapsamında geliştirilmiştir. Bilimsel ve teknolojik araştırma projelerini destekleme amacıyla sürdürülen TÜBİTAK 1001 programı kapsamında gerçekleştirilen bu proje, yürütücü ve araştırmacının akademik kariyerlerini desteklemenin yanında birçok genç araştırmacının yetiştirilmesine ve akademik çalışmalara teşvik edilmesine katkıda bulunmuştur.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET	1
ABSTRACT	2
1. GİRİŞ	3
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
3. GEREÇ ve YÖNTEM.....	10
3.1. Yüksek Işıma ve Verimliliğe Sahip Kuantum Noktacıkların Sentezi ve Karakterizasyonu	10
3.2. QLED Aygıtların Üretimi ve Kullanılan Gereçler.....	10
3.2.1. QLED Aygıtların Üretimi	10
3.2.2. QLED Ölçümleri.....	13
3.3. Kuantum Noktacık İçeren Fiberlerin Üretimi.....	14
3.3.1. Elektrospinleme Yöntemi ile Kuantum Noktacık İçeren Fiberlerin Üretimi	14
3.3.2. Elektrohrodinamik Jet Yazım Yöntemi ile Kuantum Noktacık İçeren Desenlenmiş Fiber Dizilerinin Üretimi	15
4. BULGULAR ve TARTIŞMA/SONUÇ.....	18
4.1. Mavi, yeşil ve kırmızı ışık veren yüksek verimli ve dar ışık genişliğine sahip kuantum noktacıkların ve nano çinko oksitlerin üretilmesi	18
4.1.1. Cs bazlı Yeşil Işıyan Perovskit Kuantum Noktacıkların Sentezi ve Karakterizasyonu..	18
4.1.2. Perovskite Kuantum Noktacıklarda Anyon Değişimi	19
4.1.3. InPZnS/ZnS Yeşil Işıyan Kuantum Noktacık Sentezi	20
4.1.4. InPZnS/ZnS Kırmızı Işıyan Kuantum Noktacık Sentezi.....	23
4.1.5. InPZnS/ZnS Kırmızı Işıyan Kuantum Noktacık Sentezi.....	26
4.1.6. InPZnS/ZnS Kırmızı Işıyan Kuantum Noktacık Sentezi.....	28
4.1.7. CdSe/ZnS Kırmızı Işıyan Kuantum Noktacık Sentezi.....	30
4.1.8. Nano Çinko Oksit Sentezi	32
4.2. Kuantum Noktacık İçeren Fiberlerin Elektrospinleme ile Üretimi ve QLED Aygıtlarında Çalışma Potansiyellerinin İncelenmesi	33
4.2.1. PVK nanofiberlerinin elektroçirme yöntemi ile üretilmesi.....	36
4.2.2. QD katkılanmış PVK nanofiberlerinin elektroçirme yöntemi ile üretilmesi.....	39
4.2.2. Elektrolüminesant aygıt üretimi için ITO kaplı cam altlıklar üzerinde QD katkılanmış PVK nanofiberlerinin biriktirilmesi	40
4.2.2.1. Kuantum Noktacıklar PVK Katmanı İçindeyken QLED'in Çalıştığının Gösterilmesi ..	43

4.2.3. Kuantum Noktacık İçeren ES ile Üretilmiş Nanofiberlerin QLED Uygulamalarında Kullanım Potansiyelinin Belirlenmesi	46
4.3. Döndürmeli Kaplama ile Monokromatik QLED'lerin Üretilmesi ve Verimliliğini Geliştirmeye Yönelik Yapılan Çalışmalar	59
4.3.1. Yüksek Verimliliğe Sahip Döndürmeli Kaplama ile Üretilmiş Monokromatik QLED'lerin Üretimi.....	67
4.4. Kuantum Noktalarda Enerji Transferi	70
4.4.1. İki farklı Renkteki Kuantum Noktacıklar Arasındaki Enerji Transferinin Gösterilmesi...70	
4.4.2. Üç Farklı Renkteki Kuantum Noktacıklar Arasındaki Enerji Transferinin Gösterilmesi.72	
4.5. Kuantum Noktacık İçeren Yüzeyle Desenlenmiş Desenler ile Lüminesant Aygıtların Üretimi.....	74
4.6. Kuantum Noktacık İçeren Fiberler ile QLED Aygıtların Üretimi ve Karakterizasyonu	81
4.6.1. Kuantum Noktacık İçeren Polimer Fiber Dizilerinin Üretimi	82
4.6.2. Elektrolüminesant Olarak Fiber Yapı Bulunduran QLED'lerin Üretimi ve Karakterizasyonu.....	88
4.7. Esnek QLED Aygıtların Üretimi.....	98
4.8. Aygıt Kararlılıklarının Geliştirilmesi	100
5. SONUÇ	110
PROJE ÇIKTILARI	111
KAYNAKLAR.....	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Kuantum noktacık temelli OLED yapılarının (a) dış kuantum verimliliği ve (b) maksimum parlaklık değerlerinin tarihsel gelişimi (Shirasaki vd. 2013).....	5
Şekil 2. Elektroeğirme prosesinin şematik gösterimi. İlgili referanstan (Li vd. 2004) modifiye edilmiştir.	7
Şekil 3. Üretilen QLED'lerin temel yapısı	11
Şekil 4. Cam altlıklar üzerine kaplanmış ITO ince filmlerinin geometrisi.....	11
Şekil 5. Proje çalışmalarında kullanılan termal buharlaştırma cihazı entegre edilmiş eldivenli kabin.	13
Şekil 6. Proje çalışmalarında kullanılan QLED harici verimlilik (EQE) ölçüm sistemi.....	13
Şekil 7. Projede kullanılan ES cihazının görüntüleri. a: Genel görünüş, b: içten görünüşü.	15
Şekil 8. Proje çalışmalarında kullanılan sistem. a) sistemin genel görüntüsü, b) fiber yazma işleminin yürütüldüğü modül ve modülü oluşturan ekipmanların görüntüsü.....	16
Şekil 9. Cs bazlı yeşil ışıyan perovskit kuantum noktacıkların a) absorbands ve fotoluminesans grafiği b) HR-TEM görüntüsü.....	19
Şekil 10. Anyon değişimi ile yeşil ışıyan perovskit kuantum noktacıklardan elde edilmiş farklı renkteki kuantum noktacıklara ait ışım grafiği ve UV ışığı altındaki görüntüleri.	20
Şekil 11. Vakum altında gaz çıkışı ve ısıtma sonrasında oluşan berrak çözelti.....	21
Şekil 12. TMS ₃ P ekleden önceki renksiz çözelti ve ekledikten sonra oluşan kuantum noktacıkların verdiği yeşilimsi renk	22
Şekil 13. Tamamlanan sentezin yüksek sıcaklık, oda sıcaklığı ve UV ışığı altındaki görüntüleri	22
Şekil 14. İlk aşamada çökelen atıklar, son aşamada çökelen kuantum noktacıklar ve kullanıma hazır kuantum noktacıkların UV ışığı altındaki görüntüsü	23
Şekil 15. InPZnS/ZnS yeşil ışıyan kuantum noktacıkların absorbands ve fotoluminesans grafiği	23
Şekil 16. a) Çekirdeklenme öncesi berrak çözelti b) t=1 anında renklenmenin başlaması c) çözeltinin siyah renge doğru kayması d) sentez sonunda oluşan kırmızı renk	25

Şekil 17. a) Sentez sonunda üstte kalan kuantum noktacıklar ve çökelen atıklar b) Çökelen kuantum noktacıklar c) Hegzan içerisinde dağıtılan kuantum noktacıkların UV ışığı altındaki görüntüsü.....	25
Şekil 18. InP/ZnS kırmızı ışıyan kuantum noktacıkların absorbands ve fotolüminesans grafiği	26
Şekil 19. Flask içerisindeki başlangıç malzemeleri ve yüksek sıcaklıkta oluşan berrak çözeltili	26
Şekil 20. Çekirdeklenmenin gerçekteşmesiyle renklenen çözeltili b) S çözeltilisinin yavaşça eklenmesi.....	27
Şekil 21. a) Oda sıcaklığına inen sentezin görüntüsü b) Hegzan içerisinde dağıtılan kuantum noktacıkların UV ışığı altındaki görüntüsü.....	27
Şekil 22. CdZnS/ZnS mavi ışıyan kuantum noktacıkların absorbands ve fotolüminesans grafiği	27
Şekil 23. Sentezin başında flaska yerleştirilen malzemeler ve yüksek sıcaklıkta oluşan berrak çözeltili.....	28
Şekil 24. Çekirdeklenme öncesi berrak çözeltili ve enjekte edilen TOP-S-Se çözeltilisi sonrasında önce turuncu sonra yeşile dönen çözeltili	29
Şekil 25. Santrifüj sonunda çökelen kuantum noktacıklar ve kullanıma hazır kuantum noktacıkların UV ışığı altındaki görüntüsü.....	29
Şekil 26. CdSe/ZnS yeşil ışıyan kuantum noktacıkların absorbands ve fotolüminesans grafiği	30
Şekil 27. a) Sentezin başlangıcında çözünmeyen kimyasallar b) Çekirdeklenme öncesi berrak çözeltili c) TOP-Se sonrası renklenmenin başlanması d) sentez sonunda oluşan kırmızı renk.	31
Şekil 28. CdSe/ZnS kırmızı ışıyan kuantum noktacıkların absorbands ve fotolüminesans grafiği	32
Şekil 29. Etanol içerisinde dağıtılmış ZnO koloidal çözeltilisi	33
Şekil 30. Proje çalışmalarında kullanılan elektrospinleme sistemi. a) ünitenin dıştan görüntüsü, b) ünitenin elektrospinleme prosesi sırasındaki yakından çekilmiş görüntüsü.....	36
Şekil 31. Farklı polimer konsantrasyonlarından elde edilen PVK nanofiberlerinin SEM görüntüleri	37

Şekil 32. Farklı polimer konsantrasyonlarında elektrospinlenmiş PVK çözeltilerinden elde edilen nanofiberlerin çap dağılım grafikleri.....	38
Şekil 33. PVK-QD nanofiberlerinin SEM görüntüleri (Sol: yeşil QD katkılı, sağ: kırmızı QD katkılı. QD konsantrasyonu 20 mg/mL).....	39
Şekil 34. PVK-QD nanofiber matlarının üst: uv lambası, alt: normal ışık altındaki fotoğrafları	40
Şekil 35. 2400 rpmde ES edilmiş PVK-QD NFlerinin hizalanma miktarı grafiği	41
Şekil 36. Farklı sürelerde biriktirilen PVK-QD numunelerinin UV ışığı uyarım altındaki fotoğrafı.	42
Şekil 37. Farklı sürelerde biriktirilen PVK-QD numunelerinin SEM görüntüleri	42
Şekil 38. Hole iletim katmanı olarak PVK içeren bir QLED'in yapısı, kuantum noktacıkların PVK içinde bulunduğu QLED'in yapısı.....	44
Şekil 39. Klasik yapıya sahip PVK içeren QLED'lerin (a) lüminans ve (b) elektriksel karakteristikleri	45
Şekil 40. Kuantum noktacıkların PVK içinde bulunduğu QLED'lerin (a) lüminans ve (b) elektriksel karakteristikleri.....	45
Şekil 41. Farklı oranlardaki kuantum noktacıkların 10 mg/mL yoğunluğundaki PVK içinde kullanılarak üretilen QLED'lerin (a) lüminans, (b) elektriksel karakteristikleri ve (c) spektrumları	46
Şekil 42. Kuantum noktacıkların hole iletim katmanı olarak PVK nanofiberleri içerisinde olduğu QLED yapısı.....	47
Şekil 43. Hole iletim katmanı olarak PVK-QD nanofiberleri içeren QLEDlerin elektriksel karakteristikleri	47
Şekil 44. Farklı konsantrasyonlarda PVK (1100 kg/mol) hole iletim katmanına sahip QLED'lerin elektriksel karakteristikleri. Grafik içi figür oluşturulan QLED'lerin yapısını göstermektedir. ...	48
Şekil 45. Farklı parametrelerde ve aygıt tasarımında üretilen hole iletim katmanı olarak PVK-QD nanofiberleri içeren QLED'lerin elektriksel karakteristikleri ve aygıt yapısı.....	50
Şekil 46. Hole iletim katmanı olarak DMF içeren çözeltilerden oluşturulmuş PVK-QD (spin) kaplı homojen filmlerinden oluşturulmuş QLED'lerin ve kısa devre olasılığının test edilmesi için hazırlanmış numunenin elektriksel karakteristikleri ve kaplama görüntüsü (görüntü DMF'li örneklere aittir)	51

Şekil 47. PVK30-CLO elektrospin yapılarının SEM görüntüleri	52
Şekil 48. PVK30-DCM elektrospin yapılarının SEM görüntüleri	52
Şekil 49. PVK30-THF elektrospin yapılarının SEM görüntüleri.....	53
Şekil 50. PVK40-CB/COL elektrospin yapılarının SEM görüntüleri	53
Şekil 51. PVK40-CB/DCM elektrospin yapılarının SEM görüntüleri.....	53
Şekil 52. PVK30-40-50-CB/DCM elektrospin yapılarının SEM görüntüleri	54
Şekil 53. Ön PVK üzerine poly-TPD kaplanarak üretilen QLED'lerin I-V grafikleri.....	55
Şekil 54. Ön PVK üzerine poly-TPD kaplanarak üretilen QLED'lerin ışımaya spektrumları.....	56
Şekil 55. PVK hole katmanı üzerine homojen (spin) kaplanmış PEO-QD yapıları QLED'in elektriksel, lüminesans ve verimlilik karakteristikleri.....	57
Şekil 56. PVK hole katmanı üzerine nanofiber olarak kaplanmış PEO/saf su-kırmızı QD yapıları QLED'in elektriksel, lüminesans ve verimlilik karakteristikleri.....	58
Şekil 57. PVK hole katmanı üzerine nanofiber olarak kaplanmış PEO/CB-QD yapıları QLED'in elektriksel, lüminesans ve verimlilik karakteristikleri.....	58
Şekil 58. Çalışır haldeki yeşil QLED aygıtının fotoğrafı.	60
Şekil 59. En yüksek dış kuantum verimi ve akım verimine sahip yeşil QLED'in ölçüm grafikleri. a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2)-EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu,	61
Şekil 60. ZnO yoğunluğuna bağlı QLED performansları karşılaştırmalı grafikleri. ZnO yoğunluğu 10 mg/mL için a) V-I ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2)-EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A); ZnO yoğunluğu 30 mg/mL için c) V-I ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), d) Lüminans (cd/m^2)-EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A); ZnO yoğunluğu 60 mg/mL için e) V-I ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), f) Lüminans (cd/m^2)-EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A).....	62
Şekil 61. Enkapsüle edilmiş QLED ölçüm grafikleri. a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu,	63
Şekil 62. Enkapsüle edilmemiş QLED ölçüm grafikleri. a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu,	64

Şekil 63. Mavi renkte ışık veren QLED	65
Şekil 64. Mavi QLED ölçüm sonuçları. a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışık spektrumu.....	66
Şekil 65. Kırmızı renkte ışık veren QLED aygıtı.....	67
Şekil 66. Kırmızı QLED ölçüm sonuçları. a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (dış kuantum verimi) ve lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) voltaja bağlı değişen ışık spektrumu.....	67
Şekil 67. Kırmızı ışık veren QLED aygıtının a) akım-voltaj ve parlaklık b) dış kuantum verimlilik c) voltaja bağlı dış kuantum verimlilik değişimi d) ışık spektrumu	69
Şekil 68. Yeşil ışık veren QLED aygıtının a) akım-voltaj ve parlaklık b) dış kuantum verimlilik c) voltaja bağlı dış kuantum verimlilik değişimi d) ışık spektrumu	69
Şekil 69. Mavi ışık veren QLED aygıtının a) akım-voltaj ve parlaklık b) dış kuantum verimlilik c) voltaja bağlı dış kuantum verimlilik değişimi d) ışık spektrumu	70
Şekil 70. Yeşil ve kırmızı kuantum noktacık (QD) içeren QLED'lerin ışık ömürlerinin ölçümü histogram grafiği.....	71
Şekil 71. Üç farklı renkte kuantum noktacık içeren filmlerin ışık ömürlerinin histogram grafiği	73
Şekil 72. Anyon değişimi ile yeşil ışık veren PNC'lerden elde edilmiş farklı renkteki kuantum noktacıklara ait ışık grafiği ve UV ışığı altındaki görüntüleri	75
Şekil 73. Cs bazlı yeşil ışık veren PNC'ler a) absorpsiyon ve fotoluminesans grafiği b) HR-TEM görüntüsü	75
Şekil 74. PNC'lerin elektrohidrodinamik püskürtme ile desenlemesi. a) PNC'lerin dizilimi sırasında desenleme sistemine entegre bir görüntüleyici tarafından alınan bir anlık görüntü ve düz çizgilerin SEM görüntüleri. b, c) CsPbBr ₃ malzemesinden oluşan noktasal desenlerin SEM görüntüleri ve 1 μm iç çaplı nozül ile oluşturulan mikron-altı noktasal desenlerin SEM görüntüleri. d) Hareketli tablanın 50 mm/s hareket hızı ile çizgisel şekilde desenlenen CsPbBr ₃ yapının AFM görüntüsü. Tüm alttaşlar fluoroalkilsilan film kaplanması ile hidrofobik hale getirilmiştir. Uygulanan potansiyel fark 450-650 V arasındadır.	76
Şekil 75. PNC'lerin elektrohidrodinamik püskürtme ile desenlemesi ve floresans görüntüleri. a, c, d) CsPbBr ₃ malzemesinden oluşan çizgisel ve noktasal desenlerin floresans mikroskobu görüntüleri. b) CsPbI ₃ malzemesinden oluşan çizgisel ve noktasal desenlerin floresans	

mikroskobu görüntüleri. Tüm alttaşlar floroalkilsilan film kaplanması ile hidrofobik hale getirilmiştir. Uygulanan potansiyel fark 450-650 V arasındadır.	77
Şekil 76. Hareketli tabla hızının ve yüzey modifikasyonlarının desen boyut ve morfolojisine etkisi. a-b) Temiz silikon üzerindeki AFM görüntüleri c,d) hidrofobik alttaş üzerine sırasıyla 0,20 mm/s, 3,2 mm/s hızlarında dizilimini gösteren AFM görüntüleri	78
Şekil 77. a) Temiz silikon (Si) ve hidrofobik yüzey modifikasyonlu silikon (H-Si) üzerinde desenlenen çizgi kalınlıklarının hareketli tabla hızına göre değerleri. b) Birim uzunluk için maddesel hacim kalınlığının hareketli tabla hızına göre değerleri. Nozülün iç çapı 10 µm ve uygulanan potansiyel fark 500-520 Volt 'dur.	79
Şekil 78. Çoklu renkte ışımaya yapan PNC'lerin beyaz ışık üretimi için desenlenmesi ve karakterizasyonu.	80
Şekil 79. a) Değişken akım altında PNC-LED cihazının ışık akısı b) Beyaz LED'in renk oluşturma performansı ve görece toplam yoğunluğunun zaman içindeki değişimi. c) PNC tabanlı beyaz LED cihazının zamana bağlı spektrumu.	81
Şekil 80. YQD-PVK numunesinin görüntüleri. Sol: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı, sağ: QLED aktif hücre üzerine 100 µm aralıklarla yazılmış fiber dizilerinin optik mikroskop görüntüsü.	84
Şekil 81. YQD-PEO numunesinin görüntüleri. Sol: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı, sağ: QLED aktif hücre üzerine 100 µm aralıklarla yazılmış fiber dizilerinin optik mikroskop görüntüsü.	84
Şekil 82. KQD-PEO1 numunesinin görüntüleri. Sağ: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı, sol: QLED aktif hücre üzerine 100 µm aralıklarla yazılmış fiber dizilerinin optik mikroskop görüntüsü.	85
Şekil 83. KQD-PEO2 numunesinin görüntüleri. Sağ: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı, sol: QLED aktif hücre üzerine 100 µm aralıklarla yazılmış fiber dizilerinin optik mikroskop görüntüsü.	85
Şekil 84. MQD-PEO numunesinin görüntüleri. Sağ: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı, sol: QLED aktif hücre üzerine 100 µm aralıklarla yazılmış fiber dizilerinin optik mikroskop görüntüsü.	86
Şekil 85. Mavi, yeşil ve kırmızı kuantum noktacık barındıran bağımsız fiberlerin aynı yüzey üzerinde üretiminin gösterimi. Sol: QLED alttaşı üzerine sırasıyla 100 µm aralıklarla çizilmiş mavi, yeşil ve kırmızı kuantum nokta içeren fiber dizilerinin optik görüntüsü, Sağ: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı	87

Şekil 86. Mavi yeşil ve kırmızı kuantum noktacıkların karışım çözeltisi ve bu çözeltiden üretilen beyaz ışımaya yapan fiber dizileri. a) karışım çözeltisinin UV ışığı altındaki fotoğrafı, b) üç farklı kuantum noktacığı bünyesinde içeren 100 µm aralıklarla QLED alt tabakası üzerine çizilmiş fiber dizilerinin optik görüntüsü, c) Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığıının UV ışığı altındaki fotoğrafı	87
Şekil 87. Polimer kullanılmadan sadece kuantum noktacıık kullanılarak üretilen fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliğı) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliğı (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu, e) cihazın fotoğrafı	89
Şekil 88. PEO kullanılarak üretilen kuantum noktacıık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliğı) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliğı (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu, e) cihazın fotoğrafı	90
Şekil 89. PEO kullanılarak üretilen yeşil kuantum noktacıık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliğı) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliğı (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu, e) cihazın fotoğrafı	91
Şekil 90. PEO kullanılarak üretilen yeşil kuantum noktacıık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliğı) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliğı (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu, e) cihazın fotoğrafı	92
Şekil 91. PEO kullanılarak üretilen yeşil kuantum noktacıık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliğı) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliğı (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu, e) cihazın fotoğrafı	92
Şekil 92. PEO kullanılarak üretilen mavi kuantum noktacıık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliğı) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliğı (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu, e) cihazın fotoğrafı	93
Şekil 93. PEO kullanılarak üretilen kırmızı kuantum noktacıık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliğı) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliğı (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu, e) cihazın fotoğrafı	94
Şekil 94. Kuantum noktacııkların birbirine karıştırılarak çizilen fiberlerin ışıyan katmanda bulunduğu beyaz QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliğı) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliğı (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu.	94
Şekil 95. Kuantum noktacııkların birbirine karıştırılarak çizilen fiberlerin ışıyan katmanda bulunduğu beyaz QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE	

(kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu	95
Şekil 96. Kuantum noktacıkların birbirine karıştırılarak çizilen fiberlerin ışıyan katmanda bulunduğu beyaz QLED'in fotoğrafları. a) ile b) aynı QLED'e ait farklı voltaj değerlerinde çekilmiş fotoğraflardır.	96
Şekil 97. Kuantum noktacıkların karıştırılmadan fiberlerinin yan yana çizildiği beyaz QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu	96
Şekil 98. Kuantum noktacıkların karıştırılmadan fiberlerinin yan yana çizildiği beyaz QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu	97
Şekil 99. Kuantum noktacıkların karıştırılmadan fiberlerinin yan yana çizildiği beyaz QLED'in fotoğrafları. a) ile b) aynı QLED'e ait farklı voltaj değerlerinde çekilmiş fotoğraflardır.....	97
Şekil 100. Üretilen beyaz QLED aygıtının beyaz ışık koordinatını gösteren CIE diyagramı...	98
Şekil 101. a) Üzerine toner ile istenilen desen yazdırılmış ITO kaplı PET altlık, b) toner boyasının desenleme maskesi olarak kullanılarak, zayıf asit içinde ITO desenlendirme işleminin yapılması	99
Şekil 102. Yeşil ışıyan esnek PET tabanlı QLED	100
Şekil 103. Yeşil QLED kararlılık testi ölçüm grafikleri a) Zaman – voltaj ve zaman – lüminesans, b) Zaman – EQE grafikleri.	101
Şekil 104. Perovskit nanokristallerin kapsüllenmesi a) Şematik gösterim b) Perovskit nanokristallerin ve floroalkilsilanın (Tridecafluoroalkyl-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrichlorosilane) kimyasal ve kristal yapılarının gösterimi c) Artan süreye bağlı olarak floroalkilsilan buharına maruz kalan perovskit nanokristallerin renk değişimi.	102
Şekil 105. a) Fotolüminesans ve absorbanans spektrumları b) Sentezlenen perovskit nanokristallerin TEM görüntüsü	102
Şekil 106. Floroalkilsilanın, perovskit nanokristal filmlerinin, fotolüminesans ve su stabilitesi üzerindeki etkisi a) Floroalkilsilan biriktirilmeden önce ve sonra perovskit nanokristallerin XRD ve b) XPS spektrumları c) Floroalkilsilan biriktirilmeden önce ve sonra CsPbBr_3 filminin fotolüminesans spektrumları d) Floroalkilsilanın su stabilitesi üzerindeki etkisi (Floroalkilsilan birikimi (a-c) 60 saniye boyunca atmosferik ortamda gerçekleştirildi.).....	103

Şekil 107. a) Perovskit nanokristalin EDX analizi b) Floroalkilsilanın 10 saniye boyunca perovskit nanokristalin üzerine kaplandıktan sonraki EDX analizi c) Floroalkilsilanın 60 saniye boyunca perovskit nanokristalin üzerine kaplandıktan sonraki EDX analizi.....	104
Şekil 108. a) Perovskit nanokristallerinin FESEM görüntüsü b) Floroalkilsilanın 10 saniye boyunca perovskit nanokristalin üzerine kaplandıktan sonraki FESEM görüntüsü c) Floroalkilsilanın 60 saniye boyunca perovskit nanokristalin üzerine kaplandıktan sonraki FESEM görüntüsü	104
Şekil 109. Mavi LED, CsPbBr ₃ ve floroalkilsilan kaplanmış CsPbBr ₃ filmlerinin fotolüminesans spektrumları	105
Şekil 110. Florasilan kaplama süresinin fotolüminesans spektrumuna etkisi.....	106
Şekil 111. CsPbBr ₃ nanokristallerinin fotolüminesans spektrumunun floroalkilsilan kaplama süresine bağlı olarak değişimi	106
Şekil 112. Floroalkilsilan kaplanmış ve kaplanmamış perovskit nanokristal filmlerinin hava ortamındaki stabilitesi (florealkilsilan kaplama süresi 60 saniye).....	107
Şekil 113. a) Atmosferik ortamda ve argon ortamında buhar fazı ile kaplanmış floroalkilsilan filminin zamana bağlı olarak kalınlık değişimi b) Su temas açısı c) Floroalkilsilan kaplanmış CsPbBr ₃ , CsPbBr ₃ ve florasilanın FTIR spektrumu d) 20 saniye boyunca buhar fazıyla kaplanmış silisyum altlığın AFM görüntüsü.....	108
Şekil 114. a) CIE renk kordinatı b) Floroalkilsilan birikimi ile beraber beyaz LED spektrumu elde edilmesi ve perovskit nanokristallerin emisyon dalga boyundaki değişimi göstermektedir.	108

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Anyon değişimi ile yeşil ışıyan perovskit kuantum noktacıklardan elde edilen farklı renklerdeki kuantum noktacıklara ait ışıma karakteristikleri	20
Tablo 2. Üretilen PVK nanofiberlerinin ES parametreleri listesi	36
Tablo 3. Farklı polimer konsantrasyonlarında elektroğirilmiş PVK çözeltilerinden elde edilen nanofiberlerin istatistiki verileri	38
Tablo 4. Üretilen numunelerin fiber sayısı ve fiber kesiğim sayısı istatistiki	43
Tablo 5. QLED uygulaması için ITO altlıklar üzerinde üretilen PVK-QD nanofiberlerinin listesi	46
Tablo 6. Farklı parametrelerde hazırlanan PVK katmanlarının elipsometrik kalınlık verileri ..	49
Tablo 7. Farklı PVK-QD nanofiberleri için belirlenen parametreler	51
Tablo 8. Kırmızı ve yeşil kuantum noktacıklar içeren QLED'lerden alınan TRPL ölçümlerine göre hesaplanan ışıma ömürlerine ilişkin değerler tablosu	71
Tablo 9. Kırmızı, yeşil ve mavi kuantum noktacıklar içeren kaplamalardan alınan TRPL ölçümlerine göre hesaplanan ışıma ömürlerine ilişkin değerler tablosu	73
Tablo 10. Fiber formunda kuantum noktacıık içeren dizilerin üretiminde uygulanan parametreler	83

ÖZET

Yarı iletken kuantum noktacıklar üstün renk dönüşüm özellikleri, yüksek soğurma katsayıları ve kararlılıkları sebebiyle son yıllarda aydınlatma ve ekran teknolojileri için oldukça önemli malzemeler durumundadır. Genel itibariyle II-VI ve III-V malzemeler temelli kuantum noktacıklar, optik ya da elektriksel olarak uyarılma sayesinde yüksek verimlilikle ışık üretimi sağlamaktadırlar. Sahip oldukları spektral dar ışımaları sayesinde özellikle ekran teknolojileri için saf renk özelliklerini ön plana çıkaran kuantum noktacıklar, geleneksel olarak kullanılan fosfor katkılı ışıycıların yerini almaktadır. Renk saflığının oldukça ön planda olduğu ekran teknolojileri için de kuantum noktalar LCD arka plan aydınlatmada üstün nitelikli beyaz ışık üretimini sağlamak için kullanılmakta ve ticari açıdan da önem kazanmaktadır.

Nanofiberler ise organik yarıiletken malzemelerin optoelektronik uygulamalarda 3 boyutlu alanlar için önerdiği yüksek verimlilik, hafiflik, geniş alanlara uygulanabilme özelliklerini fiziksel olarak 1 boyutta gerçekleştirebilen, desenlenebilir ve elektroegirme yöntemi ile farklı yüzeylere uygulanabilir çözümler sunmaktadır.

Gerçekleştirdiğimiz proje nano boyutlu fiber yapıları içerisinde kuantum noktaların üstün renk dönüştürücü özelliklerini ön plana çıkarmış, farklı mimarilerde enerji transferinin de çalışıldığı fotoluminesans ve elektrolüminesans temelli aygıtlar gerçekleştirilmiştir. Bu projede %16'ya ulaşan dış kuantum verimliliğine (external quantum efficiency) sahip aygıt gösterimleri ve yüksek kaliteli beyaz ışık eldesi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda esnek, ayarlanabilir renk özelliklerinde aygıt üretimi için gösterilen kuantum nokta aygıtlar saf ve spektral olarak simetrik ışımayı sağlama yetisinde, üstün renk özellikleri ile yüksek kaliteli esnek elektrolüminesant aygıt üretimini mümkün kılmaktadır.

Önümüzdeki 10 yıl içerisinde küresel ekran teknolojileri pazarının 100 milyar dolarlar mertebesine ulaşacağı bilgisi doğrultusunda (Global Industry Analysts, Inc., raporu) en önemli aşamalardan biri de özellikle esnek mimarilerde üstün renk özelliklerine sahip malzemeleri gerçekleştirmek olacaktır. Yeni nesil esnek elektrolüminesant aygıtların aydınlatma ve ekran teknolojilerinde önemli bir paya sahip olacağı beklenmektedir. Bu tür yeni nesil yapıların gerçekleştirilmesi, fiziksel mekanizmaların araştırılması ve teknolojik problemlerine çözüm üretilme süreci büyük resimde çok kritik önemdedir. Teknolojiye yön verme doğrultusunda önerilen proje ekseninde yapılacak olan yatırımın ülkemiz için yüksek teknoloji üretme hamlesine büyük bir katkıda bulunacağı, yeni bilgi, ürün ve patent süreçlerini geliştireceği, ülkemizde bu alanda yetişmiş insan gücüne katkıda bulunup ülkemiz rekabet gücünü arttıracığı öngörülmektedir.

Anahtar kelimeler: kuantum noktacıklar, nanofiber, organik ışık saçan diyotlar

ABSTRACT

Semiconductor quantum dots are promising materials for lighting and display technologies for their superior color conversion properties, high absorption coefficient and stabilities. In general, quantum dots based on II-VI and III-V materials can generate high efficiency by optical or electrical pumping and provide high efficiency light generation. Quantum dots, thanks to their spectral purity, possess spectrally pure emission and replace the conventional phosphor materials especially for display technologies. Quantum dots have started to emerge in the display market, providing novel solutions for LCD backlighting to generate superior white light and thus gain commercial importance.

In addition to quantum dots, nanofibers, which reveal the advantages of organic semiconductors offer high performance solutions by the use of electrospinning and can provide 1-dimensional exotic properties due to their potential for versatile applications.

In the context of this project, the quantum dots in fiber structures have been explored, focusing on their extraordinary color conversion properties. Using different architectures, we have demonstrated devices based on photoluminescence and electroluminescence principle including energy transfer studies. We have demonstrated quantum dot electroluminescent devices reaching 16% external quantum yield along with high-efficiency white LEDs. The further demonstrated colloidal quantum dot hybrid flexible fiber platforms enables pure and symmetric emission and will make it possible to facilitate high efficiency flexible electroluminescent devices

It is worth emphasizing here that the next generation displays will be tuned according to the customer's demand on the better sense of display requirement. Based on the Global Industry Analysts, Inc. report, the global display market will reach 100 billion in the coming 10 years and in that respect flexible architectures offering solutions for lighting and displays will be one of the key elements. Developing new novel platforms for the flexible architecture and the study of the underlying physical mechanisms and seeking solutions for the technological challenges are of great importance. It is anticipated that the project proposal offered will help to generate high technology, start up new patent processes and generate a high level end product therefore increase our country's high level educated human source force and help to increase our country's global competitiveness.

Keywords:

quantum dots, nanofibers, organic light emitting diodes

1. GİRİŞ

Proje kapsamındaki çalışmalara iş paketlerine paralel olarak kuantum noktacıkların sentezi ile başlanmıştır. Aygıt mimarisindeki kayıplar göz önüne alınarak kuantum noktacıkların sentezlendikleri haliyle en yüksek verime sahip olmaları için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Buna paralel olarak güncel literatür takip edilerek QLED aygıtlarda kullanılma potansiyeli olan yarıiletken nanoparçacıklar da (perovskit nanokristal, nanoplakalar) proje hedeflerinin dışına çıkılmadan proje çalışmalarına entegre edilmiştir. Aygıtlarda kullandığımız nano boyuttaki çinko oksit saf malzeme olarak alınmamış, laboratuvarımızdaki imkanlarla sentezlenerek daha yüksek kaliteli bir ürün elde edilmiş ve proje çalışmalarında kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda kuantum noktacıklar istenen boyut ve ışımaya özelliklerinde sentezlenip kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Projede önerilen nanofiberlerin üretilmesi için Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ndeki altyapı kullanılmıştır. Kuantum noktacıkların nanofiberlere farklı konsantrasyonlarda entegre edilmesi ve işlem parametreleri ile kullanılan çözücülerin fiber morfolojisi üzerine etkisini incelemek adına çalışmalar yapılmıştır. Elektrolüminesant aygıtlarda yaygın bir şekilde kullanılan polivinil karbazol (PVK) fiber üretimi için hedeflenen malzeme olmuştur. Nanofiberler için yapılan alternatif metod arayışları neticesinde projede araştırmacı olan Doç. Dr. Serdar ÖNSES'in elektrohüdrodinamik jet yazım yöntemindeki deneyimleri sayesinde bu yöntem de projeye dahil edilerek proje çıktıları zenginleştirilmiştir.

Aygıtların fabrikasyonu Abdullah Gül Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesindeki Optoelektronik Aygıt Laboratuvarında herhangi bir dış kaynağa ihtiyaç duyulmadan gerçekleştirilmiştir. Proje ekibinin sahip olduğu temel QLED aygıt fabrikasyonu tecrübesi sayesinde proje özelinde gerçekleştirilecek çalışmalara başlanmıştır. Üretilen aygıtların ilk kez proje kapsamında önerdiğimiz 'kuantum noktacıklı yüklü nanofiber tabakası'na uygun olarak optimize edilmesi için monokromatik (tek renkte ışık veren) aygıtların performans geliştirme çalışmaları yürütülmüştür. Yine proje içerisinde önerilen bir iş paketi kapsamında kuantum noktacıkların aygıt içerisinde Förster tipi enerji transferi mekanizmasını incelemek amacıyla aygıt üretimleri yapılmıştır. Projenin nihai çıktısına yönelik olarak kuantum noktacıklı içeren fiberler ile elektrolüminesant aygıtlar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Edinilen tecrübe esnek aygıtların üretilmesi için kullanılmış ve polimer (PET) bazlı esnek altlıklar ile bu aygıtların üretimi de gerçekleştirilmiştir. Kararlılık çalışmalarında enkapsülasyon işleminin etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Aynı zamanda hidrofobik bir yüzey kaplaması kullanılmış ve kuantum noktacıkları bozunmaya karşı koruduğu ortaya konmuştur.

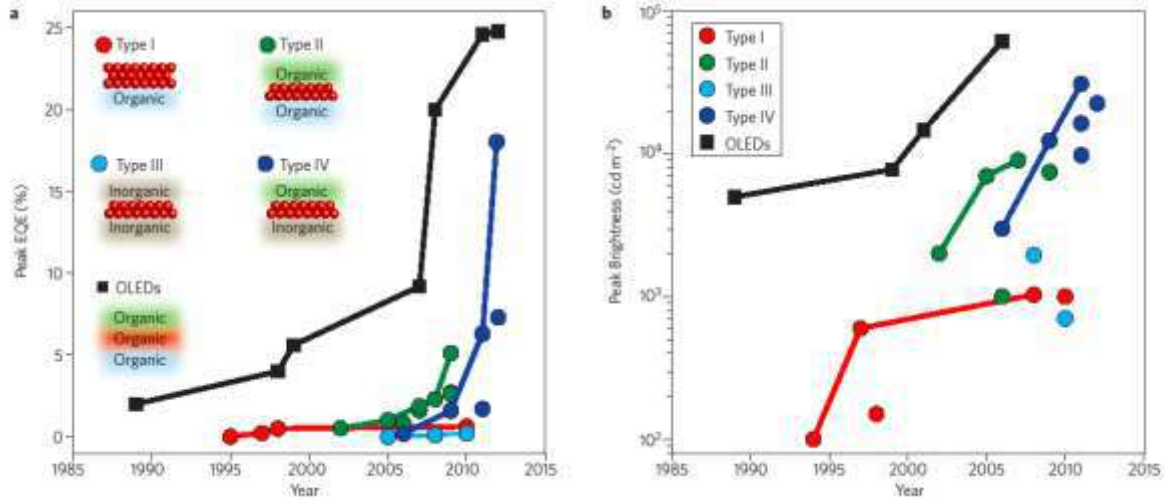
2. LİTERATÜR ÖZETİ

Koloidal kuantum noktacıkları yüksek ışımaya verimlilikleri, dar ışımaya tayfları ve kararlılıkları sebebiyle gelecek nesil aydınlatma ve ekran teknolojileri için önemli ajanlar konumundadır. Kuantum noktacıkları genel itibariyle optik olarak kendilerinden daha yüksek enerjili ışığı, boyutlarına bağlı olarak karakteristik şekilde görünür ışımaya dönüştürmektedirler. Boyut bağımlı kuantum sınırlama etkisine bağlı olarak nanokristal boyutu azaldığında bant aralığı artar ve ışımalarında maviye kayma görünür. (Norris vd. 1997). Boyut ile beraber aynı zamanda kuantum noktacıkların kimyasal yapısı ve kullanılan malzemelerin birbirine göre oranları değiştirilerek de optik özellikleri değiştirilebilir (Anikeeva vd. 2009).

Sentezlendikleri haliyle kuantum noktacıkları sıvı halde işlenebilir (solution processable) durumdadır. Bu sayede spin coating (dönerek kaplama), dip coating (daldırarak kaplama) (Coe-Sullivan vd. 2005), layer by layer assembly (katman-katman kaplama) (Bae vd. 2010), inkjet baskılama (Wood vd. 2009-1) yöntemleriyle yüzeylere kaplanabilen kuantum noktacıklar elektrolüminesans mekanizması ile OLED uygulamaları için de üstün nitelikli çözümler önermektedir. OLED uygulamalarında kuantum noktacıklarının tercih edilmelerinin önemli sebeplerinden biri de geleneksel yapıda kullanılan küçük molekül yapılarına göre **çok** daha yüksek saf ışımaya sahip olmaları, parlaklık seviyelerinin yüksek olması, istenilen renk karakteristiğinde (ayarlanabilir renk özellikleri) gerçekleştirilebilmeleridir.

Şekil 1’de şu ana dek literatürde gerçekleştirilen kuantum noktaçık-OLED yapıları performans açısından özetlenmektedir.

Performans değerleri incelendiğinde kuantum noktaçık temelli OLED yapılarının geleneksel OLED yapılarının performansına yaklaştığı, sahip oldukları ekstra saf ışımaları ve ayarlanabilir renk özellikleri sayesinde de gelecek nesil aydınlatma ve ekran teknolojileri için önemli adaylar oldukları görülmektedir.



Şekil 1. Kuantum noktacık temelli OLED yapılarının (a) dış kuantum verimliliği ve (b) maksimum parlaklık değerlerinin tarihsel gelişimi (Shirasaki vd. 2013).

Bu kapsamda ilk olarak 90'lı yıllarda elektrolüminesans gösteren kuantum noktacıklar (Colvin vd. 1994) zaman içerisinde OLED uygulamaları için yüksek performans değerleriyle geliştirilmektedir. Karakteristik olarak ele alındığında kuantum noktacık OLED yapılarında kullanılan elektrolüminesans mekanizması ya direk yük enjeksiyonu, ya da enerji transferi yoluyla gerçekleşir. İlk durumda anot ve katottan karşılıklı olarak gönderilen elektron ve deşik (hole) organik katmanlardan geçerek sonrasında kuantum noktacıkta eksiton oluşumunu gerçekleştirmektedir. İkinci durumda, yani enerji transfer mekanizmasında ise kuantum noktacığa yakın bir organik katmanda oluşan eksiton, ışınımsal olmayan enerji transferi ile (Förster tipi rezonans enerji transferi) kuantum noktacık tabakasına aktarılır. Her iki mekanizma da kuantum noktacıkta eksiton oluşumunu sağlamak üzere gözlenmektedir.

Gerçekleştirilen çalışmalarda genel itibariyle 4 farklı tipte OLED yapısından bahsedilir. Bunlardan ilki **tip I** olarak adlandırılan ve kuantum noktacıkların organik polimer yük iletim tabakasının üzerine konulduğu ve elektrotlar arasına sandviç edildiği yapılardır. Bu yapılar tarihsel olarak da ilk denenen nanokristal-OLED'lerdir. Örnekler ele alındığında performanslarının düşük olmasının sebebi kullanılan kuantum noktacıkların sadece çekirdek tip CdSe olması ve düşük ışımaya verimliliğine sahip olması (Colvin vd. 1994), bir yüksek bant aralıklı malzeme ile kaplandığında da (CdSe/CdS) yeterince eksiton oluşumunu sağlayamadığı görülmektedir. (Schlamp vd. 1997). Genel itibariyle bu yapılarda verimli bir eksiton oluşumu mümkün görülmemektedir.

Tip II olarak adlandırılan yapılarda ise elektrotlar arasındaki organik katmanlar arasına hapsedilen kuantum noktacıları görülmektedir. İlk olarak 2002 yılında tek tabaka (monolayer) kuantum noktacıları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Coe-Sullivan vd. 2002) Bu yapılar şu ana dek üzerinde en çok çalışılan ve geleneksel yapı olarak da adlandırılan yapılardır. Bu tip yapılarda kontak baskılama ile kuantum noktacıların yüzeye kaplanması çalışılmış (Anikeeva vd. 2002), beyaz ışık üretimini OLED yapısında kuantum noktacılar kullanılarak gerçekleştirilmiş (Li vd. 2006) ve bu sayede de kuantum noktacıların gelecek nesil ekran teknolojilerinde kullanılabilir olması sağlanmıştır. Tip II yapılarında dış kuantum verimliliği seviyeleri %5 lere ulaşmıştır. Ancak kararlılıkları açısından bakıldığında, performansları organik tabakaların hava ortamında bozulmasından ötürü düşük seviyelerde kalmaktadır (Burrows vd. 1994).

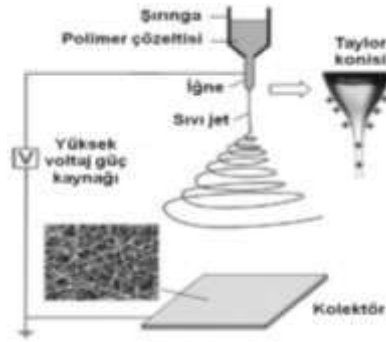
Tip III yapıları ise genel itibariyle organik yük iletim tabakası kullanılmadan yalnızca inorganik malzemelerin yük iletim tabakası olarak kullanıldığı yapılar olarak önerilmektedir. Bu aygıtlar yüksek akım seviyelerinde çalışabilmesine imkan tanımaktadır. Ancak inorganik temelli kuantum noktacı elektrolüminesant aygıtlar, aygıt mimarisinin üretiminde karşılaşılan zorluklar sebebiyle düşük kuantum verimliliği ve parlaklık değerleri vermektedir. Bu aygıtlarda şu ana dek elde edilen akım seviyeleri %0,1 den küçük durumdadır (Caruge vd. 2008). Bunun da genel itibariyle kuantum noktacı üzerine kaplanan tabakaların üretim esnasında kuantum noktacı tabakasına zarar vermesinden dolayı ve bununla birlikte kuantum noktacıların yakınındaki iletken metal nano parçacıkların kuantum noktacıların ışımaya verimliliğini düşürmesinden dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. (Wood vd. 2009-2).

Tip IV kuantum noktacı OLED yapıları ise farklı olarak hem inorganik hem de organik yük iletim tabakalarını kullanmaktadırlar. Şu ana dek gösterilen en yüksek performanslı kuantum noktacı OLEDler benzer aygıt mimarileri ile gerçekleştirilmiştir. Bunlardan en yeni birkaç örnek QD Vision firması tarafından 10000 saatten daha uzun süre kararlılık gösteren (100 cd/m² durumunda) kuantum noktacı OLEDler (Coe-Sullivan 2012), 200.000 cd/m² üzerinde parlaklık seviyesinin gösterildiği yapı (Kwak vd. 2012) ve %20 üzerinde dış kuantum verimliliği ve 100 cd/m² durumunda 100.000 saat kararlılık gösteren rekor aygıtlardır (Dai vd. 2014).

Önerilen projede ilk kez, **içlerinde kuantum nokta bulunduran nanofiberlerin elektrolüminesant aygıt olarak kullanımı önerilmiştir.**

Nanofiberler, organik yarıiletkenlerdeki gelişmeyi takiben gelecek nesil organik optoelektronik uygulamaları için önemli ajanlar konumundadır. Elektroçizme yöntemi, nanofiberlerin üretilmesinde kolay, ucuz, ve işlenebilir özelliklerinden ötürü önem kazanmıştır. Elektroçizme ile çapları 100 nm ve daha düşük nanofiberler basit, ucuz ve etkin bir şekilde üretilebilmektedir (Greiner vd. 2007). Elektroçizme yöntemi, belirli bir viskozitedeki bir polimer çözeltisinin yüksek bir elektriksel alan altında ince bir iğne ucundan fiber formunda püskürtülmesi esasına

dayanmaktadır. Bir şırınga pompası ile iğne ucuna beslenen polimer çözeltisi, yüksek bir voltajın (1-30 kV) uygulanmasıyla yüklü bir hale gelmekte ve kritik bir elektriksel alan şiddetine ulaşıldığında da sıvı damlacık Taylor konisi olarak da bilinen konik bir şekil almaktadır. Bu kuvvetin belirli bir değeri aşması ile yüzey gerilimini yenerek iğne ucundan sıvı bir jet şeklinde dışarıya akar. Damlacıktan düzgün bir şekilde akan jet, daha sonra kompleks bir patika izler ve bu sırada elektriksel kuvvetler jetin çok büyük oranda incelmesine neden olur. Sıvı jetin sürekli uzaması ve çözücünün buharlaşması ile, fiberlerin çapı yüzlerce mikron seviyesinden onlarca nanometre seviyesine kadar düşebilir. İğne altında konumlandırılmış topraklanmış kolektörün çekimi ile fiberler genellikle rastgele yönelmiş bir şekilde yüzeye biriktirilir. Elektroçizme sürecini kontrol etmek için pek çok değişken mevcuttur. Polimer çözeltisi parametreleri, işlem parametreleri ve ortam parametreleri bu sistemde nanofiber özelliklerini belirleyen faktörler olarak sınıflandırmıştır. (Yarin vd. 2001) Çözeltinin içerdiği parametreler viskozite, iletkenlik, yüzey gerilimi, polimer molekül ağırlığı, dipol moment ve dielektrik sabitidir. Solüsyon özelliklerinin etkisini tek bir parametreyle kontrol etmek zordur çünkü çözelti parametrelerinin hepsi birbirine etki eden biri değiştiğinde diğer değişkenleri de etkileyen bir bütün halinde ele alınması gereken parametrelerdir. İşlem parametreleri uygulanan voltaj miktarı, besleme hızı, uç ve toplayıcı arasındaki uzaklık, kullanılan ucun çapı ve dizaynı ve toplayıcı yapısı-geometrisi olarak sıralanabilir.



Şekil 2. Elektroçizme prosesinin şematik gösterimi. İlgili referanstan (Li vd. 2004) modifiye edilmiştir.

Nanofiberlerin kullanıldığı optoelektronik aygıtlar olarak organik ince film tranzistörler, organik fotovoltailer, organik ışık saçan diyotlar (OLED) ve dalga kılavuzları ve lazer uygulamaları olarak karşımıza çıkmaktadır.(Cho, 2013). OLED uygulamaları incelendiğinde konu ile ilgili nitelikli yayınlar göze çarpmaktadır. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalardan bu alandaki ilk örneklerden birinin ruthenium(II) tris(bipyridine)/polyethylene oxide'in altın kontaklar arası kullanılarak 3-4 V potansiyel fark altında çalıştığı aygıt olduğu görülmektedir (Moran-Mirabal

2007). Elektroeğirme ile üretilen poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)] (F8BT) konjuge polimer nanofiberlerin anod ve katot metal tabakaları arasında kullanıldığı OLED yapıları bu alandaki önemli örneklerdendir. (Vohra 2011). Bu aygıtlarda yaklaşık 2000 cd/m² parlaklık seviyesi elde edilmiştir. Yine nanofiberlerin elektrolüminesant aygıt olarak kullanılmasının önerildiği bir örnek de koaksiyel elektroeğirme ile sıvı metal ve polimerik malzemenin iç içe iğne konfigürasyonunda kullanıldığı ve üzerine de indiyum kalay oksit elektrodun kaplanarak koaksiyel mimaride üretildiği bir aygıttır. (Yang H. 2012). İlgili literatür çalışmaları incelendiğinde gerçekleştirilen aygıt performanslarının şu an için düşük olduğu ve burada yeni fiziksel mekanizmalara dayalı çözümlere ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Bu alanda karşımıza çıkan en önemli problemlerden biri elektrolüminesant aygıtlarda yük iletiminin verimli gerçekleşmemesidir. Işıma yapacak olan malzemeye yük enjeksiyonunda karşılaşılan teknik zorluklar bu tür aygıtların performans değerlerini sınırlandırmaktadır.

Proje önerimiz, nanofiberlerin sınırlandırılmış geometrisi içerisinde kuantum noktacıkların farklı konsantrasyonlarda kullanımını ve buna bağlı olarak yük enjeksiyonunun daha ziyade kuantum noktacıkların birbiri ile etkileşimi üzerinden gerçekleştirildiği yapıları önermektedir.

Elektroeğirme prosesi ile başarılı bir şekilde fiber üretilebilmesi için kullanılan polimer çözeltisinin belirli bir viskozite değerinin üstünde olması gerekmektedir. Çözelti viskozitesi ise hem kullanılan polimerin molekül ağırlığı ile hem de polimer konsantrasyonu ile kontrol edilebilmektedir. Gerekli viskozite değeri, kullanılan polimerin kimyasına göre değişkenlik göstermektedir. (Deitzel vd. 2001, Son vd. 2004). Bu nedenle önerilen projede, farklı konsantrasyonlarda ve molekül ağırlıklarında polimerler ile çalışılacaktır. Elektroeğirmede çözelti içerisinde bulunan nanopartikül, karbon nanotüp gibi katkı maddelerinin de fiber oluşumun etkilediği bilinmektedir. (Huang vd. 2003, Uyar vd. 2010) Genel olarak bu katkı maddeleri belirli bir miktarın üzerinde polimer çözeltisine eklendiğinde, fiber oluşumunu olumsuz etkileyebilmektedir. Bu nedenle, projede farklı polimer/kuantum nokta oranları ile çalışılması hedeflenmektedir.

Prosesin doğasındaki eğilme dengesizlikleri (bending instability) nedeniyle, elektro eğirme prosesi ile üretilen fiberler rastgele bir dağılıma sahiptir. Fiber doğrultusunu kontrol edebilmek için kullanılan yaklaşım toplayıcının belirli bir hızın üstünde döndürülmesi ve böylece fiberlerin mekanik etki yardımıyla hizalanmasıdır (Kameoka vd. 2010). Önerilen projede nanofiberlerin hizalama çalışmalarında mevcut elektro eğirme sisteminde bulunan 4000 rpm hızına kadar dönebilen tambur kullanılmıştır.

Proje çalışmalarımız sonucunda ES dışında ES yöntemiyle kardeş bir yöntem olan elektrohidrokinamik jet yazım (E-jet) yöntemi ile nanometre mertebesinde kalınlığa sahip

mikron mertebesinde genişliklerde kuantum noktacık içeren fiber yapıları da QLED hole iletim katmanı olarak istenilen geometrik dizilimlerle başarıyla oluşturulmuş ve bu yapılar QLED uygulamalarında kullanılmıştır. Mikron boyutundaki fiber yapılar aygıtlarımıza temel olan ~ 5 cm^2 'lik altlıkların hızlı bir şekilde kaplanması için kolaylık sağlamıştır. Nanoteknoloji alanında geliştirilen malzemelerin büyük ölçekte kullanımı için kaçınılmaz olan bu durum proje çıktılarının son ürüne dönüşme potansiyelini de artırmaktadır.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Yüksek Işıma ve Verimliliğe Sahip Kuantum Noktacıkların Sentezi ve Karakterizasyonu

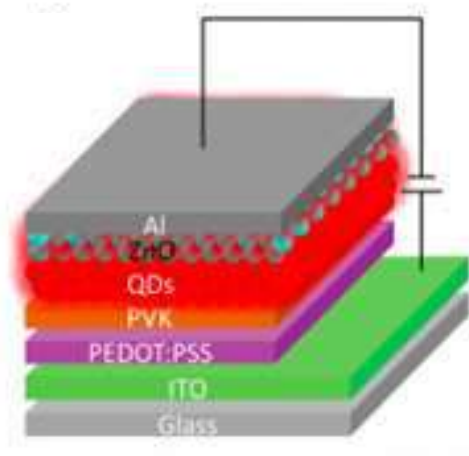
Proje çerçevesinde kullanılma potansiyeline sahip CsPbBr₃, CdSe/ZnS ve InP/ZnS yapısında farklı ışıma karakteristiğine sahip çok sayıda kuantum noktacık sentezi gerçekleştirilmiştir. Yarıiletken kuantum noktacık sentez sistemi, çeker ocak ve argon inert ortama sahip eldivenli kabin malzeme sentezi ve hazırlaması için kullanılmıştır. Pek çok farklı kimyada ve çeşitte mavi, yeşil ve kırmızı ışıma yapan kuantum noktacıkların sentezinde kullanılan kimyasallar ve prosedür hakkında detaylı bilgi “BULGULAR ve TARTIŞMA/SONUÇ” bölümünde işlenmiştir.

3.2. QLED Aygıtların Üretimi ve Kullanılan Gereçler

3.2.1. QLED Aygıtların Üretimi

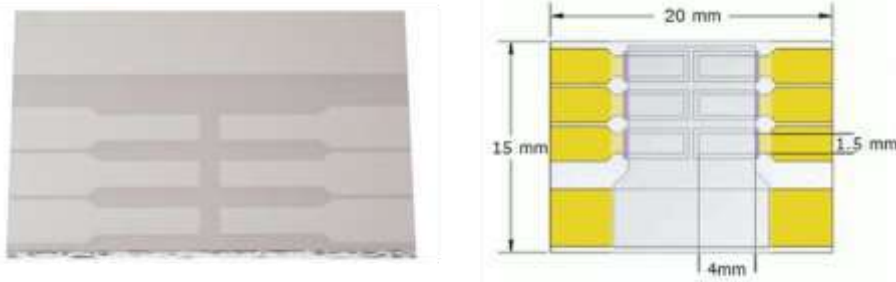
QLED'lerin temel yapısı yük iletimini ayarlayan katmanlardan ve ışık yayan katmandan oluşmaktadır. Sıralamak gerekirse Anot / Hol Enjeksiyon Tabakası (HIL) / Hol İletim Tabakası (HTL) / Yarıiletken Nanokristal Tabaka / Elektron İletim Tabakası (ETL) / Katot şeklindedir. Çalışmalarımızda anot olarak Indium Tin Oxide (ITO), HIL tabakası olarak PEDOT:PSS, HTL tabakası olarak PVK (Poly(9-vinylcarbazole)) ve Poly-TPD (Poly(N,N'-bis-4-butylphenyl-N,N'-biphenyl)benzidine), ETL tabakası olarak çinko oksit(ZnO) nano parçacık, katot olarak ise alüminyum kullanılmaktadır. Bu yapının temsili gösterimi Şekil 3'de görülebilir.

Proje içerisinde kuantum noktacık olarak belirtilen yarıiletken nanokristallerin kadmiyum ve indiyum bazlı olanlarının yanında perovskit nanokristaller üzerinde de çalışılmıştır. Proje kapsamındaki tüm malzeme sentezlerine rapor içerisinde yer verilmiştir. Bunun dışında, projede kullandığımız nanoplakaların sentezi “*Highly Stable, Near-Unity Efficiency Atomically Flat Semiconductor Nanocrystals of CdSe/ZnS Hetero-Nanoplatelets Enabled by ZnS-Shell Hot-Injection Growth*” adlı makalede (Small, 15.8:1804854, 2019) yayınlanmıştır. QLED aygıt fabrikasyonunda bu malzemelere de yer verilmiştir.



Şekil 3. Üretilen QLED'lerin temel yapısı

QLED'ler hazır olarak temin edilen ITO kaplanmış cam altlıklar kullanılarak üretilmiştir. QLED üretimi için dizayn ettiğimiz ITO kaplı cam altlıkların mimarisi Şekil 4'de gösterilmiştir.



Şekil 4. Cam altlıklar üzerine kaplanmış ITO ince filmlerinin geometrisi

ITO kaplı cam altlıkların üzerine kaplama yapılmaya başlanmadan önce temizlenmeleri gerekmektedir. Yapılan temizliğin kalitesi kaplamaların kalitesini doğrudan etkilemektedir. Bu sebeple temizlik işlemi saf su ve özel bir temizleyici kimyasal olan Hellmanex III ile yapılmıştır. Su ısıtılarak %1 oranında Hellmanex III katılmıştır. ITO kaplı cam altlıklar özel bir rafa yerleştirilerek bu suyun içine konulmuştur. Bu durumda 10 dk sonikasyon işlemine tabi tutulmuş, sonrasında ise sıcak ve soğuk durulamadan geçirilmişlerdir. Son olarak ise izopropanol içerisinde 10 dk sonike edilmiş, azot gazı ile iz kalmayacak şekilde kurulanmışlardır. Ardından ITO yüzey iyileştirmesi için oksijen plazma cihazına konarak 30 dk beklenmiştir. Bu sırada +4 °C'de saklanan PEDOT:PSS, suyu soğutulmuş sonikatör cihazında sonike edilmiştir. Ardından bir şırıngaya çekilmiştir. Şırınga ucundaki iğne çıkarılarak yerine 0,2 mikrometrelilik hidrofilik filtre takılmıştır. Kaplama yapılacak kadar PEDOT:PSS sıvısı, filtreden geçirildikten sonra kullanılmıştır. Filtreleme işlemi film kalitesinin artırılması ve dolayısıyla QLED performansının artırılması açısından önemlidir. Plazma işlemi biten ITO kaplı cam altlıklar cihazdan teker teker alınarak PEDOT:PSS spin kaplaması yapılmıştır. Plazma

cihazından çıkan altlıkların derhal kaplanması önem arz etmektedir. Çünkü yapılan işlemin etkisi zamanla kaybolmaktadır. Kaplama işlemi AGÜ bünyesinde bulunan Laurell marka döndürmeli kaplama (spin coating) cihazı ile 2000 devir/dk hızında ve 1 dk süresince yapılmıştır. Ardından altlıklar 150 °C 'de, atmosfer ortamında, manyetik ısıtıcı üzerinde 15 dk süresince tavlansmıştır. Bundan sonraki tüm işlemler Ar gazı ortamında yapılmak üzere altlıklar inert eldivenli kabine alınmıştır. AGÜ bünyesinde bulunan INERT marka eldivenli kabine entegre edilmiş NANOVAK marka termal evaporasyon cihazı Şekil 5'de görülebilir. Argon ortamında toluen içinde 10 mg/mL yoğunlukta çözünmüş PVK, 2000 devir/dk hızında 1 dk boyunca kaplanmıştır. Kaplanan altlıklar argon ortamında 150 °C'de 20 dk süresince tavlandıktan sonra ısıtıcının üzerinden alınarak oda sıcaklığında soğutulmuş, sonrasında ise üzerlerine toluen içindeki kuantum noktacıklar döndürmeli kaplama yöntemi ile 2000 devir/dk hız ve 1 dk süresince argon ortamında kaplanmıştır. Kuantum noktacıkların yoğunlukları kullanılan renge göre farklılık göstermektedir. Kuantum noktacıklar kaplanmış altlıklar daha sonra argon ortamında 80 °C'de 15 dk süresince tavlansmışlardır. Altlıklar soğuduktan sonra etanol içindeki 30 mg/mL yoğunluğa sahip ZnO nano parçacıklar 2000 devir/dk hızında 1 dk boyunca argon ortamında kaplanmıştır, ZnO kaplanmış altlıklar 80 °C'de 15 dk süresince tavlansmışlardır. Sonrasında altlıklar üzerinde kontakları oluşturacak bölgeler özel temizleme çubuklarıyla dikkatlice temizlenmiştir.

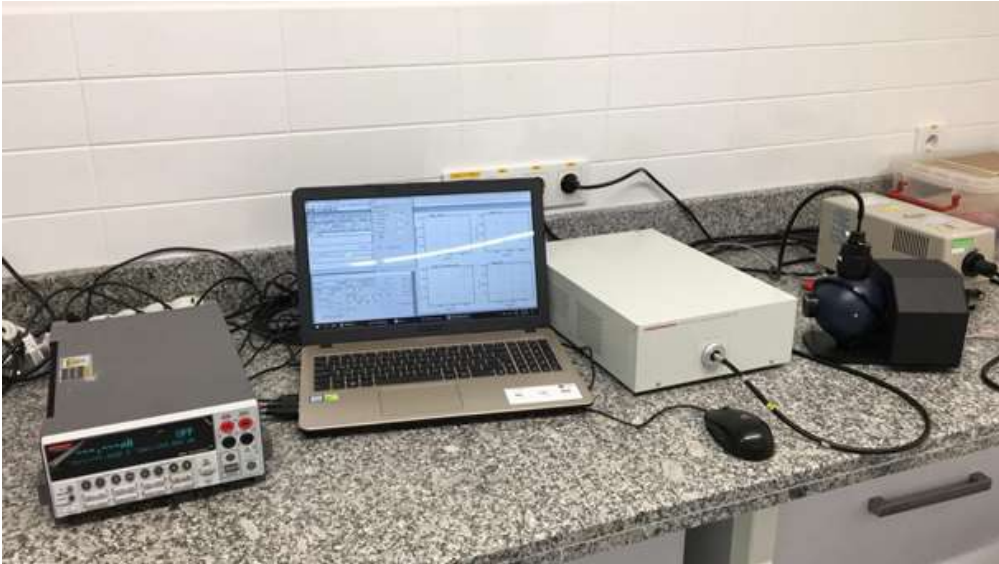


Şekil 5. Proje çalışmalarında kullanılan termal buharlaştırma cihazı entegre edilmiş eldivenli kabin.

Temizlenen altlıklar maskeye yerleştirilerek alüminyum termal buharlaştırması için hazırlanmıştır. Turbomoleküler pompa yardımıyla vakum seviyesi 10^{-6} Torr değerine düşürülmüştür. Daha sonra akım kontrollü ısıtma ile ortalama 2 \AA/s hızında 100 nm kalınlığında alüminyum kaplanmıştır. Sonrasında vakum bozularak altlıklar atmosfer ortamına hiç çıkmadan entegre argon ortamına alınmıştır. Burada aygıtların üzerine kontakları kapatmayacak fakat aktif bölgeyi mühürleyecek biçimde cam parçaları yerleştirilerek epoksi yapıştırıcı ile yerine sabitlenmiş, kullanılan epoksi yapıştırıcı morötesi ışık ile kürlenmiştir. Altlıklar bu işlemlerden sonra karakterizasyon işlemleri için atmosfer ortamına alınmıştır.

3.2.2. QLED Ölçümleri

Üretilen QLED'lerin performansı dış kuantum verimi ölçüm sistemi adı verilen, bu iş için özel üretilmiş cihazlar ve yazılım ile yapılır. Verim ve kararlılık ölçümleri AGÜ bünyesinde bulunan Şekil 6'da gösterilen Hamamatsu C9920-12 model entegre sistem ile yapılmıştır. Sistem içerisinde integral alan küre (integrating sphere), PMA-12 çok kanallı fotonik analizci (photonic multichannel analyzer), Keithley 2400 güç kaynağı (source meter), halojen ışık kaynağı ve verimlilik ölçüm yazılımı bulunmaktadır.



Şekil 6. Proje çalışmalarında kullanılan QLED harici verimlilik (EQE) ölçüm sistemi

Dış kuantum verimi ölçüm sistemi QLED veya OLED'lerin dış kuantum verimliliğini (external quantum efficiency / EQE) hesaplar. Dış kuantum verimi optoelektronik aygıtların performansını gösteren kritik bir parametredir. Söz konusu aygıtın çalışma prensibine göre farklı anlamlar taşımakla beraber yaptığımız çalışmalar özelinde temel olarak aygıttan yayılan fotonların enjekte edilen elektronlara oranı olarak tanımlanabilir. Elektron ve hole rekombinasyonu ile aktif katmanda oluşan fotonların tamamı aygıt dışına çıkamaz. Aygıt mimarisine ve kullanılan malzemelerin optik özelliklerine bağlı olarak yansıma ve yeniden soğurma gibi kayıp mekanizmaları nedeniyle aygıtın yaydığı fotonlar azalır. Bu nedenle harici (external) ifadesiyle aygıttan elde edilen fotonlar üzerinden efektif bir hesaplama yapıldığı belirtilmektedir.

Çok kanallı algılayıcı, QLED'e verilen akım miktarına dayalı olarak üretilen ışığın (fotonların) hangi dalga boyunda ve şiddette olduğunu ölçmek için kullanılmaktadır. Sisteme entegre olan güç kaynağı sayesinde aygıtı beslenen akım ve voltaj hassas bir şekilde kontrol edilerek verim ölçümünde kullanılan elektriksel güç girdi verisi kaydedilmektedir. Spektrum üzerinden ışık akısı (lumen) ölçülerek aygıttan yayınlanan fotonların optik gücü hesaplanmakta ve dış verimlilik hesabında çıktı olarak kullanılmaktadır. Verim ölçümünde daha kesin sonuçlar elde etmek için öz soğurma doğrulaması yapılmaktadır. Bu işlem için harici bir halojen ışık kaynağı kullanılarak aygıtın geniş bir spektrum üzerinde absorpsiyon karakteri bulunarak verim ölçümü esnasında öz soğurma nedeniyle yaşanabilecek optik güç kayıpları için bir doğrulama faktörü olarak hesaplama dahil edilir. Ayrıca bu sistem ile QLED kararlılık testi de yapılabilir. Bu test ile sabit akımda çalışan bir QLED'in yaptığı ışımaya şiddetinin ne zaman yarıya düşeceği yani ışımaya ömrü hesaplanabilir. Test sırasında QLED sabit akımla sürülürken belli zaman aralıklarıyla yaptığı ışımaya şiddeti ölçülür. Işıma şiddeti başlangıçtaki değer yarısına düştüğünde test sonlandırılır. Yaygın kabul görmüş bir standart olarak yarı ömür değerleri 100 cd/m² için hesaplanır. Fakat bu değerde ışık şiddetinin yarıya inmesi çok uzun süreceği için kararlılık testi daha yüksek akımlar kullanılarak 100 cd/m² üstündeki bir değerde yapılır. Daha sonra $L_0^n \times T_{50} = n$ formülüne göre 100 cd/m² için matematiksel bir dönüşüm yapılır. Burada L_0 ilk ışımaya şiddeti değeri, T_{50} ışımaya şiddetinin yarıya düşmesine kadar geçen süre iken n ise genelde 1,5 olarak alınır.

3.3. Kuantum Noktacık İçeren Fiberlerin Üretimi

3.3.1. Elektrospinleme Yöntemi ile Kuantum Noktacık İçeren Fiberlerin Üretimi

Kuantum noktacık içeren nanofiberlerin üretimi için uygulanan elektrospinleme (ES) işlemi Şekil 7'de gösterilen, Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (ERNAM)

bünyesinde bulunan Holmarc marka elektrospınleme cihazı ile gerçekleşmiştir. Cihazın ekipmanları temel olarak bilgisayar kontrollü şırınga pompası, 500-3000 rpm hızında dönebilen 75 mm çapında 200 mm uzunluğunda alüminyum tambur, 0-30 kV aralığında potansiyel fark uygulayabilen yüksek voltaj kaynağı olarak sıralanabilir. Ayrıca cihaz, polimer çözeltisi jetinin daha iyi gözlenebilmesi ve dolayısıyla kontrol edilebilmesi için halojen lambaya, farklı ortam sıcaklıklarında nanofiber üretimi için ısıtma ünitesine, toksik etkisi olan çözücülerin ortamdaki uzaklaştırılması için havalandırma sistemine sahiptir.



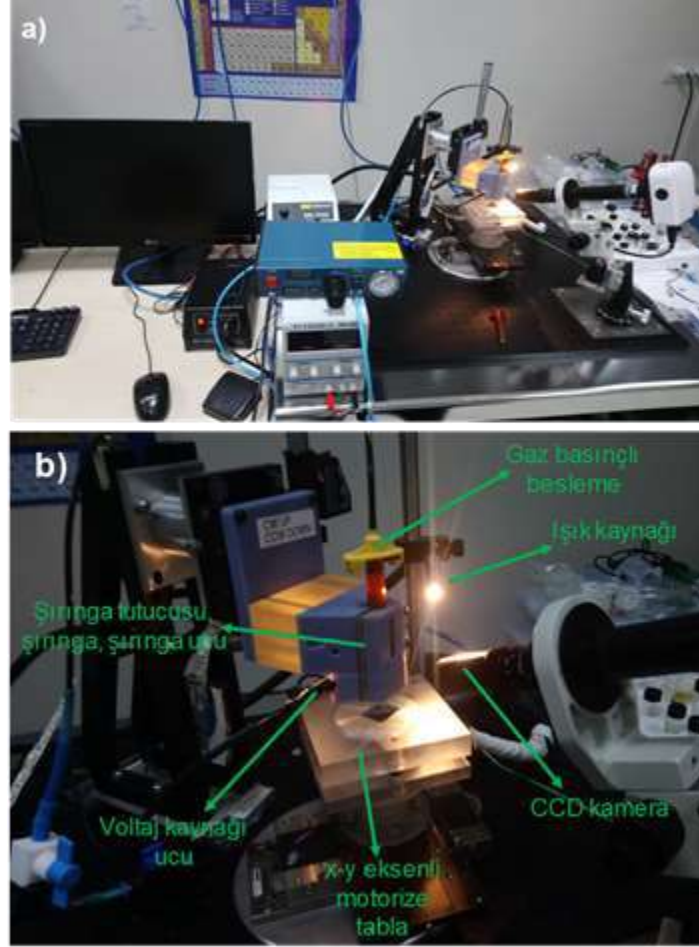
Şekil 7. Projede kullanılan ES cihazının görüntüleri. a: Genel görünüş, b: içten görünüşü.

Gösterilen cihaz ile farklı kompozisyonlarda uç fonksiyonlu polimerler içeren nanofiberler yüzeyler üzerine rastgele yönelimlerde biriktirilmiştir. Ayrıca nanofiberin belirli miktarda hizalanarak desenlenmesi de tamburun yüksek hızda döndürülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Öncelikle kuantum nokta içermeyen düzgün PVK nanofiberlerin eldesi için gerekli olan polimer çözelti parametreleri ve sistem parametreleri incelenmiştir. Sonrasında ise farklı konsantrasyonlarda kuantum noktacı içeren PEO ve PVK bazlı nanofiberlerin ES ile silisyum ve QLED fabrikasyonunda kullanılan ITO kaplı cam altlıkların üzerinde oluşturulması için çalışılmıştır. ES işlemi için kullanılan malzemeler ve ES parametreleri hakkında detaylı sistematik bilgilerle ve üretilen nanofiberlerin karakterizasyonu “BULGULAR ve TARTIŞMA/SONUÇ” kısmında ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

3.3.2. Elektrohıdrodinamik Jet Yazım Yöntemi ile Kuantum Noktacık içeren Desenlenmiş Fiber Dizilerinin Üretimi

Proje kapsamında ES yönteminden farklı olarak nanometre mertebesinde kalınlıklara ve 10 ila 200 mikron genişliğe sahip, bünyesinde farklı kuantum noktacı içeren şerit formundaki fiberlerin farklı yüzeyler üzerinde diziler halinde desenlenmesi işlemi Şekil 8’de gösterilen Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (ERNAM) bünyesinde

bulunan özel yapım Elektrohidrokinamik Jet Yazım (E-Jet) sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu sistem ile farklı konsantrasyonlarda ve çözücü sistemlerinde polimer ve kuantum noktacıklardan diziler halinde şerit yapılar elde edilmiştir.



Şekil 8. Proje çalışmalarında kullanılan sistem. a) sistemin genel görüntüsü, b) fiber yazma işleminin yürütüldüğü modül ve modülü oluşturan ekipmanların görüntüsü

Kullanılan E-jet cihazının içerdiği temel ekipmanları ve görevleri şöyledir:

- **Şırınga hücresi:** Fiber dizilerinin üretilmesi için gereken polimer solüsyonlarını ihtiva etmesi için hazne olarak kullanılan şırıngayı, fiberleri toplayacak olan iletken toplayıcıya dikey olarak konumlandırmayı ve nozül-iletken toplayıcı arasındaki mesafeyi manuel olarak ayarlamayı sağlayan hareketli hazne tutucudur. Hücrenin içerisinde şırınga iğnesine temas eden metal bir elektrot bulunmaktadır.
- **Motorize tabla ve program arayüzü:** Fiberlerin kontrollü pozisyonlarda ve yönelimlerde yazılmasını sağlayan ve toplayıcı alttaşları destekleyen tabladır. Tabla, üzerine konulan alttaşların yazma sırasında sabit kalmasını sağlamak için ortasında vakuma bağlanmış deliklere sahip, ayrıca nozül ile toplayıcı arasında elektriksel kutuplanmayı

sağlaması açısından voltaj kaynağının toprak ucunun bağlandığı dairesel bir alüminyum plaka ihtiva etmektedir. Tablalar Labview arayüzüyle uyumlu sürücülere sahip olup 100 nm adım hassasiyetinde ± 100 mm hareket mesafesinde minimum 0,01, maksimum 125 mm/s hareket hızlarında otomatik olarak kontrol edilebilmektedir.

- Voltaj kaynağı: Polimer solüsyonlarından toplayıcıya doğru jet oluşturmak, böylece fiber üretiminde itici güç olan toplayıcı-nozül arasındaki elektriksel alanı sağlayan $\pm 1,5$ kV kadar potansiyel fark oluşturma kapasitesine sahip voltaj kaynağıdır.
- CCD kamera: Uç ile alttaş arasında oluşan polimer jetini, toplayıcıya toplanan desenlenmiş fiberleri ve pozisyonunu görüntülemeyi sağlayan 100X büyütme kapasitesinde kameradır.

Çalışmamızda uyguladığımız bütün süreçlerde yapılan işlemler, kullanılan malzemeler, parametreler ve karakterizasyon teknikleri bir sonraki kısım olan “BULGULAR ve TARTIŞMA/SONUÇ” bölümünde detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA/SONUÇ

4.1. Mavi, yeşil ve kırmızı ışıyan yüksek verimli ve dar ışıma genişliğine sahip kuantum noktacıkların ve nano çinko oksitlerin üretilmesi

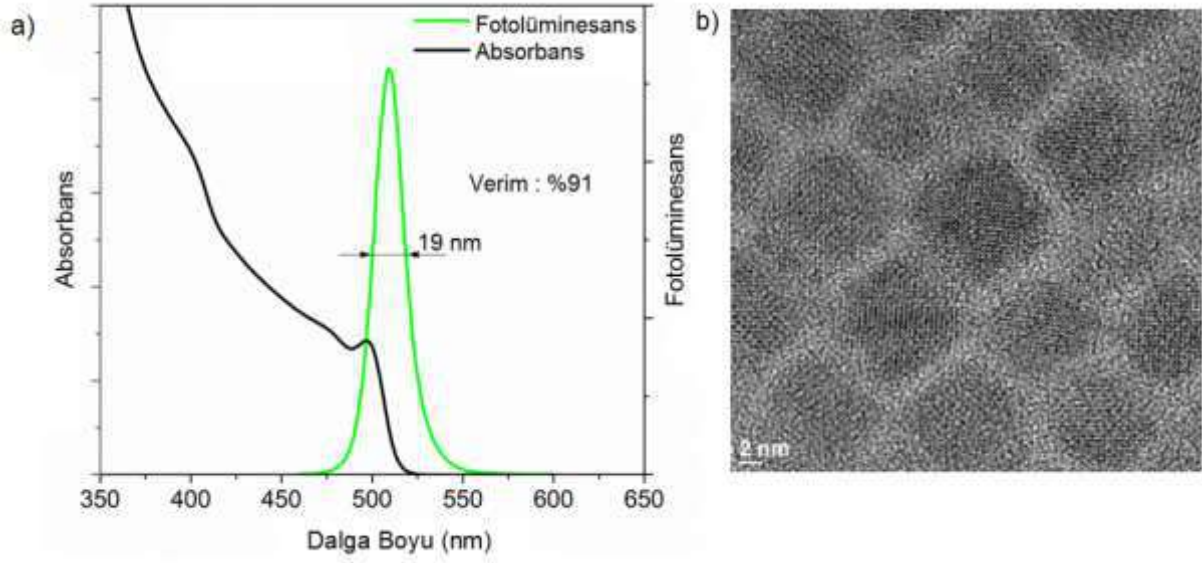
Proje çerçevesinde kullanılma potansiyeline sahip CsPbBr, CdSe/ZnS ve InP/ZnS yapısında farklı ışıma karakteristiğine sahip çok sayıda kuantum noktacıık sentezi gerçekleştirilmiştir. Yarıiletken kuantum noktacıık sentez sistemi, çeker ocak ve inert eldivenli kabin malzeme sentezinde kullanılırken optik absorpsiyon, fotolüminesans ve zaman çözünürlüklü fotolüminesans spektrometre cihazları sentezlenen malzemelerin karakterizasyonu için kullanılmıştır. Sentezlenen haliyle kuantum noktacııkları sıvı halde işlenebilir (solution processable) durumdadır.

4.1.1. Cs bazlı Yeşil Işıyan Perovskit Kuantum Noktacııkların Sentezi ve Karakterizasyonu

Sentezin Aşamaları:

Yüksek sıcaklıkta hızlı enjeksiyonla kuantum noktacııkların çekirdeklerini oluşturmak için kullanılacak olan Cs-oleate çözeltisi 407 mg Sezyum Karbonat (Cs_2CO_3), 20 mL 1-Octadecene (ODE) ve 1,55 mL Oleik Asit (OA)'in 50 mL flask içerisinde karıştırılmasıyla hazırlanır. 120 °C'de 1 saat boyunca vakum uygulanan çözelti argon inert ortamda 150 °C'ye çıkarılır ve sezyum karbonat tamamen çözününceye kadar beklenir. Sonrasında oda sıcaklığına soğutulan çözelti inert ortamda saklanır. 0,57 mmol Kurşun (III) Bromür (PbBr_3) ve 12 mL 1-Octadecene (ODE) 25 mL üç boyunlu flaska konularak ısıtıcılı manyetik karıştırıcı içerisinde yerleştirilir. Vakum altında sistemi oksijen ve nemden tamamen arındırmak için 30 dk beklenir. Argon inert ortama geçilerek sıcaklık 120 °C'ye ısıtılır. Sisteme 1,5 mL Oleylamine (OLA) ve 1,5 mL Oleik Asit (OA) eklenir. Bu aşamadan sonra tüm malzemeler tamamen çözünür ve çözelti berrak bir görünüme sahip olur. Sıcaklık 170 °C'ye çıkarılır ve nanoparçacııkların oluşumu için 1,2 mL Cs-Oleate çözeltisi hızlı bir şekilde sisteme enjekte edilir. 1 dk bekledikten sonra sistem oda sıcaklığına soğutulur ve sentez tamamlanmış olur.

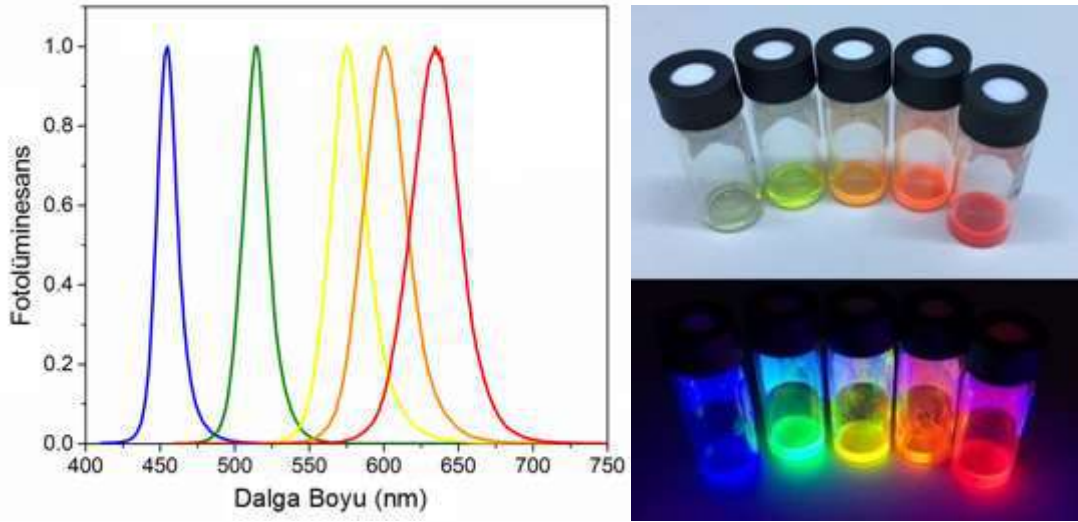
Sentezlenen çözelti 6 dakika boyunca 5000 rpm'de santrifüje tabi tutulur. Üstte kalan sıvı atılır ve çökelti üzerine 1,2 mL n-hegzan eklenir. 6 dakika süreyle 5000 rpm'de santrifüj uygulandıktan sonra üstte kalan sıvı ayrılır ve üzerine 1,2 mL n-hegzan, 90 µL of OLA, 90 µL of OA eklenerek 4 dk daha santrifüj uygulanır. İşlem sonucunda üstte kalan sıvı atılır. Çökelen kuantum noktacııklar n-hegzan içerisinde dağıtılarak karakterizasyon işlemleri yapılır ve +4 °C'de saklanır.



Şekil 9. Cs bazlı yeşil ışılan perovskit kuantum noktacıkların a) absorbans ve fotolüminesans grafiği b) HR-TEM görüntüsü

4.1.2. Perovskite Kuantum Noktacıklarda Anyon Değişimi

Cs-bazlı perovskite kuantum noktacıkların ışımaya rengi Cl, Br ve I iyonları kullanılarak tüm görünür bölgeyi kapsayacak şekilde ayarlanabilmektedir. Söz konusu halojenler sentez sırasında kullanılan kurşunlu bileşiklerde yer alabileceği gibi sentez sonrasında da anyon değişimi olarak bilinen prosedürde kullanılarak ışımaya renginin değiştirilmesine imkân sağlamaktadır. Anyon değişimi işleminde uygun parametreler kullanılarak ışımaya dalga boyunda hassas değişiklikler yapmak mümkündür. Anyon değişimi işlemi için 5 mL n-hegzan, 0,2 mmol PbX_2 (X= Cl veya I), 0,2 mL OA ve 0,25 mL OLA 20 mL'lik bir vial konulur. 55 °C'de tüm malzemeler tamamen çözünene kadar manyetik balık yardımıyla karıştırılarak anyon değişiminde kullanılacak çözelti hazırlanır. 4 mL'lik vial içerisindeki 0,15 mL yeşil ışılan perovskit kuantum noktacık üzerine uygun miktarda anyon değişim çözeltisi eklenerek karıştırılır. Sonrasında ODE ve etil asetat yardımıyla temizlenen çözelti kullanıma hazır hale getirilir.



Şekil 10. Anyon değişimi ile yeşil ışıyan perovskit kuantum noktacıklardan elde edilmiş farklı renkteki kuantum noktacıklara ait ışım grafiği ve UV ışığı altındaki görüntüleri.

Tablo 1. Anyon değişimi ile yeşil ışıyan perovskit kuantum noktacıklardan elde edilen farklı renklerdeki kuantum noktacıklara ait ışım karakteristikleri

Renk	Işıma Dalga Boyu (nm)	Kuantum Verimi (%)	Yarı Doruk Genişliği (nm)
Yeşil (Başlangıç)	514	91	19
Sarı	575	81	27
Turuncu	600	77	33
Kırmızı	634	84	37
Mavi	455	81	15

4.1.3. InPZnS/ZnS Yeşil Işıyan Kuantum Noktacık Sentezi

0,1 mmol İndiyum Asetat (In-Ac), 0,3 mmol Miristik Asit (MA), 8 mL 1-Octadecene (ODE) 25 mL üç boyunlu flaska konularak ısıtıcılı manyetik karıştırıcı içerisinde yerleştirilir. Vakum altında 95 °C'ye ısıtılır ve bu sıcaklıkta sistemi oksijen ve nemden tamamen arındırmak için 1 saat beklenir. Argon inert ortama geçilerek sıcaklık 135 °C'ye ısıtılır ve tüm malzemelerin ODE içerisinde çözünmesi sağlanır. İşlem sonunda berrak bir çözelti elde edilir. Tüm malzemeler çözündükten sonra sente oda sıcaklığına düşürülür. 0,05 mmol 1-Dodaceneethiol (DDT) ve 0,5 mmol Çinko Stearate (Zn-ste) eklendikten sonra yeni malzemelerle birlikte sisteme giren oksijen ve nemi uzaklaştırmak için oda sıcaklığında 10 dk vakum uygulanır. Sıcaklık 230 °C'ye çıkarılır ve tüm malzemelerin çözünmesi sağlanır. İşlem sonunda berrak bir çözelti elde edilmelidir. Yüksek sıcaklıkta hızlı enjeksiyonla kuantum noktacıkların çekirdeklerini

oluşturmak için kullanılacak 29 µL tris(trimethylsilyl)phosphine (TMS_3P) 500 µL ODE ile Argon inert eldivenli kabin içerisinde karıştırılarak hazırlanır. Homojen bir boyut dağılımının sağlanması için karıştırma hızı azami seviyeye çıkarılarak karışım hızlı bir şekilde sisteme enjekte edilir ve sıcaklık 285 °C'ye ayarlanır. Oluşan çekirdeklerin 10 dk boyunca büyümesine izin verildikten sonra yeşilimsi bir renk alan solüsyon oda sıcaklığına soğutulur. Kuantum noktacıkların ışımaya verimliliğini artırmak amacıyla ZnS kabuk yapısını oluşturmak için sisteme 0,286 mmol Zn-ste eklenir ve oda sıcaklığında 10 dk boyunca vakum uygulandıktan sonra sıcaklık 230 °C'ye çıkarılarak 2 saat beklenir. 1 mL ODE ile 96 µL DDT karıştırılarak sisteme damla damla eklenir ve 1 saat beklenir. Sentez oda sıcaklığına soğutularak tamamlanır. Santrifüj tüpüne konulan ~10 mL reaksiyon ürününe 5 mL n-hegzan eklenerek 5000 devirde 10 dk boyunca çökeltme işlemi uygulanır. Bu aşamada reaksiyona girmeyen kimyasallar ve kararsız malzemeler tüpün dibine çöker. Üstte kalan sıvı ayrı bir tüpe alınır ve koloidal olarak n-hegzan içerisinde bulunan kuantum noktacıklar 25 mL aseton ve 7 mL metil alkol eklenerek 5000 devirde 10 dk boyunca santrifüje tabi tutulur. Üstte kalan sıvı atılır ve çökelen kuantum noktacıklar n-hegzan içerisinde dağıtılarak karakterizasyon işlemleri yapılır ve +4 °C'de saklanır.



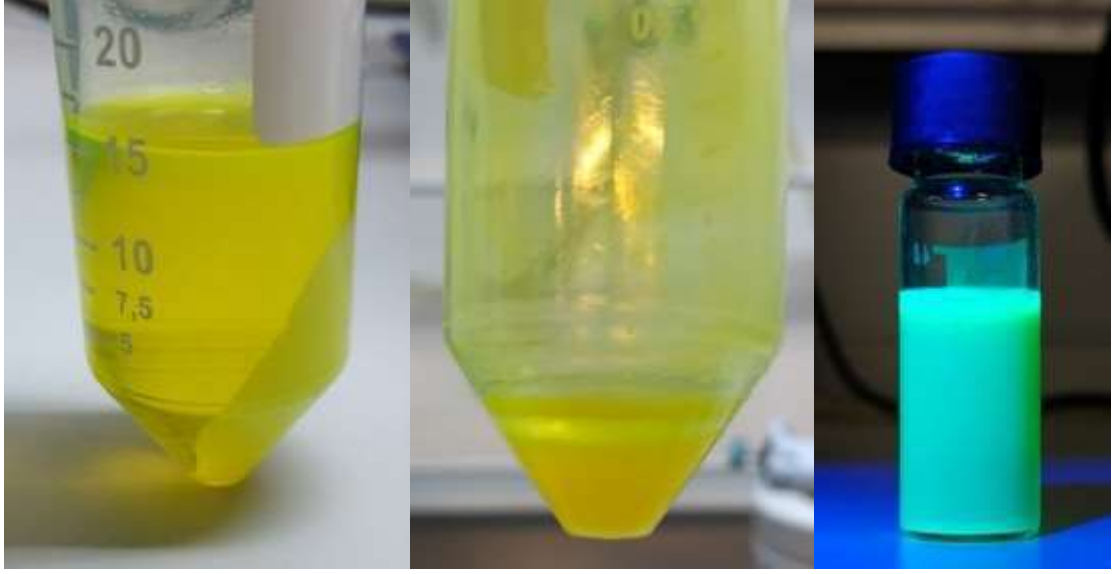
Şekil 11. Vakum altında gaz çıkışı ve ısıtma sonrasında oluşan berrak çözelti



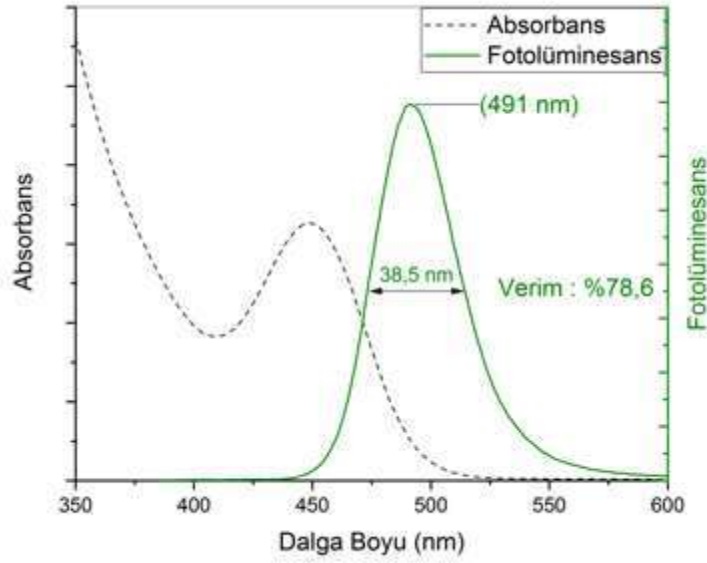
Şekil 12. TMS₃P ekleden önceki renksiz çözelti ve ekledikten sonra oluşan kuantum noktacıkların verdiği yeşilimsi renk



Şekil 13. Tamamlanan sentezin yüksek sıcaklık, oda sıcaklığı ve UV ışığı altındaki görüntüleri



Şekil 14. İlk aşamada çökelen atıklar, son aşamada çökelen kuantum noktacıklar ve kullanıma hazır kuantum noktacıkların UV ışığı altındaki görüntüsü



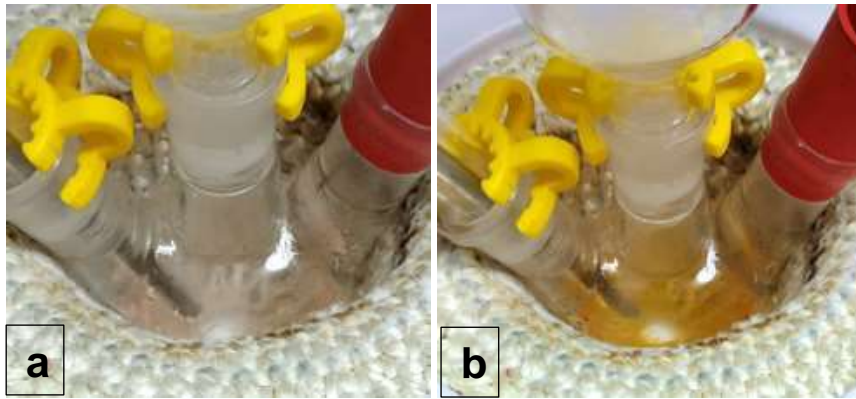
Şekil 15. InPZnS/ZnS yeşil ışık yayan kuantum noktacıkların absorbans ve fotoluminesans grafiği

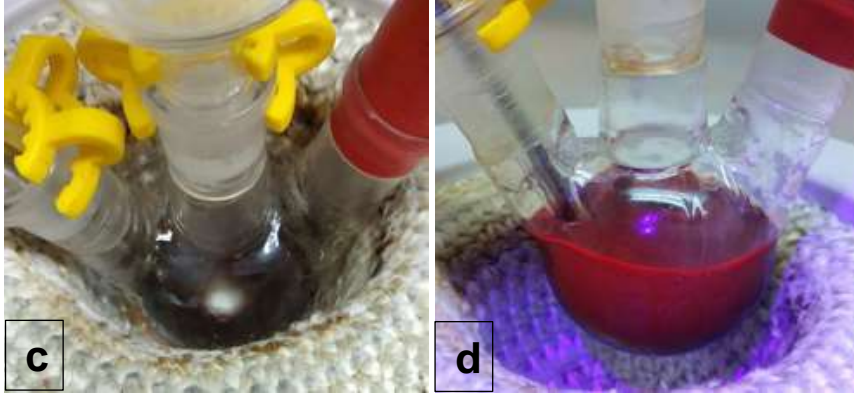
4.1.4. InPZnS/ZnS Kırmızı Işıyan Kuantum Noktacık Sentezi

0,45 mmol İndiyum Klorür (InCl_3), 2,2 mmol Çinko Klorür (ZnCl_2), 5 mL Oleylamine (OLA) 25 mL üç boyunlu flaska konularak ısıtıcılı manyetik karıştırıcı içerisinde yerleştirilir. Vakum altında 120°C 'ye ısıtılır ve bu sıcaklıkta sistemi oksijen ve nemden tamamen arındırmak için 1 saat beklenir. Argon inert ortama geçilerek sıcaklık 180°C 'ye ısıtılır ve tüm malzemelerin ODE içerisinde çözünmesi sağlanır. İşlem sonunda berrak bir çözelti elde edilir. Ayrı bir flask içerisinde 2 g çinko stearate purum (Zn-ste) 6 mL 1-Octadecene (ODE) içerisinde 170°C

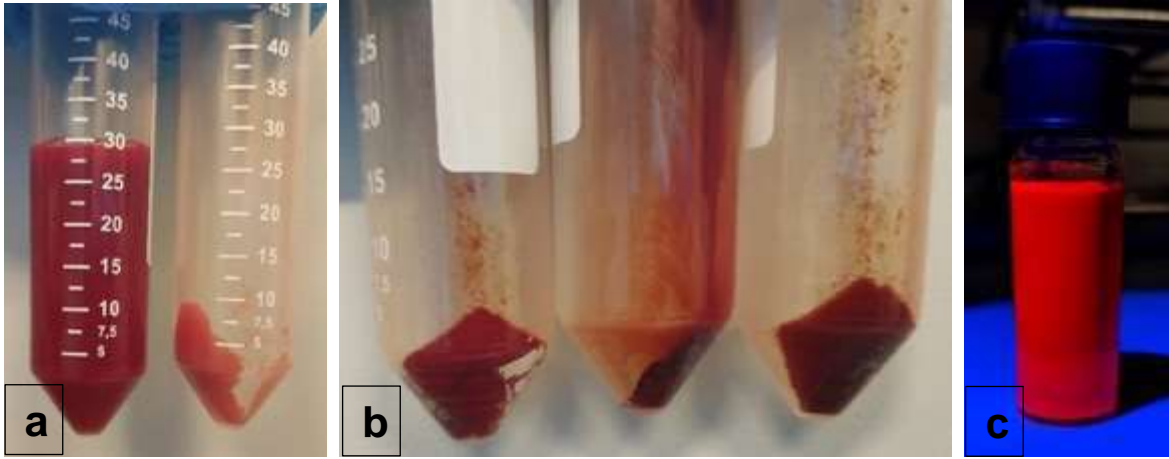
sıcaklıkta Argon gazı altında çözündürülerek Zn-ODE çözeltisi hazırlanır. Yüksek sıcaklıkta hızlı enjeksiyonla kuantum noktacıkların çekirdeklerini oluşturmak için kullanılacak 250 µL tris dimethylamino phosphine 500 µL OLA ile Argon inert eldivenli kabin içerisinde karıştırılarak hazırlanır. Homojen bir boyut dağılımının sağlanması için karıştırma hızı azami seviyeye çıkarılarak karışım hızlı bir şekilde sisteme enjekte edilir. Bu aşama sentezde t=0 olarak kabul edilecektir. Çözeltinin rengi kısa sürede siyaha yakın koyu kırmızı rengini alacaktır. t=20 anında eldivenli kabin içerisinde hazırlanan 2,2 M Trioctylphosphine-Sülfür (TOP-S) çözeltisinden 1 mL eklenerek kabuk yapısı oluşturulmaya başlanır. t=60 anında sıcaklık 200 °C'ye çıkarılır. t=120 anında sıcaklık 220 °C'ye ayarlanır ve Zn-ODE çözeltisinden 4 mL eklenir. t=150 anında 1 mL TOP-S çözeltisi eklenir ve sıcaklık 240 °C'ye çıkarılır. t=180 anında 2 mL Zn-ODE çözeltisi eklenir. t=210 anında 0,7 mL TOP-S çözeltisi eklenir ve sıcaklık 280 °C'ye ayarlanır. t=240 anında Zn-ODE çözeltisinden 2 mL eklenir ve sıcaklık 240 °C'ye çıkarılır. 20 dakikalık beklemenin ardından t=260 anında sistem oda sıcaklığına indirilir ve sentez tamamlanır.

Santrifüj tüpüne konulan reaksiyon ürününe 1:1 oranında n-hegzan eklenerek 5000 devirde 10 dk boyunca çökeltme işlemi uygulanır. Bu aşamada reaksiyona girmeyen kimyasallar ve kararsız malzemeler tüpün dibine çöker. Üstte kalan sıvı ayrı bir tüpe alınır ve koloidal olarak n-hegzan içerisinde bulunan kuantum noktacıklar aseton ve metil alkol eklenerek 5000 devirde 10 dk boyunca santrifüje tabi tutulur. Üstte kalan sıvı atılır ve çökelen kuantum noktacıklar n-hegzan içerisinde dağıtılarak karakterizasyon işlemleri yapılır +4 °C'de saklanır.

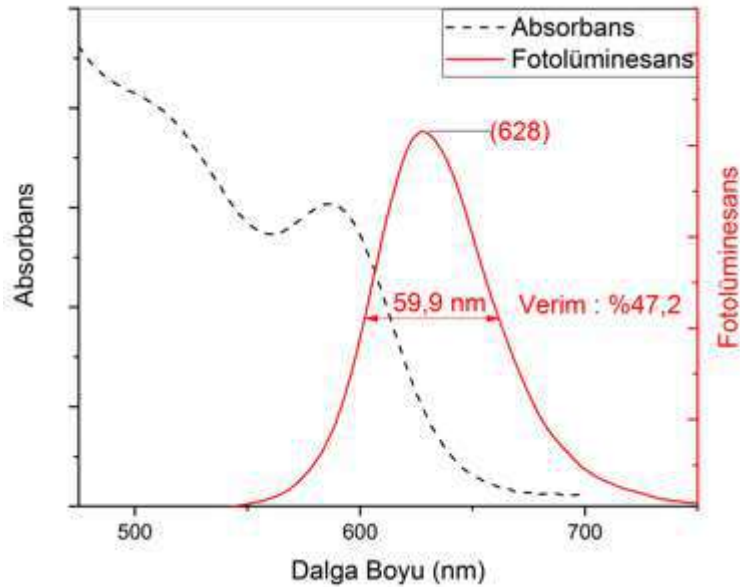




Şekil 16. a) Çekirdeklenme öncesi berrak çözelti b) $t=1$ anında renklenmenin başlaması c) çözeltinin siyah renge doğru kayması d) sentez sonunda oluşan kırmızı renk



Şekil 17. a) Sentez sonunda üstte kalan kuantum noktacıklar ve çökelen atıklar b) Çökelen kuantum noktacıklar c) Hegzan içerisinde dağıtılan kuantum noktacıkların UV ışığı altındaki görüntüsü.



Şekil 18. InP/ZnS kırmızı ışık yayan kuantum noktacıkların absorpsiyon ve fotoluminesans grafiği

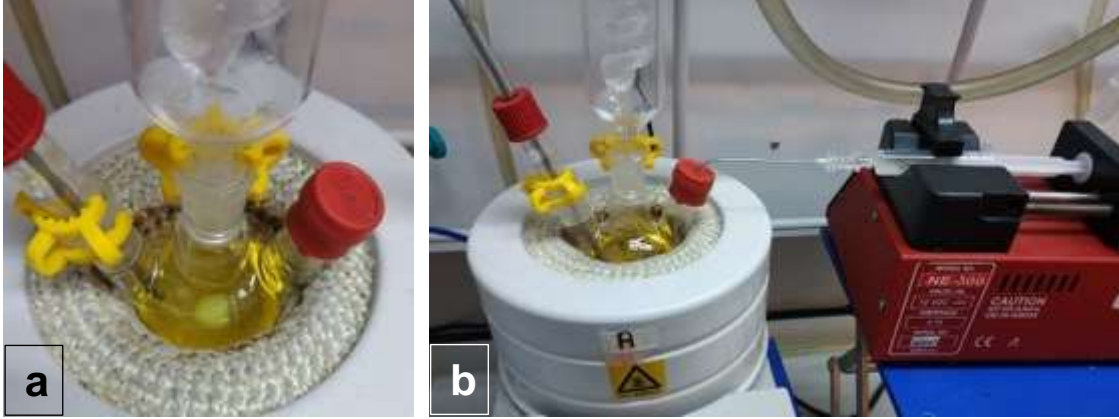
4.1.5. InPZnS/ZnS Kırmızı Işıyan Kuantum Noktacık Sentezi

1 mmol kadmiyum oksit (CdO), 10 mmol çinko asetat (Zn-Ac) ve 7 mL Oleic Asit (OA) 50 mL'lik üç boyunlu flaska konularak ısıtıcı manyetik karıştırıcı içerisinde yerleştirilir. Argon gazı altında sıcaklık 125 °C'ye ısıtılır ve 15 mL 1-Octadecene (ODE) eklenir. Sıcaklık 90 °C'ye düşürülür ve 1 saat vakum uygulanır. Sonrasında sıcaklık 310 °C'ye yükseltilir. Yüksek sıcaklıkta hızlı enjeksiyonla kuantum noktacıkların çekirdeklerini oluşturmak için kullanılacak 1,6 mmol sülfür (S) 2,4 mL ODE içerisinde 120 °C'de çözülerek hazırlanır. Homojen bir boyut dağılımının sağlanması için karıştırma hızı azami seviyeye çıkarılarak çözelti hızlı bir şekilde sisteme enjekte edilir. Bu sıcaklıkta 12 dakika bekledikten sonra kabuk yapısını oluşturmak için 5 mL OA içerisindeki 4 mmol S çözeltisi sisteme 0,5 mL/dk hızında eklenir. Bu aşamadaki bekleme süresi 0,5 ila 3 saat arasında iken bekleme süresinin kuantum verimini yükselttiği bilinmektedir. Bekleme süresinin sonunda sistem hızlıca oda sıcaklığına düşürülür ve sentez bitirilir.

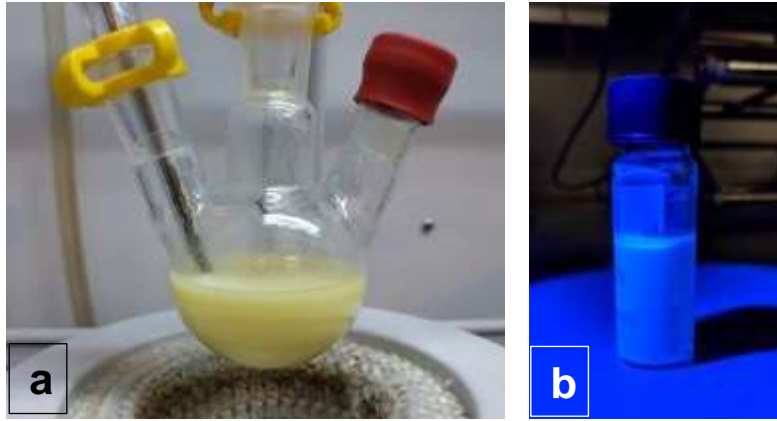
Santrifüj tüpüne konulan ~30 mL reaksiyon ürününe ~20 mL etanol eklenerek 5000 devirde 10 dk boyunca çöktürme işlemi uygulanır. Üstte kalan renksiz sıvı atılır ve çökelen malzemeden kuantum noktacıkların ayrılması için üzerine n-hegzan eklenir ve karıştırılır. Aynı parametrelerle tekrarlana santrifüj işlemi sonunda üstte kalan sıvı ayrı bir falkona alınır ve çöktürme üzerine n-hegzan eklenerek karıştırılarak santrifüj işlemi tekrarlanır. Bu işlem çöktürme üzerindeki tüm kuantum noktacıklar ayrıştırılana kadar tekrarlanır. Üstte kalan sıvılarda koloidal olarak n-hegzan içerisinde bulunan kuantum noktacıklar aseton ve metil alkol eklenerek 5000 devirde 10 dk boyunca santrifüje tabi tutulur. Üstte kalan sıvı atılır ve çökelen kuantum noktacıklar n-hegzan içerisinde dağıtılarak karakterizasyon işlemleri yapılır +4 °C'de saklanır.



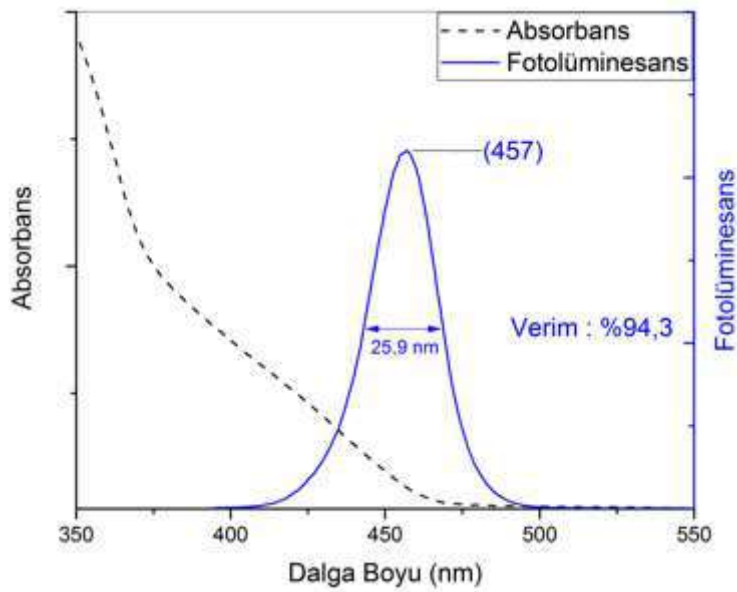
Şekil 19. Flask içerisindeki başlangıç malzemeleri ve yüksek sıcaklıkta oluşan berrak çözelti



Şekil 20. Çekirdeklenmenin gerçekleşmesiyle renklenen çözelti b) S çözeltisinin yavaşça eklenmesi



Şekil 21. a) Oda sıcaklığına inen sentezin görüntüsü b) Hegzan içerisinde dağıtılan kuantum noktacıkların UV ışığı altındaki görüntüsü



Şekil 22. CdZnS/ZnS mavi ışık yayan kuantum noktacıkların absorptans ve fotolüminesans grafiği

4.1.6. InPZnS/ZnS Kırmızı Işıyan Kuantum Noktacık Sentezi

0,3 mmol kadmiyum oksit (CdO), 4 mmol çinko asetat (Zn-Ac) ve 5 mL Oleic Asit (OA) 50 mL'lik üç boyunlu flaska konularak ısıtıcıly manyetik karıştırıcı içerisinde yerleştirilir. Argon gazı altında 70°C'ye ısıtılan çözeltiyeye 20 dk boyunca vakum uygulanır. Sıcaklık vakum altında 135°C'ye yükseltilir ve malzemelerin OA içerisinde çözünmesi sağlanır. Sıcaklık 95°C'ye düşürülür ve sisteme 15 mL 1-Octadecene (ODE) eklenir ve bu sıcaklık 1 saat boyunca vakum uygulanarak oksijen ve nem bertaraf edilir. Argon inert ortamda sistem 300°C'ye yükseltilir. Yüksek sıcaklıkta hızlı enjeksiyonla kuantum noktacıkların çekirdeklerini oluşturmak için kullanılacak 0,3 mmol Selenyum (Se) ve 3 mmol sülfür (S) 2 mL Trioctylphosphine (TOP) içerisinde Argon inert eldivenli kabin ortamında çözülerek hazırlanır. Homojen bir boyut dağılımının sağlanması için karıştırma hızı azami seviyeye çıkarılarak çözelti hızlı bir şekilde sisteme enjekte edilir. Bu sıcaklıkta 10 dk beklenerek kuantum noktacıkların oluşması ve büyümesine izin verilir. Oluşan kuantum noktacıklar çözeltiyi önce turuncu, sonrasında yeşilimsi bir renge dönüştürür. 10 dk sonunda sistem oda sıcaklığına soğutulularak sentez bitirilir.

Santrifüj tüpüne konulan ~25 mL reaksiyon ürününe 15 mL n-hegzan eklenerek 5000 devirde 10 dk boyunca çöktürme işlemi uygulanır. Bu aşamada reaksiyona girmeyen kimyasallar ve kararsız malzemeler tüpün dibine çöker. Üstte kalan sıvı ayrı bir tüpe alınır ve koloidal olarak n-hegzan içerisinde bulunan kuantum noktacıklara 1:1 oranında aseton ve 6 mL metil alkol eklenerek 5000 devirde 10 dk boyunca santrifüje tabi tutulur. Üstte kalan sıvı atılır, çökelen kuantum noktacıklar n-hegzan içerisinde dağıtılarak karakterizasyon işlemleri yapılır ve +4°C'de saklanır.



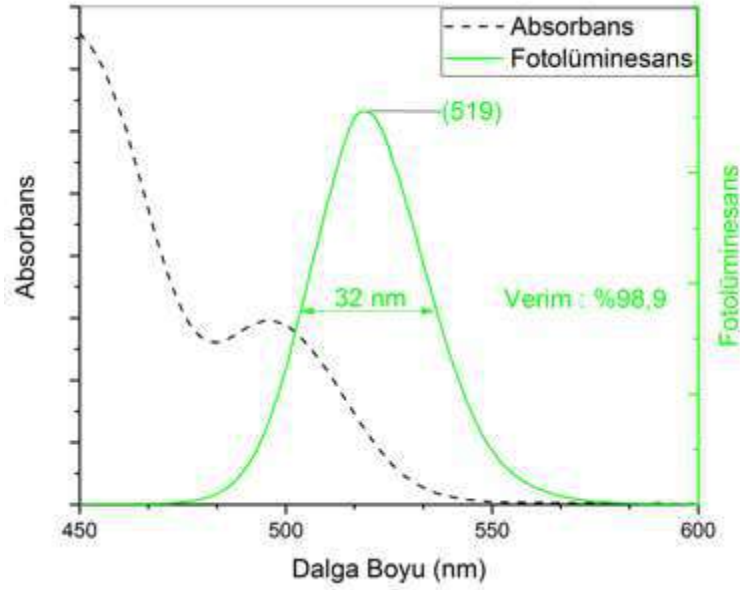
Şekil 23. Sentezin başında flaska yerleştirilen malzemeler ve yüksek sıcaklıkta oluşan berrak çözelti



Şekil 24. Çekirdeklenme öncesi berrak çözelti ve enjekte edilen TOP-S-Se çözeltisi sonrasında önce turuncu sonra yeşile dönen çözelti



Şekil 25. Santrifüj sonunda çökelen kuantum noktacıklar ve kullanıma hazır kuantum noktacıkların UV ışığı altındaki görüntüsü



Şekil 26. CdSe/ZnS yeşil ışılan kuantum noktacıkların absorbands ve fotolüminesans grafiği

4.1.7. CdSe/ZnS Kırmızı Işıyan Kuantum Noktacık Sentezi

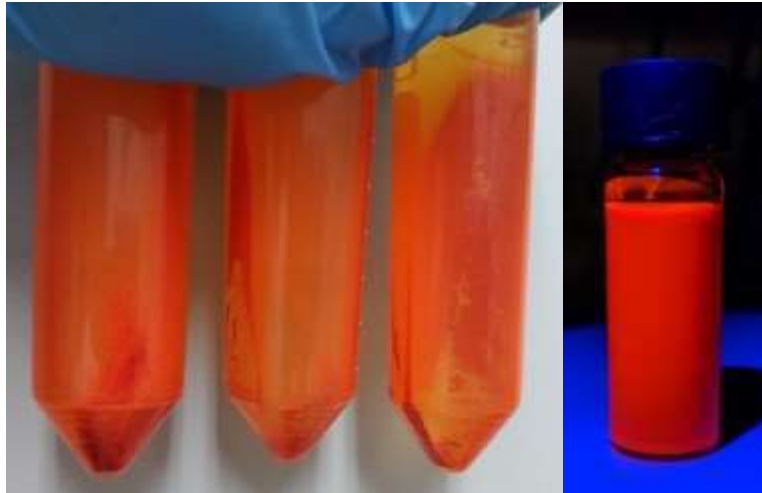
1 mmol kadmiyum oksit (CdO), 1,68 mmol çınko asetat (Zn-Ac) ve 5 mL Oleic Asit (OA) 50 mL'lik üç boyunlu flaska konularak ısıtıcı manyetik karıştırıcı içerisinde yerleştirilir. Argon gazı altında 70°C'ye ısıtılan çözeltiye 20 dk boyunca vakum uygulanır. Sıcaklık vakum altında 135°C'ye yükseltilir ve malzemelerin OA içerisinde çözünmesi sağlanır. Sıcaklık 95°C'ye düşürülür ve sisteme 25 mL 1-Octadecene (ODE) eklenir ve bu sıcaklık 1 saat boyunca vakum uygulanarak oksijen ve nem bertaraf edilir. Argon inert ortamda sistem 300°C'ye yükseltilir. Yüksek sıcaklıkta hızlı enjeksiyonla kuantum noktacıkların çekirdeklerini oluşturmak için Argon inert eldivenli kabin ortamında hazırlanan 1 M'lık Trioctylphosphine- Selenyum (TOP-Se) çözeltisinden 0,2 mL alınarak homojen bir boyut dağılımının sağlanması için karıştırma hızı azami seviyeye çıkarılarak hızlı bir şekilde sisteme enjekte edilir. Bu sıcaklıkta 80 sn beklenecek kuantum noktacıkların oluşması ve büyümesine izin verilir. Sonrasında 1 mL ODE içerisinde 0,3 mL 1-Dodecanethiol (DDT) karıştırılarak sisteme yavaşça eklenir. 20 dakikalık beklemeden ardından 6.adımda anlatılan yöntemle benzer şekilde hazırlanan 2 M'lık TOP-S çözeltisinden 1 mL alınarak sisteme yavaşça eklenir. 10 dakikanın sonunda sistem soğutulularak sentez bitirilir.

Santrifüj tüpüne konulan ~35 mL reaksiyon ürününe 15 mL n-hegzan eklenerek 5000 devirde 10 dk boyunca çökeltme işlemi uygulanır. Bu aşamada reaksiyona girmeyen kimyasallar ve kararsız malzemeler tüpün dibine çöker. Üstte kalan sıvı ayrı bir tüpe alınır ve koloidal olarak n-hegzan içerisinde bulunan kuantum noktacıklara 1:2 oranında aseton ve 10 mL metil alkol eklenerek 5000 devirde 10 dk boyunca santrifüje tabi tutulur. Üstte kalan sıvı atılır, çökelen

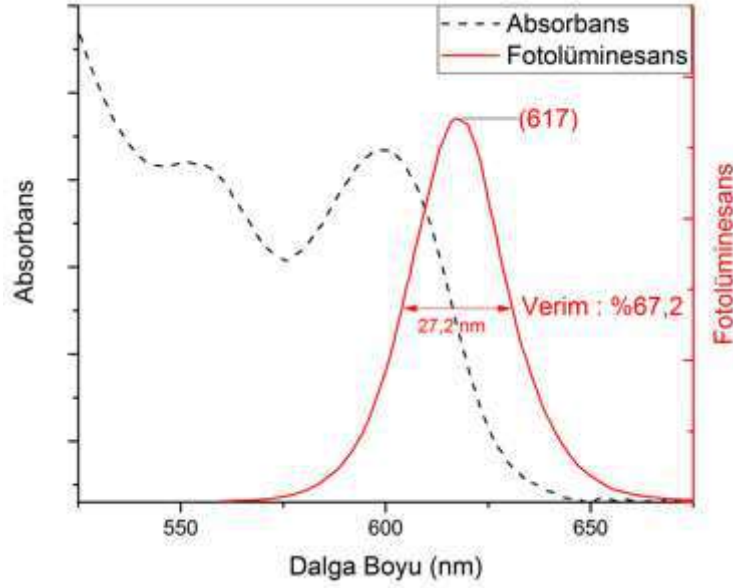
kuantum noktacıklar n-hegzan içerisinde dağıtılarak karakterizasyon işlemleri yapılır ve +4 °C'de saklanır.



Şekil 27. a) Sentezin başlangıcında çözünmeyen kimyasallar b) Çekirdeklenme öncesi berrak çözelti c) TOP-Se sonrası renklenmenin başlaması d) sentez sonunda oluşan kırmızı renk



Şekil 28. Santrifüj sonunda çökelen kuantum noktacıklar ve kullanıma hazır kuantum noktacıkların UV ışığı altındaki görüntüsü



Şekil 28. CdSe/ZnS kırmızı ışık yayan kuantum noktacıkların absorbans ve fotoluminesans grafiği

4.1.8. Nano Çinko Oksit Sentezi

Proje kapsamında üretilen aygıtlarda elektron enjeksiyon tabakasında kullanılan nano boyuttaki çinko oksit malzemesi laboratuvarımızda sentezlenmiştir.

Dimetil Sülfoksit (DMSO) içerisine 3 mmol Çinko Asetat Dihidrat eklenir ve sürekli olarak karıştırılarak çözünmesi sağlanır. Ayrı bir kaptaki 5.5 mmol tetrametil amonyum hidroksit (TMAH) etil alkol içerisinde çözülür. Birbirine karıştırılan iki solüsyon 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. 2 saat sonunda karışıma aseton eklenerek 5000 rpm'de 5 dakika boyunca santrifüj santrifüje tabii tutulur. Çökelen parçacıklar etil alkol içerisinde dağıtılır ve çökelmeyi engellemek için -18 °C'de saklanır.



Şekil 29. Etanol içerisinde dağıtılmış ZnO kolloidal çözeltisi

4.2. Kuantum Noktacık İçeren Fiberlerin Elektrosinleme ile Üretimi ve QLED Aygıtlarında Çalışma Potansiyellerinin İncelenmesi

Çalışmalarımızda kuantum noktacık yüklü poli(vinylcarbazole) (PVK) nanofiberleri elektroeğirme yöntemi incelenmiştir. Bu süreçte uygun morfolojide ve incelikte homojen nanofiberlerin üretilmesi için PVK'nın elektroeğirme parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Bu parametreler uygun çözücü sisteminin ve polimer konsantrasyonunun tespiti olmuştur. Bu süreçte QD konsantrasyonu, fiber biriktirme oranı gibi parametreler çalışılmıştır. Yaptığımız çalışmalarda PVK ve farklı kuantum noktalar ile fiber üretilmektedir. Kuantum nokta olarak da kırmızı ve yeşil renkte ışımaya yapan CdSe/ZnS yapıları kullanılmıştır. Öncelikle kuantum noktacık içermeyen nanofiberlerin üretimi üzerinde çalışılmış, bu süreçte belirlenen parametreler ile kuantum noktacık içeren PVK ve PEO nanofiberleri ES yöntemi ile üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca bu nanofiberler QLED cihazlarının üzerinde de oluşturulmuş, QLED aygıtlarında çalışma potansiyelleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Elektroeğirme prosesinde üniform nanofiberlerin oluşmasındaki parametrelerden en önemlisi kullanılan polimerin kimyası ve çözelti konsantrasyonudur. Fiber oluşumu, polimer zincirlerinin elektroeğirme sırasında birbirlerine dolanma kabiliyetiyle oldukça ilgilidir. Bu yüzden polimer zincirinin uzunluğu, dolayısıyla polimer molekül ağırlığı bu noktada kritik zincir dolanmasını (critical chain entanglement) sağlayacak kadar yüksek olmalıdır. Bir diğer önemli husus yeterli kritik dolanma uzunluğuna sahip polimer zincirlerinin birim çözeltideki miktarı yani birim çözeltideki polimer konsantrasyonudur. Bu iki faktör uygun şartlarda sağlanmadığı müddetçe yüksek potansiyel fark altında nozülde çıkan polimer çözeltisi jetinin elektrostatik dengesizlik yüzünden 'whipping' kararsızlığı hareketi sırasında kendiliğinden nanofiberler oluşmasına, belirli bir uzaklıktaki toplayıcıya ulaşana kadarki sürede çözücünün buharlaşarak katı polimer

fiberler olarak biriktirilmesine olanak bulamayacaktır. Bu sebepten ötürü nanofiberlerin üretiminde polimer olarak 1.100.000 g/mol molekül ağırlıklı PVK (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Polimer çözücüsü olarak toluen (Sigma-Aldrich) ve dimetilformamid (DMF) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Toluen kullanmamızın sebebi kuantum noktacıkların bu çözücü içerisinde kolloidal bir çözelti oluşturabilmesi ve PVK'yı da çözebilmesidir

Sentezlenmiş ve toz halinde bulunan kuantum noktalardan yüksek konsantrasyonlarda (100 mg/mL) bir çözelti hazırlanmaktadır. Böylelikle polimer içeren çözeltiye minimum bir ilave ile istenen polimer/kuantum nokta oranlarına ulaşılmaktadır. Polimer ve kuantum noktaları içeren çözelti ardından şırınga pompasına bir şırınga yardımıyla yerleştirilmektedir. 20-25 cm'lik bir toplayıcı-uç mesafesinden 15-20 kV arasında bir potansiyel farkı kullanılarak polimer çözeltisinin iğne ucundan (18G) püskürtülmektedir.

Çalışmamızın bu safhasında CdSe/ZnS yüklü poly(vinylcarbazole) (PVK) nanofiberleri elektroçirme yöntemi ile üretilmiştir. Bu süreçte öncelikle boncuksuz-damlacıksız uygun morfolojide ve incelikte homojen nanofiberlerin üretilmesi için PVK'nın elektroçirme parametreleri incelenmiştir. Bu parametreler uygun çözücü sisteminin ve polimer konsantrasyonunun tespiti olmuştur. Çalışmamızın bir sonraki aşamasında ise farklı dalga boylarında emisyonu sahip CdSe/ZnS yüklü PVK nanofiberleri silisyum altlık ve cam üzerine elektroçirme ile biriktirilerek, morfoloji ve ışımaya özellikleri incelenmiştir. LED uygulamalarında kullanılabilme potansiyelini test etmek için son olarak önceki çalışmalardan elde ettiğimiz en uygun parametreler kullanılarak kuantum noktacı (QD) yüklü nanofiberler indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam altlıklar üzerine elektroçirme ile biriktirilmiştir. Bu süreçte QD konsantrasyonu, fiber biriktirme oranı gibi parametreler çalışılmıştır.

Elektroçirme, polimer çözeltisine aktarılan elektriksel yüklerin polimer jetini şekillendirmesi esasına dayandığı için en önemli faktörlerden biri polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliğidir. İletkenliği yüksek olan çözücülerde elektro çirme çok daha sağlıklı bir şekilde gerçekleşerek üniform fiberlerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu sebeple taşınan yük miktarının dolayısıyla elektro çirme potansiyelinin artırılması için elektroçirme ile nanofiber üretiminde sıkça kullanılan görece diğer çözücülere nazaran oldukça yüksek iletkenliğe sahip olan DMF, toluen ile farklı hacim oranlarında karıştırılmıştır. Çözücü ağırlığına göre kütlece farklı konsantrasyonda PVK veya PVK-QD çözeltileri, 4 mL'lik viallerin içerisinde manyetik balık yardımıyla homojen bir şekilde çözününceye kadar 700 rpm döndürme hızında oda sıcaklığında yaklaşık 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen PVK ve PVK-QD çözeltileri 5 mL'lik şırıngalara alınmıştır.

Şırıngalar elektro çirme sistemindeki şırınga pompasına yerleştirilmiş ve nozül olarak 18G açıklığa sahip düz uçlu şırınga iğnesi kullanılmıştır. Daha önceki farklı polimer sistemlerinde

yaptığımız çalışmalarımızda en homojen fiberlerin görece bu açıklıktaki nozül ile oluştuğu için bu nozül tercih edilmiştir. Uç açıklığı belirli seviyelere kadar azaltıldığında oluşan fiber morfolojisi ve boyutları üzerinde kayda değer bir fark yaratmazken, çok ince uç açıklıklarında ise elektroğirme prosesinin zorlaştığı, polimer çözeltisinin ucu tıkadığı ayrıca uca gelen polimer damlacığının hacminin azalmasıyla yüzey gerilimi kuvveti daha baskın geldiği için yüzey gerilimine karşı koymak için uygulanan potansiyel farkın artırılması gerekmesi, sonuç olarak dengesiz çoklu jetlerin oluşmasına ve daha boncuklu-damlacıklı, boyutsal olarak daha geniş aralığa sahip çaplarda fiberlerin oluşmasına neden olduğu görülmüştür. Bu sebeplerden ötürü düzgün fiberler oluşturmak için bütün çözelti sistemleri 18G açıklığa sahip nozül ucundan elektroğirme ile birleştirilmiştir.

Daha önceki çalışmalarımızda tecrübe ettiğimiz kadarıyla 15 cm'den uzak çalışma aralıklarında hem cihazın kapasitesinin dışına çıkılmadı (polimer jetinin etraftan daha fazla etkilenecek toplayıcı üzerine yoğunlaşmaması, çoklu jet oluşumu gibi) hem de uygulanması gereken potansiyel farkın artmasından ötürü nanofiber oluşumunda negatif etki yaratmaktadır. Daha kısa mesafelerde ise polimer çözeltisi içerisindeki çözücünün tamamen buharlaşması için gerekli olan jet yolu ve zamanı elektroğirme sırasında toplayıcıya ulaşana kadar yeterli olmamakta, bunun neticesinde hem daha kalın homojen olmayan hem de ıslak fiberlerin elde edilmesi gibi bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bütün bu gerekçelerden ötürü bir standart sağlanması bakımından her polimer çözeltisi için üzerine nanofiber biriktirilecek silisyum, cam ve ITO kaplı cam altlıkları üzerine sabitlenmiş 200 cm uzunluğunda ve 10 cm çapında alüminyum tambur ile nozül arasındaki yatay mesafe 15 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Kullandığımız elektroğirme sistemi Şekil 30'da gösterilmiştir. Elektroğirme ERNAM bünyesinde bulunan Holmarc marka, 4000 rpm hızına kadar ulaşan döner tambur sistemine, x-y hareketli şırınga tutucu sistemine sahip yatay elektroğirme cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 30. Proje çalışmalarında kullanılan elektrospınleme sistemi. a) ünitenin dıştan görüntüsü, b) ünitenin elektrospınleme prosesi sırasındaki yakından çekilmiş görüntüsü

Çalışmalar, 600 rpm olan sistemin en düşük tambur hızı ile fiberlerin belirli yöne hizalanması için gerektiğini düşündüğümüz hız olan 2500 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan polimer çözeltileri şırınga pompası ile 2 mL/saat besleme hızında 15 kV nozül-atlık potansiyel farkta, 10 s ila 5 dk arasındaki farklı sürelerde elektro eğirme ile biriktirilmiştir. Elde edilen PVK ve PVK-QD nanofiberlerinin morfolojik ve boyutsal karakterizasyonu ERNAM bünyesinde bulunan Zeiss marka taramalı elektron mikroskopu (SEM) cihazında görüntülenmesi ile gerçekleştirilmiştir. SEM ile karakterize edilmeden önce fiberlerin elektron demetinden zarar görmemesi ve de düzenli elektron akışı sağlanarak fiberlerden daha yüksek çözünürlüklü görüntü almak amacıyla silisyum altlıklar üzerinde oluşturulan nanofiberler plazma saçırma yöntemi ile 120 s süresince yaklaşık 8-10 nm altın ile kaplanmıştır. Nanofiberlerin çap dağılımları, sayıca yoğunluğu, hizalanma açıları gibi özellikleri SEM görüntülerinin ImageJ görüntü programında işlenmesiyle analiz edilmiştir.

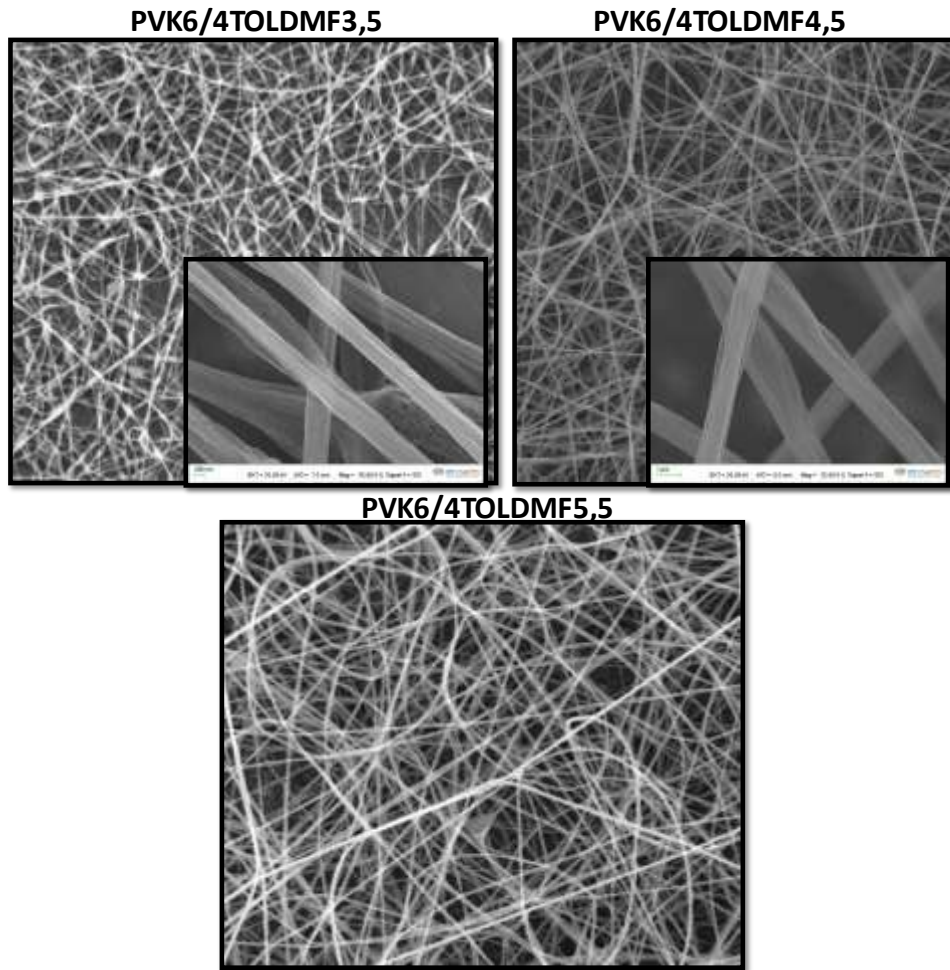
4.2.1. PVK nanofiberlerinin elektroegirme yöntemi ile üretimi

PVK nanofiberleri Tablo 2'de gösterilen sabit elektroegirme parametrelerinde üç farklı polimer konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Çözücü sistemi olarak hacimce 6/4 oranında karıştırılmış toluen/DMF kullanılmıştır.

Tablo 2. Üretilen PVK nanofiberlerinin ES parametreleri listesi

Numune kodu	Polimer konsantrasyonu (% ağırlık)	Nozül-toplayıcı arası uzaklık-uygulanan potansiyel fark (cm-kV)	Polimer besleme-tambur hızı (mL/saat-rpm)	ES süresi (dk)
PVK6/4TOLDMF4,5	3,5	15-15	2-600	5
PVK6/4TOLDMF4,5	4,5			5
PVK6/4TOLDMF5,5	5,5			5

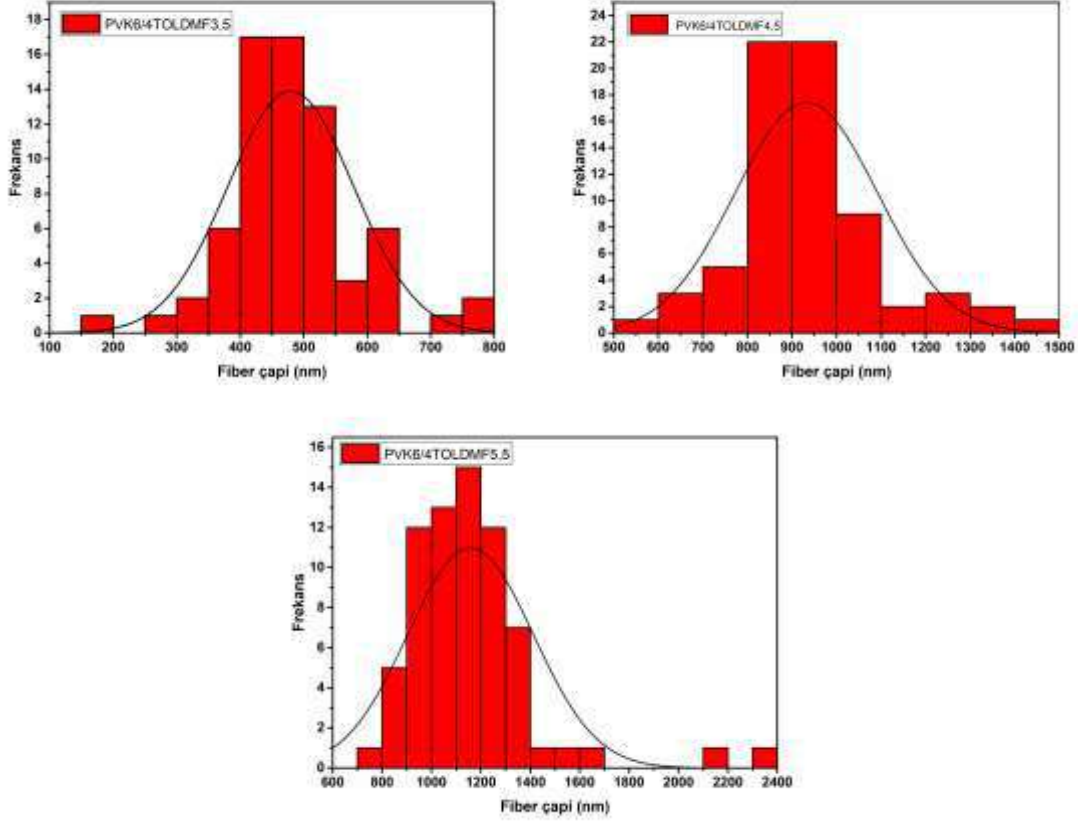
Farklı polimer konsantrasyonlarında hazırlanmış polimer çözeltilerinden elde ettiğimiz PVK nanofiberleri SEM ile görüntülenmiştir (Şekil 31).



Şekil 31. Farklı polimer konsantrasyonlarından elde edilen PVK nanofiberlerinin SEM görüntüleri

Şekil 31’de %3,5 PVK içeren çözeltilerden elde edilmiş nanofiberlerin boncuk içerdiği, düzgün fiber elde edilemediği görülmektedir. Polimer konsantrasyonu arttırıldığında (%4,5-5) zincir dolanmaları arttığı, dolayısıyla boncuk içermeyen daha düzgün fiberlerin elde edildiği görülmüştür. Fakat polimer konsantrasyonunun arttırılması, beraberinde ortalama nanofiber

çapının artmasını da getirmektedir. Bu sebepten dolayı her üç polimer molekül ağırlığı için nanofiber çap dağılımları analiz edilmiştir. Bu süreçte her bir numune için numune yüzeyinin 3 farklı bölgesinden rastgele seçilmiş 70 adet nanofiberin çap dağılımları ImageJ programı ile ölçülerek grafiğe dökülmüş (Şekil 32) ve istatistiki verileri elde edilmiştir (Tablo 3).



Şekil 32. Farklı polimer konsantrasyonlarında elektrospinlenmiş PVK çözeltilerinden elde edilen nanofiberlerin çap dağılım grafikleri

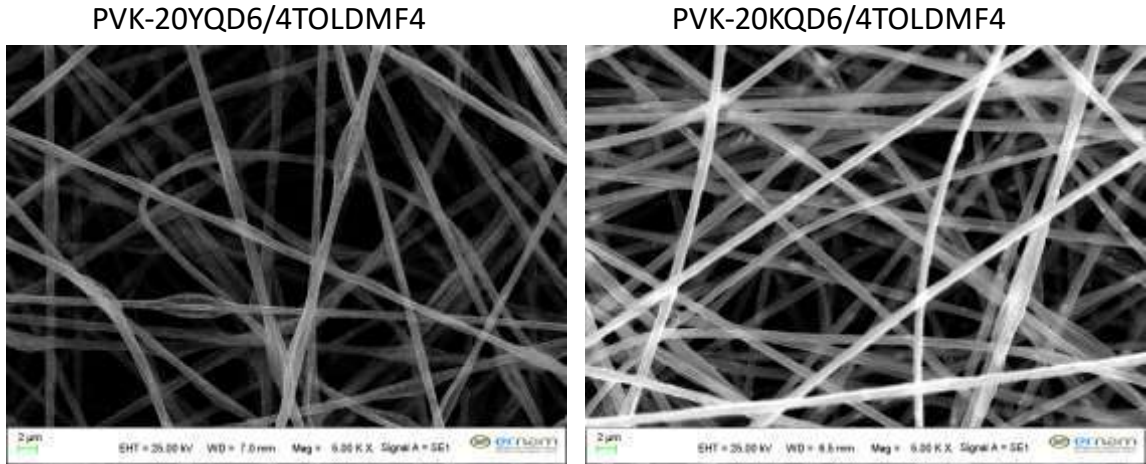
Tablo 3. Farklı polimer konsantrasyonlarında elektroğirilmiş PVK çözeltilerinden elde edilen nanofiberlerin istatistiki verileri

Numune kodu	Ortalama NF çapı (nm)	Standart Sapma	En düşük çap (nm)	En büyük çap (nm)
PVK6/4TOLDMF3,5	479,5	99,1	186,4	764
PVK6/4TOLDMF4,5	932,7	160,2	523,6	1431,4
PVK6/4TOLDMF5,5	1157,9	254,07	791,6	2336

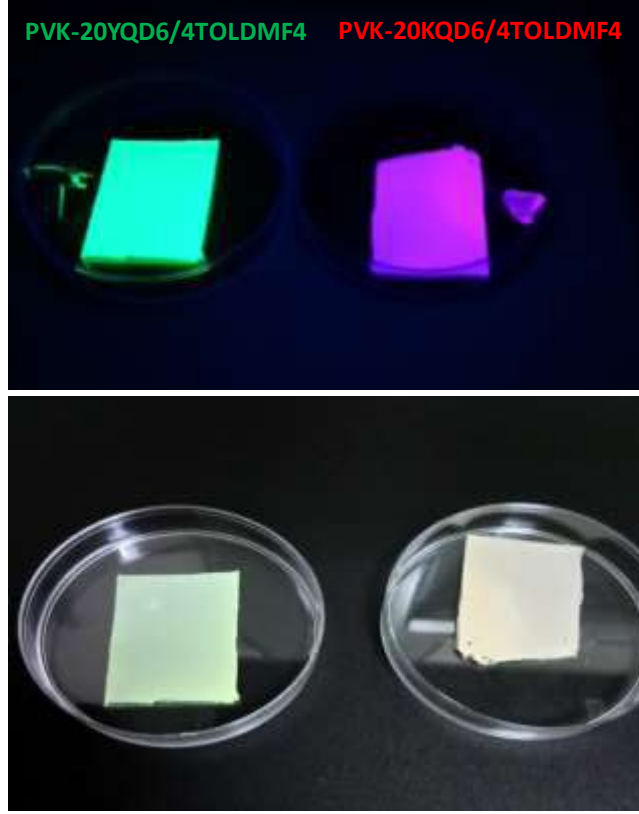
Şekil 32 ve Tablo 3’de görülebileceği üzere polimer konsantrasyonun fiber çapı üzerinde oldukça büyük etkisi vardır. %3,5 PVK konsantrasyonuna sahip fiberlerin ortalama çapı 479 nm iken %4,5 için 933 nm, %5,5 için ise bu değer 1157 nm’ye ulaşabilmektedir. Polimer molekül ağırlığı arttıkça fiber çapının da daha geniş bir dağılıma sahip olduğu, standart sapma değerlerinden görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda, QD yüklü PVK nanofiberleri için polimer konsantrasyon değeri olarak yüksek QD konsantrasyonlarında viskozitenin de artacağı göz önüne alınarak %3,5 ile %4,5 arasındaki polimer konsantrasyonlarının çalışılmasına karar verilmiştir.

4.2.2. QD katkılanmış PVK nanofiberlerinin elektroçirme yöntemi ile üretilmesi

Bir önceki çalışmamızda PVK nanofiberleri oluşturmamızın ardından bu safhada sentezlenmiş farklı dalga boylarında fotoluminesans gösteren CdSe/ZnS QDlerinin PVK içerisinde nanofiber formunda üretilip üretilmeyeceği çalışılmıştır. Bu süreçte toluen içerisine 20 mg/mL konsantrasyonunda kırmızı ve yeşil QD’lerden %4,5 PVK konsantrasyonunda hazırlanan çözeltiler ES edilerek PVK-QD fiberleri üretilmiştir. Fiberler hem cam hem de SEM’de görüntülenmesi amacıyla silisyum altlıklar üzerinde biriktirilmiştir. Elde edilen nanofiberlerin SEM görüntüleri alınmış (Şekil 33) ve UV altında ışımaları gözlemlenmiştir (Şekil 34).



Şekil 33. PVK-QD nanofiberlerinin SEM görüntüleri (Sol: yeşil QD katkı, sağ: kırmızı QD katkı. QD konsantrasyonu 20 mg/mL)



Şekil 34. PVK-QD nanofiber matlarının üst: uv lambası, alt: normal ışık altındaki fotoğrafları

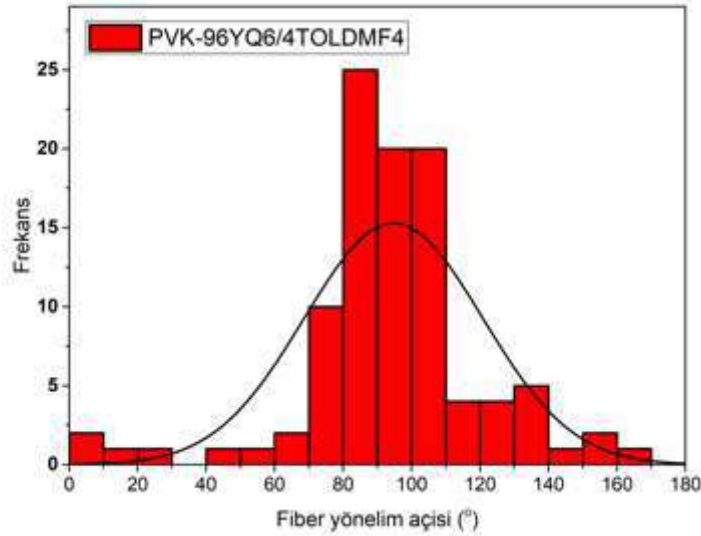
Şekil 33'deki SEM görüntüleri, kırmızı ve yeşil QD katkılı homojen PVK nanofiberlerinin başarılı bir şekilde üretildiğini göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde kırmızı QDlerin fiberler içerisinde oldukça aglomere olduğu tespit edilmekte iken yeşil QD içeren nanofiberlerde böyle bir agregasyon görülmemiştir. Oldukça yüksek fiber biriktirme süresinde elde edilen hasırlar kendi başına (free standing) cam yüzeyinden kaldırılabilmekte ve UV ışığı altında oldukça yoğun ışımaya gösterebilmektedirler. Işıma yoğunluğu açısından bakıldığında Şekil 34'den de görülebileceğim üzere yeşil QD yüklü PVK matları kırmızı QD yüklü PVK matlarına göre daha yüksek ışımaya göstermişlerdir. Bunun sebebinin hem yeşil QD'lerin daha yüksek verim ve kararlılığa bağlı olması hem de çözücü sistemi içerisinde kırmızı QD'lere göre daha az agregasyon gösterecek şekilde dağılması olarak düşünülmektedir.

4.2.2. Elektrolüminesant aygıt üretimi için ITO kaplı cam altlıklar üzerinde QD katkılanmış PVK nanofiberlerinin biriktirilmesi

Çalışmamızın bu kısmında elektrolüminesant aygıt için QD katkılanmış PVK nanofiberlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, PVK nanofiberleri içerisindeki QD konsantrasyonu ve fiber biriktirme süresine bağlı olarak yüzey üzerindeki birim alandaki fiber yoğunluğu, fiber kesişim yoğunluğu ve fiber hizalanma açısı önemli parametreler olarak ele alınmıştır.

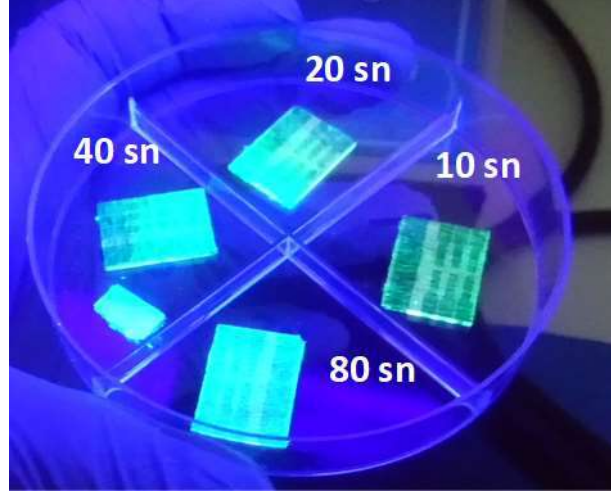
Yüzeyde tek fiber katmanı inceliğinde nanofiber kaplaması oluşturarak fiberlerin birbiri üzerine binip elektron-hole transferini etkileyeceğinden ötürü, düşük biriktirme sürelerinde (10, 20, 40 ve 80 s), dolayısıyla düşük biriktirme miktarlarında nanofiberler üretilmiştir. Nanofiberlerin belirli bir yöne yönlendirilmesi ile kesişim noktalarının azaltılması için elektroçizme işlemi 2500 rpm tambur hızında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanofiberlerin, biriktirme süresine bağlı birim alandaki ortalama sayıca yoğunluğu, sayıca fiber kesişim noktası miktarı ve yüzdece hizalanma açısı oranları numunelerden alınan SEM görüntülerinin analizi ile gerçekleştirilmiştir.

Nanofiberler %4 PVK konsantrasyonunda üretilmiştir. QD konsantrasyonları ise 48 mg/mL ve 96 mg/mL olacak şekilde iki farklı QD konsantrasyonunda üretilmiştir. Şekil 35'de görüldüğü üzere nanofiberlerin hizalanma dereceleri 80 s süresince silisyum altlıklar üzerine biriktirilen numune yüzeyinin 3 farklı bölgesinden görüntülenen toplam 100 adet fiberin yönelim açısının analizi ile gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak sayıca fiberlerin %46'sı 80°- 100° arasındaki, %78'i 70°- 110° arasındaki açılar doğrultusunda hizalanmış olup görece yüksek hizalanma değerleri elde edilmiştir.



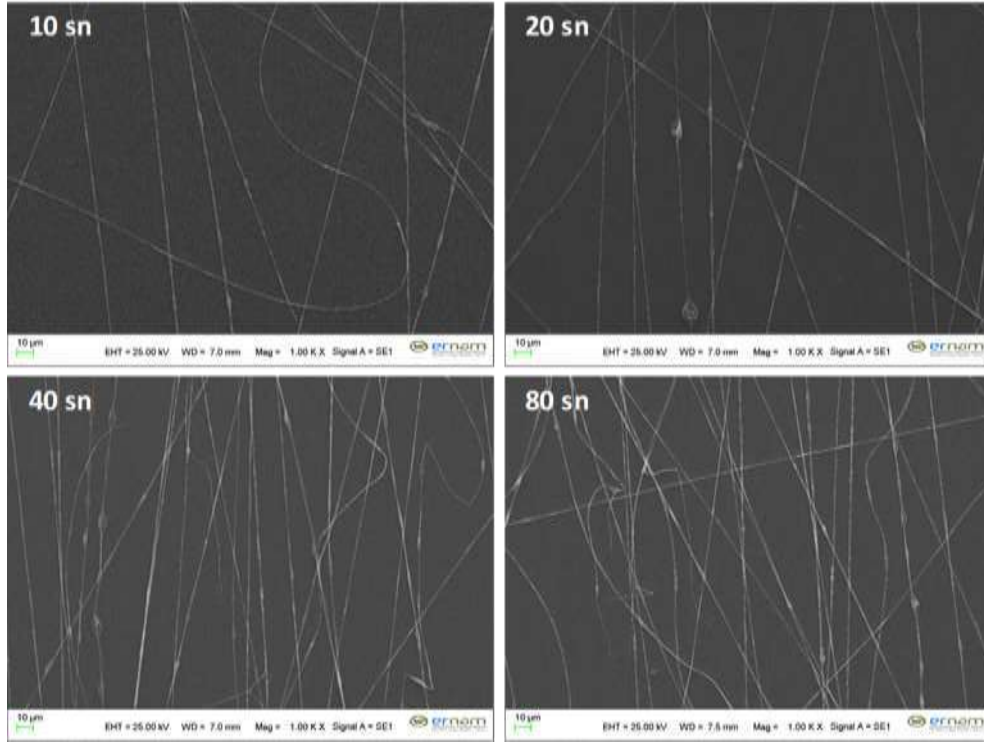
Şekil 35. 2400 rpmde ES edilmiş PVK-QD NFlerinin hizalanma miktarı grafiği

Şekil 36'da ITO kaplı cam yüzeyler üzerinde farklı sürelerde biriktirilen nanofiberlerin UV ışık altındaki görüntüleri verilmektedir. Biriktirme süresindeki artış ile ışımada şiddetinde artış görülmektedir.



Şekil 36. Farklı sürelerde biriktirilen PVK-QD numunelerinin UV ışığı uyarım altındaki fotoğrafı.

Biriktirme süresine bağlı olarak fiber yoğunluğu ve fiber kesişim miktarı incelenmiştir. Şekil 37’de farklı sürelerde silisyum altlık üzerine elektroçizme ile biriktirilen nanofiberlerin SEM görüntüsü verilmektedir. Biriktirme süresi arttıkça biriktirilen fiber miktarının arttığı açıkça görülebilir.



Şekil 37. Farklı sürelerde biriktirilen PVK-QD numunelerinin SEM görüntüleri

Ortalama sayıca fiber yoğunluğu her bir biriktirme süresinde elde edilen numunelerin farklı bölgelerinden alınan 0,22 (500x büyütme) mm² alana sahip SEM görüntülerinden sayılan fiber

miktarlarının aritmetik ortalaması alınarak bulunmuştur. Ortalama fiber kesişim miktarları da aynı yöntem izlenerek 0,056 mm² alandan (1000x büyütme) hesaplanmıştır (Tablo 4).

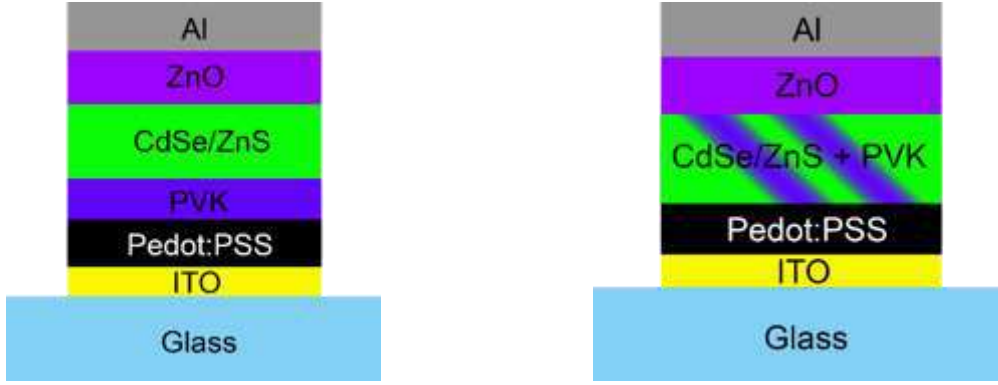
Tablo 4. Üretilen numunelerin fiber sayısı ve fiber kesişim sayısı istatistikleri

Numune kodu	Biriktirme süresi (s)	Ort. NF sayısı - std sapma	Ort. NF kesişim sayısı- std sapma
PVK96YQD6/4TOLDMF4-10	10	14,3 – 1,5	20,3 – 4,2
PVK96YQD6/4TOLDMF4-20	20	29,7 – 4,7	30,0 – 4,4
PVK96YQD6/4TOLDMF4-40	40	60,3 – 6,7	52,3 – 12,7
PVK96YQD6/4TOLDMF4-80	80	72,7 – 7,5	90,0 – 14,0

Tablo 4’de görüldüğü üzere ortalama fiber sayısı ve fiber kesişim sayısı biriktirme süresi arttıkça artmaktadır. 10 ve 20 s sürelerde kesişim miktarı olarak daha homojen (daha düşük standart sapma) yüzeyler elde edilirken daha yüksek sürelerde bu değer oldukça artmaktadır.

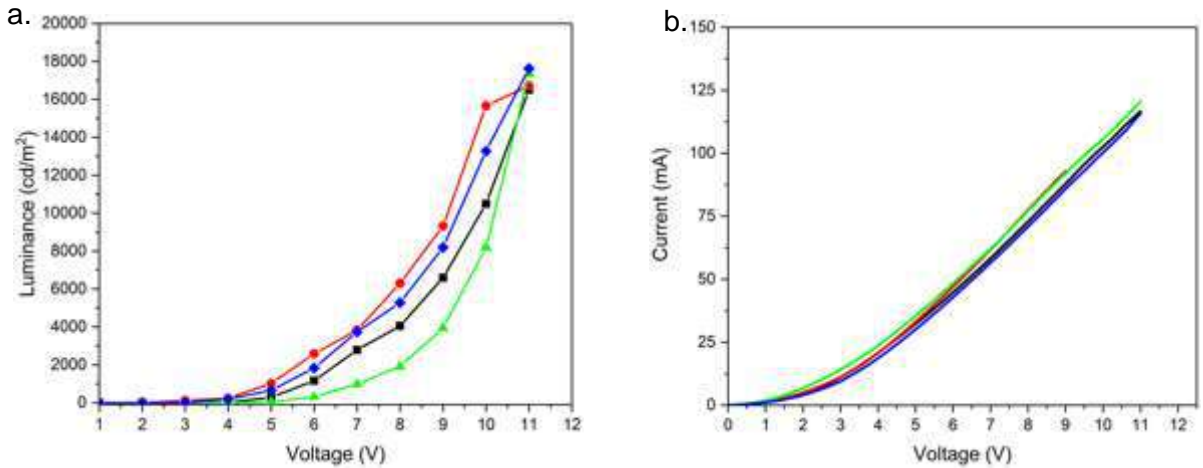
4.2.2.1. Kuantum Noktacıklar PVK Katmanı İçindeyken QLED’in Çalıştığına Gösterilmesi

OLED ve QLED’lerin standart yapısı, katman üstüne bir başka katmanın kaplanması sonucu oluşan Şekil 38’deki gibi katlı bir şekildedir. Bu katmanlardan biri aktif katmandır (örneğin kuantum noktacık katmanı) ve ışık katmanı olarak isimlendirilir. Bu katmanın ışığı için, yani LED’in çalışması için, LED’e anot ve katot uçlarından gönderilen elektron ve hole yüklerinin tam olarak ışık katmanı üzerinde buluşması gerekmektedir. Işık katmanı üzerindeki buluşmaların diğer türlü buluşmalara olan oranı ne kadar yüksek olursa LED de o kadar verimli çalışır. Bunun sağlanabilmesi için yüklerin kontrollü bir şekilde iletilebilmesi gerekmektedir. Negatif ve pozitif yüklerin iletimi kullanılan malzemeler ve kalınlıklarına göre ayarlanabilmektedir. Bu katmanlardan artı uca yakın olanlar hole iletimini, eksi uca yakın olanlar ise elektron iletimini yaparlar.

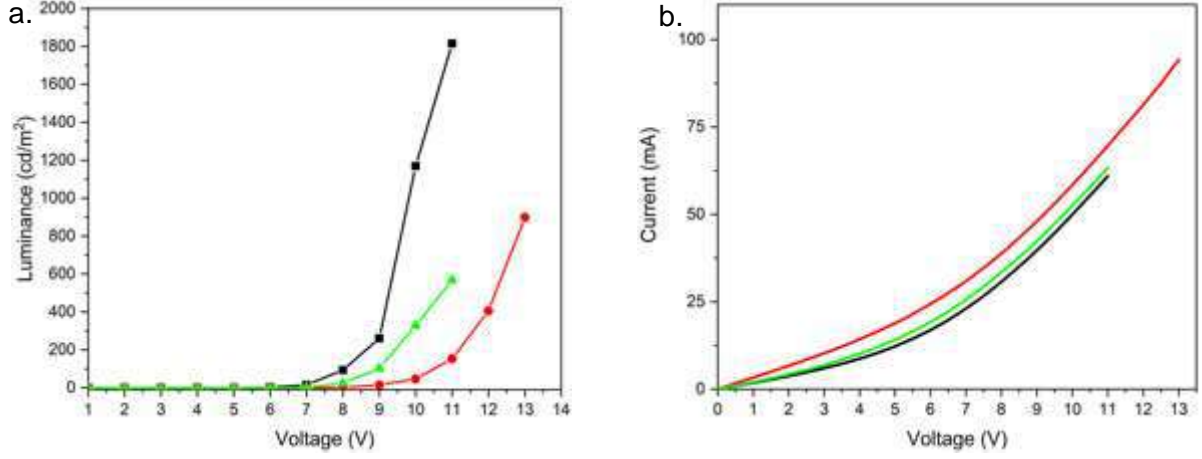


Şekil 38. Hole iletim katmanı olarak PVK içeren bir QLED'in yapısı, kuantum noktalarının PVK içinde bulunduğu QLED'in yapısı

Yük iletimi görevlerini yapabilecek özelliklere sahip çok sayıda organik ve inorganik malzeme türü bulunmaktadır. QLED yapılarında sıkça kullanılan bir hole iletim malzemesi de PVK'dır. PVK içeren yapıların iyi çalıştığı bilinmekte olup, bu yapıya sahip QLED'ler laboratuvarımızda da üretilmektedir. Ürettiğimiz bu QLED'lerin yapısı Şekil 38'de, lüminans ve elektriksel özellikleri ise Şekil 39'da görülebilir. Bununla birlikte üretilmesi amaçlanan PVK nanofiber yapıları QLED'lerin yapısı teknik olarak Şekil 38'deki gibi olmayacaktır. Çünkü kuantum noktaları, PVK nanofiberlerin içine gömülecek; yani PVK katmanının üzerinde değil içerisinde bulunacaktır. Bu durumda ayrı birer katman olan PVK ve kuantum noktalarının iç içe geçmiş bir şekilde tek bir katman gibi bulunacağı söylenebilir. Gerçek nanofiberler içeren bir QLED'in çalışıp çalışmayacağı şimdiden bilinmediği için bu yakınsama kullanılarak Şekil 38'deki gibi klasik yapıyı temel alan fakat kuantum noktalarının PVK ile karıştırılarak tek katman şeklinde kaplandığı bir yapıya sahip olan QLED'ler üretilmiş ve QLED'lerin çalışıp çalışmadığı gözlemlenmiştir. Deneylerin sonunda çalıştığı görülen QLED'lerin lüminans ve I-V ölçümleri de yapılmış, Şekil 40'da sonuçları verilmiştir.

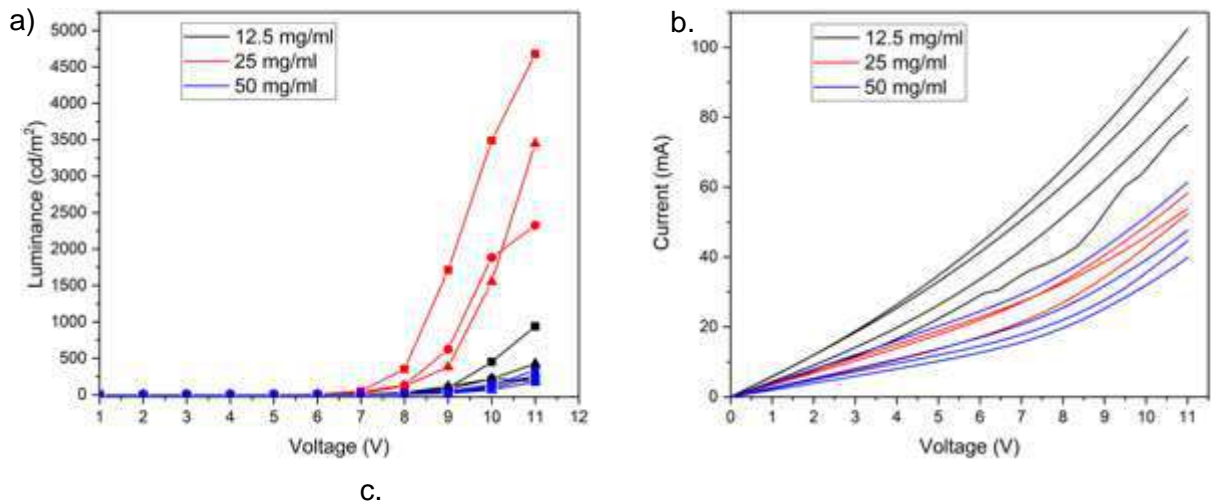


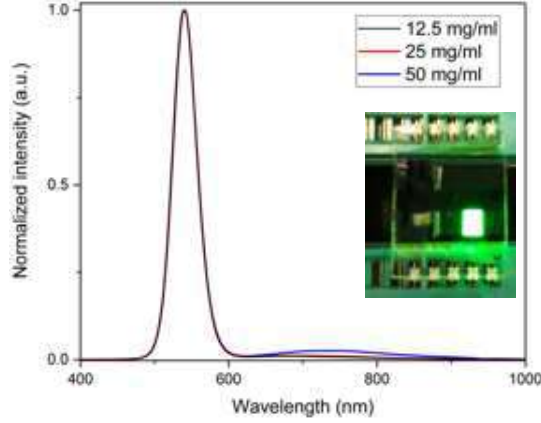
Şekil 39. Klasik yapıya sahip PVK içeren QLED'lerin (a) lüminans ve (b) elektriksel karakteristikleri



Şekil 40. Kuantum noktacıların PVK içinde bulunduğu QLED'lerin (a) lüminans ve (b) elektriksel karakteristikleri

Kuantum noktacıların PVK ile karıştırılarak kullanıldığı QLED'lerde en uygun kuantum noktacı ve PVK yoğunluklarını tespit etmek için deneyler yapılmıştır. Bunun için klasik yapıda ayrı bir katman olarak kullanılan kuantum noktacıların daha önceden tespit edilmiş en uygun yoğunluk değeri olan 25 mg/mL değeri baz alınmıştır. Bu değer, yarısı ve iki katı yoğunluklara sahip kuantum noktacı içeren PVK'lı (10mg/mL) solüsyonlar kullanılarak katmanlar oluşturulmuş ve hangi yoğunluğun QLED'de en iyi çalıştığı tespit edilmiştir. Bu çalışmalarla ilgili lüminans, I-V ve spektrum ölçümlerini içeren grafikler Şekil 41'de görülebilir. Sonuç olarak yine temel alınan değer olan 25 mg/mL oranı en yüksek parlaklık değerine ulaşmıştır.





Şekil 41. Farklı oranlardaki kuantum noktacıkların 10 mg/mL yoğunluğundaki PVK içinde kullanılarak üretilen QLED'lerin (a) lüminans, (b) elektriksel karakteristikleri ve (c) spektrumları

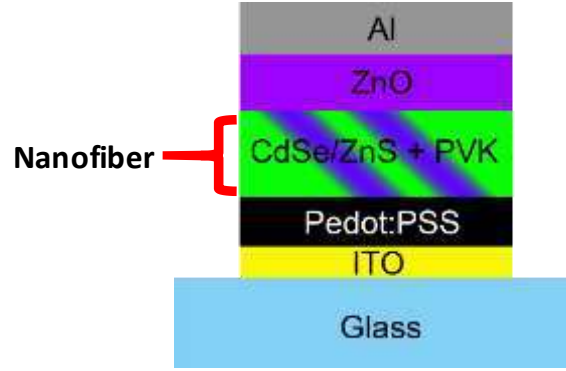
4.2.3. Kuantum Noktacık İçeren ES ile Üretilmiş Nanofiberlerin QLED Uygulamalarında Kullanım Potansiyelinin Belirlenmesi

Kuantum noktacıık içeren PVK çözeltilerinin nanofiber olarak üretilebileceğini gösterdikten sonra farklı ES süreleri ve QD konsantrasyonlarını incelemek üzere ağırlıkça %4 PVK içeren çözeltileri kullanılarak ITO kaplı QLED altlıkların üzerinde Tablo 5'de listelenen 8 farklı nanofiber hazırlanmıştır.

Tablo 5. QLED uygulaması için ITO altlıklar üzerinde üretilen PVK-QD nanofiberlerinin listesi

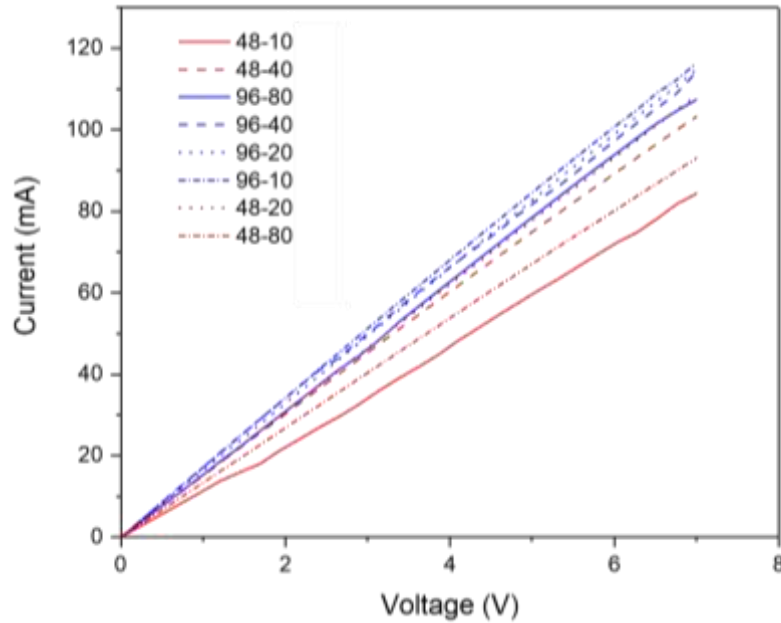
Numune Kodu	ES Süresi (sn)	QD konsantrasyonu (mg/mL)	Çözücü sistemi
96QD6/4DMFTOL4-10	10	96	6/4 DMF-TOL
96QD6/4DMFTOL4-20	20		
96QD6/4DMFTOL4-40	40		
96QD6/4DMFTOL4-80	80		
48QD6/4DMFTOL4-10	10	48	
48QD6/4DMFTOL4-20	20		
48QD6/4DMFTOL4-40	40		
48QD6/4DMFTOL4-80	80		

Elde edilen nanofiberler Şekil 42'de gösterilen QLED tasarımında kullanılmıştır.



Şekil 42. Kuantum noktacıkların hole iletim katmanı olarak PVK nanofiberleri içerisinde olduğu QLED yapısı.

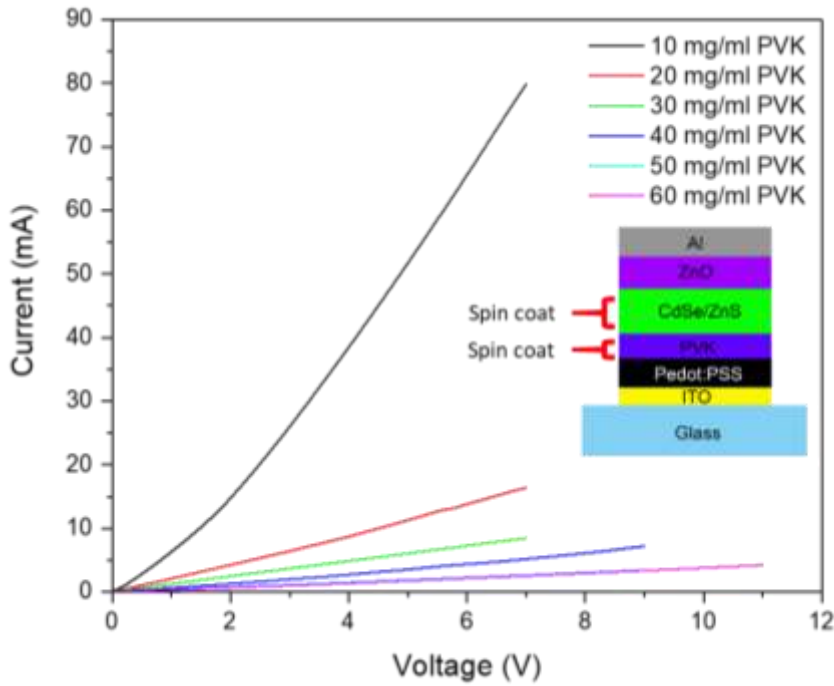
Daha önceki bölümdeki çalışmalarımızda temel yapıyı esas alan fakat kuantum noktacıkların PVK ile karıştırılarak birleşik katman şeklinde döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplandığı uygulamalarımızda QLED aygıtlarının ışıdığı gösterilmiştir. Aynı yaklaşım kullanılarak PVK-QD katmanı homojen olarak değil nanofiber formunda uygulanmış ve bu yapıların I-V ölçümleri yapılmıştır (Şekil 41).



Şekil 43. Hole iletim katmanı olarak PVK-QD nanofiberleri içeren QLEDlerin elektriksel karakteristikleri

PVK-QD nanofiber katmanı içerecek şekilde tasarlanan QLED'lerde ışığa gözlenmemiştir. Şekil 43'deki I-V grafiğinde görüldüğü üzere elektriksel olarak rezistif bir davranış sergilemişlerdir. Bu durumun sebebi olarak iki olasılık bulunmaktadır: 1. PVK-QD nanofiberlerinin alttaş üzerindeki 400 ila 700 nm arasında değişebilen yüksekliğinin kuantum

noktacıklara yük iletimini engellemesi, 2. nanofiberlerin tüm yüzeyi kaplayan homojen bir tabaka oluşturmaması nedeniyle yüklerin ışıma oluşturmadan PEDOT:PSS ve ZnO katmanların arasında kısa devre oluşturmasıdır. Bu sebeple öncelikle katman kalınlığının etkisini görmek için PVK nanofiberlerinde kullanılan 1100 kg/mol molekül ağırlığına sahip PVK polimerinin farklı konsantrasyonlarındaki (10 ila 80 mg/mL) çözeltilerinin döndürmeli kaplama ile homojen kaplanmasıyla QLED özellikleri araştırılmıştır (Şekil 44). Çözeltiler klorobenzende hazırlanmış olup kuantum noktacıklar PVK üzerine ayrı bir katman olarak kaplanmıştır.



Şekil 44. Farklı konsantrasyonlarda PVK (1100 kg/mol) hole iletim katmanına sahip QLED'lerin elektriksel karakteristikleri. Grafik içi figür oluşturulan QLED'lerin yapısını göstermektedir.

Şekil 44'de elektriksel davranışları gösterilen 10 ila 40 mg/mL arasındaki PVK konsantrasyonlarında oluşturulan QLED'lerin ışıma yaptıkları görülmüştür. Fakat 50, 60 ve 80 mg/mL konsantrasyonda oluşturulan hole filmlerinden oluşan QLED'lerin ışıma yapmadığı gözlemlenmiştir. Bu konsantrasyonlarda hole iletim katmanının yük iletimi için fazla kalın olduğu anlaşılmış, aynı durumun PVK nanofiberlerde de oluşmuş olabileceği değerlendirilmiştir.

Bunlar dışında PVK nanofiberleri oluşturulurken kullanılan toluen çözücüsünün, PVK molekül ağırlığının kaplama kalınlığı üzerindeki etkisini görebilmek için Tablo 6'da gösterilen farklı konsantrasyonlarda ve farklı çözücülerde hazırlanan PVK çözeltileri silisyum altlıklar üzerine döndürmeli kaplama (2000 rpm, 3 dk) ile kaplanmış ve elipsometre ile kalınlıkları ölçülmüştür. Silisyum üzerinde ve kuantum noktacıklar içermeden kaplamaların yapılmasının sebebi

elipsometrelerdeki opak altlık gereksinimi ve tutarlı ölçümler yapabilmek için doğru kırılma indisinin bilinmesi gerektiğidir. Kaplamanın kırılma indisi PVK içerisinde eklenecek malzemelerle değişeceği için referans olarak saf PVK çözeltileri kullanılmış ve elipsometrede kalınlık ölçümü için güvenilir referanslar oluşturulmuştur. Böylece QLED üzerinde oluşturulacak kaplamaların kalınlığı hakkında daha güvenilir ölçümlerin yapılmasına imkân sağlanmıştır.

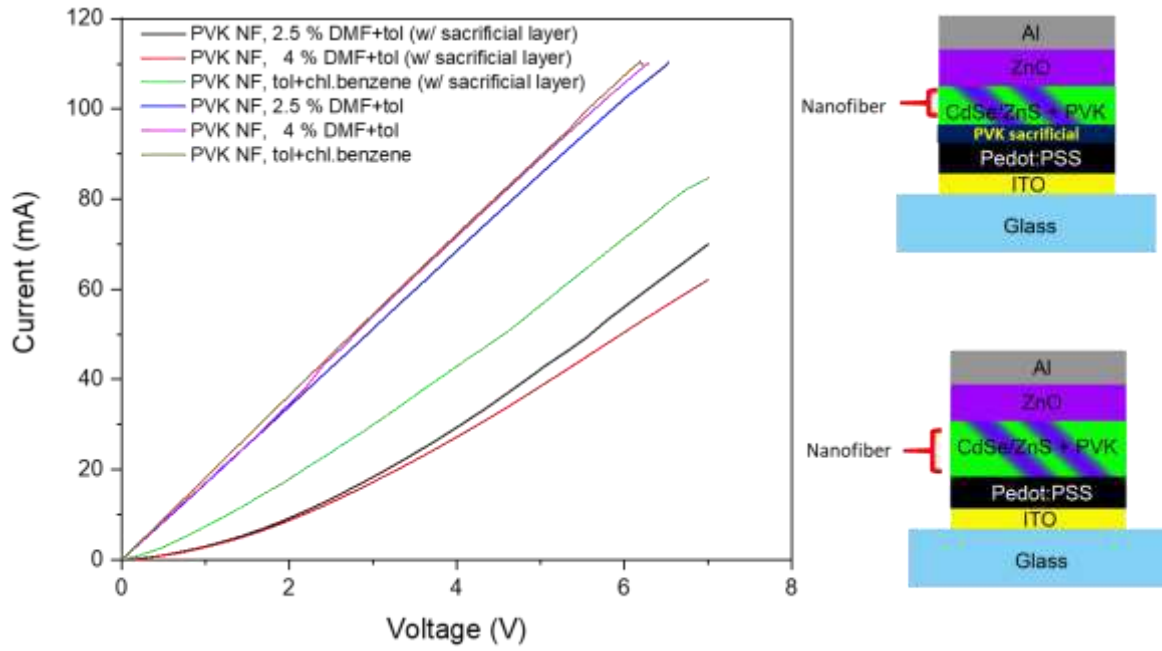
Tablo 6. Farklı parametrelerde hazırlanan PVK katmanlarının elipsometrik kalınlık verileri

Konsantrasyon (mg/ml)	Çözücü	Polimer	Kalınlık (nm)
2	Toluen	PVK 1100k	5,9
3	Toluen	PVK 1100k	8
5	Toluen	PVK 1100k	12,4
10	Toluen	PVK 1100k	20,1
2	Klorobenzen	PVK 1100k	6
3	Klorobenzen	PVK 1100k	8,7
5	Klorobenzen	PVK 1100k	16,2
10	Klorobenzen	PVK 1100k	41,8
10	Klorobenzen	PVK 25k	36,3

Yaptığımız deneyler sonunda nanofiberlerde kullanılan 1100 kg/mol molekül ağırlığındaki PVK'nın toluen içerisinde homojen çözülmediği çözeltilerin bulanık olduğu görülmüştür. Yeterince stabil bir çözelti elde edilemediği için elipsometrik kalınlık verilerinde 10 mg/mL konsantrasyonda dahi 20,1 nm gibi klorobenzene nazaran oldukça düşük kalınlık elde edildiği görülmüş, ayrıca kaplama üzerinde dalgalanmalar gibi homojensizlikler gözlemlenmiştir. Öte yandan PVK klorobenzen içerisinde oldukça stabil bir şekilde çözüldüğü için homojen kaplamalar elde edilebilmiştir. 10 mg/mL konsantrasyonunda PVK 1100 kg/mol ile 25 kg/mol arasında elipsometrik incelik bakımından büyük bir fark görülmemiştir.

Kuantum noktacak yüklü nanofiberlerin QLED uygulamasında çalışmamasının sebebi ile ilgili olasılıklardan ikincisi olan nanofiberler arasındaki boşlukların bir kısa devreye sebep olma ihtimalinin araştırılması için de deneyler yapılmıştır. Bu amaçla ilk olarak boşluklardaki kısa devreleri tamamen yok etmesi ya da azaltması dönele kaplama ile ince bir ön PVK katmanı (sacrificial layer) oluşturulması ve PVK-QD nanofiberlerin bu katmanın üzerine yerleştirilmesi düşünülmüştür. Bu katman PEDOT:PSS üzerine PVK-QD nanofiberleri biriktirilmeden önce 3

mg/mL konsantrasyonda PVK 25k-klorobenzen çözeltisinden dönele kaplama ile elde edilen ince filmlerin oluşturulması ile elde edilmiştir. Ayrıca DMF'nin etkisini görebilmek amacıyla farklı PVK konsantrasyonlarında, farklı çözücü sistemlerinde ön PVK katmanı ile birlikte veya ön PVK katmansız QLED'ler hazırlanmıştır. Şekil 45'de kütlece %2,5 ve %4 PVK konsantrasyonunda ön PVK katmanlı ve katmansız DMF/toluen ve klorobenzen/toluen çözücü sistemlerinden elektrospinlenmiş 25 mg/mL kuantum noktacık konsantrasyonunda nanofiberler kullanılan QLED'lerin I-V grafiği incelenmiştir.



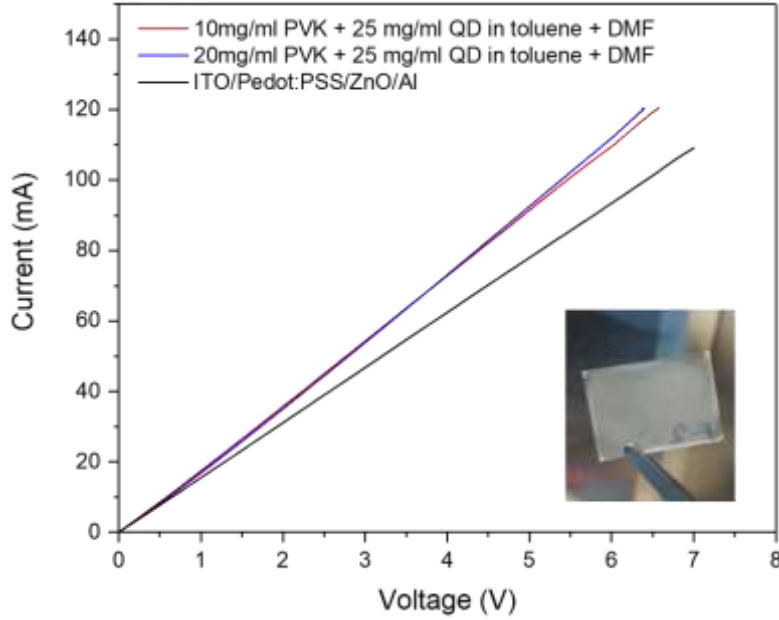
Şekil 45. Farklı parametrelerde ve aygıt tasarımında üretilen hole iletim katmanı olarak PVK-QD nanofiberleri içeren QLED'lerin elektriksel karakteristikleri ve aygıt yapısı

Bu parametreler kullanılarak üretilen QLED'lerin ışımadığı görülmüştür. Fakat elektriksel karakteristikleri incelendiğinde ön PVK katmanı (sacrificial layer) kullanılan PVK-QD nanofiberli QLED'lerin I-V karakteristiğinin tam rezistif olmadığı, diyot benzeri bir davranış sergilediği görülmüştür.

Şekil 44-45 ve Tablo 6'dan elde edilen bilgiler ışığında farklı çözücü sistemlerinde, polimer konsantrasyonunda ve aygıt tasarımlarında kuantum noktacık içeren PVK nanofiberlerin bu kalınlıklarda QLED uygulamasında çalışmadığı görülmüştür.

Nanofiber içeren QLED'ler ile ilgili diğer bir faktörün kullanılan DMF çözücüsü olduğu düşünülmüştür. Bunun nedeni kuantum noktacıkların DMF içerisinde tam olarak homojen olarak dağılmamasından ötürü uygun bir hole iletim katmanı hazırlanamaması olasılığıdır. Bu amaçla toluen-DMF içeren PVK-QD çözeltilerinden hazırlanan ince film (spin) kaplamalarının

QLED'de çalışıp çalışmadığı test edilmiştir (Şekil 46). Ayrıca bu deney sırasında bir numune de kısa devre olasılığını başka bir yolla test etmek amacıyla PEDOT:PSS ve ZnO arasına başka hiçbir kaplama yapılmadan hazırlanmıştır. Bu şekilde bilerek kısa devreye sebep olunmuş ve cihazın I-V karakteristiği ölçülmüştür (Şekil 46).



Şekil 46. Hole iletim katmanı olarak DMF içeren çözeltilerden oluşturulmuş PVK-QD (spin) kaplı homojen filmlerinden oluşturulmuş QLED'lerin ve kısa devre olasılığının test edilmesi için hazırlanmış numunenin elektriksel karakteristikleri ve kaplama görüntüsü (görüntü DMF'li örneklerle aittir)

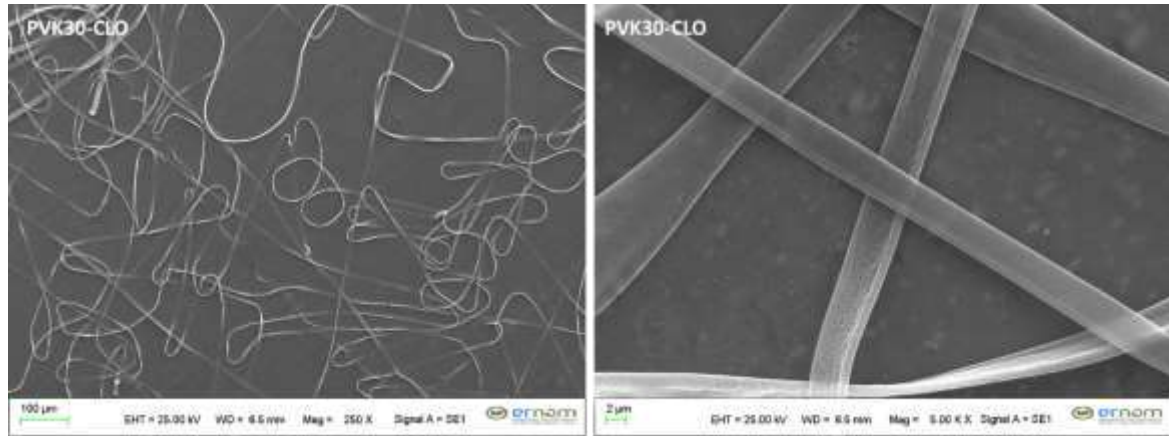
Şekil 46'da görüldüğü gibi DMF içeren çözeltilerden üretilmiş PVK-QD kaplamasının düzgün ve stabil olmadığı, kuantum noktacıklar DMF'de homojen dağılmadığı için partiküllü bir yüzey kaplaması oluşturduğu ve kaplanan filmin opak olduğu ve ışımadığı görülmüştür. Ayrıca kısa devre olduğu durumda ortaya çıkacak I-V grafiğinin incelenmesi için üretilen numunenin de nanofiber içeren QLED'ler gibi rezistif özellik gösterdiği görülmüştür.

Fiber formundaki nanoyapıların görece yüksek kalınlıkları sebebiyle silindirik nanofiberler haricinde farklı çözelti parametreleri kullanılarak yük iletimi için 100 nm altında kalınlığa sahip olabilecek nanoşerit tarzı yapıların oluşturulması için Tablo 4'de gösterilen parametrelerde farklı PVK-QD nanoşeritlerinin üretilmesi yoluna gidilmiştir. Bu süreçte bir önceki çalışmada DMF'nin negatif etkisi görüldüğü için elektrospin çözücüsü olarak DMF kullanılmamıştır.

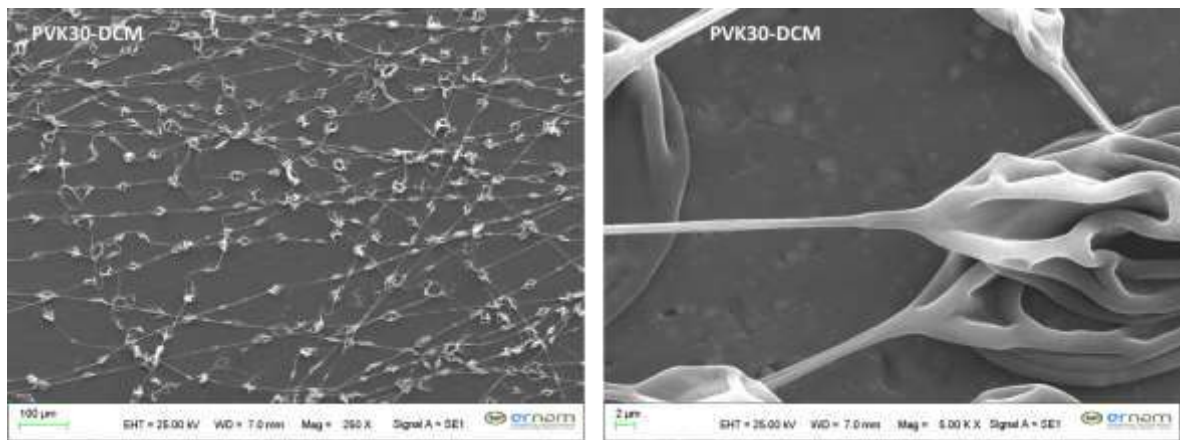
Tablo 7. Farklı PVK-QD nanofiberleri için belirlenen parametreler

Numune adı	Çözücü	PVK konsantrasyonu (mg/mL)
PVK30-CLO	Kloroform	30
PVK30-DCM	Diklorometan	30
PVK30-THF	Tetrahidrofuran	30
PVK40-CB/CLO	Klorobenzen - kloroform	40
PVK40-CB/DCM	Klorobenzen - diklorometan	40
PVK30-CB	Klorobenzen	30
PVK40-CB	Klorobenzen	40
PVK50-CB	Klorobenzen	50

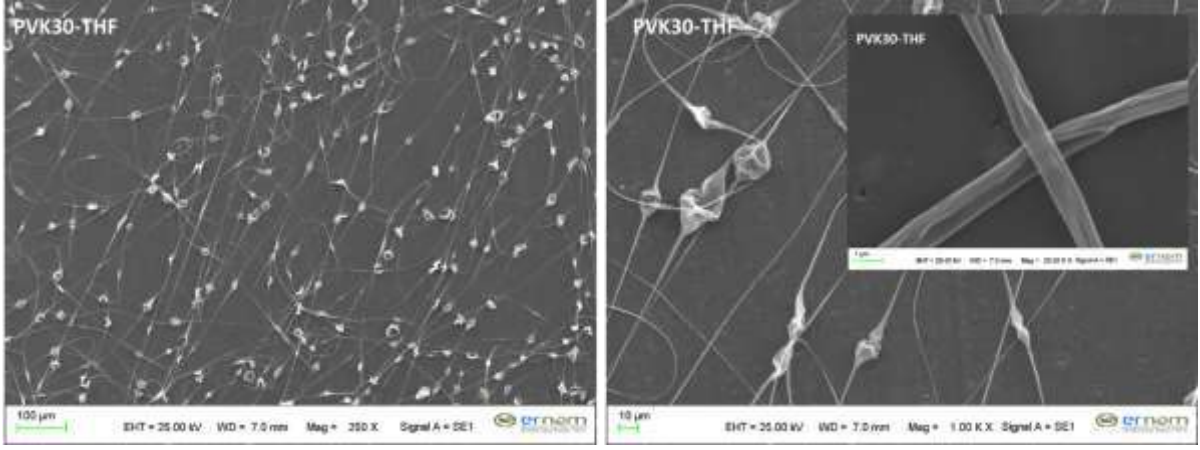
Tablo 7’de parametreleri verilen çözeltiler elektrospinlenmiş ve SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 47-52)



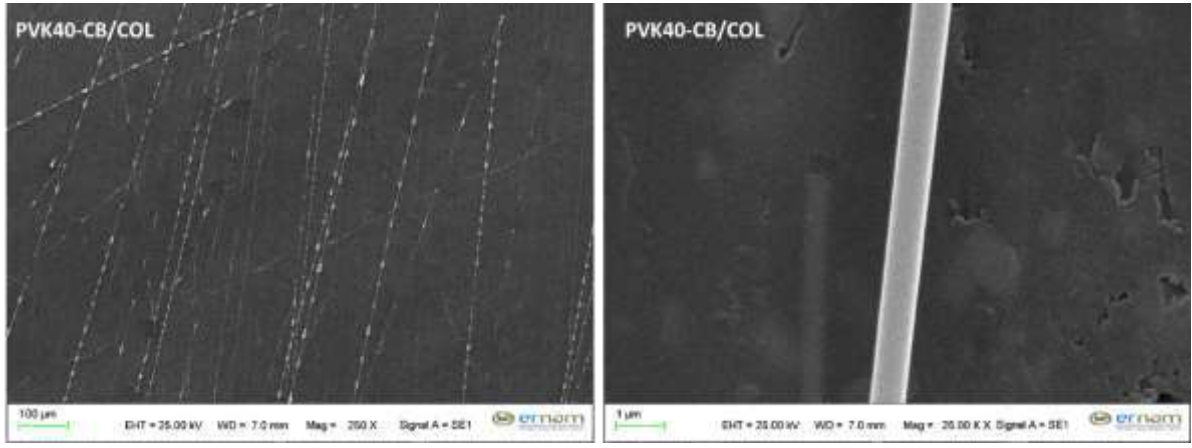
Şekil 47. PVK30-CLO elektrospin yapılarının SEM görüntüleri



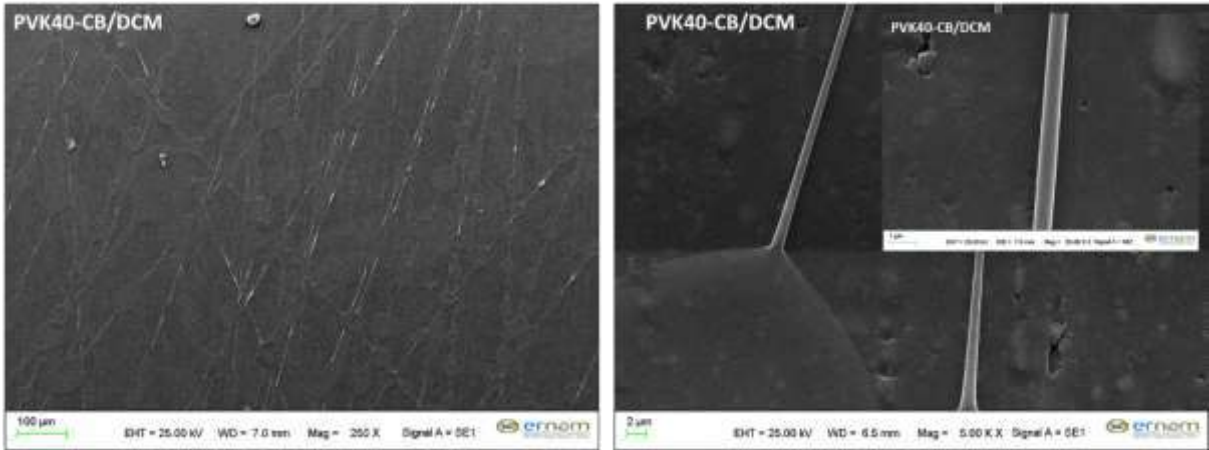
Şekil 48. PVK30-DCM elektrospin yapılarının SEM görüntüleri



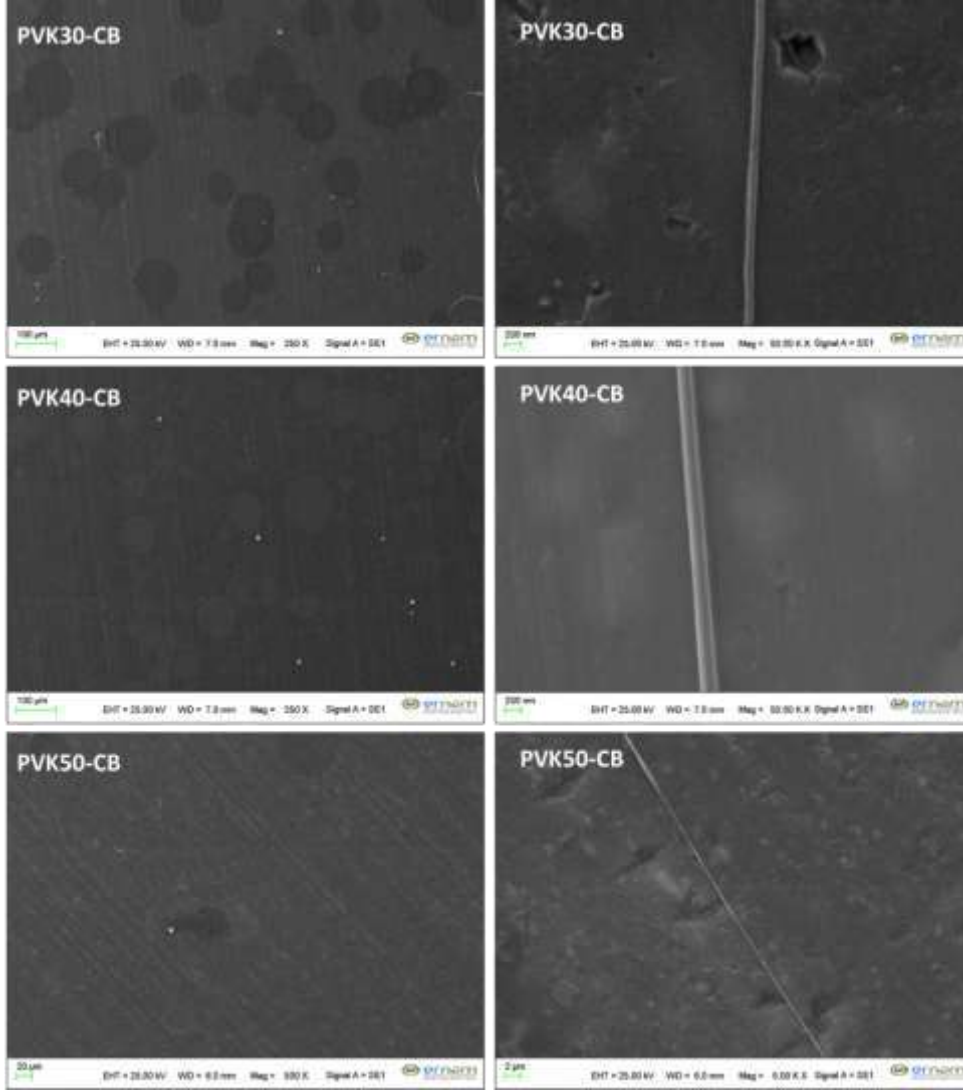
Şekil 49. PVK30-THF elektrospin yapılarının SEM görüntüleri



Şekil 50. PVK40-CB/COL elektrospin yapılarının SEM görüntüleri



Şekil 51. PVK40-CB/DCM elektrospin yapılarının SEM görüntüleri

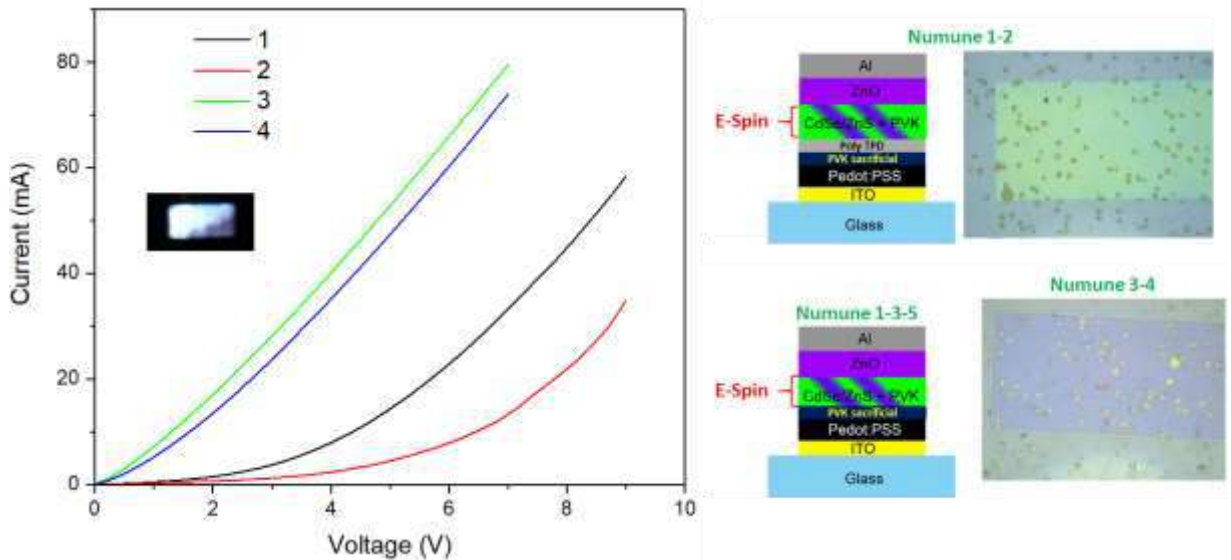


Şekil 52. PVK30-40-50-CB/DCM elektrospün yapılarının SEM görüntüleri

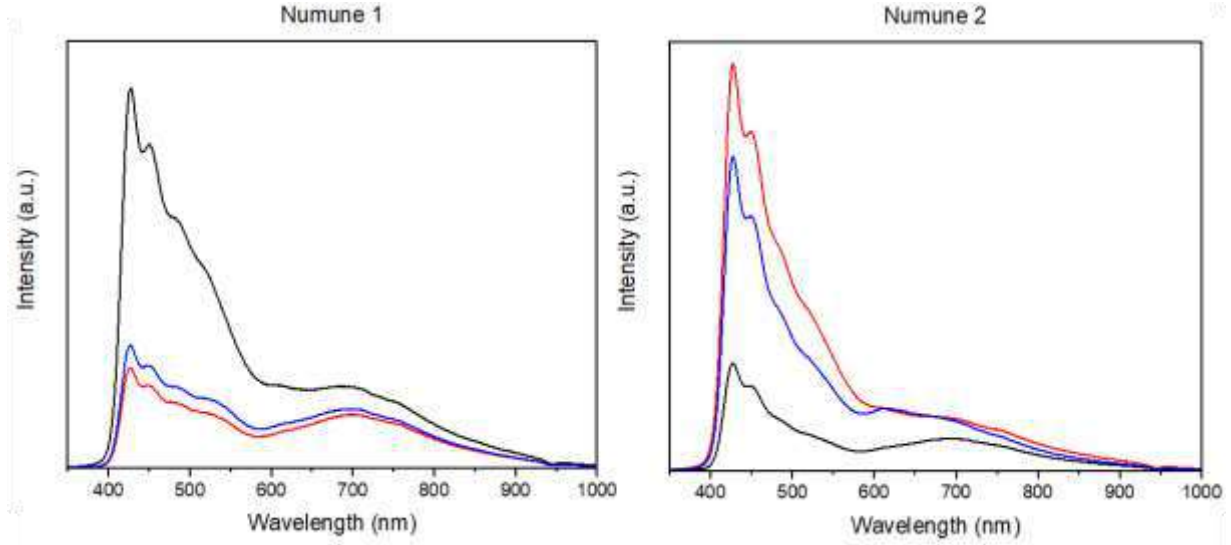
Farklı çözücülerde hazırlanan elektrospünlenmiş PVK yapıların Şekil 45-50'de gösterilen SEM resimleri incelendiğinde öncelikle kloroform ile üretilen yapıların nanoşeritlere (Şekil 47) benzediği tespit edilmiştir. Kloroformun uçucu ve diğer çözücülere nazaran düşük elektrik iletkenliğine sahip olması sebebiyle elde edilen yapıların birkaç mikronluk yassı şeritler olarak oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu boyutlardaki yapıların QLED uygulaması için uygun olmadığı anlaşılmıştır. Diğer yandan görece daha yüksek iletkenliğe sahip elektrospün uygulamalarında farklı çözücü sistemleriyle oldukça fazla kullanılan DCM'in tek başına kullanılmasıyla oluşturulmuş yapılara (Şekil 48) bakıldığında ise fiberlerin kalın olduğu ve ayrıca fiberler üzerinde DCM'in yüksek uçuculuğu sebebiyle boşluklara sahip çok sayıda boncuk oluşumu görülmüştür. Bu yapılar hem fiberlerin kalın olması hem de boncukların fiberlerin altlığı temas etmesini engellemesi sebebiyle QLED uygulamalarında kullanımı uygun görülmemiştir. Aynı etki THF ile oluşturulmuş yapılarda da görülmüştür (Şekil 49). Bu çözücülerin uçuculuğunun

yüksek olması daha sonraki aşamada uçuculuğu az bir çözücü ile oluşturdukları sistemleri denemeye sevk etmiştir. Görece iyi iletkenliğe sahip klorobenzen ile DCM ve kloroformun aynı hacimde oluşturdukları çözelti sistemlerinden elde edilmiş yapılar incelenmiştir (Şekil 50-51). Kloroform-klorobenzen ile elde edilmiş espin yapılarında 400-700 nm genişliğinde fiberler elde edilmiştir. Diğer yandan fiberlerin üzerinde lokal olarak boncuk tarzı yapıların oluştuğu görülmüştür. Her ne kadar daha önceki reçetemizde oluşturduğumuz fiber çaplarından daha düşük çapa sahip olsalar da yük iletimi için gerekli olduğunu düşündüğümüz 100 nm altı kalınlıklar elde edilememiştir. Klorobenzen-DCM çözeltisinden ve tek başına farklı polimer konsantrasyonlarında klorobenzenden (Şekil 52) oluşturulmuş yapılar incelendiğinde ise elektospinleme ile elektrospreyleme proseslerinde elde edilebilen morfolojilerin birlikte görüldüğü tespit edilmiştir. Büyük damlacıklar ve özellikle tek başına klorobenzen ile oluşturulanlarda bu damlacıklar arasında 100 nm altındaki genişliklerde nanofiberlerin oluştuğu görülmüştür. Ayrıca damlacık kalınlıklarının da 100 nm altında olduğu PVK konsantrasyonu arttıkça hem damlacıkların kalınlığının hem de nanofiber genişliğinin dolayısıyla kalınlığının arttığı görülmüştür.

Alternatif bir yaklaşım olarak ön PVK katmanı üzerine bir diğer hol iletim malzemesi olan poly-TPD kaplanmış ve PVK-QD nano fiberler bu katmanın üzerine gelecek şekilde bir aygıt tasarlanmış ve üretilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda etkin bir yük iletimi elde edilemediği ve poly-TPD katmanının ışıdığı görülmüştür (Şekil 53-54).

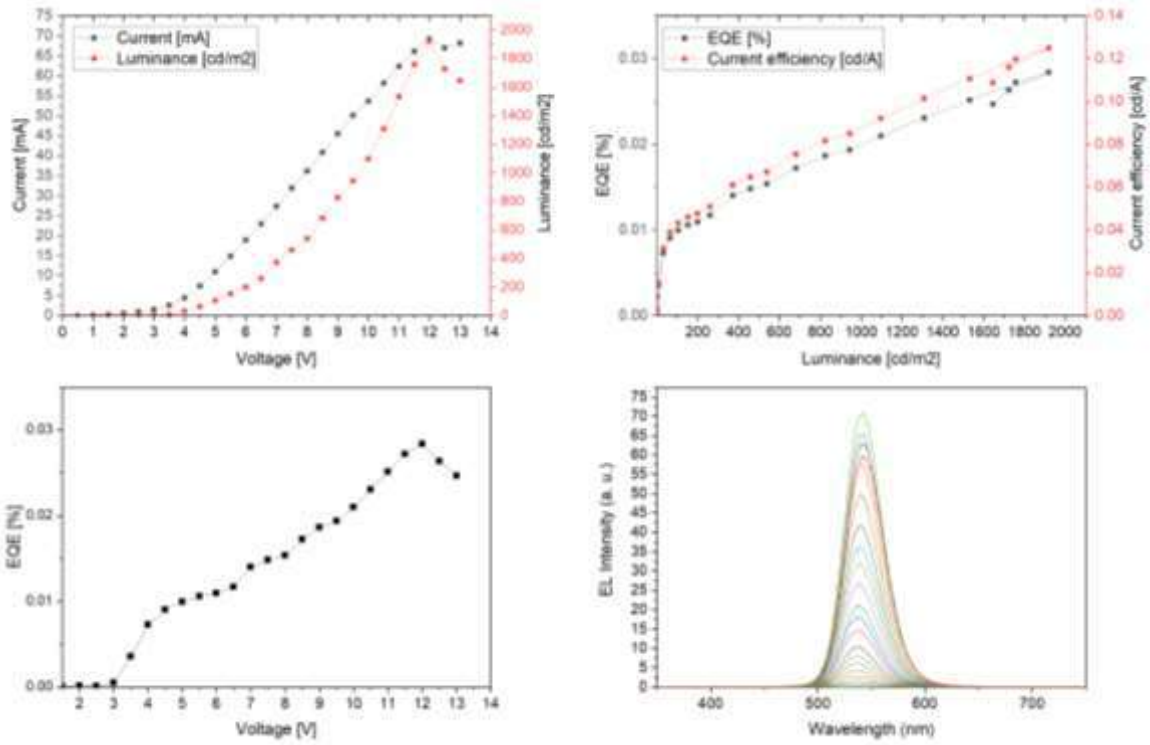


Şekil 53. Ön PVK üzerine poly-TPD kaplanarak üretilen QLED'lerin I-V grafikleri



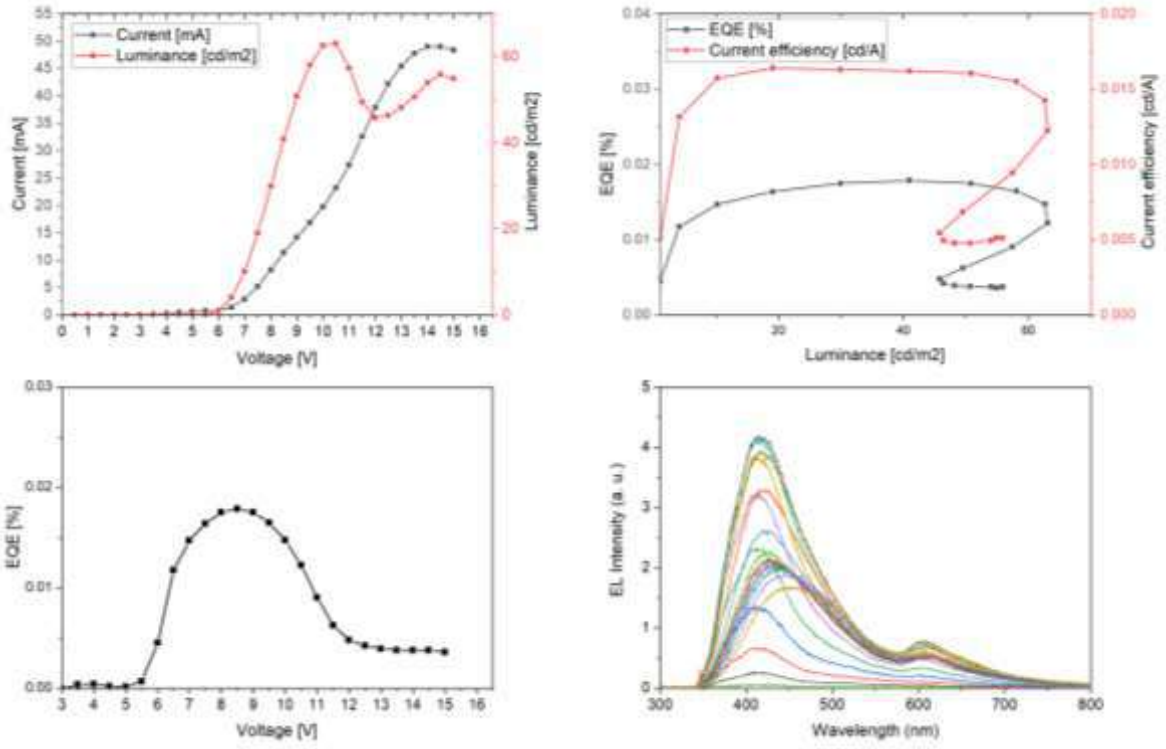
Şekil 54. Ön PVK üzerine poly-TPD kaplanarak üretilen QLED'lerin ışım spektrumları

PVK nanofiberlerinin kalınlık problemi sebebiyle başka bir yaklaşım olarak hole iletim katmanı olarak döndürmeli kaplama ile üretilmiş PVK homojen filmler üzerine kuantum noktacıklar içeren fakat fiber yapıcı olarak PVK yerine poli(etilenoksit) (PEO) çözeltileri elektrospinlenmiştir. Bu süreçte 300 kg/mol molekül ağırlığında PEO iki farklı çözücü sisteminde hazırlanmıştır. Bunlardan ilki klorobenzen içerisinde %9 PEO ve 25 mg/mL kuantum noktacık konsantrasyonunda hazırlanarak elektrospin yapılan, diğeri ise saf su içerisinde %15 PEO ve su fazındaki kırmızı ışıyan 25 mg/mL kuantum noktacık konsantrasyonunda hazırlanarak elektrospin yapılan numunelerdir. PEO/QD-klorobenzen çözeltileri 15 kV'da, PEO/kırmızıQD-saf su çözeltileri ise 24 kV'da QLED yapısının PVK katmanı üzerine elektrospinlenmiştir. Ayrıca PVK katmanı üzerine QD-PEO homojen kaplamasından yapılmış QLED de PEO'nun transport sırasında bariyer görevi görüp görmeyeceği hakkında kontrol deneyi olarak uygulanmıştır (Şekil 55). Burada PEO kullanılmasının sebebi erime noktasının PVK'ya göre çok daha düşük olması (65°C), aygıt yapılırken uygulanan sıcaklıkta nanofiber formundan çıkıp yayılarak ince şeritler oluşturabileceği böylece PVK ile iletken katman arasında bariyer etkisi yaratmayacağı ile ilgili öngörümüzdür.

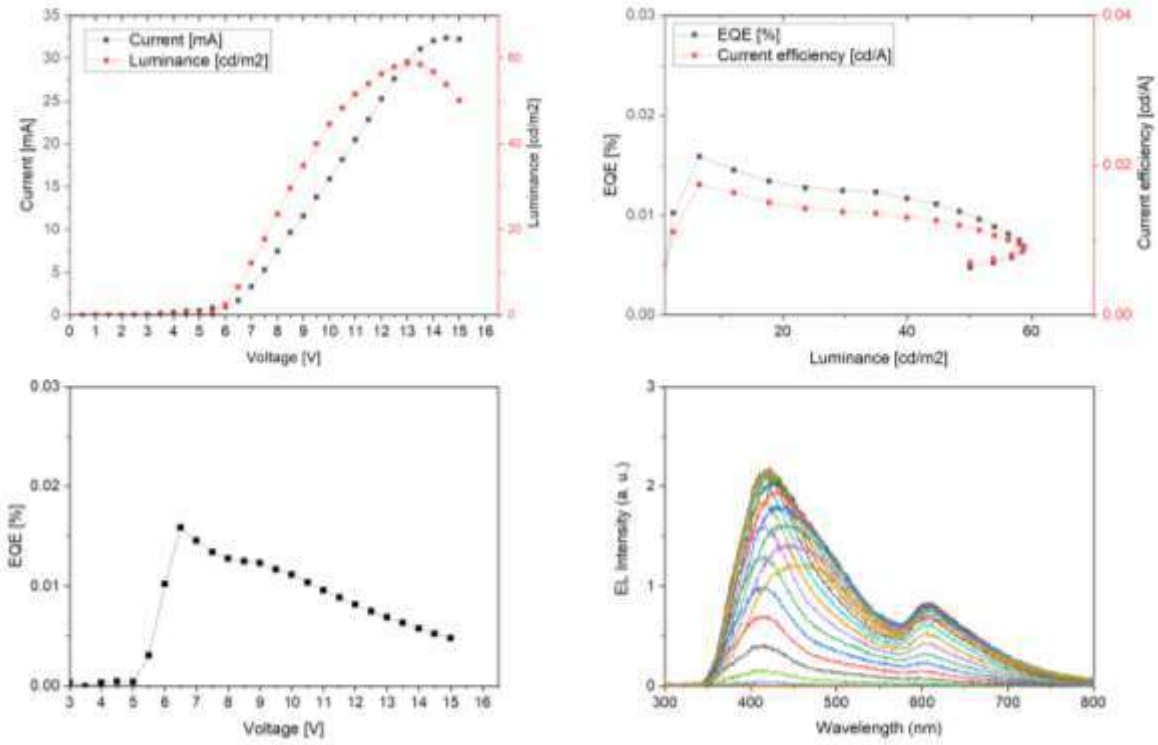


Şekil 55. PVK hole katmanı üzerine homojen (spin) kaplanmış PEO-QD yapıları QLED'in elektriksel, lüminesans ve verimlilik karakteristikleri.

Şekil 55'de görüldüğü gibi elektriksel ve lüminesans karakterizasyonları homojen (spin kaplama) PEO filmi ile yük bloklama etkisi görülmemiş ve bu yöntem ile üretilen QLED çalışmıştır. Fakat saf su ve klorobenzen içerisinde hazırlanan PEO çözeltilerinden elde edilen nanofiberli QLED'lerde baskın bir PVK kaynaklı olduğu düşünülen ışımaya görülmüştür. Bununla birlikte küçük bir miktar da olsa kuantum noktacık ışınması gözlemlenmiştir. (Şekil 56-57). Bu sonuçlar, PEO tabanlı nanofiberlerin ilerleyen çalışmalarda potansiyelini göstermektedir.



Şekil 56. PVK hole katmanı üzerine nanofiber olarak kaplanmış PEO/saf su-kırmızı QD yapıli QLED'in elektriksel, lüminesans ve verimlilik karakteristikleri.



Şekil 57. PVK hole katmanı üzerine nanofiber olarak kaplanmış PEO/CB-QD yapıli QLED'in elektriksel, lüminesans ve verimlilik karakteristikleri.

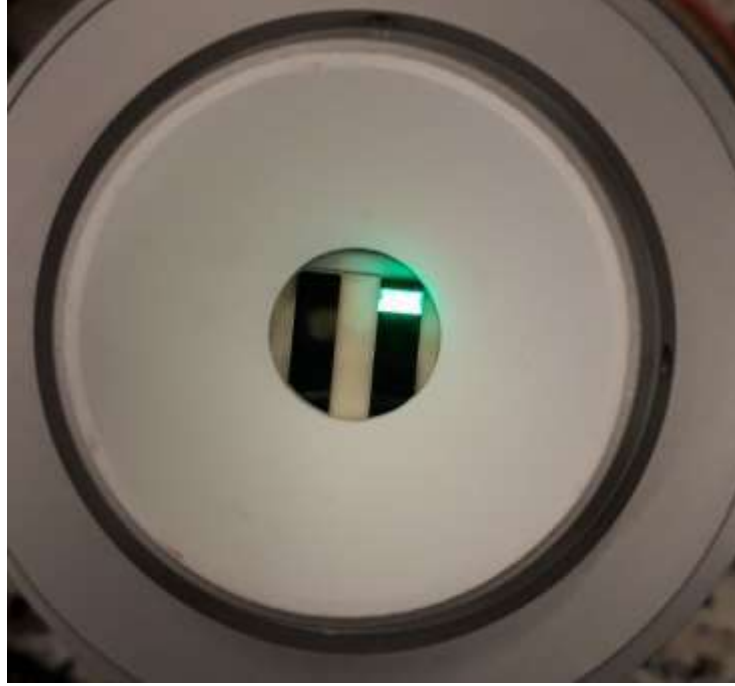
Nanofiberlerin çok ince olması ve birbiri üzerine birikmeyle kalınlık arttırarak bariyer etkisi yaratmaması için düşük miktarda yüzeyde üretilmesi sonucu, düşük seviyede bir ışımada elde edilmiştir. İnce nanoşeritlerin içerisindeki kuantum noktacıklardan gelen düşük miktardaki fotonların aygıt içerisinde bulunan diğer katmanların ışınmasıyla oluşan fotonlar arasında kaybolmakta olduğu düşünülmektedir. Şekil 53 ve 54'deki veriler bu düşüncemizi desteklemektedir. ES yöntemi ile üretilmiş nanofiberlerden kaynaklanan bu dezavantajlardan ötürü ES ile üretilmiş nanofiberlerle QLED üretimi gerçekleştirilememiş, alternatif fiber üretim yöntemi olarak E-jet kullanılmıştır. Bu yöntem ile kuantum noktacık içeren polimerik yapılar kalınlığı düşük, şerit şeklinde, birbiri üzerine binmeyen, istenilen pozisyonlarda ve aralıklarda diziler halinde fiber formunda üretilmiştir. E-jet yöntemini kullanmanın bir diğer avantajı da polimer matris kullanılmadan da desenleme işleminin yapılabilmesidir. Üretilen nanofiberler QLED uygulamalarında kullanılmış ve aygıtların çalıştığı görülmüştür. Bu konuya ait detaylı bilgi Bölüm 4.6'da anlatılmıştır.

4.3. Döndürmeli Kaplama ile Monokromatik QLED'lerin Üretilmesi ve Verimliliğini Geliştirmeye Yönelik Yapılan Çalışmalar

QLED'lerin temel yapısı yük iletimini sağlayan katmanlardan ve ışık yayan katmandan oluşmaktadır. Sıralamak gerekirse en temel haliyle Anot / Hol Enjeksiyon Tabakası (HIL) / Hol İletim Tabakası (HTL) / Quantum Dot Tabakası / Elektron İletim Tabakası (ETL) / Katot şeklindedir. Çalışmalarımızda anot olarak saydam bir iletken olan Indium Tin Oxide (ITO), HIL tabakası olarak PEDOT:PSS, HTL tabakası olarak PVK (polyvinyl carbazole) ve Poly-TPD (Poly(N,N'-bis-4-butylphenyl-N,N'-bisphenyl)benzidine), ETL tabakası olarak laboratuvarımızda sentezlediğimiz çinko oksit(ZnO) nano parçacık, katot olarak ise alüminyum kullanılmaktadır. İlk etapta hücre mimarilerinin QLED verimi üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Bu süreçte tekil olarak yeşil, kırmızı ve mavi kuantum noktacıklardan döndürmeli kaplama ile oluşturulmuş QLED'ler ayrı ayrı karakterize edilmiştir.

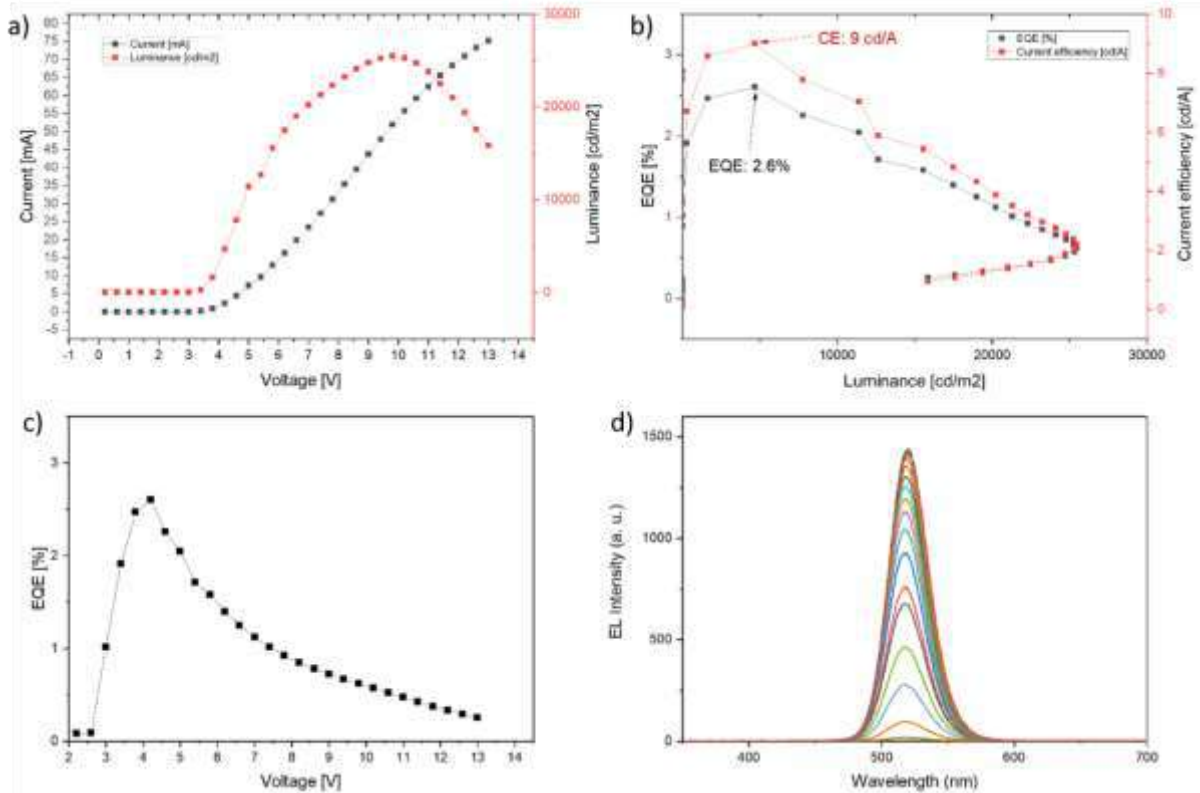
i. Yeşil QLED

Yeşil QLED'lerin katman sıralaması ITO/PEDOT:PSS/PVK/QD/ZnO/Al şeklindedir. Üretim yöntemi yukarıda tamamen sıvı fazdaki malzemelerle yapılmaktadır (all solution processed). Bu yöntem maliyet etkin ve seri üretime daha uygun olarak kabul edilmektedir. Üretilen QLED'lerde yeşil ışık yayan CdSe/ZnS tipi kuantum noktacıklar kullanılmıştır. Kuantum noktacıklar toluende çözülerek kaplanmıştır. Yapılan deneylerde kaplama kalınlığıyla bağlantılı olarak en yüksek verimlilik, 25 mg/mL yoğunluğunda çözülen kuantum noktacıklarla elde edilmiştir. Yeşil QLED fotoğrafı Şekil 58'da görülebilir.



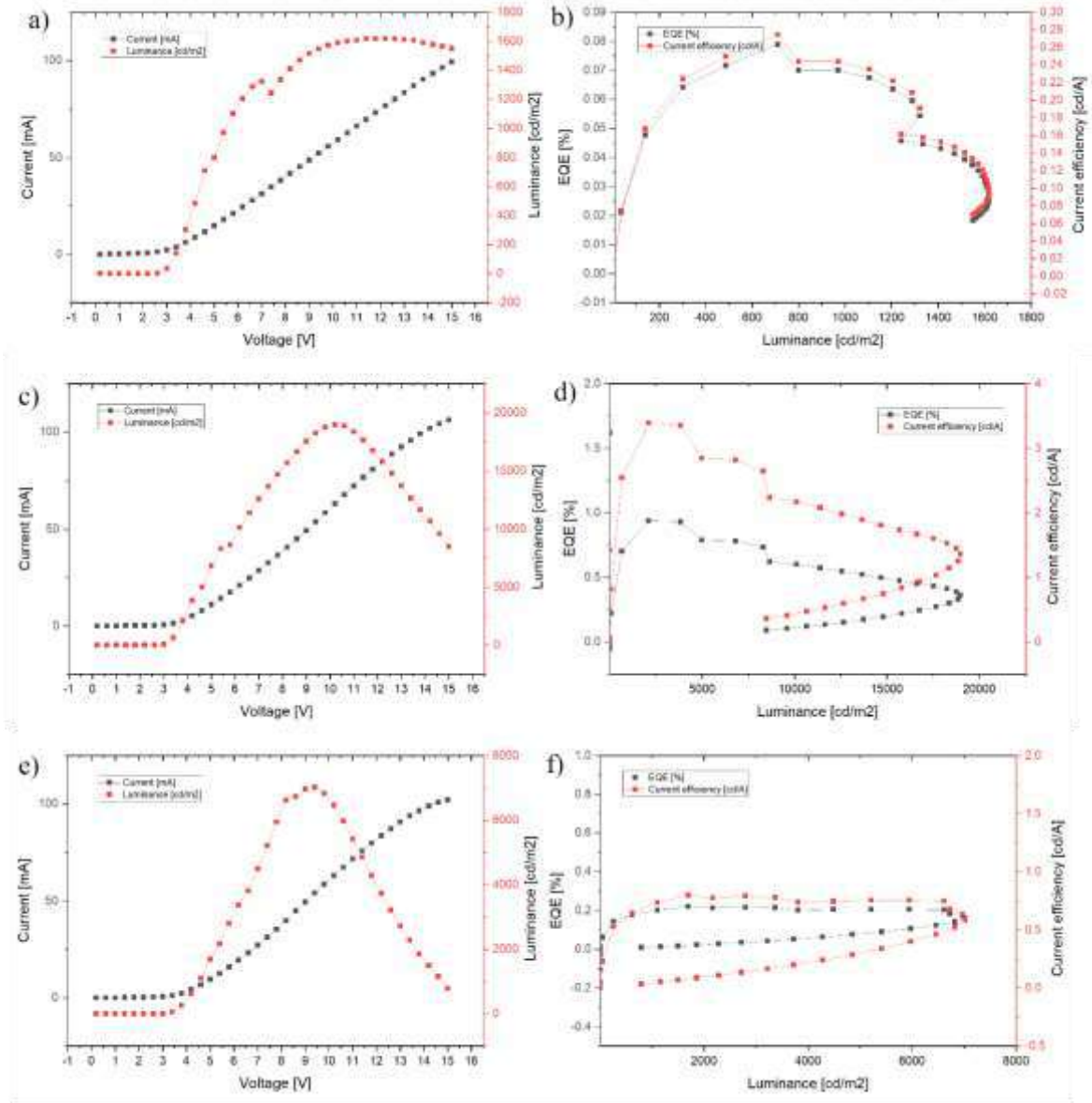
Şekil 58. Çalışır haldeki yeşil QLED aygıtının fotoğrafı.

Dış kuantum verimi ölçümü sırasında ilk etaptaki çalışmalarımızda en yüksek verimlilik değeri %2,6, en yüksek akım verimliliği 9 cd/A, en yüksek lüminans değeri ise 28.840 cd/m² olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Şekil 59'da görülebilir.



Şekil 59. En yüksek dış kuantum verimi ve akım verimine sahip yeşil QLED'in ölçüm grafikleri. a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2)-EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu,

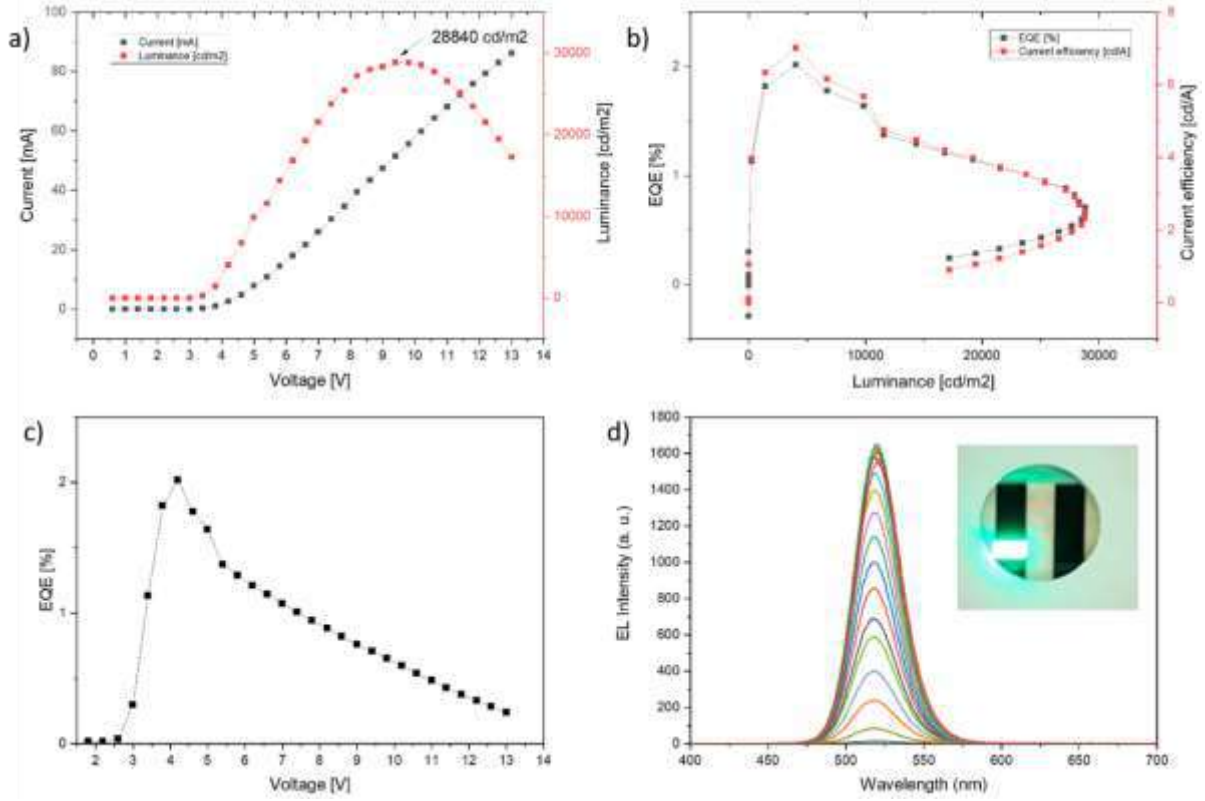
Şekil 59'da görülen performansa sahip QLED'leri elde etmek için iyileştirmeye yönelik deneyler yapılmıştır. Bu deneylerden biri elektron iletiminin en uygun yapılabileceği ZnO tabakası kalınlığını belirlemek amacıyla farklı ZnO yoğunlukları kullanılarak üretilen QLED'lerin karşılaştırılmasıdır. İlk olarak 10, 30 ve 60 mg/mL yoğunluğuna sahip ZnO solüsyonları kullanılmıştır. Bu karşılaştırmada performansı en yüksek olarak çalışan QLED'in 30 mg/mL yoğunluğuna sahip ZnO solüsyonu kullanılarak üretilen örnek olduğu görülmüştür. Bu deneyin ölçüm grafikleri Şekil 60'da görülebilir. Daha sonra yoğunluk oranları arasındaki fark 5 mg/ml'ye indirilerek, 20, 25, 30, 35 mg/mL yoğunluklarının karşılaştırıldığı deneyler de yapılmıştır. Fakat yoğunluklar arasındaki fark çok küçük olduğu için diğer kontrol edilemeyen etkenler QLED performansları üzerinde daha büyük etki ederek sonuçların tutarsız olmasına sebep olmuştur. Yapılan deneyler sonunda en uygun yoğunluk aralığının 20 ile 30 mg/mL olduğu sonucuna varılmış, takip eden deneylerde değişkenin etkisini elimine etmek amacıyla 30 mg/mL olarak sabit tutulmuştur.



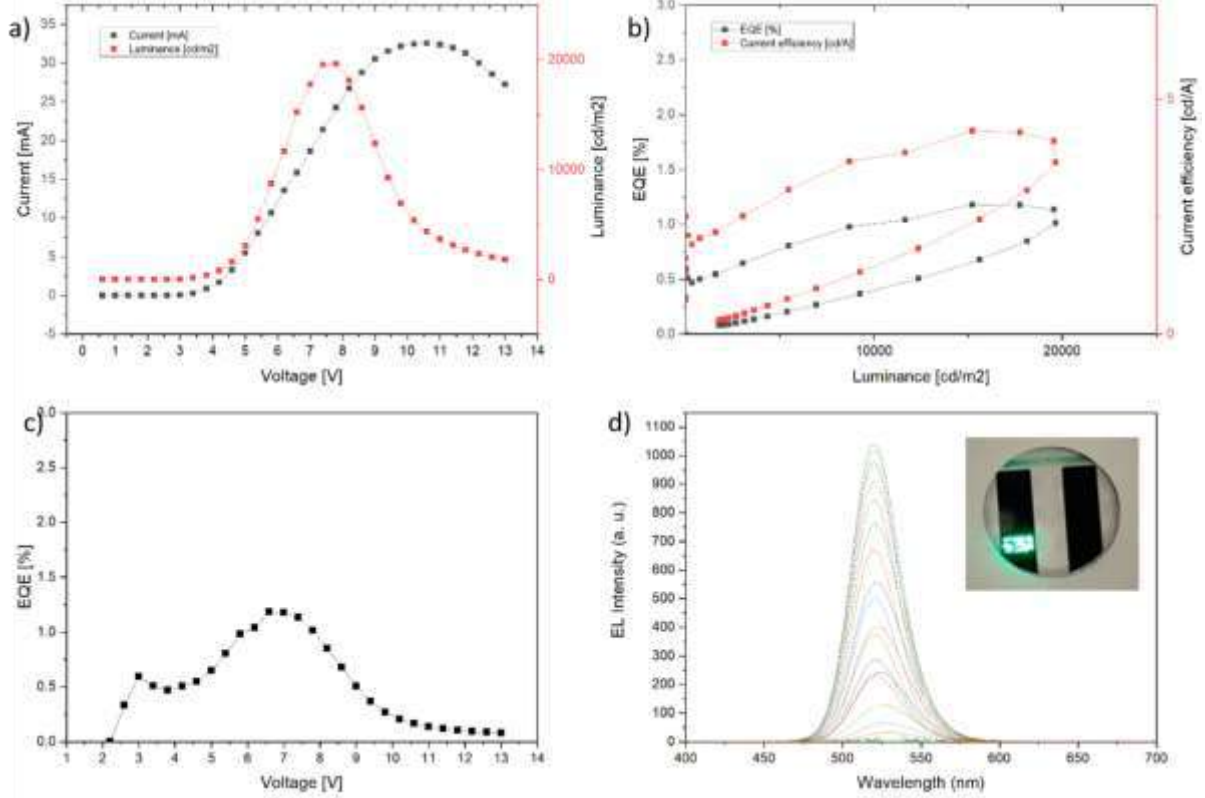
Şekil 60. ZnO yoğunluğuna bağlı QLED performansları karşılaştırmalı grafikleri. ZnO yoğunluğu 10 mg/mL için a) V-I ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2)-EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A); ZnO yoğunluğu 30 mg/mL için c) V-I ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), d) Lüminans (cd/m^2)-EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A); ZnO yoğunluğu 60 mg/mL için e) V-I ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), f) Lüminans (cd/m^2)-EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A)

Performans iyileştirmesine yönelik yapılan deneylerden bir diğeri de argon gazı altında üretilen QLED'lerin çalışması esnasında atmosferden ne kadar etkilendiğinin araştırılması adına yapılmıştır. Bunun için eşdeğer iki QLED üretilmiş fakat biri argon ortamından çıkarılmadan önce epoksi yapıştırıcı kullanılarak bir cam parçası ile enkapsüle edilmiştir. Bu sayede

atmosfer ortamına çıkarıldığında oksijen ve nemden etkilenmesinin önüne geçilmiştir. Bu iki QLED karşılaştırmalı olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları ve QLED'lerin fotoğrafları Şekil 61 ve 62'de görülebilir. Deney sonucunda enkapsüle edilmiş QLED ile diğeri arasında, enkapsüle edilmiş olanın lehine çok büyük bir fark olduğu görülmüştür. Bundan sonraki deneylerde QLED'lerin enkapsüle edilmiş olmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 61. Enkapsüle edilmiş QLED ölçüm grafikleri. a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m²), b) Lüminans (cd/m²) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m²) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu,



Şekil 62. Enkapsüle edilmemiş QLED ölçüm grafikleri. a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu,

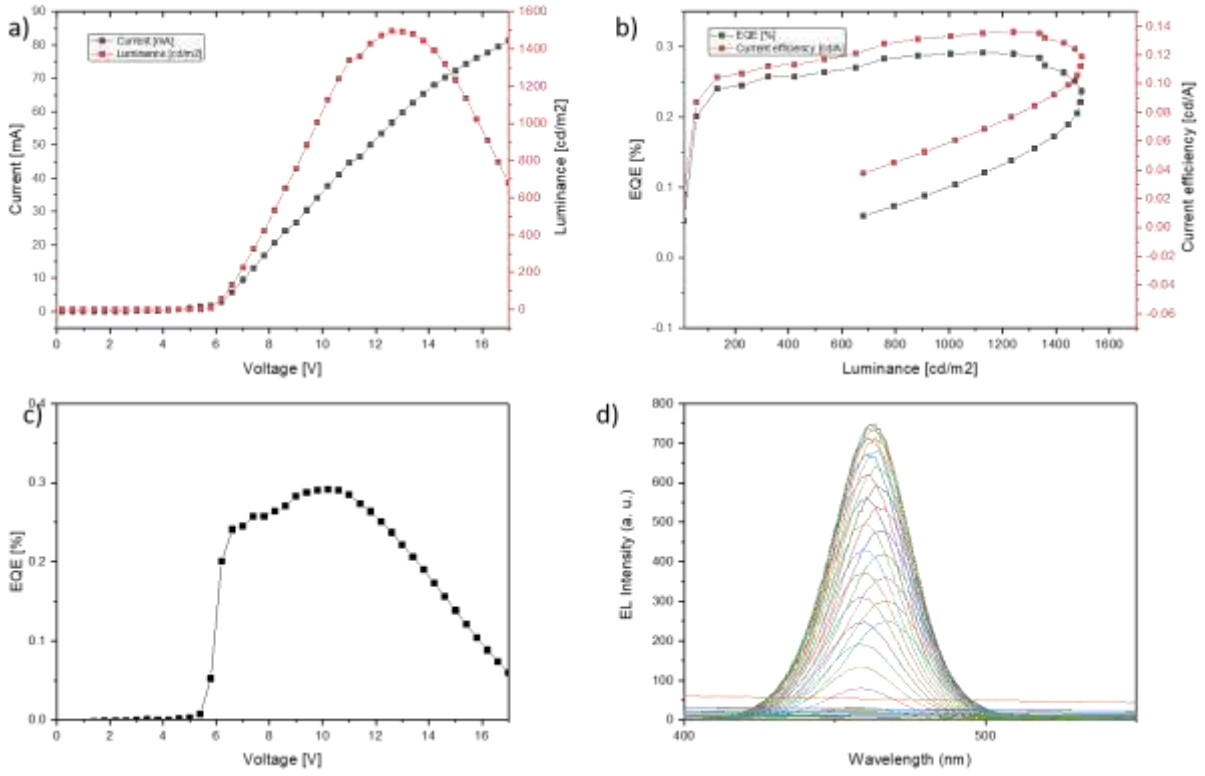
ii. Mavi QLED

Üretilen mavi QLED'lerin de yapısı ve "all solution processed" üretim yöntemi diğer QLED'ler ile aynıdır. Aygıt mimarisi ITO/PEDOT:PSS/PVK/QD/ZnO/Al şeklindedir. Mavi QLED'lerde mavi ışıyan CdZnS/ZnS tipi kuantum noktacıklar toluende çözülerek kullanılmıştır. Yoğunluk olarak ise en uygun değer olarak 20 mg/mL değeri tespit edilmiştir. Kuantum noktacıkl kaplama hızı olarak 1000 devir/dk kullanılmıştır. PVK klorobenzen içerisinde ağırlıkça %1,5 konsantrasyonunda kullanılmıştır. Üretilen mavi QLED'lerin bir fotoğrafı Şekil 63'de görülebilir.



Şekil 63. Mavi renkte ışık veren QLED

Üretilen mavi QLED'lerin ilk denemelerimizde dış kuantum verimi olarak en yüksek verimlilik değeri %0,3, en yüksek lüminans değeri ise 1500 cd/m^2 olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Şekil 64'de görülebilir. Bu yapı ile elde edilen bu performans değerlerinden sonra optimum düzeyi yakalamak için farklı deneylere devam edilmiştir. Yapılan deneylerde PVK kaplaması için klorobenzen ve toluen olmak üzere iki ayrı çözücü kullanılmıştır. Kuantum noktacık kaplaması için 10, 15, 20 ve 25 mg/mL olmak üzere farklı yoğunluklar denenmiştir. Kuantum noktacıkların dönel kaplama hızı olarak 1000 ve 2000 devir/dk karşılaştırılmıştır.



Şekil 64. Mavi QLED ölçüm sonuçları. a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m²), b) Lüminans (cd/m²) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m²) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu

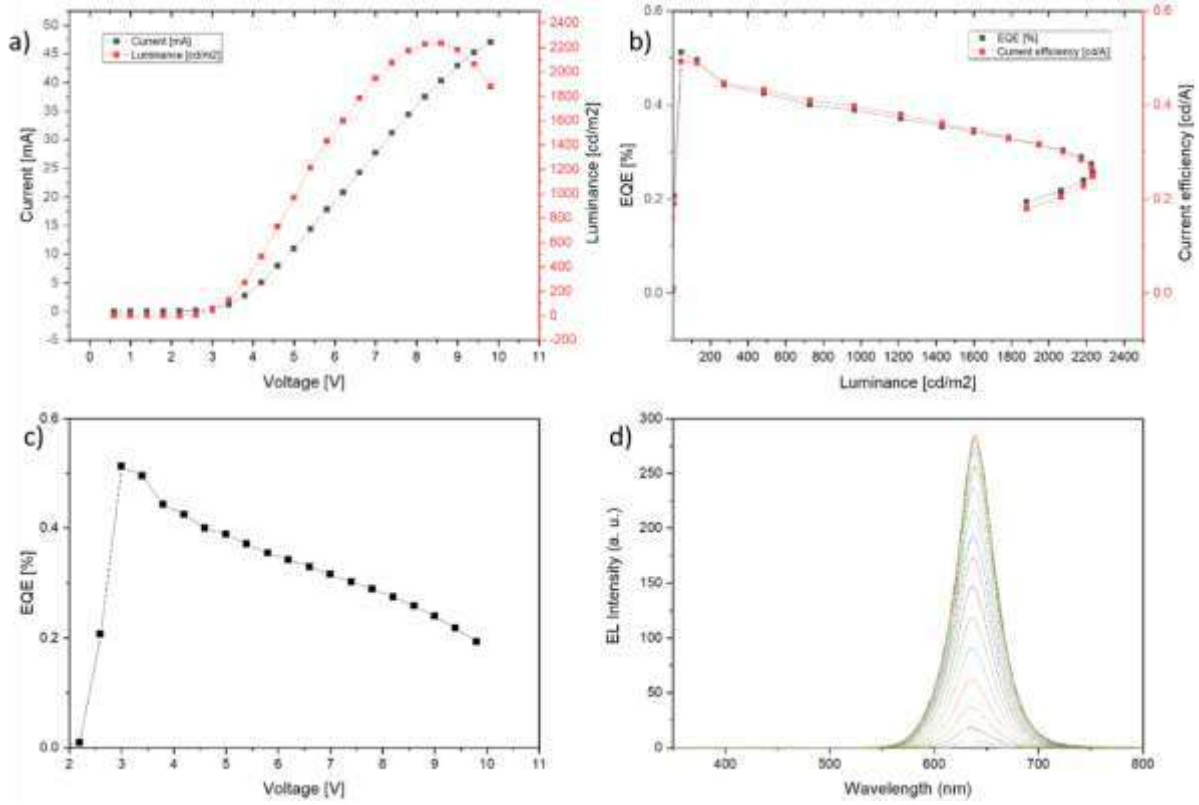
iii. Kırmızı QLED

Kırmızı QLED'ler de ITO/PEDOT:PSS/PVK/QD/ZnO/Al yapısına sahiptir ve "all solution processed" üretim yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Kırmızı QLED'lerde, kırmızı ışık yayan CdSe/ZnS tipi kuantum noktacıklar toluen içerisinde 10 mg/mL yoğunluğunda çözülerek kullanılmıştır. Üretilen kırmızı QLED'lerin fotoğrafı Şekil 65'de görülebilir.



Şekil 65. Kırmızı renkte ışıyan QLED aygıtı

Üretilen kırmızı QLED'lerden yapılan ölçümlerde ilk denemelerimizde en yüksek dış kuantum verimlilik değeri olarak %0,5, en yüksek lüminans değeri olarak ise 2200 cd/m² elde edilmiştir. Yapılan ölçümlerin grafikleri Şekil 66'da görülebilir.



Şekil 66. Kırmızı QLED ölçüm sonuçları. a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m²), b) Lüminans (cd/m²) -EQE (dış kuantum verimi) ve lüminans (cd/m²) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) voltaja bağlı değişen ışımaya spektrumu

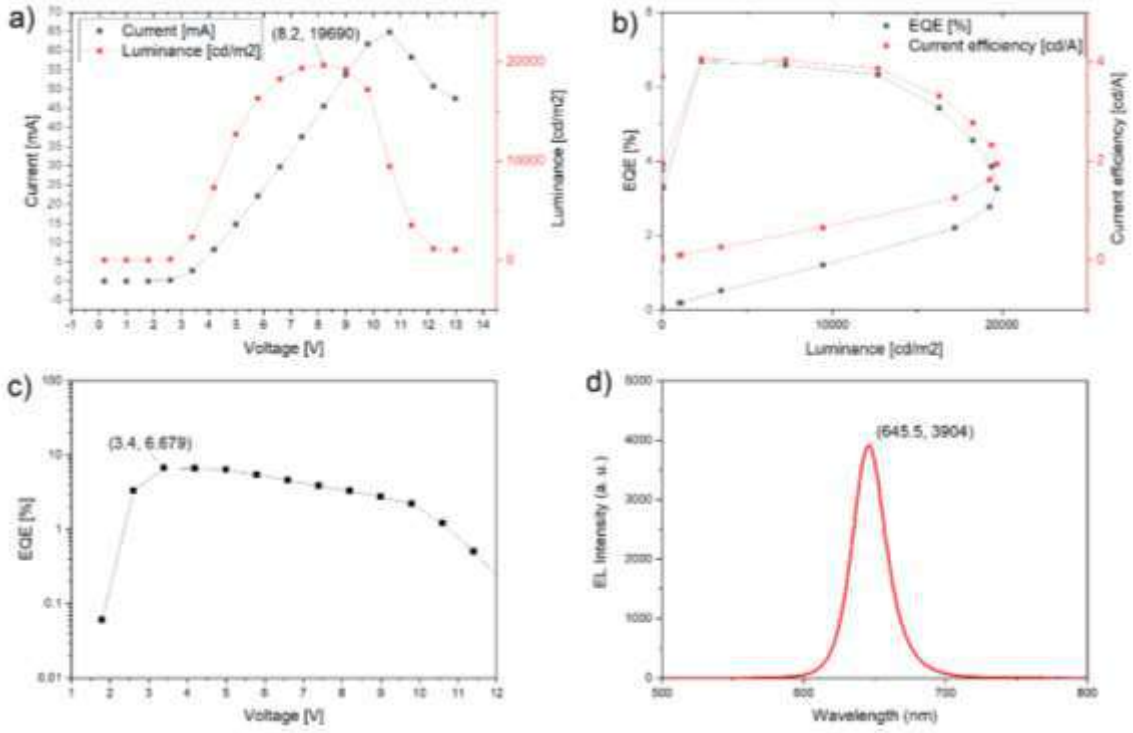
4.3.1. Yüksek Verimliliğe Sahip Döndürmeli Kaplama ile Üretilmiş Monokromatik QLED'lerin Üretimi

Proje çalışmamızın bu kısmında daha önceki bölümde edinilen tecrübelerle yüksek verimliliğe sahip QLED'lerin üretimi için gerekli olan parametrelerin optimizasyonu sağlanmış, optimize edilen parametrelerle elde edilen QLED'lerle proje hedeflerindeki verimliliklere ulaşılmıştır. Bu kapsamda altlık ön temizliği, alçak basınç plazma temizliği işlemi, kaplanacak malzemelerin ön filtrasyonu, üretilen aygıtların enkapsülasyonu ve üretim öncesi ısıl işleme tabi tutulması gibi parametrelerin optimizasyonu üzerinde yapılan çalışmalar ile hedeflenen seviyede yüksek verimli QLED aygıtların üretimi sağlanmıştır.

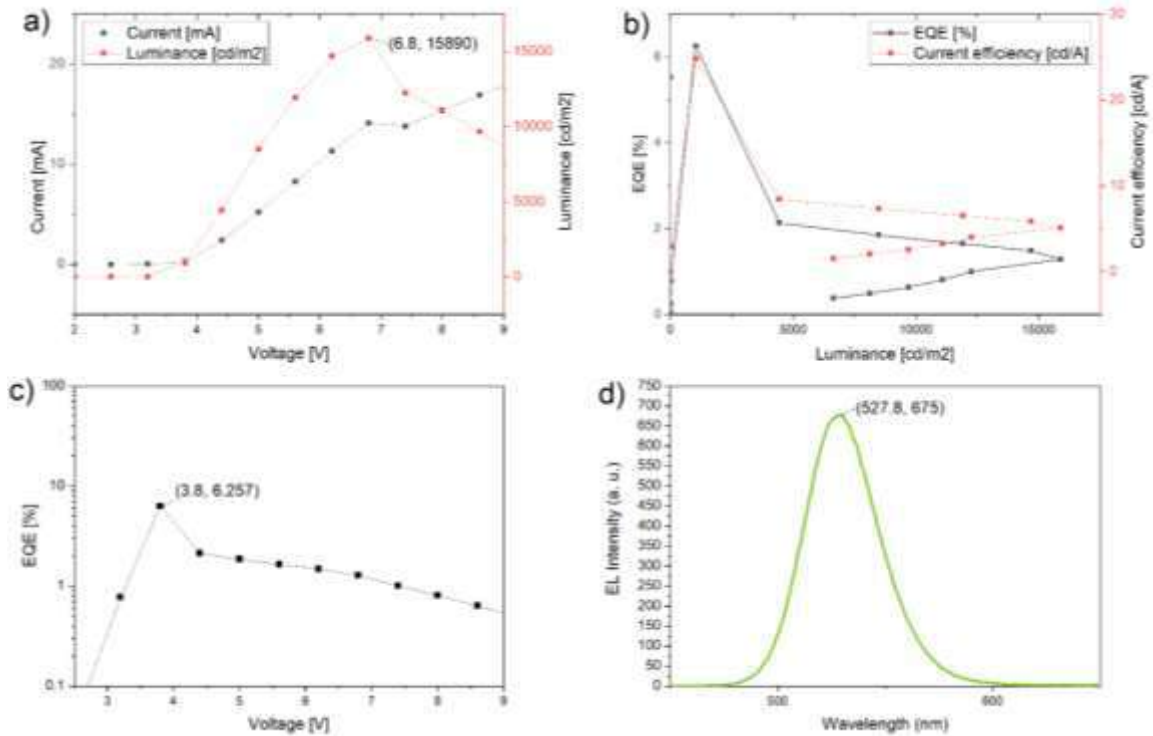
Tamamen solüsyon kullanılarak üretilen QLEDler, indium-tin-oksit (ITO) desenlenmiş cam üzerinde PEDOT:PSS/Polyvinylcarbazole (PVK)/QD (kırmızı-mavi-yeşil)/Çinko oksit (ZnO)/Al aygıt mimarisine sahiptir ve alüminyum haricindeki tüm katmanlarında döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Aygıt fabrikasyonuna ITO kaplı cam katmanının temizliği ile başlanmıştır. Aygıt katmanlarının kaplama kalitesini etkileyen yüzey temizliği ve aktifliği aygıtın nihai performansı üzerinde kritik farklar yaratabilmektedir. Temizleme işlemi için öncelikle beher içerisine distile su koyularak 100 °C'ye kadar ısıtılır. 100 °C ulaşan suya 1:10 oranında Hellmanex cam temizleme sıvısı eklenir ve numuneler suyun içine yerleştirilir. 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutulan numuneler, farklı bir beher içerisinde bulunan 100 °C'deki saf su içerisinde 5 dakika daha ultrasonik banyoda durulama işlemine tabi tutulur. En son olarak izopropil alkol içinde 5 dakika sonike edildikten sonra alçak basınç plazma temizleme cihazına alınır. 15 dakika sonunda aygıt üretimine hazır olan altlıklar PTFE şırınga filtresinden geçirilen PEDOT:PSS ile 2000 rpm'de ve 60 saniye boyunca dönel kaplama işlemi uygulanır. PEDOT:PSS kaplanan altlıklar 20 dakika boyunca 150 °C'de bekletilir. Daha sonra numuneler argon inert ortama alınır ve PVK (10mg/mL Toluene çözeltisi) 3000 rpm'de 60 saniyede döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanır. Kaplanan numuneler 150 °C ısıtıcıda 30 dakika bekletilir. Sonrasında aygıtın ışımaya rengine göre kırmızı (CdSe/ZnS), yeşil (CdSe/ZnO) veya mavi (CdZnSe/ZnS) QD koloidal çözeltilerinden biri 1500 rpm'de 30 saniyede kaplanır ve 60 °C'de 15 dakika bekletilir. Son olarak, laboratuvar ortamında sentezlenen ZnO (30mg/mL etanol çözeltisi) 2000 rpm'de 60 saniye boyunca QD tabakası üzerine kaplanır ve 80 °C'de 30 dakika kadar bekletilir. Hazırlanan numuneler katot olarak kullanılacak olan alüminyumun kaplanması için termal evaporatör içine alınır ve 4×10^{-6} Torr basınç altında Al biriktirmesi gerçekleştirilir.

Yukarıda anlatılan yöntem ile üretilen kırmızı, yeşil ve mavi QLED'lerin elektriksel karakterizasyonu sonucunda elde edilen sonuçlar için sırasıyla Şekil 67, 68 ve 69'da gösterilmiştir. Şekil 67'de kırmızı renkli CdSe/ZnS nanotabaka yapısı ile elde edilen en yüksek parlaklık değeri $\sim 20.000 \text{ cd/m}^2$ olarak okunmuştur. Bu aygıt yapısı ile ise 3,4 V'da %6,68 EQE (Dış Kuantum Verimliliği) elde edilmiştir. Proje kapsamında kırmızı nanoplaka üzerine gerçekleştirilen çalışmalar Singapur Nanyang Teknoloji Üniversitesi'ne gerçekleştirilen çalışma ziyareti neticesinde şekillenmiş ve bu bilimsel ziyaretin sonrasında AGÜ'de QLED üretimi konusunda bu alanda iyileşmeler sağlanmıştır.

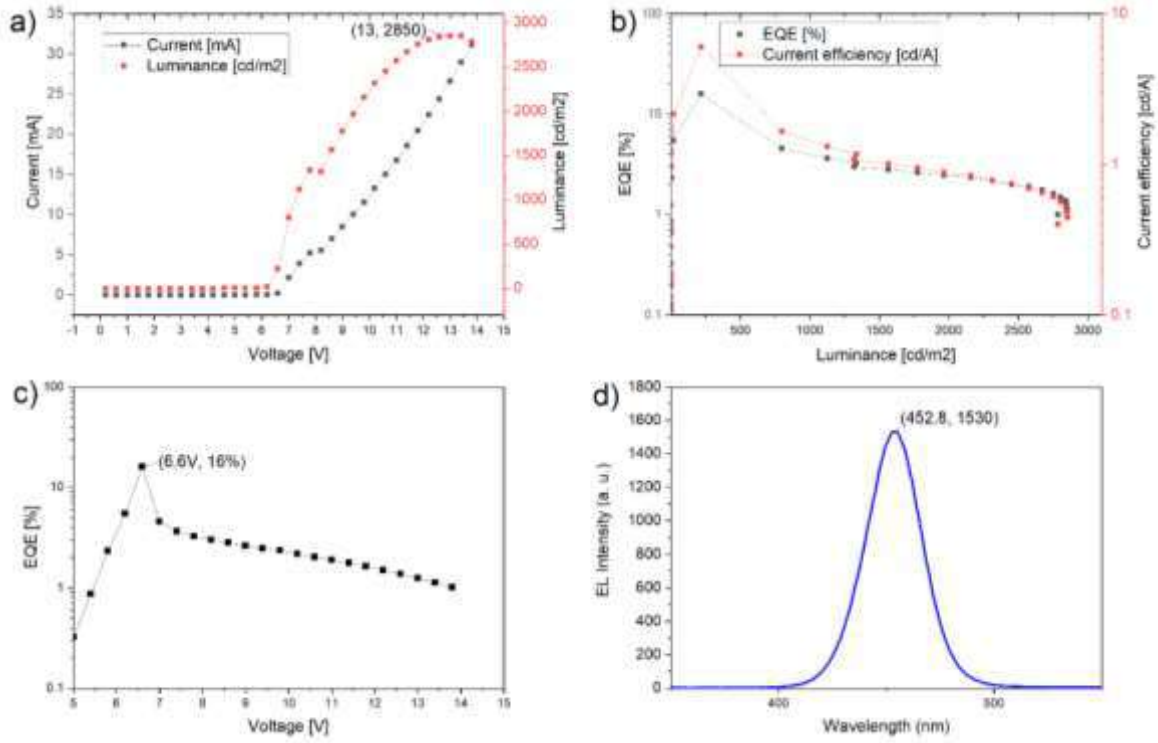
Şekil 68'te gösterildiği gibi yeşil renkli CdSe/ZnS yapısı ile $\sim 16.000 \text{ cd/m}^2$ parlaklığa ulaşılmıştır. Yine aynı aygıt yapısı ile 3,8 V'da %6,26 EQE değerine ulaşılmıştır. Son (Şekil 69) olarak mavi CdZnSe/ZnS yapısı ile ise $\sim 3.000 \text{ cd/m}^2$ parlaklık değeri ile 6,6 V'da çok yüksek bir değer olan %16 EQE değerine ulaşılmıştır.



Şekil 67. Kırmızı ışıyan QLED aygıtının a) akım-voltaj ve parlaklık b) dış kuantum verimlilik c) voltaja bağlı dış kuantum verimlilik değişimi d) ışımaya spektrumu



Şekil 68. Yeşil ışıyan QLED aygıtının a) akım-voltaj ve parlaklık b) dış kuantum verimlilik c) voltaja bağlı dış kuantum verimlilik değişimi d) ışımaya spektrumu



Şekil 69. Mavi ışık QLED aygıtının a) akım-voltaj ve parlaklık b) dış kuantum verimlilik c) voltaja bağlı dış kuantum verimlilik değişimi d) ışımaya spektrumu

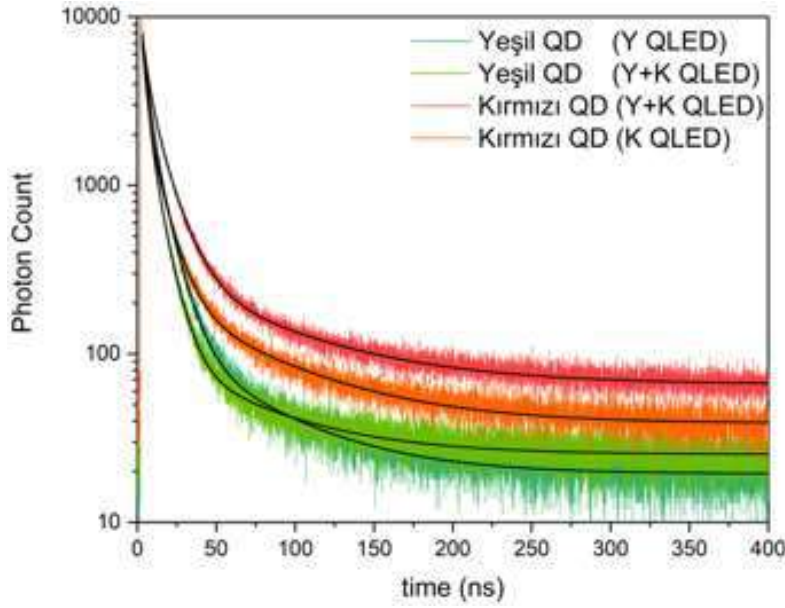
Sonuç olarak bu çalışmanın tamamlanması ile birlikte yüksek verimliliğe sahip QLED aygıtların üretilmesinde gerekli olan parametreler çalışılmış, bu çalışmaların neticesinde sağlanan optimizasyonların uygulanması ile yüksek verimliliğe sahip fiber içermeyen QLED aygıtların üretimi ve bu aygıtların verimliliği konusundaki proje hedefleri başarıyla yerine getirilmiştir.

4.4. Kuantum Noktalarda Enerji Transferi

4.4.1. İki farklı Renkteki Kuantum Noktacıklar Arasındaki Enerji Transferinin Gösterilmesi

Farklı dalga boylarında ışık kuantum noktacıklar bir arada bulunduğu zaman, eğer donör ışımaya spektrumları ve akseptör absorpsiyon örtüşüyorsa, donör kuantum verimi yüksekse ve yeteri kadar birbirlerine yakın bulunurlarsa (<10nm) aralarında ışısız(non-radiative) enerji transferi (Förster Rezonans Enerji Transferi) gerçekleşebilir. Örneğin, kırmızı ve yeşil ışık kuantum noktacıklar yukarıdaki şartları sağlayacak şekilde bir arada bulunurlarsa enerjisi yüksek olan verici kuantum noktacıklar (yeşil) uyarıldığında sahip olduğu enerjisi ışımaya yaparak kaybetmek yerine yakınında bulunan enerjisi daha düşük olan alıcı kuantum noktacığa (kırmızı) ışısız olarak aktarabilir.

Fiber içeren QLED üretiminde kuantum noktacıklar PVK veya PEO matrislerinin içerisinde bulunacak ve bu durumda enerji transferinin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini görmek için bir önceki bölümde anlatılan şekilde üretilen ve kırmızı ve yeşil renklerde kuantum noktacıklar içeren QLED'ler incelenmiştir. Bir adet yeşil, bir adet kırmızı ve bir adet de hem kırmızı hem de yeşil kuantum noktacıklar içeren QLED hazırlanmıştır. Bu QLED'ler üzerinden alınan Zaman Çözünürlüklü Fotoluminesans Spektrumu (TRPL) ölçümleri Şekil 70'de görülebilir. Bu ölçümden yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen ışımaya ömür değerleri de Tablo 8'de görülebilir.



Şekil 70. Yeşil ve kırmızı kuantum noktacı (QD) içeren QLED'lerin ışımaya ömürlerinin ölçümü histogram grafiği

Tablo 8. Kırmızı ve yeşil kuantum noktacıklar içeren QLED'lerden alınan TRPL ölçümlerine göre hesaplanan ışımaya ömürlerine ilişkin değerler tablosu

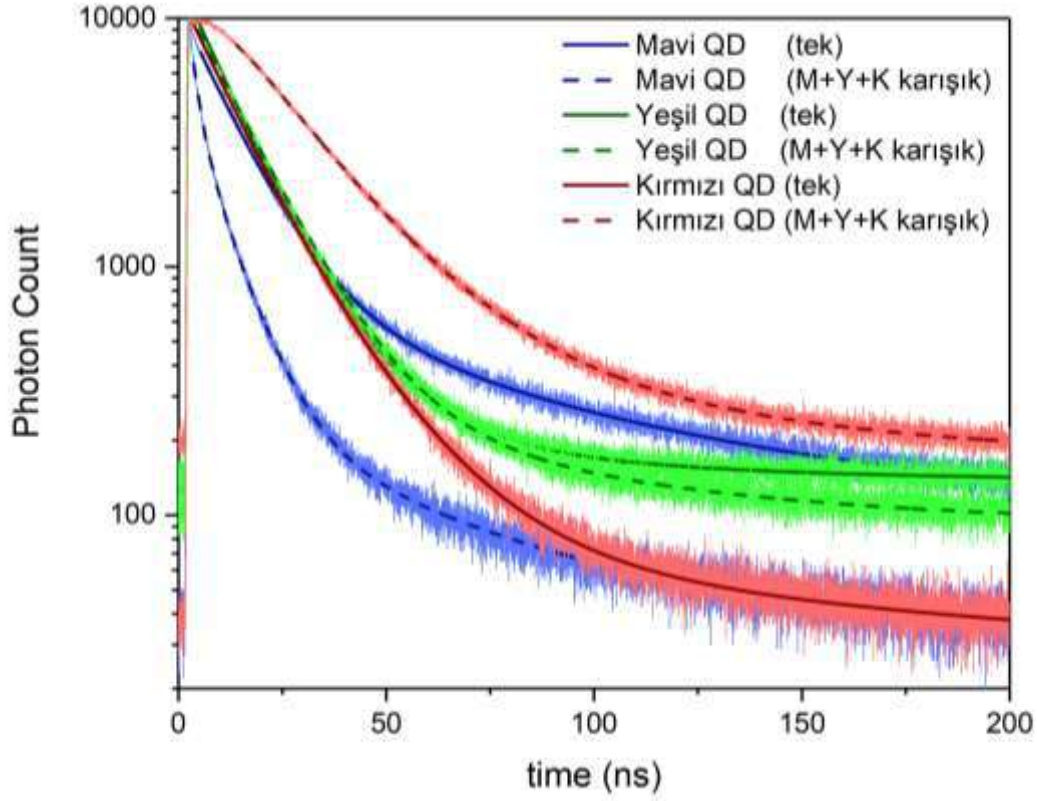
Örnek	A_1	$\tau_1(ns)$	A_2	$\tau_2(ns)$	A_3	$\tau_3(ns)$	$t_{ort}(ns)(genlik)$
Yeşil QD (Y QLED)	120.37 ± 8.29	56.24 ± 2.84	3145.7 ± 71.8	9.634 ± 0.162	4662 ± 184	3.177 ± 0.130	6.54
Yeşil QD (Y+K QLED)	82.46 ± 7.08	59.42 ± 4.17	2685.5 ± 71.2	8.366 ± 0.162	4778 ± 195	2.598 ± 0.109	5.27
Kırmızı QD (Y+K QLED)	262.1 ± 10.6	71.87 ± 2.48	3676.6 ± 69.7	11.994 ± 0.191	3429 ± 172	3.711 ± 0.205	10.27
Kırmızı QD (K QLED)	195.18 ± 8.98	66.21 ± 2.55	2607.6 ± 66.0	9.978 ± 0.205	4065 ± 200	2.480 ± 0.133	7.14

Sadece yeşil kuantum noktacık içeren QLED'deki kuantum noktacıkların ışımaya ömrü 6,54 ns, kırmızı ve yeşilin bir arada bulunduğu QLED içindeki yeşil kuantum noktacıkların ışımaya ömrü ise 5,27 ns'dir. Yani yeşil kuantum noktacıklar kırmızı kuantum noktacıklar ile beraber bulunduğu zaman, yalnız bulunduğuna göre ışımaya ömrü azalmıştır. Bu da yeşil kuantum noktacıkların kırmızı kuantum noktacıklara enerji aktarımını yaptığını gösterir. Aynı şekilde sadece kırmızı kuantum noktacık içeren QLED'deki kuantum noktacıkların ışımaya ömrü 7,14 ns, kırmızı ve yeşilin bir arada bulunduğu QLED içindeki kırmızı kuantum noktacıkların ışımaya ömrü ise 10,27 ns'dir. Yani kırmızı kuantum noktacıklar yeşil ile beraber bulunduğu zaman, yalnız bulunduğuna göre ışımaya ömrü uzamıştır. Bu durum da kırmızı kuantum noktacıkların bir alıcı olduğunu yani dışarıdan enerji aldığını gösterir.

4.4.2. Üç Farklı Renkteki Kuantum Noktacıklar Arasındaki Enerji Transferinin Gösterilmesi

Bir önceki bölümde iki farklı renk kuantum noktacık arasında gerçekleşen Förster rezonans enerji transferi gösterilmiş ve fiziksel mekanizması anlatılmıştı. Kuantum noktacıkların spektrumları ve aralarındaki mesafe uygunsa enerjisi yüksek olandan(yeşil) düşük olana(kırmızı) ışımsız bir enerji transferi gerçekleştiği anlatılmış ve bu mekanizmayı kanıtlayan yarı ışımaya ömrü ölçüm sonuçları verilmişti. Beyaz QLED üretimi yolunda bir basamak olan bu çalışmada yeşil ve kırmızı kuantum noktacıkların bir arada bulunduğu sarı ışıyan QLED üretilmiş ve ölçümler bu QLED'ler üzerinden alınmıştır. Bu çalışmada ise yeşil ve kırmızının yanına mavi kuantum noktacıklar üçüncü bir komponent olarak eklenmiş ve üç renk arasındaki enerji transferi incelenmiştir. Yapılan bu çalışma ile beyaz QLED üretimi yolunda önemli bir mesafe kaydedilmiştir.

Enerji transferinin gösterilmesi için yapılan bu çalışmada deneyler cam üzerine yapılan dönel kaplamalarla yürütülmüştür. Üç renk ayrı ayrı ve karışık bir şekilde toplamda dört farklı cam üzerine kaplama yapılmıştır. Tek renk olarak kaplananlar kendi ışımaya dalga boyu üzerinden, karışık kaplanan ise üzerinde bulunan üç ayrı kuantum noktacığın dalga boyları üzerinden teker teker ölçülmüştür. Yapılan zaman çözünürlüklü fotoluminesans (TRPL) ölçümlerinde örneklerin ışımaya kinetikleri incelenmiş ve elde edilen ışımaya yarı ömür grafikleri Şekil 71'de gösterilmiştir. Grafikten yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen ışımaya yarı ömür süreleri Tablo 9'da verilmiştir.



Şekil 71. Üç farklı renkte kuantum noktacı içeren filmlerin ışımaya ömürlerinin histogram grafiği

Tablo 9. Kırmızı, yeşil ve mavi kuantum noktacılar içeren kaplamalardan alınan TRPL ölçümlerine göre hesaplanan ışımaya ömürlerine ilişkin değerler tablosu

Örnek	A ₁	τ_1 (ns)	A ₂	τ_2 (ns)	A ₃	τ_3 (ns)	t_{ort} (ns)(genlik)
Mavi QD (tek)	566.7 ±11.3	65.85 ±1.11	127.9 ±18.3	42.24 ±4.68	6459.1 ±62.4	11.349 ±0.102	16.22
Mavi QD (M+Y+K)	231.08 ±8.20	46.65 ±1.30	3465.8 ±56.3	7.905 ±0.106	2842 ±158	1.995 ±0.127	6.71
Yeşil QD (tek)	121.3 ±11.0	61.29 ±4.41	2023.2 ±49.8	16.749 ±0.293	7775.9 ±76.2	10.5419 ±0.0916	12.43
Yeşil QD (M+Y+K)	246.5 ±10.8	60.32 ±2.21	4913.7 ±63.4	12.723 ±0.137	3728.8 ±63.7	12.686 ±0.181	14.03
Kırmızı QD (tek)	61.54 ±3.41	140.87 ±9.23	2020.0 ±37.7	20.262 ±0.252	7397.5 ±70.3	10.9112 ±0.0905	13.75
Kırmızı QD (M+Y+K)	631.5 ±16.6	58.35 ±1.17	7609.2 ±51.6	18.691 ±0.114	-592 ±132	4.34 ±1.25	23.07

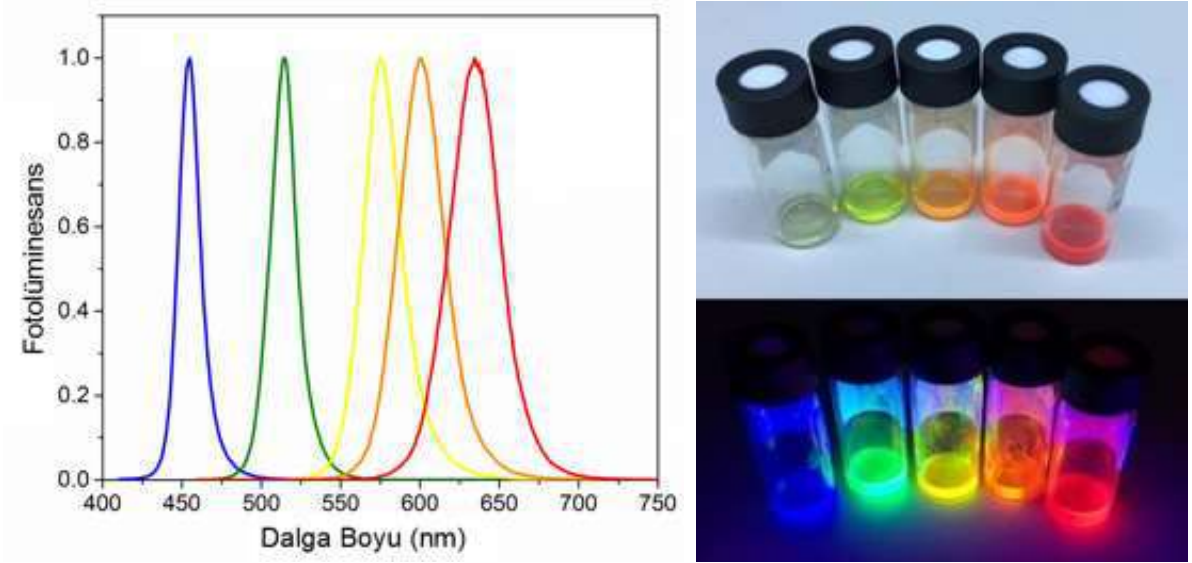
Tablo 9'da t_{ort} sütunundan görülebileceği üzere mavi kuantum noktacıların tek olarak kaplandığı örnekte ışımaya ömrü 16,22 ns iken üç renk karıştırılıp kaplandığı örnekte mavi kuantum noktacıların ışımaya ömrü 6,71 ns olmuştur. Bu dramatik düşüş, kullanılan bu üç renk içindeki en büyük bant aralığına sahip olan mavi kuantum noktacıların ciddi bir enerji transferi

yaptığını gösterir. Yeşil kuantum noktacıkların tek olarak buldukları durumda 12,43 ns, karışık olarak buldukları durumda 14,03 ns ışımaya ömrüne sahip oldukları görülmektedir. Bu sonuçlara göre yeşil kuantum noktacıkların daha düşük enerji seviyesinde olan kırmızı kuantum noktacıklara enerji transferi yapmadığı izlenimini verse de daha önceki iki renkli çalışmalarda alınan sonuçlarda söz konusu enerji transferinin varlığı gösterilmiştir. Bu davranış maviden yeşile yaşanan enerji transferinin, yeşilden kırmızıya gerçekleşen enerji transferinden daha büyük olduğuyla açıklanabilir. Kırmızı kuantum noktacıklar ise üç renk içinde en dar bant aralığına sahip olduklarından sadece yeşil değil mavi kuantum noktacıklardan da enerji alırlar. Kırmızı kuantum noktacıkların ışımaya ömrü tek buldukları durumda 13,75 ns iken, karışık durumda bulduklarında 23,07 ns olmaktadır. Aradaki büyük fark kırmızı kuantum noktacıklara ciddi miktarda enerji transferi yapıldığını göstermektedir.

Nihai hedef olan QD yüklü fiberlerin ışımaya tabakası olarak kullanılmasında Förster enerji transfer mekanizması büyük rol oynayacaktır. Bu nedenle projenin özgün değerlerinden biri olan nanofibere entegre durumdaki kuantum noktacıkların enerji transferi üzerinde çalışma yapmadan önce kuantum noktacıkların kontrollü bir deney düzeneğindeki enerji transferlerinin incelenmesi ilerleyen safhalardaki çalışmalar için önemli bir bilgi havuzu oluşturmuştur.

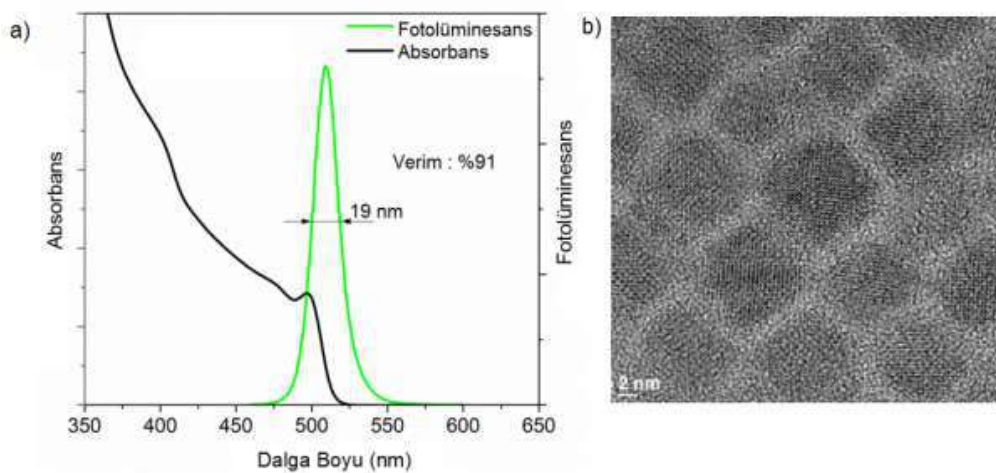
4.5. Kuantum Noktacık İçeren Yüzeyde Desenlenmiş Desenler ile Lüminesant Aygıtların Üretimi

Lüminesant aygıtların üretimi için kullanılacak perovskit nanokristaller (PNC) olarak Şekil 70'de gösterildiği gibi yeşil PNC'lerden anyon değişimi ile elde edilen farklı dalga boylarına ve renklere sahip PNC'lerdir. Fotolüminesans spektrumları incelendiğinde mavi ve yeşil ışık yayan PNC'lerin 20 nm'den daha dar FWHM değerlerine sahip olduğu görülmüşken diğer PNC'lerin emisyon bant genişlikleri daha geniştir. Bunlar, PbI_2 kullanılarak anyon değişiminden sonra elde edilen PNC'lerde kimyasal bileşimin homojen olmayışı ile ilişkilendirilebilir. Anyon değişim reaksiyonunun, kullandığımız anyon tipine bakılmaksızın PNC'lerin kuantum verimini %91'den yaklaşık %80'e düşürdüğü görülmüştür.



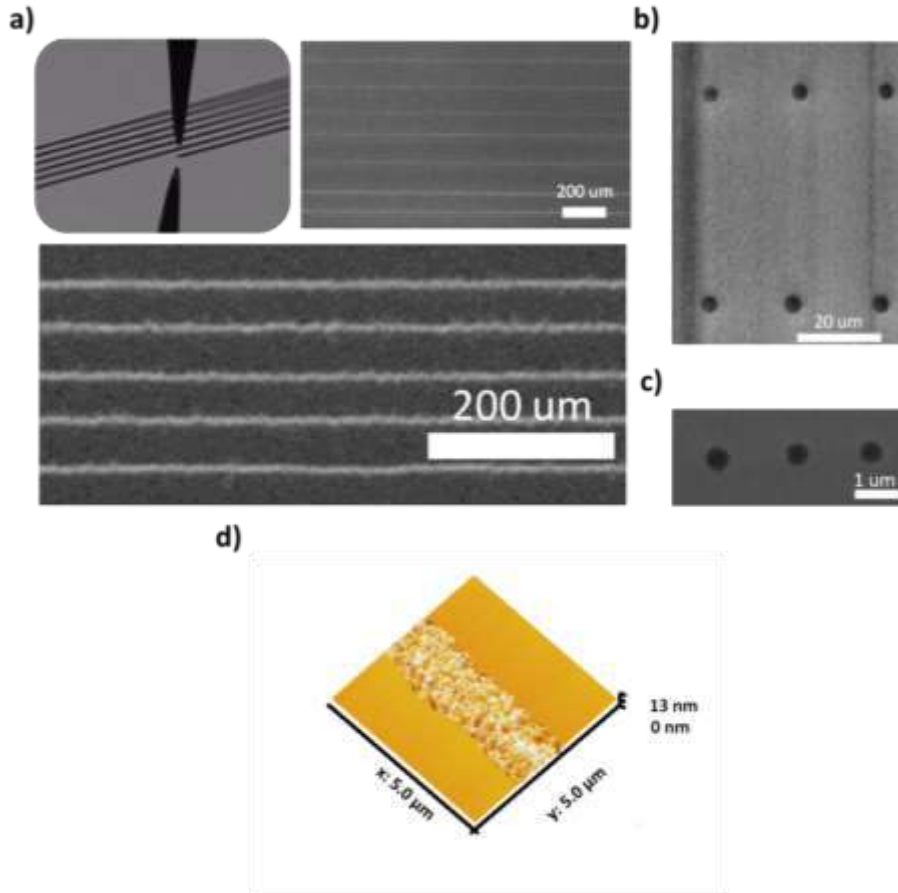
Şekil 72. Anyon değişimi ile yeşil ışılan PNC'lerden elde edilmiş farklı renkteki kuantum noktacıklara ait ışım grafiği ve UV ışığı altındaki görüntüleri

Anyon değişim reaksiyonu yoluyla PNC'lerin optik özellikleri çoğunlukla yeşil yayan PNC'lere bağlıdır. Anyon değişimi kullanarak yüksek verimli sarı, turuncu ve kırmızı ışılan PNC'ler elde etmek için önce yüksek kaliteli yeşil ışılan PNC'ler sentezlenmiştir. Yüksek kaliteli saf yeşil ışılan PNC'lerin kuantum verimlilikleri %91, pik emisyon dalga boyu değeri 514 nm, FHMW değeri ise 19 nm'dir (Şekil 73a). Sentezlenen yeşil ışılan PNC'lerin TEM görüntüsü incelendiğinde nanokristallerin yaklaşık 8 nm boyutunda kübik bir forma sahip oldukları görülmektedir (Şekil 73b).

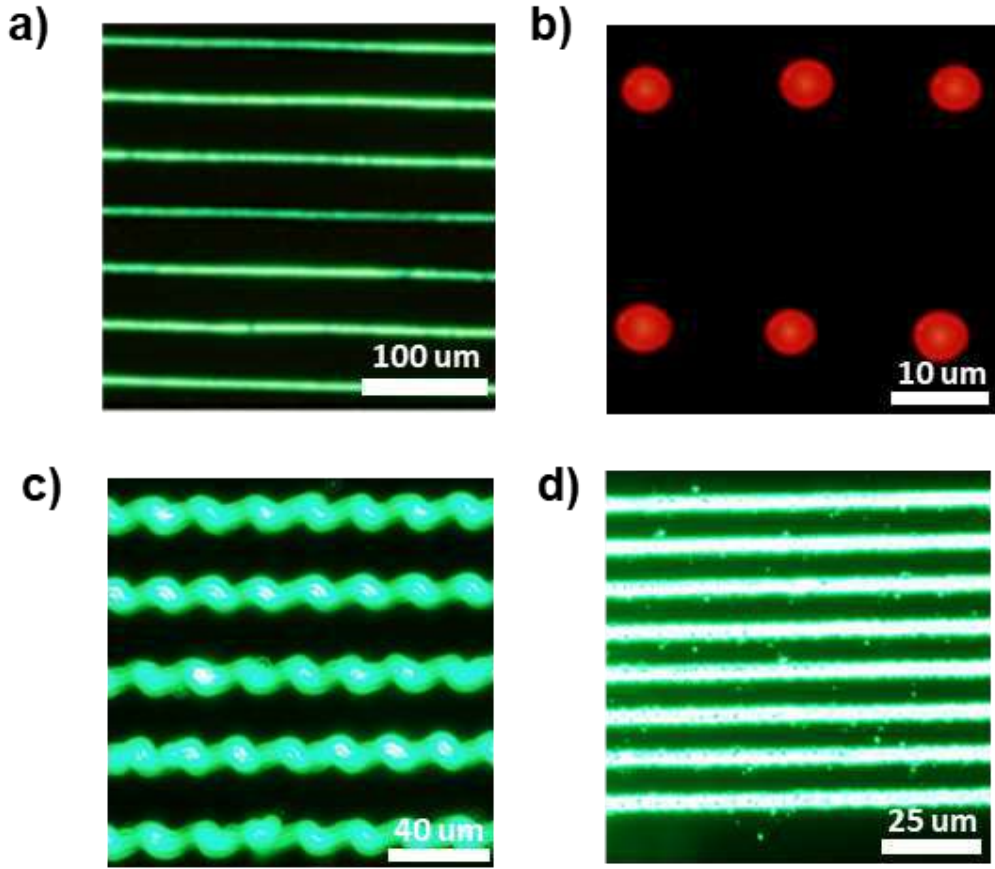


Şekil 73. Cs bazlı yeşil ışılan PNC'ler a) absorbans ve fotoluminesans grafiği b) HR-TEM görüntüsü

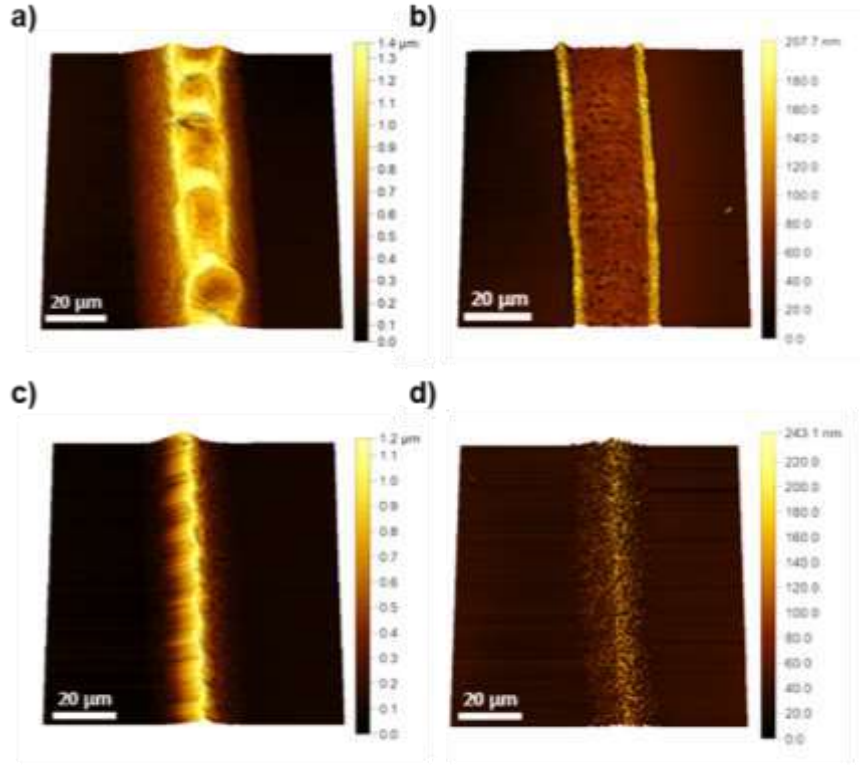
Proje çalışmalarımızda beyaz ışık üretimine ve desenlenmiş polimer içeren fiber yapılarının kullanılması ile QLED üretiminde bir ön çalışma olarak, PNC'lerin elektrohidrodinamik jet yazım tekniği ile alttaş üzerine desenlenmesi, inorganik mavi LED üzerine entegrasyonu, noktasal ve çizgisel nanokristal desenlerinden fotoluminans değerleri ölçülmesiyle beyaz ışık üretimi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile ince nozüllerin (Nozülün iç çapı 1 – 5 mikron) uygun dizileme şartlarında (örneğin, hız, potansiyel fark) noktasal ve çizgisel desenlemede mikrometre mertebesinde yüksek çözünürlük elde edilmiş ve bu yöntemin elektrolüminesant LED aygıt yapımında kullanılması adına bir altyapı oluşturulmuştur (Şekil 74, 75). Bu çalışmada polimer matris kullanılmadan hegzan içerisinde bulunan PNCler direkt olarak yüzey üzerine çizilmiştir.



Şekil 74. PNC'lerin elektrohidrodinamik püskürtme ile desenlenmesi. a) PNC'lerin dizilimi sırasında desenleme sistemine entegre bir görüntüleyici tarafından alınan bir anlık görüntü ve düz çizgilerin SEM görüntüleri. b, c) CsPbBr₃ malzemesinden oluşan noktasal desenlerin SEM görüntüleri ve 1 µm iç çaplı nozül ile oluşturulan mikron-altı noktasal desenlerin SEM görüntüleri. d) Hareketli tablanın 50 mm/s hareket hızı ile çizgisel şekilde desenlenen CsPbBr₃ yapınının AFM görüntüsü. Tüm alttaşlar floroalkilsilan film kaplanması ile hidrofobik hale getirilmiştir. Uygulanan potansiyel fark 450-650 V arasındadır.

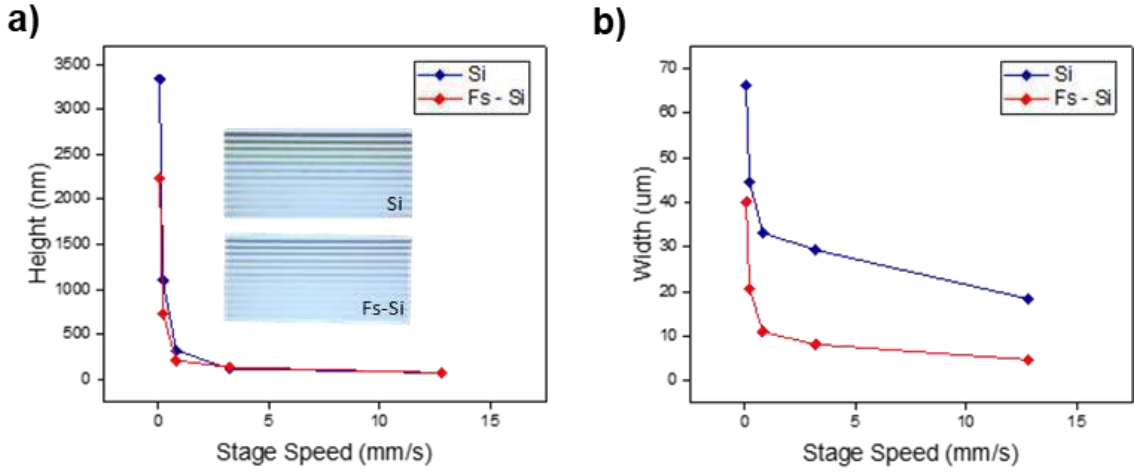


Şekil 75. PNC'lerin elektrohidrodinamik püskürtme ile desenlemesi ve floresans görüntüleri. a, c, d) CsPbBr₃ malzemesinden oluşan çizgisel ve noktasal desenlerin floresans mikroskobu görüntüleri. b) CsPbl₃ malzemesinden oluşan çizgisel ve noktasal desenlerin floresans mikroskobu görüntüleri. Tüm alttaşlar fluoroalkilsilan film kaplanması ile hidrofobik hale getirilmiştir. Uygulanan potansiyel fark 450-650 V arasındadır.



Şekil 76. Hareketli tabla hızının ve yüzey modifikasyonlarının desen boyut ve morfolojisine etkisi. a-b) Temiz silikon üzerindeki AFM görüntüleri c,d) hidrofobik alüminyum oksit üzerine sırasıyla 0,20 mm/s, 3,2 mm/s hızlarında dizilimini gösteren AFM görüntüleri

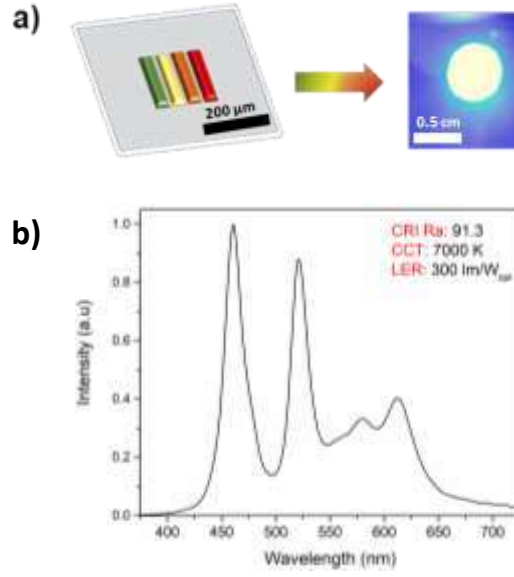
Şekil 76'da elektrohidrodinamik jet yazım ile yazılan PNC'lerin yanal ve dik boyutlardaki desenlenme kabiliyeti PNC'leri için gösterilmiştir. Belirli bir malzeme için, elektriksel alan kuvveti, uygulanan potansiyel fark, çalışma uzaklığı tarafından belirlenirken, desenlerin boyutları ve morfolojisi yatay hareket hızına ve alüminyum oksit yüzeyinin ıslanma özelliğine bağlıdır. Örneğin, Şekil 76a-b, iyi temizlenmiş silikon alüminyum oksit üzerine sırasıyla 0,2 mm/s and 3,2 mm/s hareketli tabla hızlarında desenlenmiş desenleri gösterilmektedir. Düşük hareketli tabla hızlarında PNC birikimi ile yapı yüksekliğinde artışa ve yüzeyel genişlemeye neden olmaktadır. Ayrıca, kenarlar merkezden daha yüksek (halka izi etkisi) oluşmaktadır. Şekil 76c-d'de görüldüğü gibi yüzeyin modifikasyonu önemli bir rol oynamıştır. 2 nm kalınlığında floroalkilsilan film kaplaması ile alüminyum oksit yüzey enerjisi azaltılmış, yüzey hidrofobik hale getirilmiş ve kontak açısı 105° ölçülmüştür.



Şekil 77. a) Temiz silikon (Si) ve hidrofobik yüzey modifikasyonlu silikon (H-Si) üzerinde desenlenen çizgi kalınlıklarının hareketli tabla hızına göre değerleri. b) Birim uzunluk için maddesel hacim kalınlığının hareketli tabla hızına göre değerleri. Nozülün iç çapı 10 µm ve uygulanan potansiyel fark 500-520 Volt 'dur.

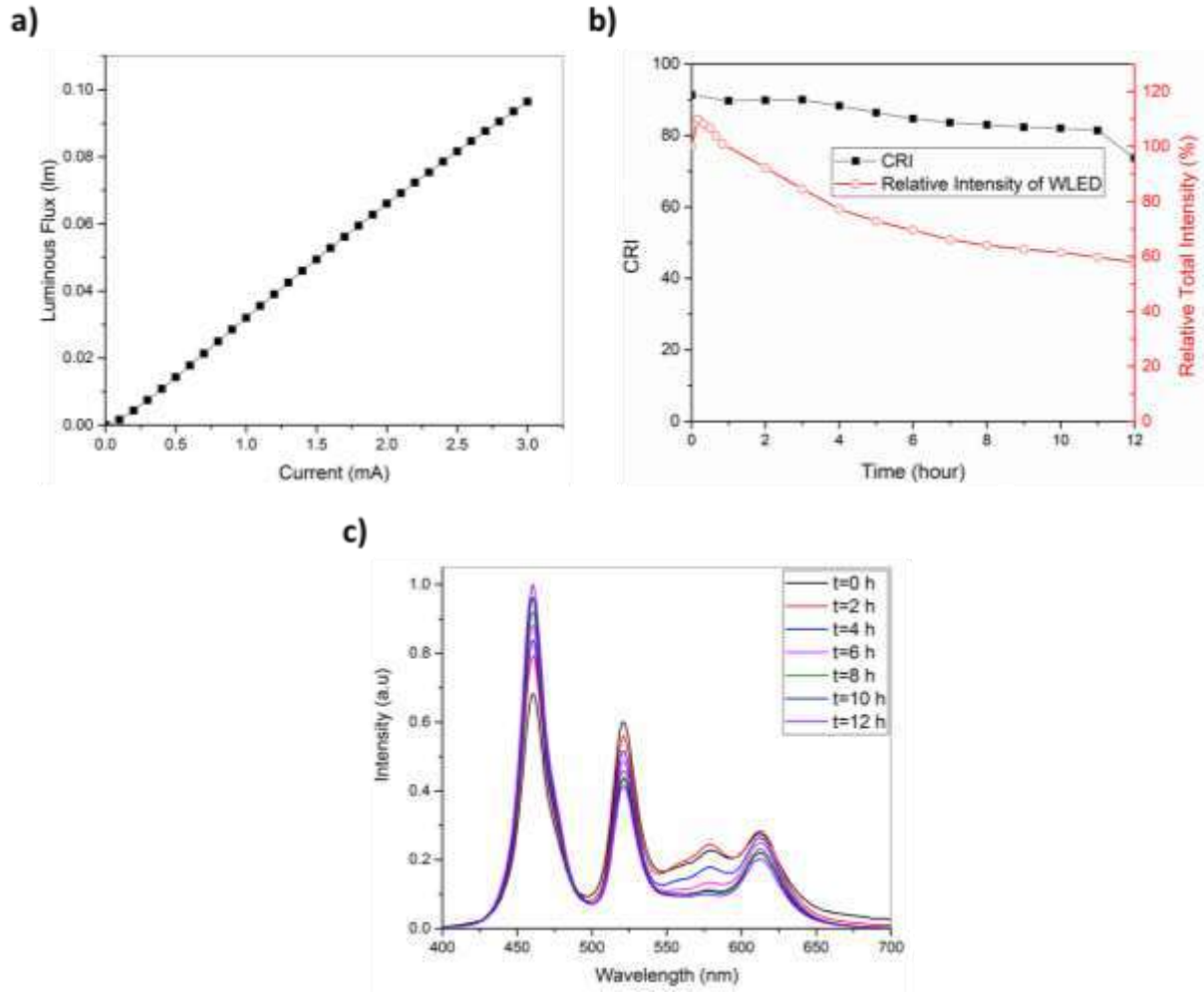
Kaplanmamış silikon ile yüzeyi kaplanmış silikon alttaşlar için çizgi genişlikleri kıyaslanmıştır (Şekil 5a-b). Şekil 77'de Hareketli tabla hızına göre PNC'lerin alttaş yüzeyindeki çizgi kalınlıkları ve maddesel hacim kalınlığının değişimleri gösterilmiştir. Şekil 77a'da görülebileceği üzere hareketli tabla hızı arttıkça çizgi kalınlıklarının önemli ölçüde küçüldüğü, Şekil 77b'de görülebileceği üzere ise hareketli tabla hızı arttıkça maddesel PNC dizilerinin kalınlığının azaldığı görülebilmektedir.

Dört farklı renkteki PNC'lerin desenlenmesi ile renk dönüşümlü (frekans aşağı-dönüşümlü) beyaz ışık üretimi gerçekleştirilmiştir. Elektrohüdrodinamik püskürtme yönteminin eklemeli yapısı birden fazla çeşit materyalin tek bir alttaş üzerine toplanmasına olanak sağlamaktadır. Bu kabiliyet sayesinde çeşitli dalga boylarındaki desenler aynı alttaş üstünde birleştirilebilmiştir (Şekil 78).



Şekil 78. Çoklu renkte ışımaya yapan PNC'lerin beyaz ışık üretimi için desenlenmesi ve karakterizasyonu.

Şekil 78a'da görülebileceği üzere yeşil, sarı, turuncu ve kırmızı ışık yayan PNC'ler, aynı nozul çapına sahip farklı nozullar kullanılarak sırayla yüzeyler üzerine çizilmiştir. Farklı PNC'lerin birbirine karışarak anyon değişimine uğramasının önlenmesi için PNCler dizileri arasındaki boşluk mesafesi $\sim 20 \mu\text{m}$ olarak ayarlanmıştır. PNC hatlarının sınırları e-jet ile tanımlanmıştır ve PNC miktarı, alttaki mavi LED emisyonunu bastırmak için optimize edilmiştir. Elde edilen beş renkli beyaz LED, 7000K renk sıcaklığına (Şekil 78b), $\sim 300 \text{ lm/W}$ LER ve 91,3 gibi yüksek bir CRI değerine sahiptir (Şekil 79c).



Şekil 79. a) Değişken akım altında PNC-LED cihazının ışık akısı b) Beyaz LED'in renk oluşturma performansı ve görelî toplam yoğunluğunun zaman içindeki değişimi. c) PNC tabanlı beyaz LED cihazının zamana bağılı spektrumu.

LED cihazımızın ışık akısı, Şekil 79a'da sunulmaktadır. Mavi LED ile uyarılan perovskit nanokristallerin kullanıldığı cihazın dış kuantum verimi %6,5 olarak ölçülmüştür. Cihazın stabilite testleri yapılmış ve zamana bağılı olarak meydana gelen spektrum değişimleriyle CRI'a olan etkisi incelenmiştir (Şekil 79 b-c).

Bu bölümde anlatılmış olan e-jet tekniğı ile lüminesant aygıtların üretilmesi hakkındaki proje hedefi olan fiberler ile kuantum nokta entegre aygıtlarının üretilmesi hakkındaki ön çalışmamız Chemical Engineering Journal'da "Multiplexed Patterning of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Additive Jet Printing for Efficient White Light Generation" başlığı ile yayınlanmıştır (bknz: Proje Çıktıları)

4.6. Kuantum Noktacık İçeren Fiberler ile QLED Aygıtların Üretimi ve Karakterizasyonu

Bölüm 4.5’de anlatılan çalışmada polimer içermeyen perovskit nanokristal çözeltilerinden nm mertebesinde inceliğe sahip, farklı renkte ışımaya yapan desenler bir araya getirilmiş ve ardından mavi LED ile uyarılan beyaz LED üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada QLED aygıt mimarisinde üretim yapılmamış fakat fiber varlığında üretimini gösterdiğimiz QLED’lerin üretimi için ön çalışma olarak değerlendirilmiştir. Bu bölümde ise projenin ana hedefi doğrultusunda kuantum noktacık içeren PEO ve PVK çözeltilerinden elektrohidrodinamik jet (E-jet) yazım tekniği ile 200 nm’den düşük yüksekliğe sahip 25 ila 150 mikron arasında genişliği kontrol edilebilir noktacık içeren polimer fiber dizileri QLED alttaşları üzerinde desenlenmiş ve bu desenlerin QLED uygulamalarındaki potansiyeli başarıyla gösterilmiştir. Bu süreçte öncelikle kuantum noktacık içeren polimer çözeltilerinin E-jet ile fiber formunda dizilerin mekânsal olarak kontrollü bir şekilde QLED alt tabanları üzerinde çizilmesi çalışılmış, bu süreçte E-jet parametrelerinin optimizasyonu sağlanmıştır. Sonrasında ise fiber dizilerinin elektriksel ve optik karakteristikleri, QLED aygıtlarının çalışıp çalışılmadığı QLED’lerin ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir.

4.6.1. Kuantum Noktacık İçeren Polimer Fiber Dizilerinin Üretimi

Bünyesinde kuantum noktacık içeren fiber formundaki yapıların QLED alt tabanı üzerine yazılması işleminde öncelikle kuantum noktacık içeren polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Bu süreçte sentezlenmiş hegzan veya toluen içerisindeki kuantum noktacıklar E-jet prosesinde uçuculuk ve iletkenlik açısından oldukça uygun bir çözücü olan klorobenzen içerisine alınmıştır. Belirli konsantrasyonlardaki kuantum noktacıkların klorobenzen içerisine alınması işlemi hegzan veya toluen içerisinde çözünmüş olan kuantum noktacıkların vakumlu desikatör içerisinde çözücülerini buharlaştırma yöntemi ortamdan uzaklaştırarak katı halde kuantum noktacıkların elde edilmesi, sonrasında ise katı kuantum noktacıkların klorobenzen içerisinde dağıtılması sayesinde gerçekleştirilmiştir. Mavi, yeşil ve kırmızı renkte ışık veren her kuantum noktacık için kuantum noktacık konsantrasyonu 10 mg/mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen kuantum noktacık-klorobenzen çözeltilerinin içerisine E-jet sürecinde sürekli fiber yapısının sağlanması hem de jet kalınlığının azaltılması dolayısıyla çözelti viskozitesinin artırılması amacıyla belirli konsantrasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı PVK (1100 g/mol) ve ultra yüksek molekül ağırlıklı PEO (4000 kg/mol) polimerleri eklenmiştir. Elde edilen çözeltiler ucunda 160 µm açıklığa sahip (30G) düz uçlu metal şırınga iğnesi iliştirilmiş 4 ml’lik şırıngalara koyulmuştur. ITO desenlenmiş üzeri de ince film PVK kaplanmış QLED tabanları şırınga ucundan 750 µm uzaklığında bulunan, altındaki metal alttaş üzerine konulmuştur. Kuantum noktacık içeren polimer çözeltileri gaz basıncı yardımıyla şırınga ucuna sabit hacimde beslendikten sonra metal şırınga ucu ve alttaş arasında 400 ila 900 V arasında potansiyel fark uygulanmıştır. Yüklenen polimer çözeltisi şırınga ucundan viskoelastik sürekli bir jet

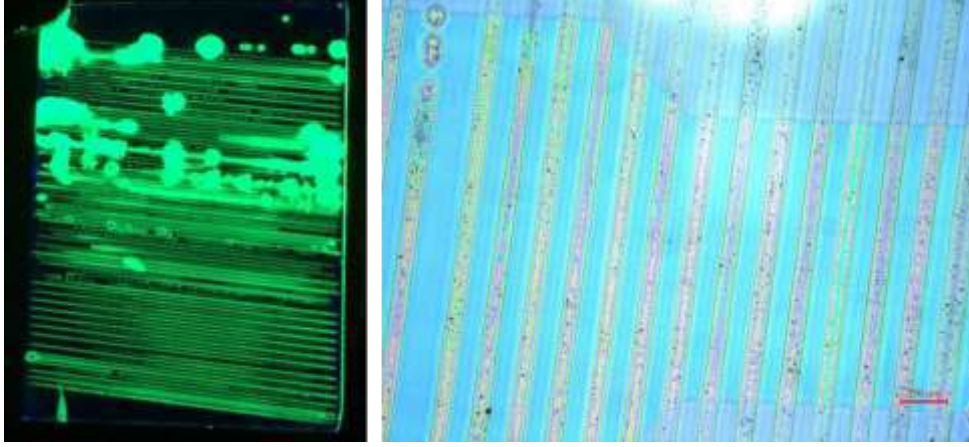
oluşturarak QLED alt tabanları üzerine ulaşmış, alttaşı tutan x ve y ekseninde bilgisayar kontrolü ile hareket eden tablalar sayesinde de fiber formunda aralarında arzu edilen uzaklıklarda diziler yazılmıştır. Bu süreçte alttaş hareket hızı 25 ila 3 mm/sn aralıklarında ayarlanmıştır. Tablo 10'da E-jet işlemi sırasında uygulanan kuantum noktacık-polimer çözeltisi ve E-jet parametreleri listelenmiştir.

Tablo 10. Fiber formunda kuantum noktacık içeren dizilerin üretiminde uygulanan parametreler

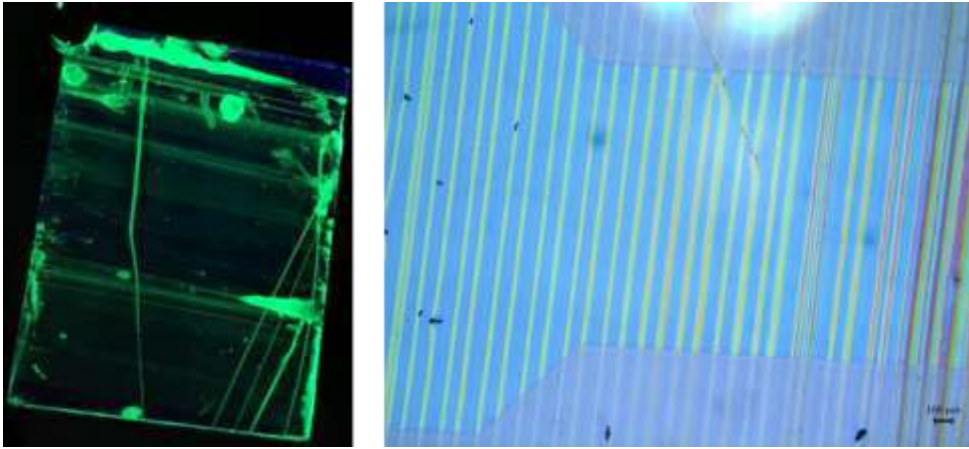
Numune	Polimer konsantrasyonu (g/mL)	QD konsantrasyonu (mg/mL)	Potansiyel Fark (V)	Alttaş hareket hızı (mm/sn)
YQD-PVK	PVK – 0,01	Yeşil - 10	900	25
YQD-PEO	PEO – 0,002	Yeşil - 10	500	5
KQD-PEO1	PEO – 0,00125	Kırmızı - 10	700	5
KQD-PEO2	PEO – 0,00125	Kırmızı - 10	400	3
MQD-PEO	PEO – 0,00125	Mavi - 10	400	3

E-jet ile kuantum noktacık içeren fiber dizilerinin üretilmesinde ilk olarak kullanılan polimerin E-jet rejimine etkisinin açığa çıkartılması için yeşil kuantum noktacık-klorobenzen çözeltileri içerisinde PVK ve PEO polimerleri eklenmiş ve çözeltiler E-jet prosesine tabi tutulmuştur. PVK konsantrasyonunun görece PEO konsantrasyonuna göre yüksek olmasına rağmen PVK'nın PEO'ya göre düşük molekül ağırlığında olmasından yeterince zincir dolanmasına uğrayamayan jet düşük voltajlarda kesintili halde başlayarak yüzey üzerine damlalar şeklinde ulaşmaktadır. Bu durumun üstesinden gelmek hem akı miktarını hem de sürekliliği sağlamak için 900 V uygulanmıştır. Bu voltajda her ne kadar sürekli jet oluşumu görülse de hem çözücünün düşük viskolelastikliği hem de voltajın etkisiyle oldukça büyük hacimlerde bir jet oluşmuş bu jetin inceltmesi ve yüzey üzerinde homojen bir şekilde yazılabilmesinin sağlanması için 25 mm/sn gibi görece yüksek alttaş hızları kullanılmıştır. Hızlı alttaş hızına rağmen ifade edilen yüksek voltaj ve polimer çözeltisi dinamiklerinden ötürü QLED alttaşları üzerinde oluşturulan diziler 150 ila 125 mikron arasındaki yüksek genişliklerde üretilebilmiştir (Şekil 80). Burada hem geniş fiberlerin oluşması, hem de PEO kullanılan muadiline nazaran görece fiber yapılarının yüksek polimer konsantrasyonda oluşturulması QLED aygıtlarının polimerden ve kalınlıktan dolayı yük aktarımını bloklama ihtimalini getirmektedir. Polimer olarak ultra yüksek molekül ağırlıklı PEO kullanılan diğer durumda ise, çok daha az voltajda (500v) sürekli jet oluşumu gerçekleştirilebilmiş olup, üretilen fiber dizi genişlikleri 50 ila 40

mikron arasındadır. Burada daha az polimer konsantrasyonunda dahi yüksek polimer molekül ağırlığının çözeltiye vermiş olduğu uygun viskoelastikiyet sayesinde çok daha homojen ve temiz fiber dizileri QLED altlığı üzerine yazılabilmektedir (Şekil 81).



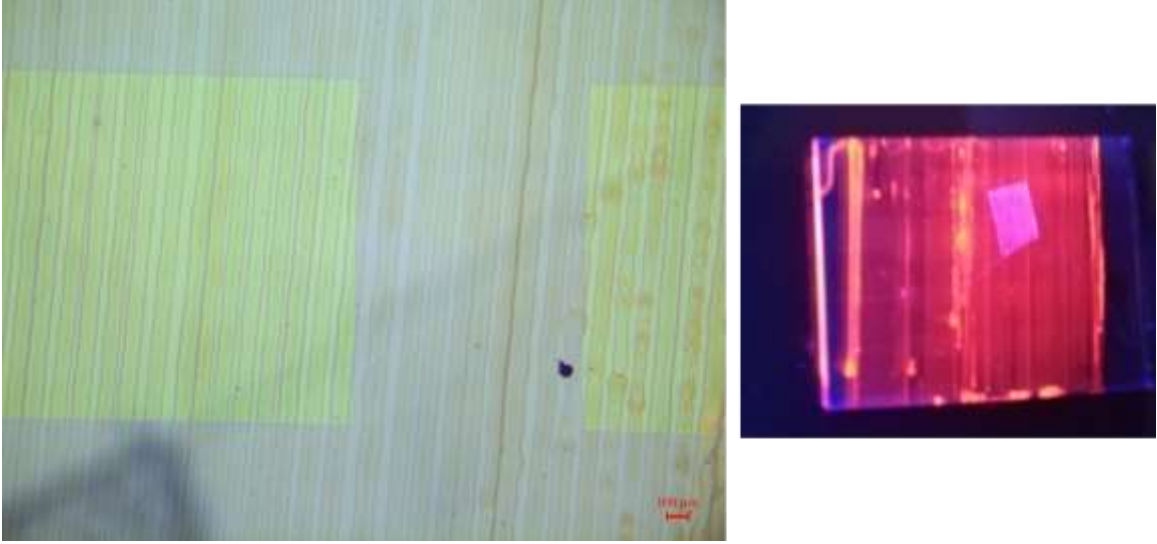
Şekil 80. YQD-PVK numunesinin görüntüleri. Sol: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı, sağ: QLED aktif hücre üzerine 100 μm aralıklarla yazılmış fiber dizilerinin optik mikroskop görüntüsü.



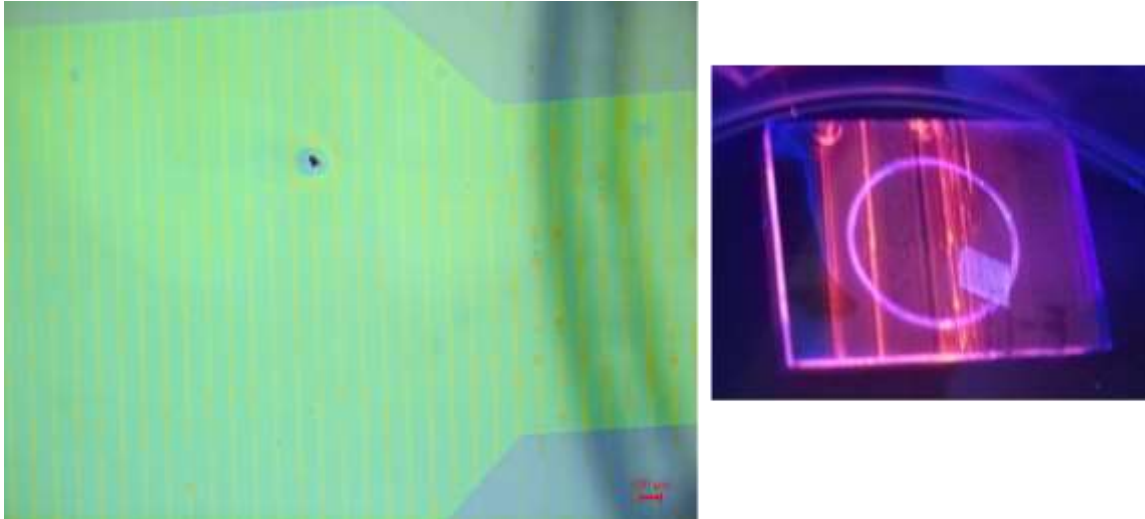
Şekil 81. YQD-PEO numunesinin görüntüleri. Sol: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı, sağ: QLED aktif hücre üzerine 100 μm aralıklarla yazılmış fiber dizilerinin optik mikroskop görüntüsü.

Uygun fiber dizilerinin E-jet yöntemi ile oluşturulması hakkında yapılan bir diğer çalışma ise optimum voltaj miktarının ve polimer konsantrasyonunun bulunması üzerine olup bir önceki çalışmadan farklı olarak (2 mg/ml) daha düşük PEO polimer konsantrasyonunda (1,25 mg/ml) kırmızı ışık yayan kuantum noktacı çözeltileri 700 ve 400 V'da işlem görmüştür. Şekil 82'de görüldüğü üzere 700 V'da çizilen fiber dizilerinin genişliği 100 μm 'den fazla olup yer yer fiberler birbiri içerisine girmiştir. Bu voltaj miktarında polimer jetinin fazla yüklenmesi sebebiyle kalın

jet oluşumu gerçekleşmiştir. Şekil 83'den de görülebileceği üzere 400 V'da yazılmış fiberlerde ise çok daha ince daha homojen dizilerin üretimi mümkün olmuştur. Sonuç olarak fiber yazımı için E-jet parametreleri olarak optimum koşulların 1,25 mg/mL PEO konsantrasyonu, yazım voltajının 400 V ve alttaş hareket hızının 2 ila 6 mm/sn arasında olduğu tespit edilmiş, sonraki çalışmalarda ve QLED karakterizasyonunda kullanılacak fiber dizileri bu parametrelere göre üretilmiştir.



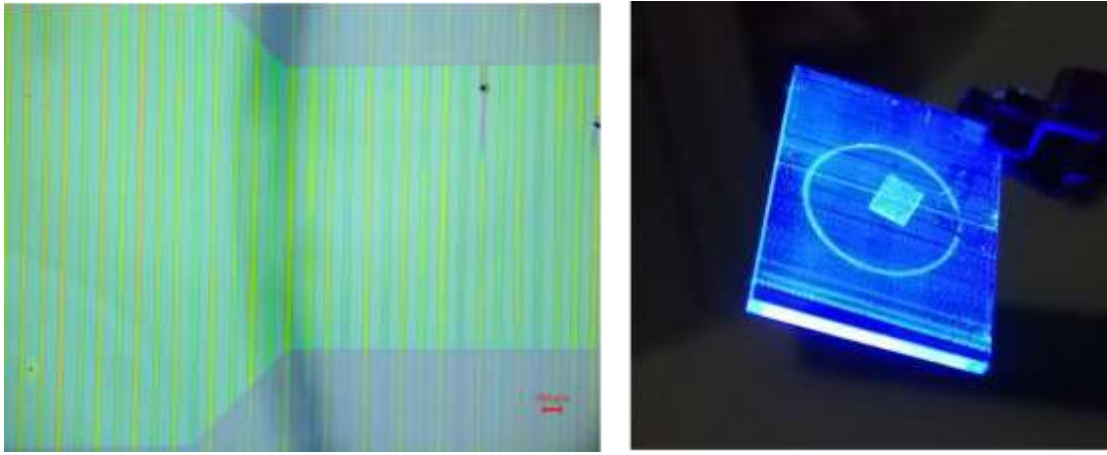
Şekil 82. KQD-PEO1 numunesinin görüntüleri. Sağ: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı, sol: QLED aktif hücre üzerine 100 μ m aralıklarla yazılmış fiber dizilerinin optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 83. KQD-PEO2 numunesinin görüntüleri. Sağ: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı, sol: QLED aktif hücre üzerine 100 μ m aralıklarla yazılmış fiber dizilerinin optik mikroskop görüntüsü.

Alttaş yazım hızı belirlenen aralıklarda arttırıldıkça fiber genişliklerinde az miktarda azalmaya imkân tanıdığı fakat diğer yandan da yer yer fiber doğrultusunda kesintilere sebep olduğu görülmüş, düşük hareket hızlarında ise fiber genişliklerinin 20-25 μm aralığında arttığı fakat oldukça düzgün şerit şeklinde yapıların oluştuğu görülmüştür.

E-jet parametrelerinin optimizasyonu sonrası yeşil, kırmızı, mavi kuantum noktacıklar içeren fiber dizileri ayrı ayrı üretilmiştir. Örnek olarak Şekil 84'de görüldüğü QLED aygıt alt katmanına yazılmış mavi kuantum noktacık içeren oldukça temiz ve homojen fiber desenlerinin mekânsal olarak kontrol edilebilir alanlarda üretimi gösterilmiştir. 50 μm genişliğinde fiber dizileri 100'er μm aralıklarla 400 V'da 3 mm/sn alttaş hareket hızında QLED alt tabakaları üzerine yazılmıştır.

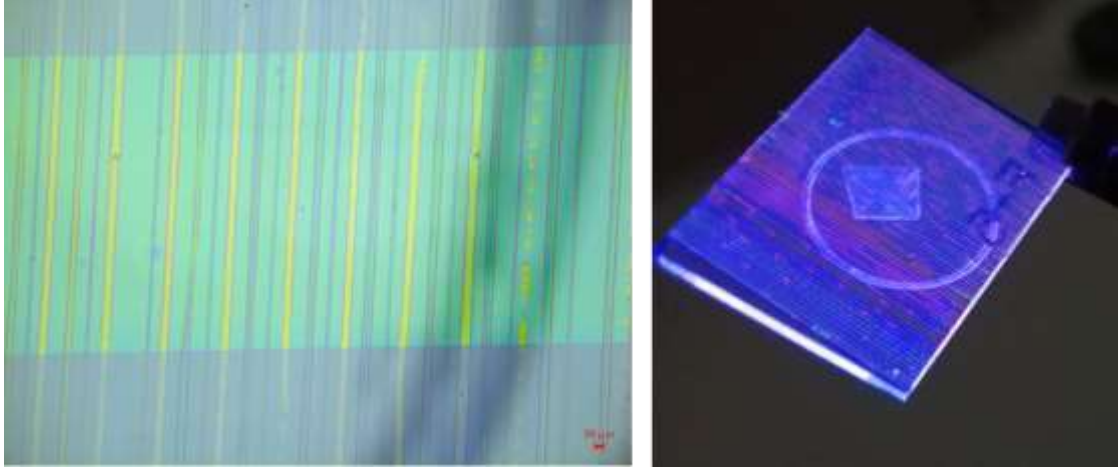


Şekil 84. MQD-PEO numunesinin görüntüleri. Sağ: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı, sol: QLED aktif hücre üzerine 100 μm aralıklarla yazılmış fiber dizilerinin optik mikroskop görüntüsü.

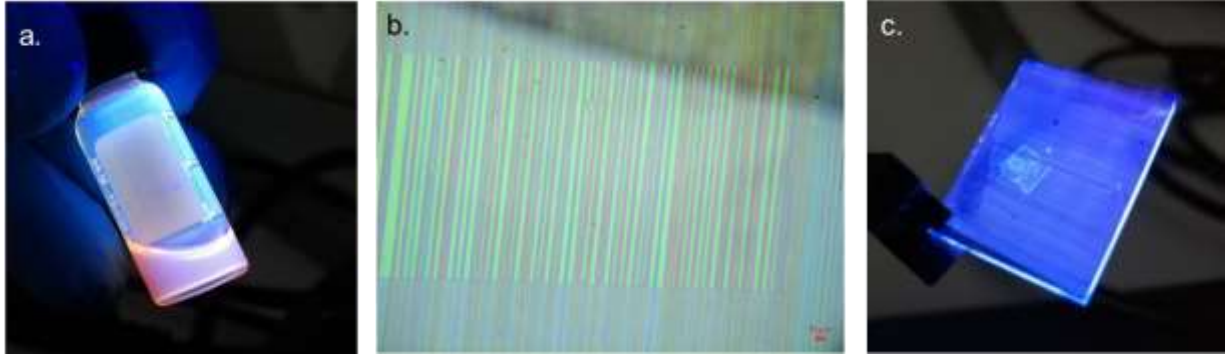
Çalışmalarımızda tek başına kırmızı, yeşil ve mavi kuantum noktacık içeren fiber dizilerinin üretilmesi haricinde bu ışımaya karakterlerindeki fiberlerin bir arada aynı yüzey üzerine yazılması ile üretilmesi veya hepsinin karıştırılarak çoklu renkte fiberler olarak yazılarak üretilmesi de başarıyla gerçekleştirilmiş, böylece farklı dalga boyunda ışımaya yapan fiberlerin kümülatif ışımalarının birleşmesi sonucu veya aynı fiber içerisinde bulunan farklı üç farklı kuantum noktacığın birbiri ile yaptıkları enerji dönüşümü sayesinde beyaz renkte ışımaya yapan hem fotolüminesant hem de QLED'lerde kullanılacak olmasıyla elektrolüminesant fiberler üretilmiş, böylece projenin ana hedeflerinden biri olan fiberlerin kullanılmasıyla beyaz ışımaya yapan QLED'lerin üretimi hedefi yerine getirilmiştir.

Şekil 85'de soldan sağa doğru sırasıyla mavi, yeşil ve kırmızı kuantum noktacık barındıran farklı fiberler belirtilen düzende ayrı ayrı aynı yüzey üzerine 100 μm aralıklarla desenlenmiş, böylece yöntemimizin kuantum noktacık barındıran desenlerin diğer fabrikasyon yöntemlerinde erişilmesi oldukça güç olan eklemeli üretimde kullanılabilme potansiyeli

gösterilmiştir. Elde edilen desenler ayrıca bir sonraki bölümde QLED uygulamasında karakterize edilmiş ve kümülatif ışımaya olarak beyaz ışımaya yapan QLED'lerin üretilebileceği gösterilmiştir.



Şekil 85. Mavi, yeşil ve kırmızı kuantum noktacıklar barındıran bağımsız fiberlerin aynı yüzey üzerinde üretiminin gösterimi. Sol: QLED alttaşı üzerine sırasıyla 100 μm aralıklarla çizilmiş mavi, yeşil ve kırmızı kuantum nokta içeren fiber dizilerinin optik görüntüsü, Sağ: Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı



Şekil 86. Mavi yeşil ve kırmızı kuantum noktacıkların karışım çözeltisi ve bu çözeltiden üretilen beyaz ışımaya yapan fiber dizileri. a) karışım çözeltisinin UV ışığı altındaki fotoğrafı, b) üç farklı kuantum noktacığının bünyesinde içeren 100 μm aralıklarla QLED alt tabakası üzerine çizilmiş fiber dizilerinin optik görüntüsü, c) Fiber dizileri oluşturulmuş QLED altlığının UV ışığı altındaki fotoğrafı

Şekil 86'da görülebileceği üzere bir diğer çalışmamızda üç farklı dalga boyunda ışımaya yapan kuantum noktacıkları barındıran polimer çözeltileri tek bir fiber formunda QLED alt tabanı üzerine yazılmıştır. Bu süreçte mavi yeşil ve kırmızı kuantum noktacıklardan hazırlanmış her biri 1,25 mg/mL PEO ve 10 mg/mL kuantum noktacıklar konsantrasyonundaki ayrı ayrı çözeltiler

farklı hacimsel oranlarda karıştırılmıştır. Farklı hacim oranlarında elde edilmiş çözeltilerin UV ışığı uyarım altındaki ışımalarına bakılmış ve beyaz ışımaya en yakın kompozisyonu veren hacimsel oran tespit edilmiştir. Kırmızı kuantum noktacıkların diğer mavi ve yeşil kuantum noktacığa nazaran aynı partikül konsantrasyonunda olsa dahi gösterdiği baskın şiddette ışımaya karakterinden dolayı eşit hacimsel oranlardaki karışımın kırmızı baskın renkte ışığı tespit edilmiştir. Çözelti bazında beyaz renge en yakın ışımaya hacimsel olarak sırasıyla 5 birim mavi 3 birim yeşil ve 1 birim kırmızı karışımıyla elde edilmiştir. Tespit edilen hacim oranlarında karıştırılarak üretilmiş çözeltiler E-jet ile 400 V, 3 mm/sn hızında QLED altlığı üzerine fiberler dizileri olarak başarıyla yazılmış, yazım sonrası fiber dizilerinin de UV uyarımı altında ve bir sonraki bölümde de anlatılacağı üzere QLED karakterizasyonunda da beyaz renkte ışığı görülmüştür.

Bu bölümdeki çalışmalar ile projenin ana hedeflerinden biri olan kuantum noktacık içeren fiberler ITO kaplı cam ve ITO kaplı esnek PET yüzeyleri üzerinde konumları E-jet karakterinden gelen yüksek kontrol özelliği ile hassas bir şekilde yazılarak yerine getirilmiştir. Üretilen fiber dizileri bir sonraki bölümde QLED yapısının temel yük iletim katmanlarından birini oluşturmuş ve fiber dizileriyle oluşturulan QLED'ler etkin bir şekilde çalıştırılmıştır.

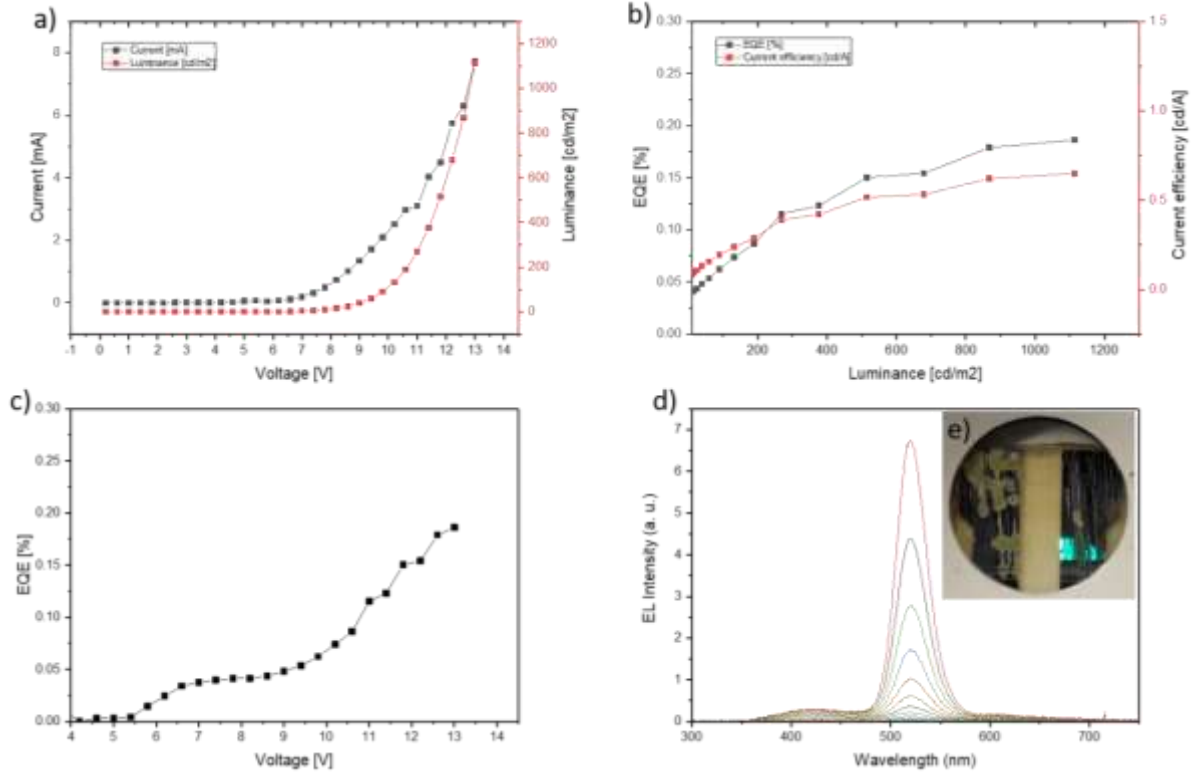
4.6.2. Elektrolüminesant Olarak Fiber Yapı Bulunduran QLED'lerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Bir QLED'in verimli çalışabilmesi için, cihazın anot ve katot uçlarından verilen elektron ve hol yüklerinin ışıyan katman olan kuantum nokta katmanında birleşmesi gerekmektedir. Bunun gerçekleşmesi için iletim hızlarının diğer katmanlar tarafından hassas bir şekilde kontrol edilmesi ve eşit miktardaki elektron ve holün ışıyan katmanda karşılaşması gerekmektedir. Bu anlamda enjeksiyon ve iletim olarak adlandırılan iki mekanizmanın katman kalınlıkları, malzeme türleri, yüzey biçimleri gibi değişkenlerle kontrol edilmesi önem kazanmaktadır. Bu parametrelerin değiştirilmesi ile iletilen yüklerin yoğunluğu değiştirilebilir.

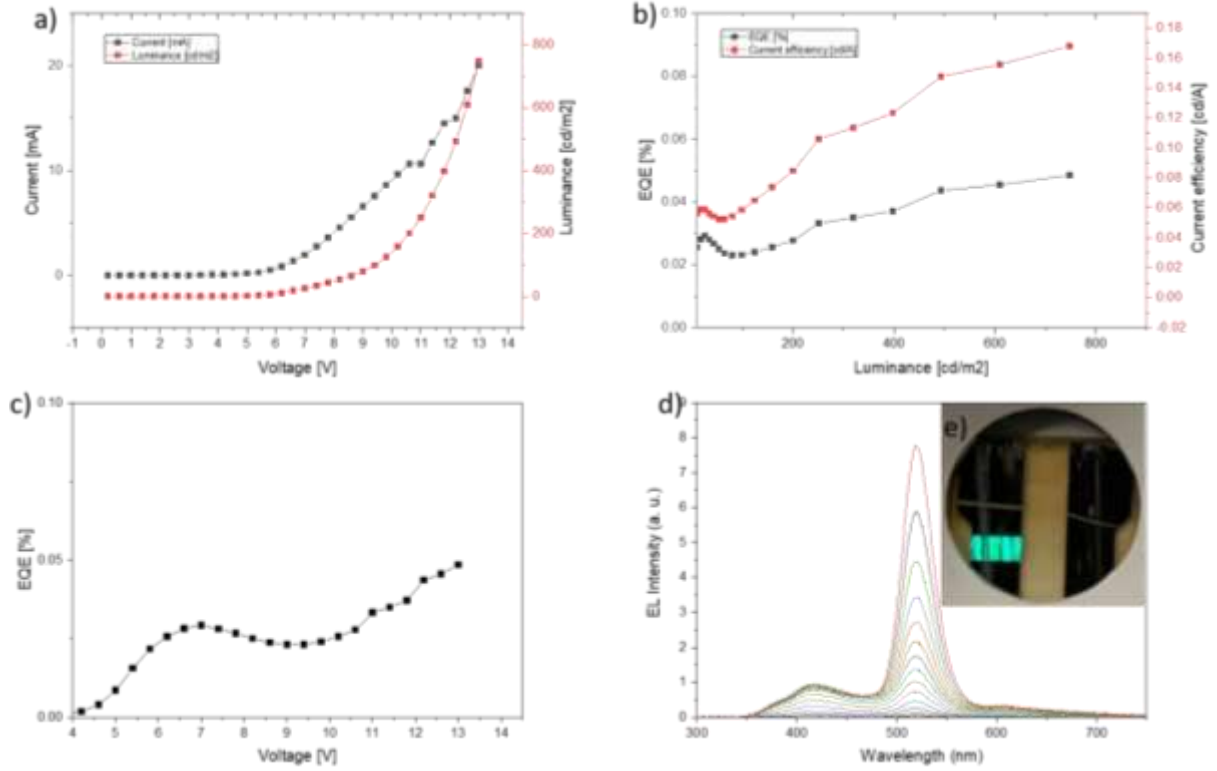
Işıyan katmanında fiber yapı bulunan QLED'lerde yük iletimini verimli olarak gerçekleştirmek daha zordur. Bunun sebepleri fiber oluşumu için normalde ışıyan katmanda bulunmayacak bir polimer malzemenin daha katmanda bulunacak olması, yüklerin asıl ışıymayı gerçekleştirecek kuantum noktaya ulaşmak için o malzemeyi de geçmek zorunda olması, bu malzemenin katmanın kalınlığını artırması, yüzeyi tam doldurmadığı için bir önceki katmanla yüzey temasının sınırlı olmasıdır.

Yapılan deneylerde ışıyan katman içerisinde PVK yerine PEO bulunduğu zaman yük iletiminin daha kolay olduğu sonucuna ulaşılmıştı. Bunun üzerine fiber yapıların polimer malzemesi olarak PEO'nun kullanıldığı çeşitli deneyler yapılmıştır. Öncelikle PEO'nun bulunduğu ve

bulunmadığı durumun karşılaştırılmasının yapılması için QLED'ler üretilmiştir. Bunun sebebi her ne kadar PEO daha az yük blokajı yapsa da hiç bulunmadığı zaman cihazın daha verimli çalışacağı tahminiyle, polimer bulunmadan üretilen kuantum nokta fiberlerin kalitesinin incelenmesidir. Üretilen cihazlar karakterize edilmiştir ve sonuç grafikleri ile fotoğrafları Şekil 87 ve 88'de incelenmiştir.



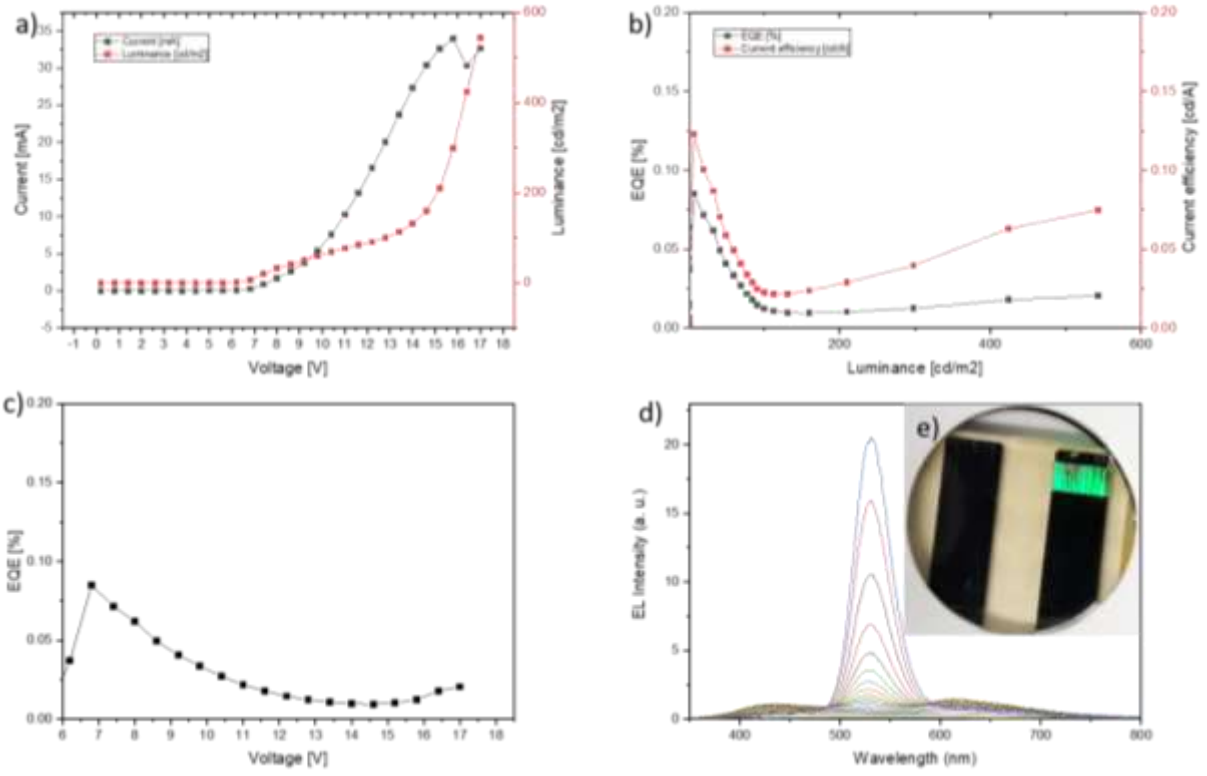
Şekil 87. Polimer kullanılmadan sadece kuantum noktacık kullanılarak üretilen fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu, e) cihazın fotoğrafı



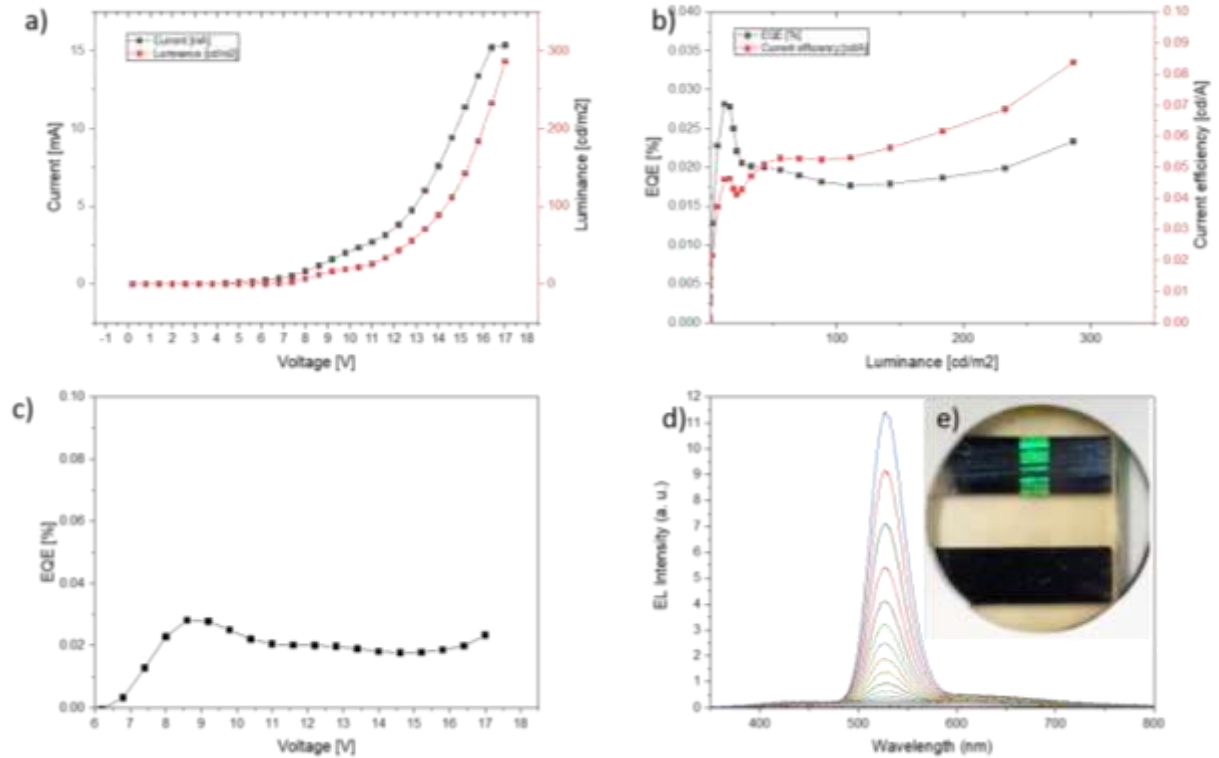
Şekil 88. PEO kullanılarak üretilen kuantum noktacık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m²), b) Lüminans (cd/m²) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m²) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu, e) cihazın fotoğrafı

Şekil 79 ve 80'deki sonuçlar karşılaştırıldığında hiç polimer kullanılmadan üretilen fiberlerin kalitesinin düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca PEO kullanıldığı durumda ise her ne kadar hala daha saf bir ışım elde edilemese de fiber kalitesinin daha iyi olduğu görülmektedir.

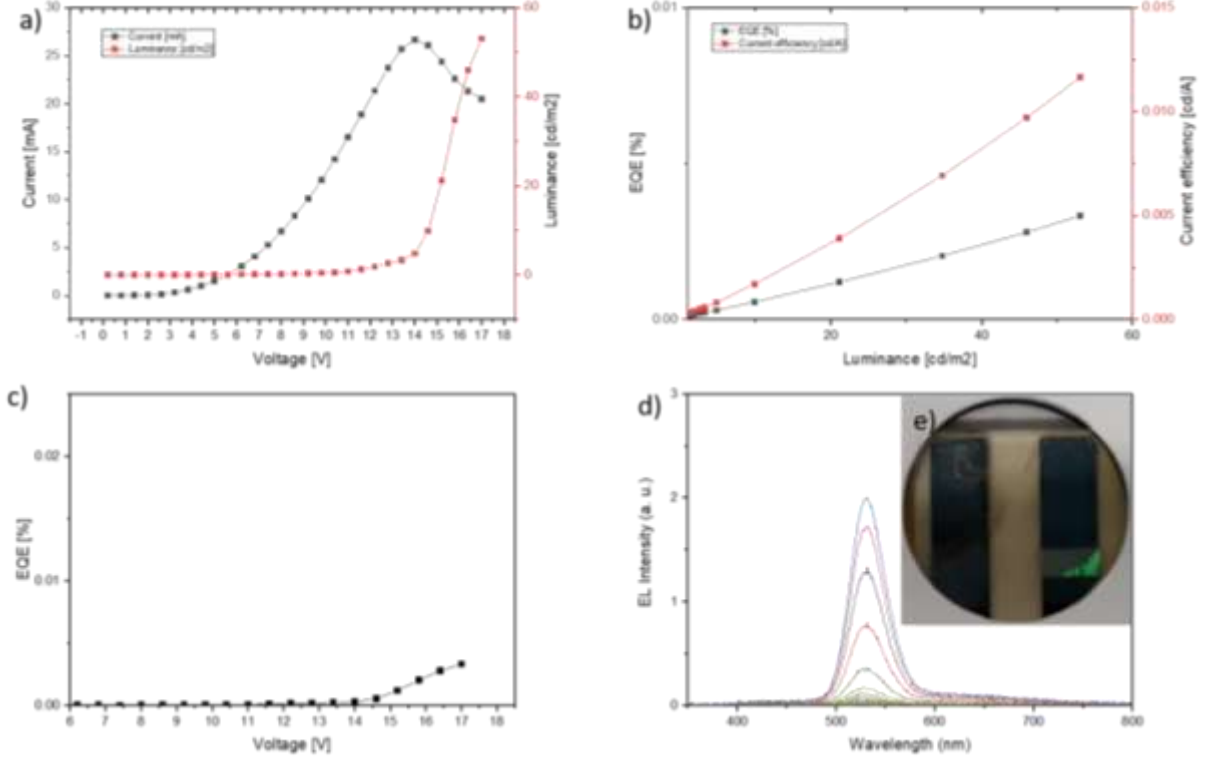
Polimer olarak PEO kullanılarak yapılan deneyler ile optimizasyon çalışmalarına devam edilmiştir. Yapılan deneylerin karakterizasyon sonuçları Şekil 89, 90 ve 91'de görülebilir.



Şekil 89. PEO kullanılarak üretilen yeşil kuantum noktacık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m²), b) Lüminans (cd/m²) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m²) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışınma spektrumu, e) cihazın fotoğrafı

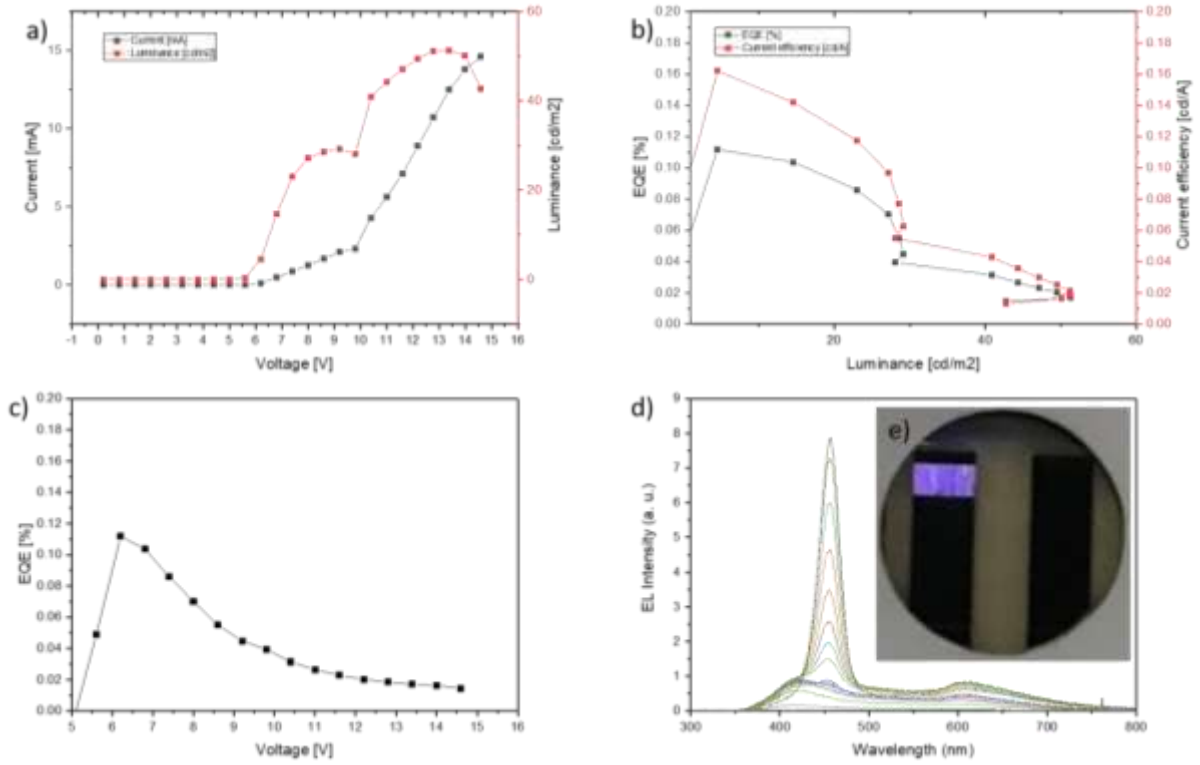


Şekil 90. PEO kullanılarak üretilen yeşil kuantum noktacık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışıma spektrumu, e) cihazın fotoğrafı

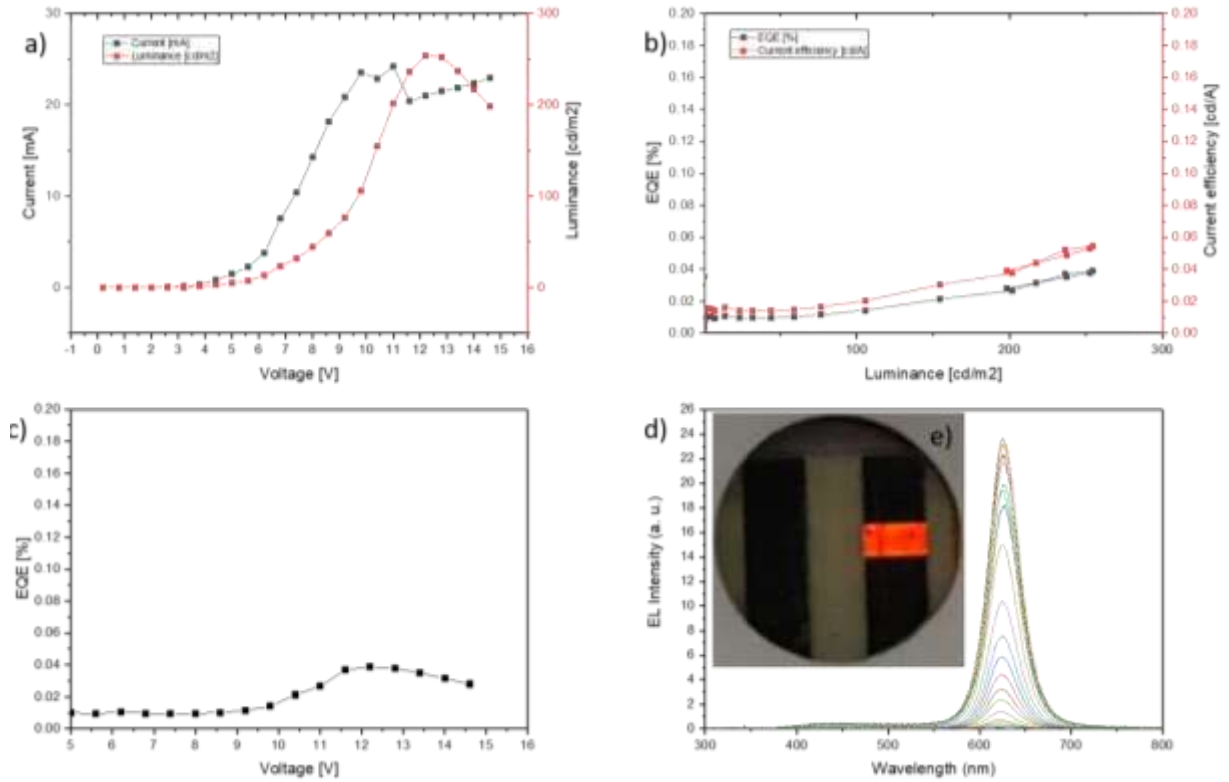


Şekil 91. PEO kullanılarak üretilen yeşil kuantum noktacık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışıma spektrumu, e) cihazın fotoğrafı

Optimizasyon çalışmaları neticesinde belirlenen yöntemle üretilen fiberlerin mavi ve kırmızı kuantum noktacık içeren türleri de kullanılarak yeşil QLED'in dışında mavi ve kırmızı ışıyan fiberli QLED'ler de üretilmiştir. Üretilen QLED'ler karakterize edilmiş olup sonuç grafikleri ile fotoğrafları Şekil 92 ve 93'de gösterilmiştir.

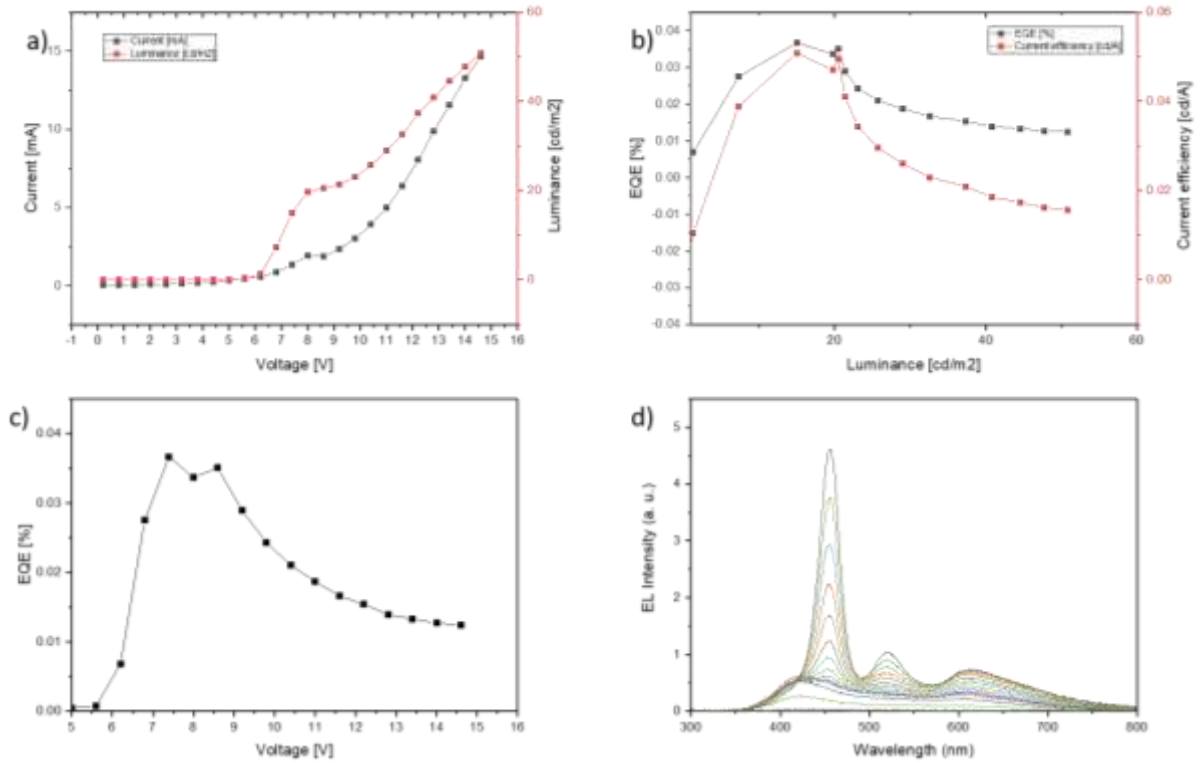


Şekil 92. PEO kullanılarak üretilen mavi kuantum noktacık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m²), b) Lüminans (cd/m²) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m²) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu, e) cihazın fotoğrafı

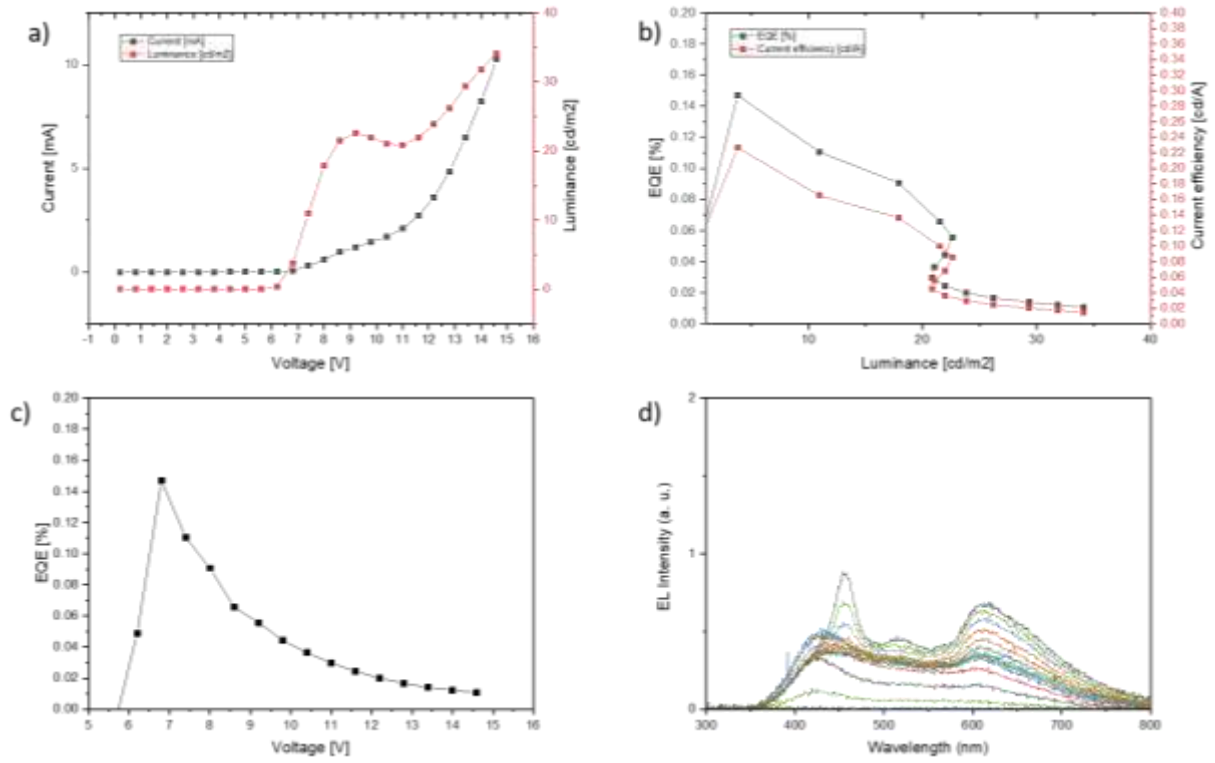


Şekil 93. PEO kullanılarak üretilen kırmızı kuantum noktacık içeren fiber QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu, e) cihazın fotoğrafı

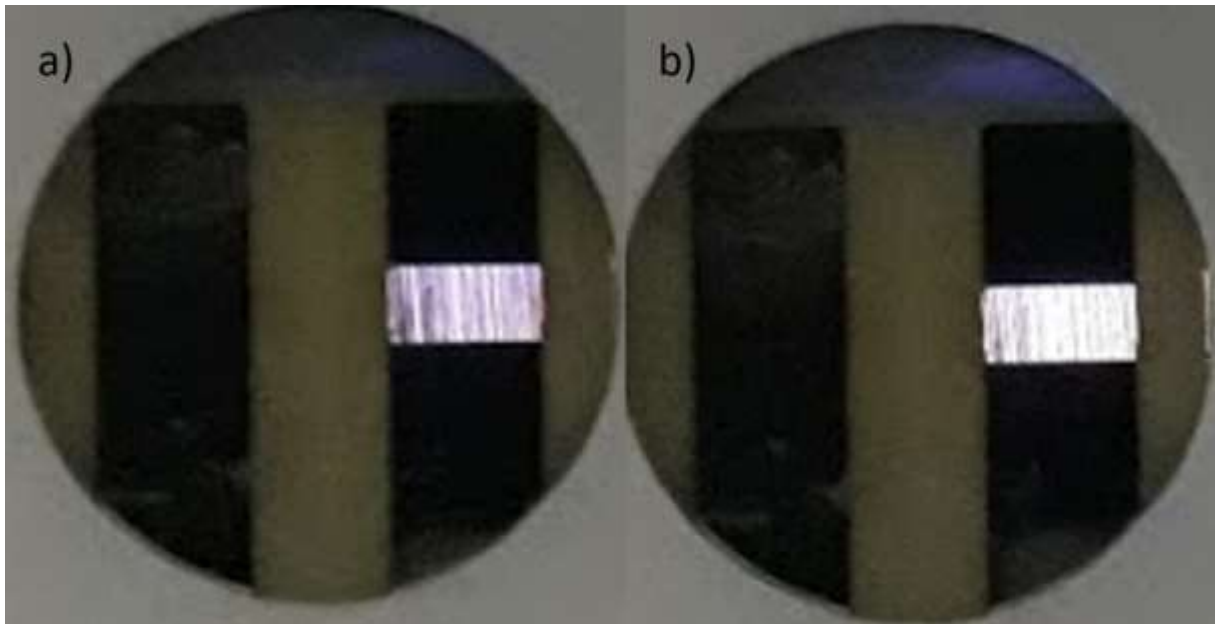
Kırmızı, mavi ve yeşil renkte ışıyan fiberli QLED'ler ve bir sonraki aşama olarak üç rengin tamamını içeren ve beyaz ışıyan elektrolüminesant QLED'ler üretilmiştir. Beyaz ışıyan QLED'ler üretilirken iki farklı yol izlenmiştir: 1- Kuantum noktacıklar solüsyon halinde karıştırılmış ve fiberler bu karışım kullanılarak üretilmiştir. 2- Kuantum noktacıklar orijinal renklerinde karıştırılmadan desenlenmiş ve piksel benzeri yapılara sahip beyaz ışıyan aygıtlar üretilmiştir. İki farklı şekilde üretilen beyaz ışıyan fiberli QLED'ler karakterize edilmiştir. Kuantum noktacık karışımıyla çizilen fiberlerin ışıyan katmanda bulunduğu QLED'lerin karakterizasyon sonuçları Şekil 94 ve 95'de, QLED'lerin fotoğrafları ise Şekil 96'da gösterilmiştir. Kuantum noktacıkların birbirine karıştırılmadığı durumdaki QLED'lerin karakterizasyon sonuçları ise Şekil 97 ve 98'de, QLED'lerin fotoğrafları ise Şekil 99'da verilmiştir.



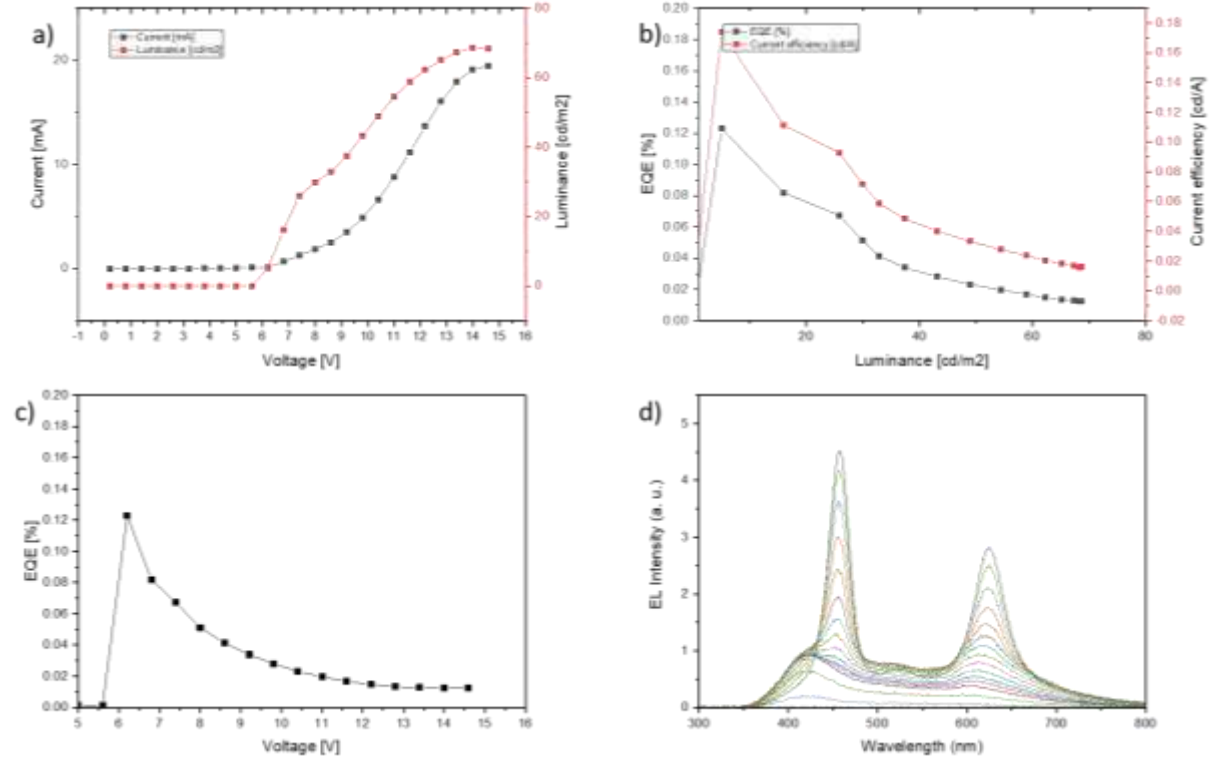
Şekil 94. Kuantum noktacıkların birbirine karıştırılarak çizilen fiberlerin ışıyan katmanda bulunduğu beyaz QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu.



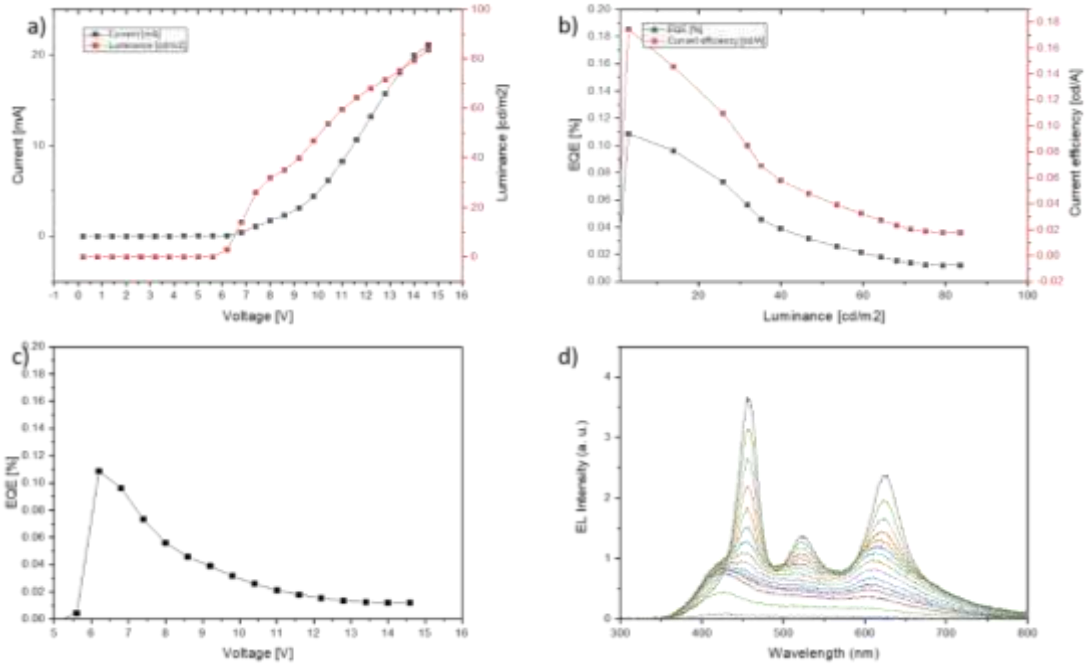
Şekil 95. Kuantum noktacıkların birbirine karıştırılarak çizilen fiberlerin ışıyan katmanda bulunduğu beyaz QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m²), b) Lüminans (cd/m²) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m²) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışımaya spektrumu



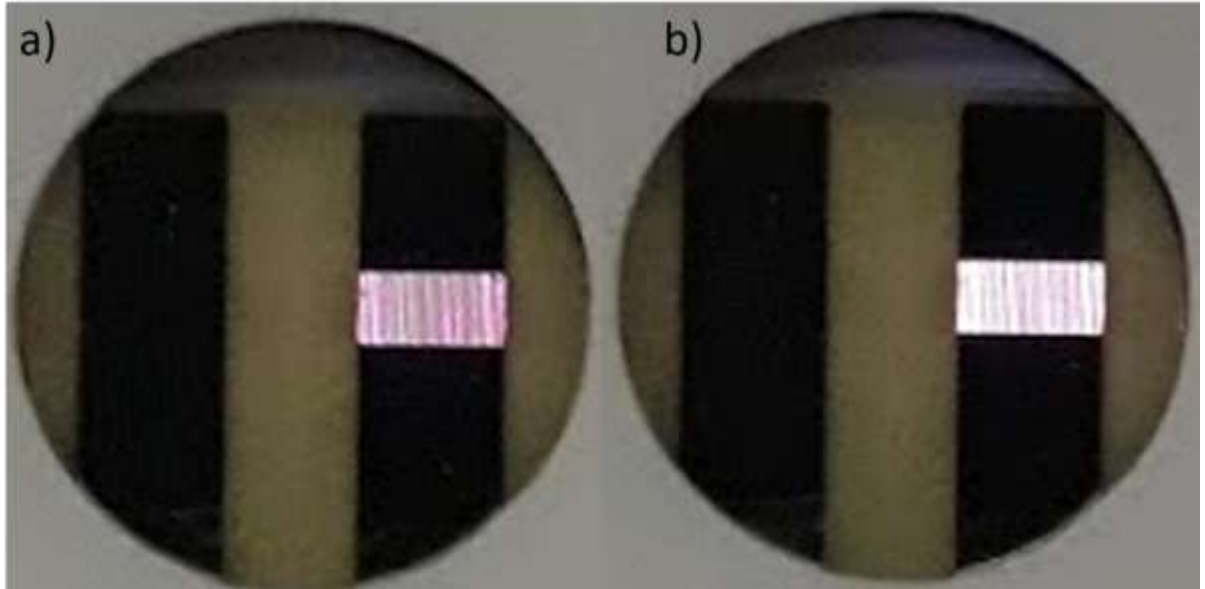
Şekil 96. Kuantum noktacıkların birbirine karıştırılarak çizilen fiberlerin ışıyan katmanda bulunduğu beyaz QLED'in fotoğrafları. a) ile b) aynı QLED'e ait farklı voltaj değerlerinde çekilmiş fotoğraflardır.



Şekil 97. Kuantum noktacıkların karıştırılmadan fiberlerinin yan yana çizildiği beyaz QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m^2), b) Lüminans (cd/m^2) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m^2) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu



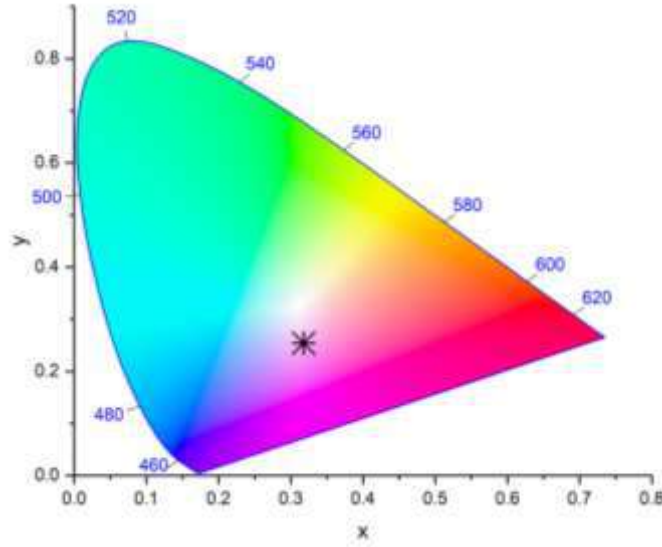
Şekil 98. Kuantum noktacıkların karıştırılmadan fiberlerinin yan yana çizildiği beyaz QLED'in a) I-V ve Voltaj-Lüminans (cd/m²), b) Lüminans (cd/m²) -EQE (kuantum verimliliği) ve Lüminans (cd/m²) – Akım verimliliği (cd/A) c) Voltaj-EQE, d) ışım spektrumu



Şekil 99. Kuantum noktacıkların karıştırılmadan fiberlerinin yan yana çizildiği beyaz QLED'in fotoğrafları. a) ile b) aynı QLED'e ait farklı voltaj değerlerinde çekilmiş fotoğraflardır.

Şekil 98'de spektrumu verilen LED'e ait beyaz ışık kalite parametreleri hesaplanmıştır. 14 V ile sürülen aygıtın yaydığı beyaz ışığın renk sıcaklığı ~4200 K olarak bulunmuştur. Kırmızı, mavi ve yeşil QD oranları yahut desenleme parametreleri değiştirilerek renk sıcaklığını

değiştirmek mümkündür. 4200 K değeri ortam aydınlatması olarak kullanılan ticari beyaz LED'lerin renk sıcaklığı olması açısından proje kapsamında üretmiş olduğumuz LED'lerin ticari ürüne dönüşme potansiyeli olduğunu da ortaya koymaktadır. Bunun dışında kalan parametreler LER: 232 ve beyaz koordinatı CIE diyagramında (0,318, 0.254) noktalarına karşılık gelmektedir.



Şekil 100. Üretilen beyaz QLED aygıtının beyaz ışık koordinatını gösteren CIE diyagramı

Yukarıda anlatılan çalışmalar ile kuantum noktacık içeren fiber şeklinde dizilerin kullanılmasıyla istenilen alanlarda yazılmış QLED'ler başarıyla üretilmiş ve üretilen QLED'ler monokrom ve beyaz ışık yayarak çalışmışlardır. Böylece proje hedeflerinden biri olan fiber katkılı yapıların kullanılması ile QLED aygıtları tasarlanmış ve başarıyla çalıştırılmıştır.

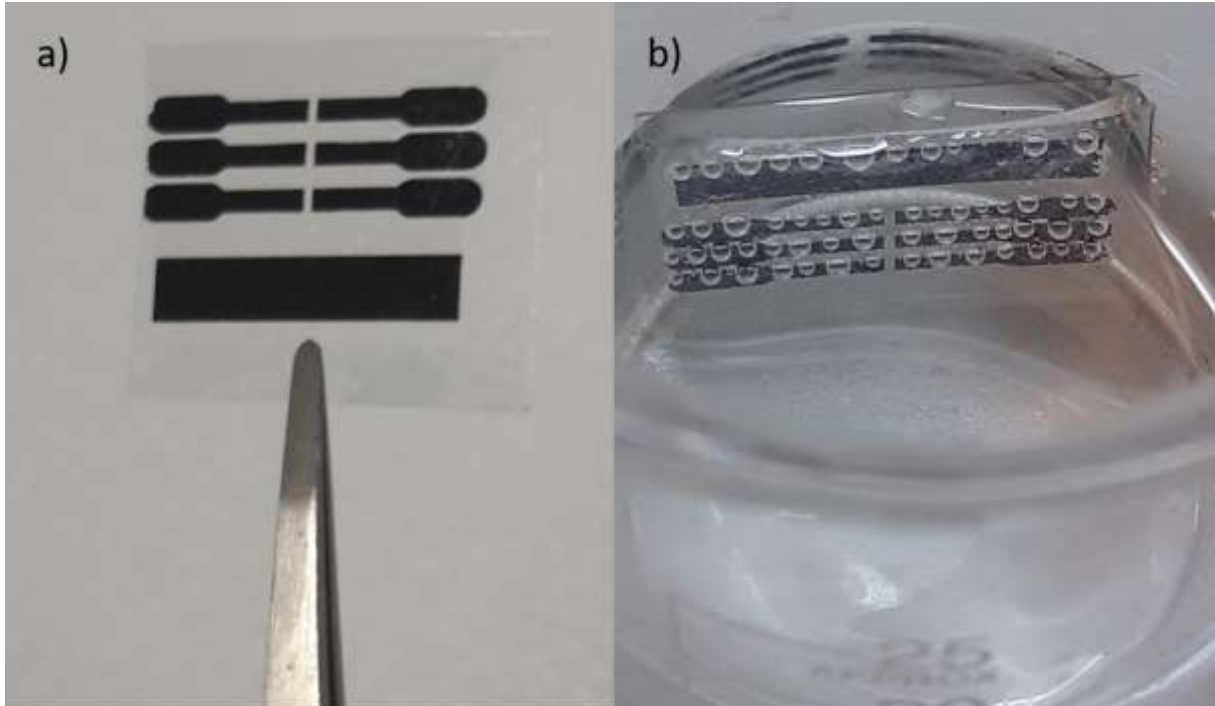
4.7. Esnek QLED Aygıtların Üretimi

Proje sürecinde esnek QLED aygıt üretimi yapılanaya kadar optimizasyonların tamamlanabilmesi için aşamalı bir yol izlenmiştir. Bu anlamda öncelikle cam altlıklar kullanılmış, üzerine tek renkli spin kaplama cihazlar üretilerek optimize edilmiş, daha sonra iki ve üç farklı renge sahip kuantum noktacıklar birbirine karıştırılarak aralarındaki FRET (Förster Rezonans Enerji Transferi) enerji transferi incelenmiş aynı zamanda da fiber çizim çalışmaları yapılmıştır. Fiber iziminde kullanılmak üzere planlanan malzeme türü PVK olarak seçilmiştir. Daha sonra optimizasyon çalışmalarına devam etmek amacıyla yapılan çalışmalarda, PVK'nın kuantum noktacıklar ile bir arada bulunması durumunun çalışılması için spin kaplama QLED deneylerine devam edilmiştir. Fakat bu sefer ışıyan tabakada kuantum noktacıklar PVK ile karıştırılarak kullanılmışlardır. Alınan olumlu sonucun ardından PVK ile üretilen fiberlerin doğrudan ışıyan tabakada kullanıldığı deneyler yapılmıştır. Fakat bu deneyler olumsuz

neticelenince PVK yerine alternatif bir polimer olarak PEO düşünölmüş ve PEO ile kuantum noktacığın karıştırılarak spin kaplandığı deneyler yapılmıştır. Alınan olumlu sonucun ardından ise bu sefer PEO ile üretilen, içine kuantum noktacıkarıştırılmış fiberlerin kullanıldığı ışıyan tabakaları bulunan QLED'ler üretilmiştir. QLED'ler çalışmış ve bu yapının optimizasyon çalışmaları üzerine deneyler yapılmıştır. Daha sonra bu yapı kullanılarak beyaz ışıyan fiber içeren QLED'lerin deneylerine geçilmiştir. Fiber içeren ve beyaz ışıyan QLED üretiminde iki farklı yol izlenmiş ve ikisinde de olumlu sonuç alınmıştır. Ardından nihayetinde sıra esnek yapılı aygıtlara gelmiş ve bunun için deneyler yapılmıştır.

Esnek QLED aygıtları ITO kaplı PET (Polyethylene terephthalate) altlıklar üzerinde üretilmişlerdir. PET altlıklar üzerine kaplı olan ITO tabakası, cam altlıklarda olduğı gibi QLED piksellerini oluşturacak şekilde desenlenmiş olmadığı için ITO üzerine gerekli deseni oluşturmak için ek bir işleme ihtiyaç duyulmuştur.

ITO üzerinde desen oluşturabilmek için ITO'nun istenmeyen kısımları asit ile aşındırılmıştır (etching). Bu işlem yapılırken lazer yazıcı kullanılarak istenilen desen PET-ITO üzerine yazdırılmıştır. PET-ITO üzerindeki toner desenleme maskesi olarak kullanılmıştır. Seyreltik asit çözeltisine üzerindeki desenle birlikte daldırılmış, toner olmayan kısımlardaki ITO'nun aşınması sağlanmıştır. Bu işlem sırasında çekilen fotoğraflar Şekil 101'de görölebilir.



Şekil 101. a) Üzerine toner ile istenilen desen yazdırılmış ITO kaplı PET altlık, b) toner boyasının desenleme maskesi olarak kullanılarak, zayıf asit içinde ITO desenlendirme işleminin yapılması

Desenlenme işlemleri tamamlanan altlıkların üzerindeki toner aseton içinde ultrasonik banyoya konarak temizlenir. LED üretimi için kullanılacak bölgelerin desenleme işlemleri esnasında zarar görmediği gözle ve multimetre yardımıyla kontrolden geçirilerek uygun bulunanların temizleme işlemine devam edilir. Esnek aygıt üretiminin bundan sonrası diğer bölümlerde açıklanan QLED üretim yöntemlerinin hemen hemen aynıdır. Sadece spin kaplamalar yapılırken esnek altlıklar cam bir altlık üzerine çift taraflı bant ile sabitlenerek kullanılmıştır.

Üretilen esnek QLED'lerden cımbızlar yardımıyla kontak alınmış ve o şekilde çalıştırılmışlardır. Çalışır halde yeşil renkte ışık yayan esnek QLED'lerin fotoğrafı Şekil 102'de görülebilir.



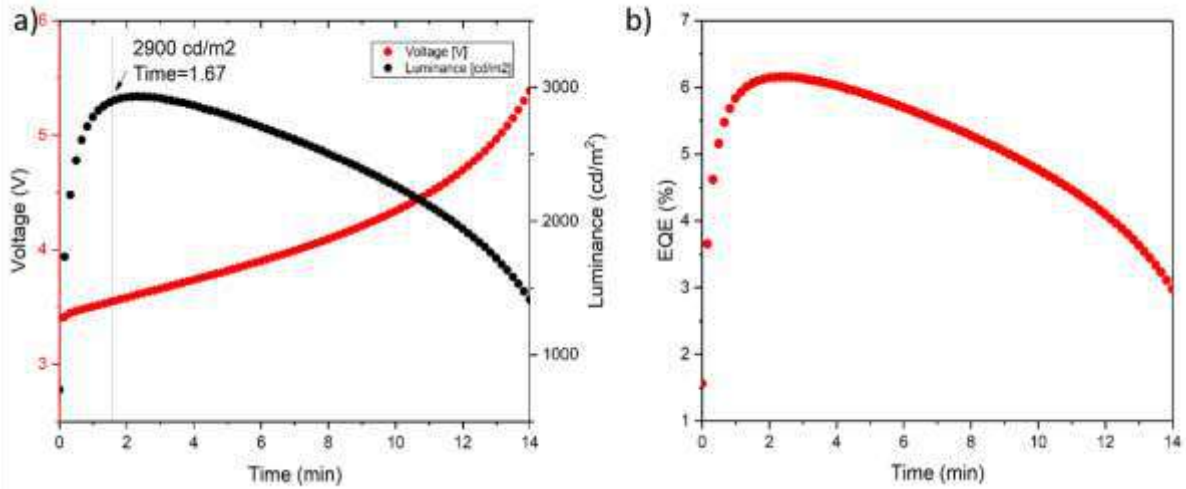
Şekil 102. Yeşil ışık yayan esnek PET tabanlı QLED

Sonuç olarak projenin ana hedeflerinden biri olan esnek QLED aygıtlarının üretilmesi hem fiber yapısında kuantum noktacıkların hem de döndürmeli kaplama ile kaplanmış kuantum noktacıkların kullanımı ile başarıyla gerçekleştirilmiştir.

4.8. Aygıt Kararlılıklarının Geliştirilmesi

Proje çalışmasının bu bölümünde monokrom ve beyaz QLED aygıtlarının zamana bağlı kararlılık testi gerçekleştirilmiş ve farklı bir yaklaşım olarak perovskit kuantum noktacıkların katı halde düşük yüzey enerjili moleküller ile enkapsülasyonu ile oluşturulan lüminesant aygıtların kararlılığı ve renklerin uygulanan modifikasyonla anyon değişimi ile geniş çerçevede kontrolü detaylı bir şekilde çalışılmıştır.

Çalışmanın bu kısmında döndürmeli kaplama ile dizayn edilen QLED mimarisinde üretilmiş monokrom ve beyaz QLED'lere kararlılık testi uygulanmıştır. Bu test ile sabit akımda çalışan bir QLED'in yaptığı ışıma şiddetinin ne zaman yarıya düşeceği yani ışıma ömrü hesaplanır. Test sırasında QLED sabit akımla sürülürken belli zaman aralıklarıyla yaptığı ışıma şiddeti ölçülür. Işıma şiddeti yarıya düşünce test sonlandırılır. Genelde ışıma ömrü değerleri LED'ler için 100 cd/m^2 seviyesindeki ışıma şiddeti baz alınarak rapor edilir. Fakat bu değerde ışık şiddetinin yarıya inmesi çok uzun süreceği için test, daha yüksek bir değerde yapılır. Ardından $L_0^n * T_{50} = \text{sabit}$, formülüne göre 100 cd/m^2 için hesaplanır. Burada L_0 ilk ışıma şiddeti değeri, T_{50} ise ışıma şiddetinin yarıya düşmesine kadar geçen süre iken n ise genelde 1,5 olarak alınır. Bu süreçte yeşil ışıyan bir QLED aygıt üretilmiş ve kararlılık testi yapılmıştır. Kararlılık testi sırasında verimlilik değerinin zamanla yükselerek %6,15'e çıktığı görülmüştür. Bununla birlikte kararlılık testi ile 100 cd/m^2 için ölçülen QLED ömrü 32 saat olarak hesaplanmıştır. Kararlılık testi ölçüm grafikleri Şekil 103'de görülebilir.

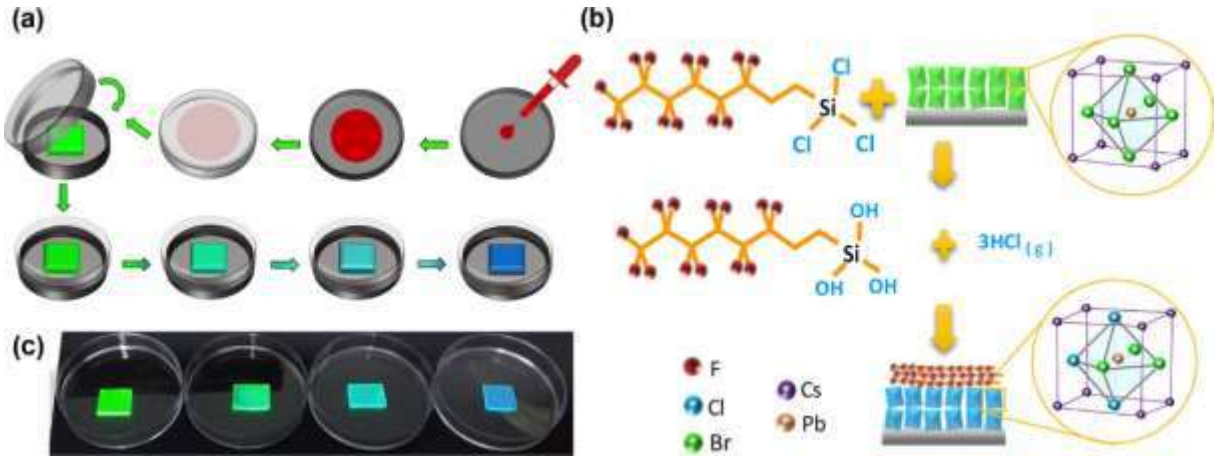


Şekil 103. Yeşil QLED kararlılık testi ölçüm grafikleri a) Zaman – voltaj ve zaman – lüminesans, b) Zaman – EQE grafikleri.

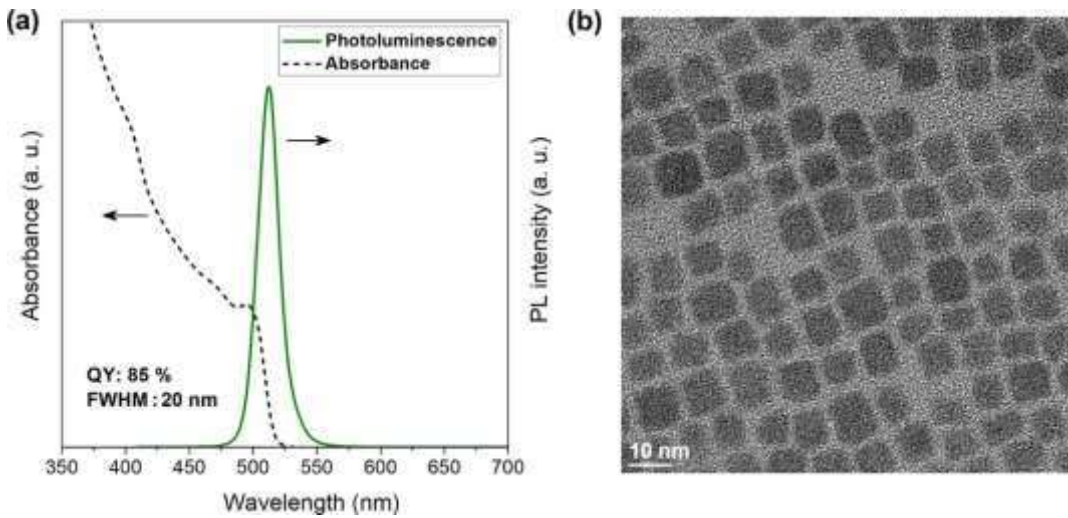
Bununla beraber malzeme özelinde kararlılık karakterizasyonunun yapılabilmesi için farklı bir yaklaşım ile buhar fazında enkapsülasyon denenmiş ve katı halde düşük enerjili moleküller ile enkapsüle edilmiş perovskit nanokristallerle üretilen lüminesant aygıtlarda kararlılık ve anyon değişim kapasitesi ile ışıma renginin kontrolü gösterilmiştir.

Bu işlem için yeşil ışıyan CsPbBr_3 nanokristal kaplanmış altlıklar petri kabına yerleştirilmiştir. Daha sonra petri kabının kapağına floroalkilsilan (Tridecafluoroalkyl-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrichlorosilane) damlatılıp kapakta yayılması sağlanmış ve CsPbBr_3 perovskit

nanokristal kaplanmış altlıkların kaplanması sağlanmıştır. Burada kullanılan floroalkilsilan hidrofobik özelliğe sahip olması sebebiyle su ve nem için bariyer görevi görerek perovskit nanokristallerin neme ve suya karşı direncini artırmıştır. Ayrıca yeşil ışıyan CsPbBr₃ nanokristallerin emisyon dalga boyunun maviye kaymasına sebep olmuştur. Bu şekilde floroalkilsilanın kaplanma süresine bağlı olarak beyaz ışık yayan diyotun üretiminin ayarlanabileceği gösterilmiştir. Burada renk değişiminin sebebi floroalkilsilan sayesinde kısmi olarak Br anyonları ile Cl anyonlarının yer değiştirmesidir. Bu sebeple yeşilden maviye doğru bir renk kayması gerçekleşmiştir. Bu dinamik Şekil 104'de şematik olarak gösterilmiştir.

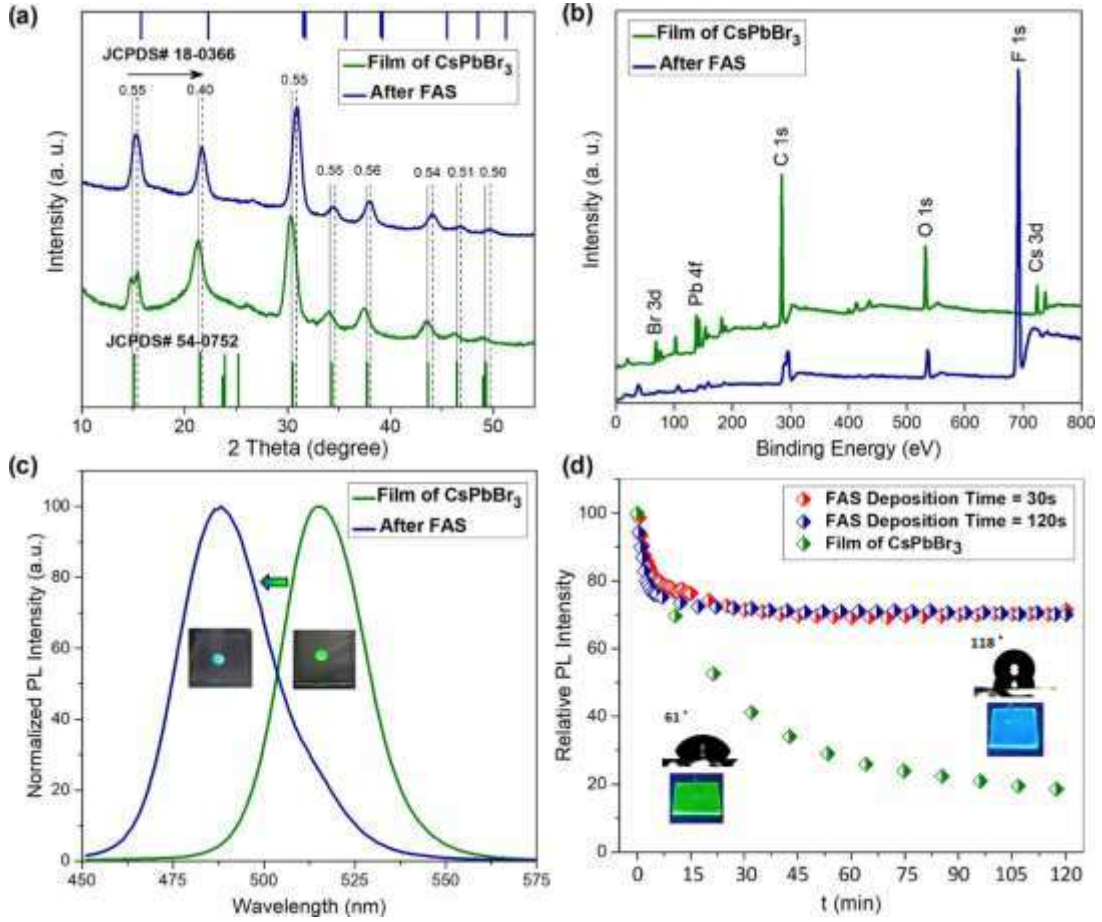


Şekil 104. Perovskit nanokristallerin kapsüllenmesi a) Şematik gösterim b) Perovskit nanokristallerin ve floroalkilsilanın (Tridecafluoroalkyl-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrichlorosilane) kimyasal ve kristal yapılarının gösterimi c) Artan süreye bağlı olarak floroalkilsilan buharına maruz kalan perovskit nanokristallerin renk değişimi.



Şekil 105. a) Fotolüminesans ve absorbanans spektrumları b) Sentezlenen perovskit nanokristallerin TEM görüntüsü

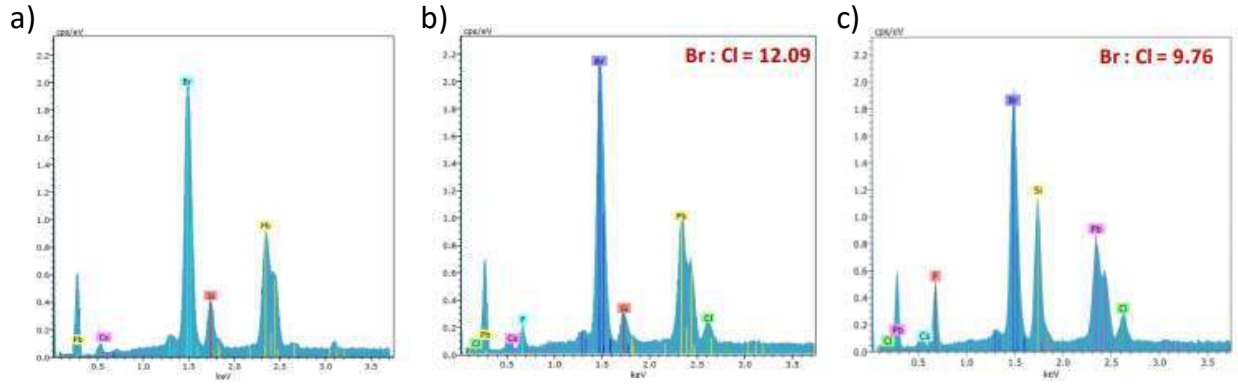
Yeşil ışığa yapan perovskit nanokristaller %85 kuantum verimi ve yüksek renk saflığı sergilemiştir. Ayrıca TEM görüntüsünden elde edilen veriye bağlı olarak perovskit nanokristallerin ortalama uzunluğunun ve genişliğinin sırasıyla 9.31 ± 0.89 nm ve 8.05 ± 0.97 nm olduğunu göstermektedir (Şekil 105). TEM görüntüleri UNAM bünyesinde bulunan HRTEM sistemi ile alınmıştır.



Şekil 106. Floalkilsilanın, perovskit nanokristal filmlerinin, fotoluminesans ve su stabilitesi üzerindeki etkisi a) Floalkilsilan biriktirilmeden önce ve sonra perovskit nanokristallerin XRD ve b) XPS spektrumları c) Floalkilsilan biriktirilmeden önce ve sonra CsPbBr₃ filminin fotoluminesans spektrumları d) Floalkilsilanın su stabilitesi üzerindeki etkisi (Floalkilsilan birikimi (a-c) 60 saniye boyunca atmosferik ortamda gerçekleştirildi.)

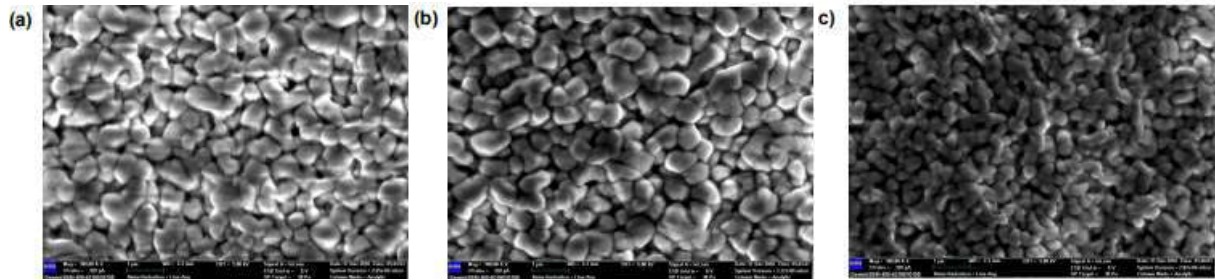
XRD grafiğinde (Şekil 106a) görüldüğü üzere floalkilsilandan kaynaklı olarak Br ve Cl anyonlarının kısmi değişimi sebebi ile XRD spektrumu daha yüksek açılara kaymıştır. Bunun sebebi şu şekilde açıklanabilir; Cl atomunun boyutu Br atomunun boyutundan küçük olması sebebiyle hücre büzülmüştür. Bu yüzden XRD grafiğinde daha yüksek açılara kayma

görülmüştür. XPS analizinde (Şekil 106b) ise floroalkilsilanın varlığı $F1s$ pikiyle ortaya konulmuştur. Fotolüminesans spektrumuna (Şekil 106c) bakıldığında ise yeşil renginden maviye doğru kayma olduğu dalga boyuna bakılarak anlaşılmıştır. Hidrofilik özelliğe sahip peroksit nanokristaller (61°) floroalkilsilan ile kaplandıktan sonra temas açısı 118° olarak ölçülmüştür. Su stabilite testinde (Şekil 106d) floroalkilsilan kaplanmış perovskit nanokristallerin kaplanmamış perovskitlere kıyasla daha dayanımlı olduğu yapılan test ile ortaya konulmuştur. Suya maruz bırakılmış florasilan kaplanmış perovskit nanokristallerde 120 dakikada sadece %20 fotolüminesans bozulması olurken kaplanmamış perovskit nanokristallerde ise %80 bozulma meydana gelmiştir. XRD ve XPS ölçümleri UNAM'da bulunan altyapı ile sağlanmıştır.



Şekil 107. a) Perovskit nanokristalin EDX analizi b) Floroalkilsilanın 10 saniye boyunca perovskit nanokristalin üzerine kaplandıktan sonraki EDX analizi c) Floroalkilsilanın 60 saniye boyunca perovskit nanokristalin üzerine kaplandıktan sonraki EDX analizi

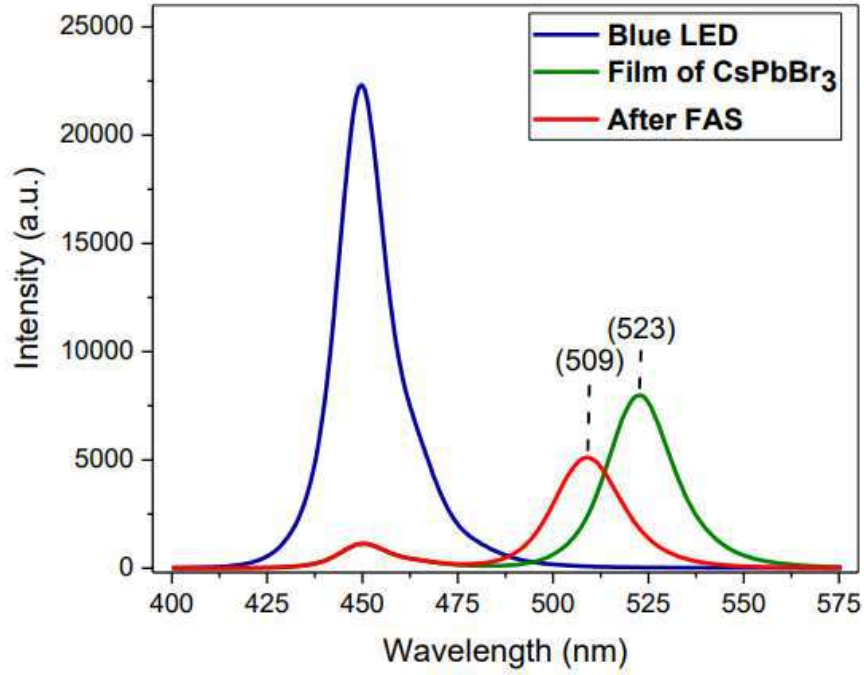
Şekil 106'daki EDX analizine bakıldığında floroalkilsilan kaplama süresi artıktıkça Br: Cl oranı azalmaktadır. Çünkü Br ve Cl arasında kısmi anyon değişikliği meydana gelmektedir. Bu durumda floroalkilsilan kaplama süresine bağlı olarak Br:Cl oranını etkilemektedir.



Şekil 108. a) Perovskit nanokristallerinin FESEM görüntüsü b) Floroalkilsilanın 10 saniye boyunca perovskit nanokristalin üzerine kaplandıktan sonraki FESEM görüntüsü c)

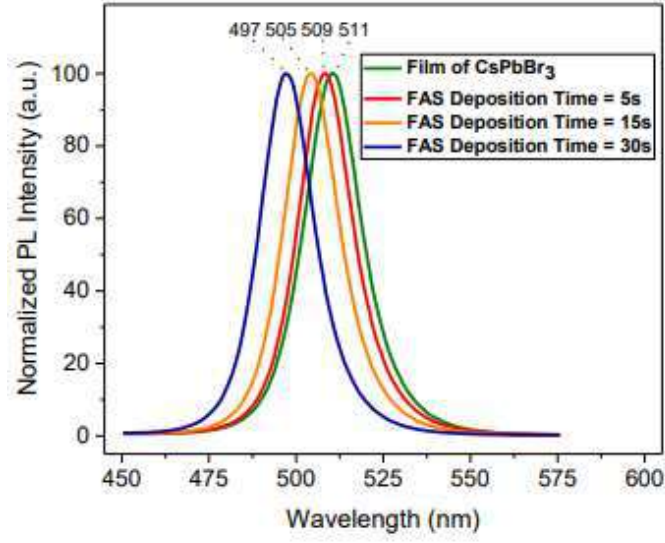
Floroalkilsilanın 60 saniye boyunca perovskit nanokristalin üzerine kaplandıktan sonraki FESEM görüntüsü

Şekil 108'deki FESEM görüntüleri incelendiğinde perovskit nanokristallerde floroalkilsilandan kaynaklı olarak herhangi bir morfoloji değişimi olmadığı tespit edilmiştir.



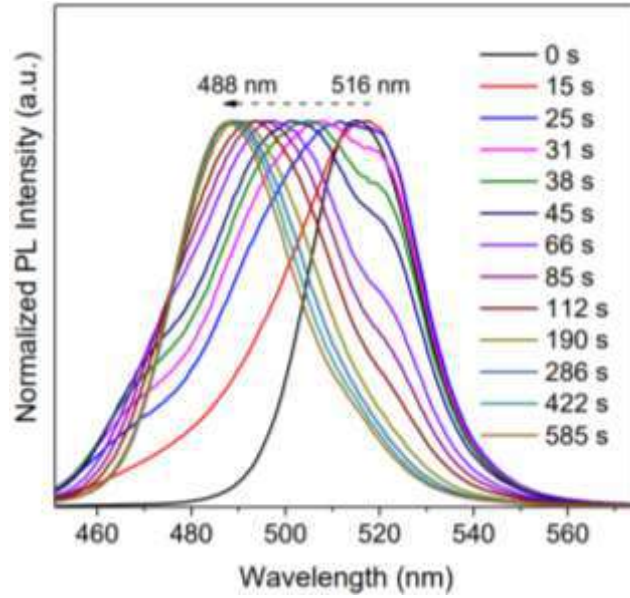
Şekil 109. Mavi LED, CsPbBr₃ ve floroalkilsilan kaplanmış CsPbBr₃ filmlerinin fotolüminesans spektrumları

Şekil 109'daki spektrumlar incelendiğinde CsPbBr₃ filminin kuantum verimi %44,6 iken floroalkilsilan ile kaplandıktan sonra kuantum verimi %28,5'e düşmektedir.

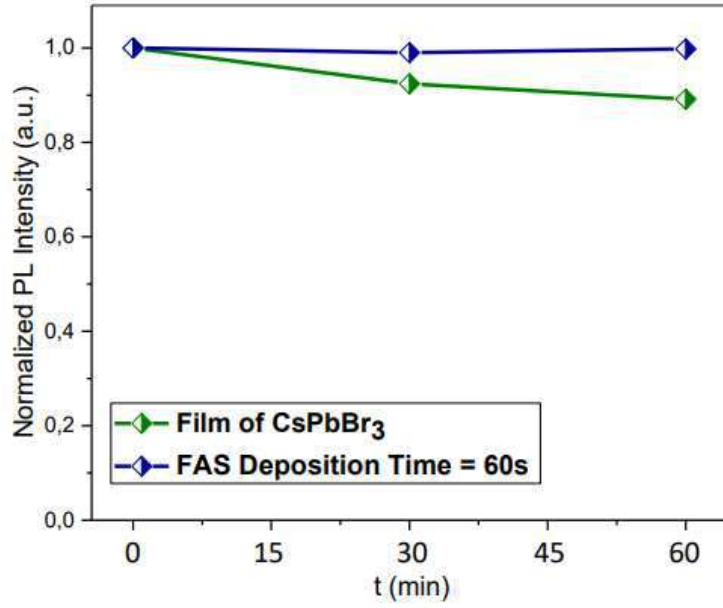


Şekil 110. Florasilan kaplama süresinin fotolüminesans spektrumuna etkisi

Şekil 110 ve 111'deki analizden görülebileceği üzere floralkilsilan kaplama süresi kontrol edildiği görülmüştür. Şekil 111'deki grafikte de görüleceği üzere floroalkilsilan kaplama süresi artıka emisyon dalga boyunda azalma olmuştur. Böylece floroalkilsilan kaplama süresinin kontrol edilmesi ile emisyon dalga boyunun da kontrol edilebileceği başarıyla gösterilmiştir.

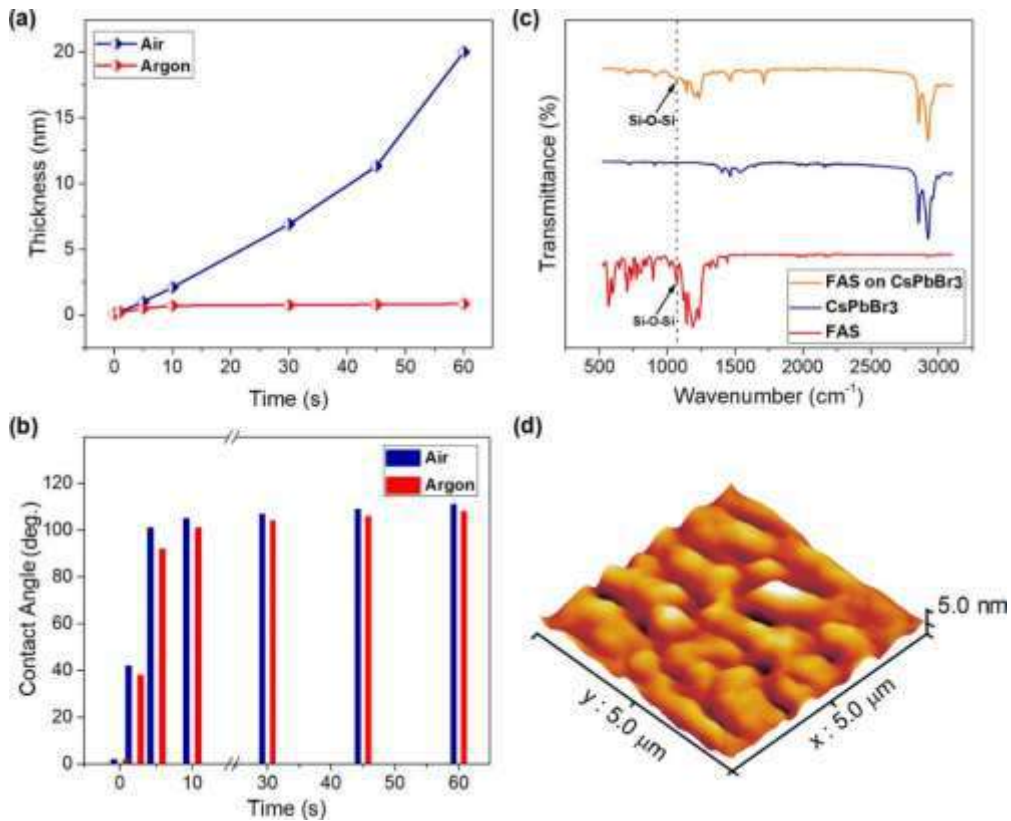


Şekil 111. CsPbBr₃ nanokristallerinin fotolüminesans spektrumunun floroalkilsilan kaplama süresine bağlı olarak değişimi



Şekil 112. Floroalkilsilan kaplanmış ve kaplanmamış perovskit nanokristal filmlerinin hava ortamındaki stabilitesi (florealkilsilan kaplama süresi 60 saniye)

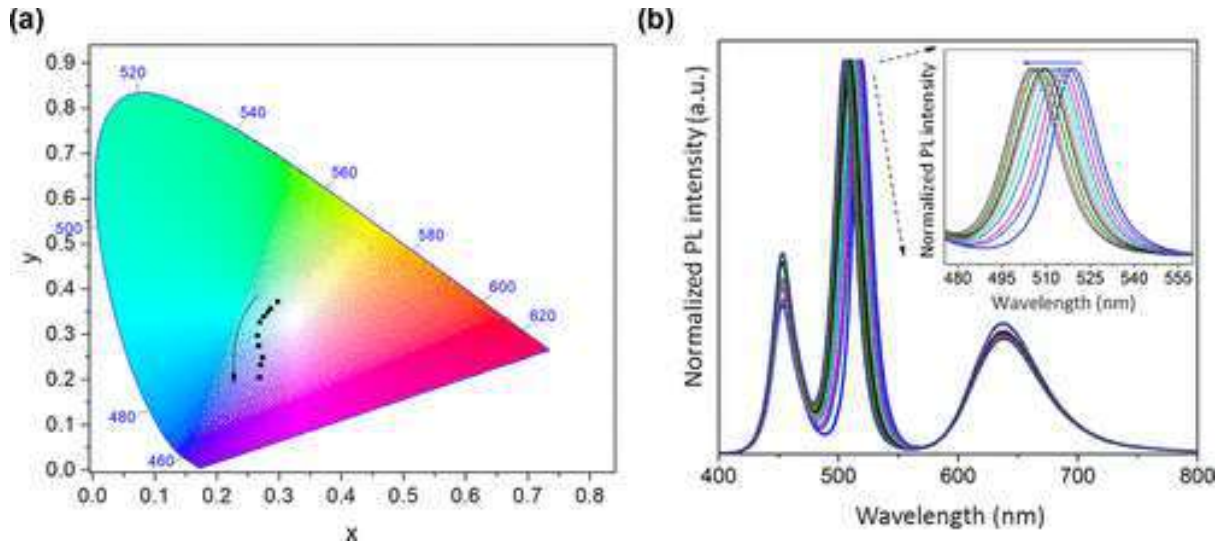
Şekil 112'den görülebileceği üzere floroalkilsilan kaplanmış perovskit nanokristalin hava stabilitesinde iyileşme olduğu görülmüştür. Bu iyilişme floroalkilsilan moleküllerinin perovskit nanokristaller ile etkileşmesinin bir sonucudur.



Şekil 113. a) Atmosferik ortamda ve argon ortamında buhar fazı ile kaplanmış floroalkilsilan filminin zamana bağlı olarak kalınlık değişimi b) Su temas açısı c) Floroalkilsilan kaplanmış CsPbBr₃, CsPbBr₃ ve florasilanın FTIR spektrumu d) 20 saniye boyunca buhar fazıyla kaplanmış silisyum altılığın AFM görüntüsü

Şekil 113a'da görülebileceği üzere floroalkilsilan yüzeye biriktirilmesi atmosferik ortamda daha hızlı gelişirken argon ortamında daha yavaş ve daha az olmaktadır. 60 saniye boyunca buhar fazıyla floroalkilsilan maruz bırakılan yüzeyde atmosferik ortamda 20 nm kalınlık olurken argon ortamında kalınlık yaklaşık 2 nm olmaktadır. Atmosferik ve argon ortamında floroalkilsilan kaplama süresine bağlı olarak temas açısı artmaktadır (Şekil 113b). Şekil 113c'de floroalkilsilan kaplanmış CsPbBr₃, CsPbBr₃ ve floroalkilsilanın FTIR spektrumları ayrı ayrı incelenmiş ve kaplı yapı içerisinde floroalkilsilan varlığı tekrardan gösterilmiştir. Şekil 113d'de gösterilen AFM analizinden görülebileceği üzere hava ortamında 20 sn süresince florasilan ince film üzerinde 5 nm'lik bir kalınlığa ulaşmaktadır.

Bütün bu çalışmalar neticesinde floroalkilsilan sayesinde Şekil 114'de görülebildiği gibi beyaz renk koordinatında ışımaya sahip beyaz LED aygıtları başarıyla üretilmiştir.



Şekil 114. a) CIE renk kordinatı b) Floroalkilsilan birikimi ile beraber beyaz LED spektrumu elde edilmesi ve perovskit nanokristallerin emisyon dalga boyundaki değişimi göstermektedir.

Alternatif bir yaklaşımla perovskit nanokristallerden oluşan elektrolüminesant kaplamalarla beyaz ışık eldesi ve perovskit yapılarının kararlılığını gösterdiğimiz yukarıda anlatılan bu çalışma ACS Applied Nano Materials dergisinde "Solid-State

Encapsulation and Color Tuning in Films of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals for White Light Generation” başlığı ile yayınlanmıştır (bkz: Proje Çıktıları)

5. SONUÇ

- Proje kapsamındaki çalışmalar kapsamında;
 - Nanokrsital ışığıcılarının sentez ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiş, istenen renk özelliklerinde nano ışığıcılar elde edilmiştir.
 - Üretilen nanokristaller fiber yapıları içerisine entegre edilmiş, nanokristal-nanofiber etkileşimleri çalışılmıştır.
 - Kuantum noktalar arası enerji transfer mekanizmaları çalışılmıştır
 - Monokrom (mavi-yeşil-kırmızı) QLED aygıtlar %16 dış kuantum seviyesini gösterecek seviyede üretilmiştir.
 - Kuantum nokta-fiber entegrasyonu çalışılmış ve esnek elektrolüminesant aygıtlar gerçekleştirilmiştir.
 - Uygun renk sıcaklığında kaliteli beyaz ışık kuantum nokta-fiber entegre aygıtlarda elde edilmiştir.
 - Üretilen aygıtların kararlılık çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

PROJE ÇIKTILARI

- I. Torun, Y. Altintas, A.F. Yazici, E. Mutlugun*, and M.S. Onses, "Solid-State Encapsulation and Color Tuning in Films of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals for White Light Generation." ACS Applied Nano Materials, 2(3), 1185-1193 (2019).
- Y. Altintas, I. Torun, A.F. Yazici, E. Beskazak, T. Erdem, M.S. Onses, and E. Mutlugun*, "Multiplexed patterning of cesium lead halide perovskite nanocrystals by additive jet printing for efficient white light generation." Chemical Engineering Journal, 380, 122493 (2020).

KAYNAKLAR

- Anikeeva, P.O.; Halpert, J.E.; Bawendi, M.G.; Bulović, V. 2009. "Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum", *Nano Letters*, 9, 2532–2536.
- Bae, W.K.; Kwak, J.; Lim, J.; Lee, D.; Nam, M. K.; Char K.; Lee, C.; Lee, S. 2010. "Multicolored Light-Emitting Diodes Based on All-Quantum-Dot Multilayer Films Using Layer-by-Layer Assembly Method", *Nano Letters*, 10, 2368-73.
- Burrows, P.E.; Bulović, V.; Forrest, S.R.; Sapochak, L.S.; Mccarty, D.M. 1994. "Reliability and degradation of organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2922–2924.
- Caruge, J.M.; Halpert, J.E.; Wood, V.; Bulović, V.; Bawendi, M.G. 2008. "Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers", *Nature Photon*, 2, 247-250.
- Cho, H.; Min, S-Y.; Lee, T-W. 2013. "Electrospun organic nanofiber electronics and photonics", *Macromol. Mater. Eng.*, 298, 5, 475–486.
- Choi, Y. J.; Hwang, D.; Chung, H.; Kim, D. Y.; Kim, D. 2015. "Controlling the spatial distribution of quantum dots in nanofiber for light-harvesting devices", *NPG Asia Materials*, 7, e202.
- Coe-Sullivan, S. 2012. "Nanotechnology for displays: a potential breakthrough for OLED displays and LCDs", *SID Display Week*.
- Coe-Sullivan, S.; Steckel, J.S.; Woo, W.K.; Bawendi, M.G.; Bulović, V. 2005. "Large-area ordered quantum-dot monolayers via phase separation during spin-casting", *Adv. Func. Mater.*, 15, 1117–1124 .
- Coe-Sullivan, S.; Woo, W.K.; Bawendi, M.G.; Bulović, V. 2002. "Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices", *Nature*, 420, 800–803.
- Colvin, V.L.; Schlamp, M.C.; Alivisatos, A.P. 1994. "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer", *Nature*, 370, 354–357.
- Dai, X., Zhang, Z.; Jin, Y.; Niu, Y.; Cao, H.; Liang, X.; Chen, L.; Wang, J.; Peng, X. 2014. "Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots", *Nature*, 515, 96-99.
- Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Tan, N. C. B. 2001. "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles", *Polymer*, 42: 261–72.
- Greiner, A.; Wendorff, J. 2007. "Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibres" *Angewandte Chemie-International Edition*, 46, 5670-5703.
- Huang, Z.; Zhang, Y.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. 2003. "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites" *Composites Science and Technology*, 63, 2223-2253.
- Kameoka, J.; Craighead, H. 2003. "Fabrication of oriented polymeric nanofibers on planar surfaces by electrospinning" *Applied Physics Letters*, 83, 371-373.
- Kim, S.; Kim, T.; Kang, M.; Kwak, S.K.; Yoo, T.W.; Park, L.S.; Yang, I.; Hwang, S.; Lee, J.E.; Kim, S.K.; Kim, S.W. 2012. "Highly Luminescent InP/GaP/ZnS Nanocrystals and Their Application to White Light-Emitting Diodes", *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 3804–3809.
- Kwak, J.; Bae W.K.; Lee, D.; Park, I.; Lim, J.; Park, M.; Cho, H.; Woo, H.; Yoon, D.Y.; Char, K.; Lee, S.; Lee, C. 2012. "Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure" , *Nano Letters*, 12, 2362–2366.
- Li, D.; Xia, Y. 2004. "Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel" *Advanced Materials*, 16, 1151-1170.
- Li, L.; Reiss, P. 2008. "One-pot synthesis of highly luminescent InP/ZnS nanocrystal without precursors injection", *J. Am. Chem. Soc.*, 130(35), 11588-11589.
- Li, Y.Q.; Rizzo, A.; Cingolani, R.; Gigli, G. 2006. "Bright white light emitting device from ternary nanocrystal composites", *Adv. Mater.*, 18, 2545–2548.
- Norris, D.J.; Bawendi, M.G.; Brus, L.E. 1997. "Molecular Electronics: A "Chemistry for the 21st Century" Monograph"

- Schlamp, M.C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. 1997. "Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer", *J. Appl. Phys.*, 82, 5837–5842.
- Shirasaki, Y.; Supran, G. J.; Bawendi, M. G.; V. Bulovic. 2013. "Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies", *Nature Photonics*, 7, 13.
- Sun, Z.; Shi, S.; Bao, Q.; Liu, X.; Fahlman, M. 2015. "Role of Thick-Lithium Fluoride Layer in Energy Level Alignment at Organic/Metal Interface: Unifying Effect on High Metallic Work Functions", *Advanced Materials Interfaces*, 2,4, doi: 10.1002/admi.201400527
- Uyar, T.; Havelund, R.; Hacaloglu, J., Besenbacher, F., Kingshott P. 2010. "Functional Electrospun Polystyrene Nanofibers Incorporating α -, β -, and γ - Cyclodextrins: Comparison of Molecular Filter Performance", *ACS Nano*, 4, 5121-5130.
- Vohra, V.; Giovanella, U.; Tubino, R.; Murata, H.; Botta, C. 2013. "Electroluminescence from conjugated polymer electrospun nanofibers in solution processable organic light-emitting diodes", *ACS Nano*, 5(7), 5572-5578.
- Wood, V.; Panzer M.J.; Chen J.; Bradley M.S.; Halpert J. E.; Bawendi M.G.; Bulović, V. 2009. "Inkjet-Printed Quantum Dot–Polymer Composites for Full-Color AC-Driven Displays", *Advanced Materials*, 21, 2151–55.
- Wood, V.; Panzer, M.J.; Halpert, J.E.; Caruge, J.M.; Bawendi, M.G.; Bulovic, V. 2009. "Selection of metal oxide charge transport layers for colloidal quantum dot LEDs", *ACS Nano*, 3, 3581–3586.
- Yang, H.; Lightner, C. R.; Dong, L. 2012. "Light-emitting coaxial nanofibers", *ACS Nano*, 6(1), 622-628.
- Yarin A. L., Koombhongse S., Reneker D. H. 2001. "Bending instability in electrospinning of nanofibers", *Journal of Applied Physics*, 89: 3018-3026.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. EVREN MUTLUGÜN
Proje No:	117E239
Proje Başlığı:	Hibrit Kuantum Noktacık-Nanofiber Esnek Elektrolüminesant Aygıtlar
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	MUSTAFA SERDAR ÖNSES
Danışmanlar:	HAKAN USTA
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ABDULLAH GÜL Ü. MÜHENDİSLİK F. ELEKTRİK ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/12/2017 - 01/12/2019
Onaylanan Bütçe:	480300.0
Harcanan Bütçe:	373435.59
Öz:	<p>Yarı iletken kuantum noktacıklar üstün renk dönüşüm özellikleri, yüksek soğurma katsayıları ve kararlılıkları sebebiyle son yıllarda aydınlatma ve ekran teknolojileri için oldukça önemli malzemeler durumundadır. Genel itibariyle II-VI ve III-V malzemeler temelli kuantum noktacıklar, optik ya da elektriksel olarak uyarılma sayesinde yüksek verimlilikle ışık üretimi sağlamaktadırlar. Sahip oldukları spektral dar ışımları sayesinde özellikle ekran teknolojileri için saf renk özelliklerini ön plana çıkaran kuantum noktacıklar, geleneksel olarak kullanılan fosfor katkılı ışığıcıların yerini almaktadır. Renk saflığının oldukça ön planda olduğu ekran teknolojileri için de kuantum noktalar LCD arka plan aydınlatmada üstün nitelikli beyaz ışık üretimini sağlamak için kullanılmakta ve ticari açıdan da önem kazanmaktadır.</p> <p>Nanofiberler ise organik yarıiletken malzemelerin optoelektronik uygulamalarda 3 boyutlu alanlar için önerdiği yüksek verimlilik, hafiflik, geniş alanlara uygulanabilme özelliklerini fiziksel olarak 1 boyutta gerçekleştirebilen, desenlenebilir ve elektroöğirme yöntemi ile farklı yüzeylere uygulanabilir çözümler sunmaktadır.</p> <p>Gerçekleştirdiğimiz proje nano boyutlu fiber yapıları içerisinde kuantum noktaların üstün renk dönüştürücü özelliklerini ön plana çıkarmış, farklı mimarilerde enerji transferinin de çalışıldığı fotolüminesans ve elektrolüminesans temelli aygıtlar gerçekleştirilmiştir. Bu projede %16'ya ulaşan dış kuantum verimliliğine (external quantum efficiency) sahip aygıt gösterimleri ve yüksek kaliteli beyaz ışık eldesi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda esnek, ayarlanabilir renk özelliklerinde aygıt üretimi için gösterilen kuantum nokta aygıtlar saf ve spektral olarak simetrik ışımayı sağlama yetisinde, üstün renk özellikleri ile yüksek kaliteli esnek elektrolüminesant aygıt üretimini mümkün kılmaktadır.</p> <p>Önümüzdeki 10 yıl içerisinde küresel ekran teknolojileri pazarının 100 milyar dolarlar mertebesine ulaşacağı bilgisi doğrultusunda (Global Industry Analysts, Inc., raporu) en önemli aşamalardan biri de özellikle esnek mimarilerde üstün renk özelliklerine sahip malzemeleri gerçekleştirmek olacaktır. Yeni nesil esnek elektrolüminesant aygıtların aydınlatma ve ekran teknolojilerinde önemli bir paya sahip olacağı beklenmektedir. Bu tür yeni nesil yapıların gerçekleştirilmesi, fiziksel mekanizmaların araştırılması ve teknolojik problemlerine çözüm üretme süreci büyük resimde çok kritik önemdedir. Teknolojiye yön verme doğrultusunda önerilen proje ekseninde yapılacak olan yatırımın ülkemiz için yüksek teknoloji üretme hamlesine büyük bir katkıda bulunacağı, yeni bilgi, ürün ve patent süreçlerini geliştireceği, ülkemizde bu alanda yetişmiş insan gücüne katkıda bulunup ülkemiz rekabet gücünü arttıracığı öngörülmektedir.</p>
Anahtar Kelimeler:	kuantum noktacıık, nanofiber, organik ışık saçan diyotlar
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Solid-State Encapsulation and Color Tuning in Films of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals for White Light Generation (Makale - Diğer Hakemli Makale),