

**T.C.
TURGUT ÖZAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ELEKTRİK VE BİLGİSAYAR MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GALYUM NİTRÜR NANOYAPILARIN LAZER ABLASYONU
YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ, YAPISAL VE OPTİK
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hazırlayan
Abdülmelik DEMİREL**

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. İbrahim YILMAZ**

Ankara-2014

Bilimsel Etik Bildirim Sayfası

Turgut Özal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı beyan ederim.

.../.../...

İmza

Abdülmelik Demirel

ONAY

Abdülmelik DEMİREL tarafından hazırlanan ‘‘Galyum Nitrür Nanoyapıların Lazer Ablasyonu Yöntemiyle retimi, Yapısal ve Optik Karakterizasyonu’’ başlıklı bu çalışma 24.07.2014 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda (oybirliği / oyçokluğu) ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Elektrik ve Bilgisayar Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....

Yrd. Doç. Dr. İbrahim YILMAZ

.....

Yrd. Doç. Dr. Bülend ORTAÇ

.....

Yrd. Doç. Dr. Necmi BIYIKLI

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında yarıiletken teknolojisinde önemli bir yere sahip III – Nitrür ailesinin bileşiklerinden olan Galyum Nitrür toz malzemenin lazer ablasyon yöntemi ile nanoparçacık haline getirilmesi; yapısal ve optik karakterizasyonunun yapılarak aygıt yapımında kullanılabilirliğini araştırmak amaçlanmıştır.

Tez çalışmamız boyunca verdiği motivasyon ve tüm gayretlerinden ötürü öncelikle kıymetli danışmanım Yrd. Doç. Dr. İbrahim YILMAZ'a teşekkür ederim.

En az danışmanım kadar desteklerini esirgemeyen, çalışmalarımızı yönlendiren Yrd. Doç. Dr. Bülend ORTAÇ'a ve öğrencisi Tuğba ÖZTAŞ'a şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımız sırasında yardımlarını esirgemeyen pek değerli Bilkent Üniversitesi - UNAM enstitüsü çalışanları, özellikle mühendislerinden Mustafa GÜLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın ortalarında hayatıma girerek tez yazım aşaması boyunca benimle beraber uykusuz kalan, verdiği moralle çalışmalarımı destekleyen çok değerli eşim, Betül'e sonsuz teşekkürler.

ÖZET

DEMİREL, Abdülmelik. Galyum Nitrür Nanoyapıların Lazer Ablasyonu Yöntemiyle Üretimi, Yapısal ve Optik Karakterizasyonu, Yüksek Lisans tezi, Ankara, 2014

Bu tez çalışmasında, toz haldeki yığın Galyum Nitrür kullanılarak nanosaniye darbeli lazer ablasyonu ile 3 farklı sıvı ortam -deiyonize su, etanol ve polimer matris-içerisinde ve femtosaniye darbeli lazer ablasyonu ile sadece etanol içerisinde oda sıcaklığında nanoyapılar üretilmiştir. Oluşan nanoyapıların yapısal ve optik özelliklerini tespit etmek için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), Geçişli Elektron Mikroskopi (TEM), Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı (SAED), Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX), X-ışını Kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), UV-VIS emilimi ve fotoışıma (PL) gibi teknikler kullanılmıştır. Farklı sıvılarda nanosaniye darbeli lazer ablasyonu kullanılarak üretilen nanoparçacıkların amorf olduğu gözlenmiştir. Etanol ve polimer matris içerisinde üretilen nanoyapıların boyutlarının sırasıyla 12.4 ± 7.0 nm ve 6.4 ± 2.3 nm ortalama değer ve standart sapmaya sahip olduğu tespit edilmiştir. Boyutlara bağlı olarak kuantum kısıtlama etkilerini destekleyen emilim ve fotoışıma spektrumlarında kısa dalgalaboylarına doğru kaymalar gözlenmiştir. Etanol içerisinde femtosaniye lazer ablasyonu yoluyla üretilen nanoparçacıklar hegzagonal kristal yapıda ve boyut dağılımı 4.2 ± 1.9 nm ortalama değer ve standart sapmaya sahiptir. UV bölgede, 290 nm dalgalaboyundan başlayarak kısa dalgalaboylarına doğru görülen emilim ve kısa dalgalaboylarına doğru yaklaşık 0.67 eV kaymış fotoışıma spektrumu güçlü kuantum kısıtlama etkilerini desteklemiştir. Nanosaniye darbeli lazerle deiyonize su içerisinde üretilen parçacıkların üretim veriminin çok düşük olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler

1. Galyum Nitrür
2. Nanosaniye
3. Femtosaniye
4. Sıvı içerisinde Lazer Ablasyon
5. Nanokristal

ABSTRACT

DEMİREL, Abdülmelik. Synthesis of Gallium Nitride Nanostructures through Laser Ablation Technique, Structurel & Optical Characterization, Master Thesis, Ankara, 2014

In this thesis study, using bulk Gallium Nitride powder, nanostructures were generated through nanosecond pulsed laser ablation in 3 different liquid medium - deionized water, ethanol and polymer matrix- and through femtosecond pulsed laser ablation only in ethanol at room temperature. To obtain structural and optical properties of the generated nanostructures, techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM), Selected Area Electron Diffraction (SAED), Energy Dispersive X-ray (EDX), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), UV-VIS Spectroscopy and Photoluminescence (PL) were used. The generated nanoparticles through nanosecond pulsed laser ablation in different liquids were observed in amorphous structure. Sizes of synthesized nanostructures through nanosecond pulsed laser ablation were 12.4 ± 7.0 nm and 6.4 ± 2.3 nm with the mean value and standard deviation, respectively. Some shifts were observed towards the short wavelengths in absorption and photoluminescence spectra due to the sizes which support strong quantum confinement effects. Synthesized nanoparticles through femtosecond laser ablation in ethanol were in hexagonal crystal structure with sizes of the mean value and standard deviation of 4.2 ± 1.9 nm. At UV region, strong quantum confinement effects were supported by an increasing absorbance which was starting from 290 nm towards the short wavelengths and photoluminescence spectrum that was shifted approximately 0.67eV towards the short wavelengths. The synthesized particles through nanosecond pulsed laser in deionized water was found to have very low production efficiency.

Key Words

1. Gallium Nitride
2. Nanosecond
3. Femtosecond
4. Laser Ablation in Liquid
5. Nanocrystal

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
TABLolar DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
GİRİŞ	1

BİRİNCİ BÖLÜM

TEORİK ALTYAPI VE DENEYSEL YÖNTEMLER

1.1. YARIİLETKENLER VE YARIİLETKEN NANOPARÇACIKLAR	3
1.1.1. III - Nitrürler	4
1.1.2. Galyum Nitrür (GaN)	5
1.1.3. Galyum Nitrür Nanoyapılar ve Nanokristaller	8
1.2. NANOPARÇACIK SENTEZLEME YÖNTEMLERİ	9
1.3. LAZER ABLASYONU	9
1.3.1. Sıvı İçerisinde Lazer Ablasyonu	10
1.3.1.1. Sıvının Sınırlandırması ve Etkileri	11
1.3.1.2. Termodinamik Bakış Açısı	12
1.3.1.3. Kinetik Bakış Açısı	13
1.4. DENEYSEL YÖNTEM	14
1.4.1. Üretim Düzenegi	15
1.4.2. Karakterizasyon Çalışmaları	16
1.4.2.1. Yapısal Karakterizasyon	16
1.4.2.1.1. SEM – Taramalı Elektron Mikroskopisi	16
1.4.2.1.2. TEM – Geçişli Elektron Mikroskopisi	17
1.4.2.1.3. EDX – Enerji-Dağılımlı X-ışını spektroskopisi	17
1.4.2.1.4. XRD – X-ışını Kırınımı	18
1.4.2.1.5. XPS – X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi	18
1.4.2.2. Optik Karakterizasyon	19

1.4.2.2.1. UV-VIS-NIR Spektrofotometre 19

1.4.2.2.2. PL – Fotoışma 19

İKİNCİ BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. LİTERATÜRDE DARBELİ LAZER ABLASYONU İLE GALYUM NİTRÜR NANOPARÇACIK ÜRETİMİ..... 22

2.2. DENEY ÇALIŞMASI SONUÇLARI 24

2.2.1. Deiyonize Su içerisinde Nanosaniye Darbeli Lazer Ablasyonu 25

2.2.2. Etanol içerisinde Nanosaniye Darbeli Lazer Ablasyonu 28

2.2.3. PVP içerisinde Nanosaniye Darbeli Lazer Ablasyonu..... 31

2.2.4. Etanol içerisinde Femtosaniye Darbeli Lazer Ablasyonu 35

2.3 TARTIŞMA 38

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

SONUÇ

3.1. DEĞERLENDİRME 40

3.2. PLANLANAN ÇALIŞMALAR 41

KAYNAKÇA 43

SİMGELER VE KISALTMALAR

- AFM : Atomic Force Microscopy (Atomik kuvvet mikroskopi)
- EDX : Energy - Dispersive X-ray spectroscopy (Enerji - Dağılımlı X-ışını spektroskopisi)
- eV : Elektronvolt
- FS : Femtosaniye
- GaN : Galyum nitrür
- HR : High Resolution (Yüksek çözünürlük)
- IR : Infrared (Kızılötesi)
- nm : Nanometre
- mJ : Milijoule
- NS : Nanosaniye
- LED : Light Emitting Diode (Işık yayan diyot)
- PL : Photoluminescence (Fotoışınma)
- PLA : Pulsed Laser Ablation (Darbeli Lazer Ablasyonu)
- PVP : Polyvinylpyrrolidinone
- SAED : Selected Area Electron Diffraction (Seçilmiş alan elektron kırınımı)
- SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopi)
- TEM : Transmission Electron Microscopy (Geçişli Elektron Mikroskopi)
- UV : Ultraviolet (Morötesi)
- XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy (X-ışını fotoelektron spektroskopisi)
- XRD : X-ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)
- λ : Dalgaboyu
- Å : Angstrom, 10^{-10} metre

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1 GaN kristalin özellikleri	7
Tablo 1.2 Kullanılan lazerlerin parametreleri	14

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 III-N Yarıiletkenlerinin örgü sabitine karşılık enerji bant aralığı	4
Şekil 1.2 III-Nitrür Elementlerinin periyodik tablodaki yerleri	5
Şekil 1.3 a) <i>a</i> ve <i>c</i> örgü sabitleri ile wurtzite kristal yapı b) <i>a</i> -, <i>m</i> -, <i>c</i> düzlemleri	6
Şekil 1.4 a) <i>a</i> örgü sabiti ile zinc-blende kristal yapı, b) (001), (111) düzlemleri	6
Şekil 1.5 Wurtzite kristal yapının bant yapısı	7
Şekil 1.6 Teorik olarak boyut değişimine karşılık band aralığının değişimi (ΔE_g) ...	9
Şekil 1.7 Sıvı içerisinde lazer ablasyonu ile nanoparçacıkların oluşum safhaları, a) Toz parçacıkların lazerle ilk etkileşimi b) Plazma bulutunun oluşumu c) Plazma bulutunun sönmesi sonucu oluşan nanoparçacıklar.....	11
Şekil 1.8 Lazer ablasyonu kullanarak nanomalzeme üretim düzeneği	15
Şekil 1.9 XRD tekniğinin şeması	18
Şekil 2.1 Yığın GaN tozunun SEM görüntüsü, EDX verisi (sağ üst köşe) ve XRD verisi (sol alt köşe).....	24
Şekil 2.2 Deiyonize su içerisinde üretilen malzemenin SEM görüntüleri	25
Şekil 2.3 Deiyonize su içerisinde üretilen malzemenin TEM görüntüleri a) 200 nm ölçekte malzemeler ve SAED b) 10 nm altı boyuttaki nanoparçacıklar	26
Şekil 2.4 Deiyonize su içerisinde üretilen malzemenin emilim spektrumu	26
Şekil 2.5 Deiyonize su içerisinde üretilen malzemenin fotoışıma spektrumu	27
Şekil 2.6 Etanol içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların EDX analizi ...	28
Şekil 2.7 a) Nanoparçacıkların şekil ve boyutlarını gösteren b) boyut dağılımının elde edildiği TEM görüntüsü	28
Şekil 2.8 Etanol içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların boyut dağılımı ..	29
Şekil 2.9 Etanol içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların hegzagonal yığın GaN ile karşılaştırmalı XRD analizi.....	29
Şekil 2.10 Etanol içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların emilim spektrumu.....	30
Şekil 2.11 Etanol içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların fotoışıma spektrumu.....	30
Şekil 2.12 PVP içerisinde NS PLA ile üretilen malzemenin SEM görüntüsü	32

Şekil 2.13 PVP içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların TEM görüntüsü.....	32
Şekil 2.14 PVP içerisinde NS PLA ile üretilen malzemenin boyut dağılımı.....	33
Şekil 2.15 PVP içerisinde NS PLA ile üretilen malzemenin emilim spektrumu.....	33
Şekil 2.16 PVP içerisinde NS PLA ile üretilen malzemenin fotoışım spektrumu ...	34
Şekil 2.17 Etanol içerisinde FS PLA ile üretilen malzemenin SEM görüntüleri.....	35
Şekil 2.18 Etanol içerisinde FS PLA sonucu GaN nanoparçacıklara ait TEM görüntüsü a) Nanokristallerin boyut dağılımı grafiği b) bir nanokristalin örgü deseni ve SAED örüntüsü	36
Şekil 2.19 GaN nanokristallerin XPS spektrumu a) Ga 2p _{3/2} b) N 1s çekirdek seviyeleri	37
Şekil 2.20 Etanol içerisinde FS PLA sonucu emilim spektrumu.....	37
Şekil 2.21 Etanol içerisinde FS PLA sonucu fotoışım spektrumu.....	38

GİRİŞ

1947 yılında Bell laboratuvarlarında germanyum kristali kullanılarak icat edilen transistörün hemen ardından 1950'li yıllarda entegre devrelerin tasarlanması ile yeni bir endüstri olan yarıiletken endüstrisi ortaya çıktı. Bugün üretilen milyonlarca transistörde yüzde 90'ın üzerinde silisyum kullanılmaktadır. Silisyumun kullanılmasının nedenleri olarak: kolay bulunabilirlik ve kolayca n-tipi ve p-tipi katkılanabilmesi sayılabilir.

Ancak silisyumun bazı uygulamalarda kullanılmasını engelleyen bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar, indirek bant yapısı, oda sıcaklığında 1.1 eV gibi dar bir bant aralığına sahip olması ve taşıyıcı mobilitelerinin düşük olması sayılabilir.

Bu tür dezavantajlarının olması silisyumun yerine yeni adaylar aranmasına yol açtığı gibi silisyum teknolojisi ile bütünleşik çalışabilecek teknolojiler de gelişmiştir. Yapılan araştırma ve çalışmalar sonucu büyük kırılım elektrik alanları (large breakdown electric field) ve yüksek elektron mobiliteleri olması sebebi ile (sırasıyla GaN için $\sim 5 \times 10^6$ V/cm, ≤ 1000 cm²/Vs) [1] III-V grubu bileşik yarıiletkenler özellikle yüksek güç, hız ve sıcaklıklarda kullanılabilmeleri sebebiyle birçok aygıtın (LED, Lazer diyot) yapımında kullanılmaya başlanmıştır.

90'lı yılların başlarında galyum nitür (GaN) tabanlı ilk mavi LEDin, 1997'de yine GaN tabanlı ilk mavi lazerin üretilmesiyle III-Nitrür tabanlı aygıt piyasası hareketlenmiştir. Silisyum uzun bir süre daha yarıiletken endüstrisinde baskın karakteri oynarken, fotonikte bilhassa mavi ve morötesi LED (Light Emitting Diode – Işık yayan diyot) teknolojilerinde GaN istenilen malzeme olacaktır.

Safir (alümina) gibi örgü uyumsuzluğu (lattice mismatch) - % 29'un üzerinde - [2] olan alttaş üzerinde galyum nitürün epitaksiyel olarak büyütülmesi, aygıt fabrikasyonunda büyük bir gelişmedir [3]. Örgü uyumsuzluğuna bağlı oluşan yüksek yoğunluktaki kusurlar (dislocations) cihazların performansını (verimlilik ve yaşam süresi olarak) ciddi bir şekilde düşürür. Bu yüzden düşük kusur yoğunluklu (low-

defect density) galyum nitrür kristal elde etmek galyum nitrür tabanlı aygıtlar için büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasındaki motivasyonumuz; GaN gibi büyük potansiyeli olan bir malzemenin darbeli lazer ablasyonu (pulsed laser ablation - PLA) gibi hızlı, (göreceli olarak) düşük maliyetli bir teknikle koloidal GaN nanoparçacık ve nanokristallerin üretilmesi ve ince film uygulamaları yapabilmek olmuştur.

Bu tez çalışması 3 bölümden oluşmaktadır:

1. bölümde; galyum nitrür nano yapılarla ilgili teorik arkaplan verilmiş, nanoparçacık sentezleme yöntemleri, lazer ablasyonu ve özellikle sıvı içerisinde darbeli lazer ablasyonu ayrıntılı şekilde anlatılmıştır, Deneysel çalışmada kullanılan üretim düzeneği, optik ve yapısal karakterizasyon teknikleri kısaca açıklanmıştır.

2. bölümde; deneysel çalışmada, nanosaniye (NS) PLA kullanılarak 3 farklı sıvı ortamında ve femtosaniye (FS) PLA kullanılarak organik sıvı ortamında nanomalzemeler üretilmiş ve karakterizasyon çalışmalarının sonuçları literatürle karşılaştırılarak sunulmuştur.

3. bölüm olan son bölümde; her bir deney çalışmasının karakterizasyon sonuçları özetlenip, gelecekte yapılması planlanan çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir.

BİRİNCİ BÖLÜM

TEORİK ALTYAPI VE DENEYSEL YÖNTEMLER

1.1. YARIİLETKENLER VE YARIİLETKEN NANOPARÇACIKLAR

Bir yarıiletken, metal ile yalıtkan arasında bir derecede elektriksel iletkenliği olan ve oda sıcaklığındaki iletkenliği mertebelerce değiştirilebilen malzemedir. Yarıiletkenler bugünkü modern elektroniğin temelini oluşturan transistörler, LED'ler güneş gözeleri, kuantum nokta tabanlı aygıtlar ve entegre devreler gibi aygıtların yapımında kullanılır.

Bugünkü teknolojik gelişmeler, malzemelerin eşsiz özelliklerini ortaya çıkaran sistematik çalışmalarla yeni malzemelerin tasarlanmalarını ve üretilmelerini gerçekleştirmiştir. Kimya ve malzeme bilimindeki gelişmeler nanoyapıların mimarisinin kontrolüne ve teknolojinin minyatürleşmesine yol açmıştır.

Nanoyapılar, malzemelerin 1 - 100 nanometre arası boyutlardaki yapıları olarak tanımlanır. Bu yapılar amorf ya da kristal yapıya sahip olabilirler. Kristaller; tek kristal (single crystal ya da monocrystal) ve çoklu kristal (polycrystal) olmak üzere 2'ye ayrılırlar. Tek kristal yapıda, örnek boyunca sadece tek bir kristal örgü devamlı ve aralıksızdır. Çoklu kristal yapıda ise örnek üzerinde farklı boyutlarda ve doğrultularda kristal adacıklar vardır.

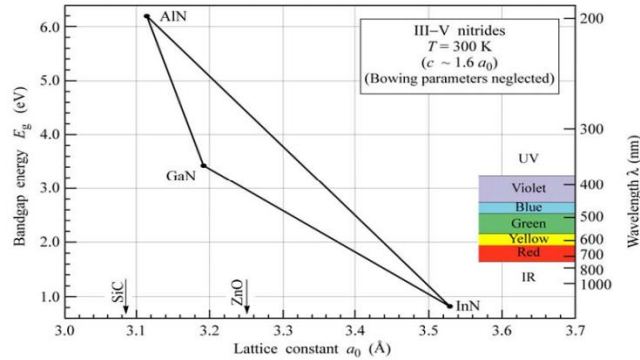
Nanokristaller ise kristalleşmiş nanometre mertebelerindeki parçacıklardır. Nanokristaller oldukça geniş kapsamlıdır. Bunları iletken, yarıiletken ve yalıtkan olarak sınıflandırabiliriz. Yarıiletken nanokristaller birçok alanda yeni özelliklerinden dolayı son zamanlarda ilgi çekmiştir. Bu alanlardan bazıları LEDler, lazerler ve fotovoltaik uygulamalardır. İnorganik nanoparçacıkların malzeme özellikleri, onların büyüklüklerine, şekillerine, kristal yapılarına ve yüzey karakteristiklerine bağlıdır. Bu parametrelerin değişimi nanokristallerin özgünlüğünü artırır. Örnek olarak, geometrik olarak şeklinin değiştirilmesi boyut sayısını tanımlarken, fiziksel boyutunun küçültülmesi enerji bant aralığının (E_g) artması gibi yepyeni fiziksel değişimlere yol açar.

Nanokristal üretmenin ilk zamanlarında, ana hedef istenilen büyüklükte ve dağılımda küresel nanokristaller oluşturmaktı. Daha sonraki çalışmalar, dar boyut dağılımlı nanokristaller oluşturmak üzerine yoğunlaştı. Bunun sebebi dar boyut dağılımı ile spektroskopik olarak homojen olmayan boyut dağılımına sahip durumun azaltılmasıdır. Böylece homojen olmayan boyut dağılımlı özelliklerin gizlenmesi engellenmiş olur [4,5].

Küresel nanokristallerin şekle bağlı bazı fiziksel özelliklerinin ortaya çıkması, birçok karmaşık yapıyı aygıtların gerçekleştirilebilmesine öncülük etmiştir. Daha sonra ise ilgi nanoçubuk, nanotel gibi anizotropik (eşyönsüz) yapılara sahip nanokristallere kaymıştır.

1.1.1. III - Nitrürler

Son yıllarda III - Nitrür ailesi yarıiletkenler olarak oldukça dikkat çekmiştir. Direkt ve geniş bir enerji bant aralığına (0.7 eV – 6.2 eV) sahip olmasıyla kızılötesinden (IR-Infrared) morötesine (UV-Ultraviolet) kadar geniş bir spektrumu kapsamaktadır (şekil 1.1). Bu durum bu ailenin ve üçlü/dörtlü alaşımlarının optik özellikleri sebebiyle LEDler, lazerler ve optoelektronik aygıt uygulamalarında kullanılmalarına sebep olmaktadır.



Şekil 1.1 III-N Yarıiletkenlerinin örgü sabitine karşılık enerji bant aralığı [6-8]

Şekil 1.2'den de görülebileceği III – Nitrürlerdeki elementlerden olan alüminyum (Al), galyum (Ga) ve indiyum (In) periyodik tablonun III A grubunda yer alırken azot (N) ise V A grubunda yer almaktadır.

	13	IIIA	14	IVA	15	VA	16	
	5	10.811	6	12.011	7	14.007	8	16
	B		C		N		O	
		BORON		CARBON		NITROGEN		OXYGEN
	13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.06
	Al		Si		P		S	
		ALUMINIUM		SILICON		PHOSPHORUS		SULFUR
IIIB	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.971
	Ga		Ge		As		Se	
		GALLIUM		GERMANIUM		ARSENIC		SELENIUM
5.38	49	114.82	50	118.71	51	121.76	52	127.6
	In		Sn		Sb		Te	
		INDIUM		TIN		ANTIMONY		TELLURUM
2.41	81	204.38	82	207.2	83	208.98	84	208.98
	Tl		Pb		Bi		Po	
		THALLIUM		LEAD		BISMUTH		POLONIUM
0.59	81	204.38	82	207.2	83	208.98	84	208.98

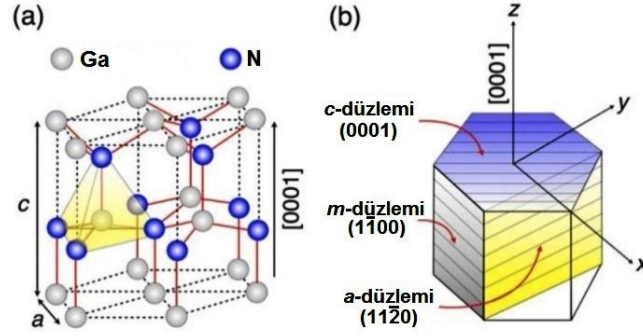
Şekil 1.2 III-Nitrür Elementlerinin periyodik tablodaki yerleri [9]

1.1.2. Galyum Nitrür (GaN)

Galyum Nitrür direkt enerji bant aralığına (oda sıcaklığında $E_g = 3.39$ eV, dalgaboyu $\lambda = 365$ nm) sahip, periyodik tablonun III-V grubunda yer alan yarıiletken ikili bir bileşiktir. Özellikle optoelektronik, yüksek hız/frekans, yüksek güç ve yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir.

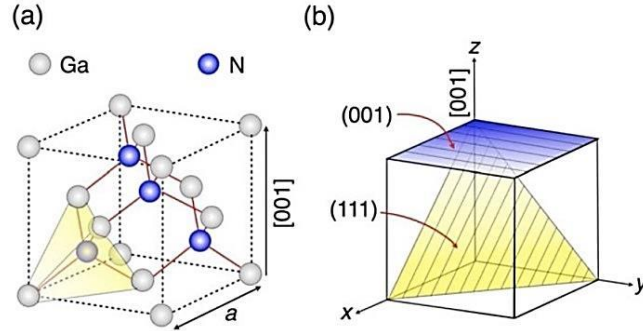
GaN bileşiğindeki galyum (Ga) ve azot (N) arasında güçlü iyonik bir bağ olup 8.9 eV bağ enerjisine sahiptir. Bu güçlü iyonik bağ GaN'ü oldukça kararlı bir bileşik haline getirir ve erime noktasını 2500 °C yapar [10].

GaN'ün iki farklı kristal yapısı vardır. Bunlar hegzagonal ve kübik geometrik yapılarıdır (şekil 1.3, şekil 1.4). Termodinamik olarak hegzagonal kristal yapı kararlı iken kübik yapı ise meta - karardır. Büyütme sırasında enerji bariyerinin kritik ayarının zorlu olması sebebi ile hegzagonal ve kübik kristal yapıların birlikte oluşma olasılıkları oldukça yüksektir [11].



Şekil 1.3 a) a ve c örgü sabitleri ile wurtzite kristal yapı b) a -, m -, c düzlemleri

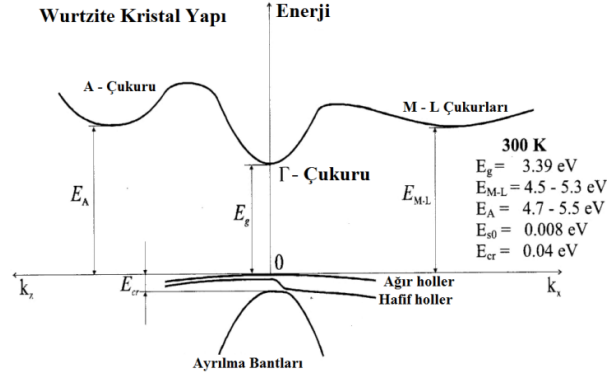
Şekil 1.3 a'dan da görülebileceği gibi wurtzite yapının taban düzlemi a örgü sabiti ile, yüksekliği ise c örgü sabiti ile tanımlanmıştır. Şekil 1.3 b'de ise $[0001]$ yönündeki c eksenine a - ve m - düzlemlerine diktir. Eşit sayıda anyon (azot) ve katyonlara (galyum) sahip olan a - ve m - düzlemleri kutuplu olmayan düzlemler iken c - düzlemi kutuplu bir düzlemdir.



Şekil 1.4 a) a örgü sabiti ile zinc-blende kristal yapı, b) (001), (111) düzlemleri

Zinc-blende kristal yapı ise kübün köşegeni boyunca örgü sabiti a 'nın çeyreği kadar kaydırılmış Ga ve N'un iki tane yüzey merkezli kübik (face centered cubic) altörgülerinden oluşur (şekil 1.4 a). Şekil 1.4 b'de ise (001) kutuplu olmayan düzlem ile kutuplu (111) düzlemi gösterilmiştir.

Galyum nitridin kristal yapısı olan wurtzite yapı için bant yapısı şekil 1.5'de verilmiştir. Şekil 1.5'den görülebileceği gibi Γ çukurunda valans bant ve iletim bandı arası mesafe olan enerji aralığı minimaldir ve direkt enerji bant aralığı vardır.



Şekil 1.5 Wurtzite kristal yapının bant yapısı [12]

Wurtzite yapının asimetrik tabiatı sebebiyle kristal alan ve spin yörüngesindeki eşleşmeye bağlı olarak valans bantta bozulmalar valans bandı yükseltir. Bunun sonucunda ağır holler (heavy holes), hafif holler (light holes) ve ayrılma bandı (split-off band) gibi altbantlar oluşur (şekil 1.5).

Tablo 1.1'de galyum nitürün genel özelliklerinden kristal yapı, kararlılık, örgü parametreleri, yoğunluk, bant aralığı gibi özellikleri hegzagonal kristal yapısı için verilmiştir.

Tablo 1.1 GaN kristalin özellikleri

ÖZELLİK \ MALZEME	Hegzagonal (Alfa) GaN
Kristal Yapısı	Wurtzite Yapı
Kararlılık	Kararlı
Örgü Parametreleri (300°K'de)	$a_0 = 3.189 \text{ \AA}$ [13] $c_0 = 5.178 \text{ \AA}$ [13]
Yoğunluk (300°K'de)	6.095 g.cm^{-3} [14]
Enerji bant aralığı yapısı	Direkt
0°K ve 300°K'de sırasıyla enerji bant aralığı (E_g)	3.47 eV [15] 3.39 eV [16]

1.1.3. Galyum Nitrür Nanoyapılar ve Nanokristaller

GaN'ün birçok şekilde nanoyapıları büyütülmüştür. Bunlar nanonokta (nanodot), nanotel (nanowire), nanolif (nanofiber), nanotabaka (nanosheet) vs. gibi farklı uzaysal boyutlarda ve büyüklüklerde olabilir.

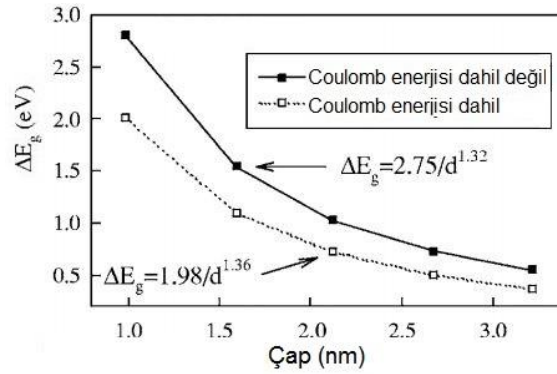
GaN nanokristaller birçok teknikle elde edilebilmektedir. Bu büyütme işlemlerindeki motivasyon daha düşük dalgaboylarında (yüksek enerji seviyelerinde) fotoışına görebilmektir. Fotoışına (PL) ölçüm tekniği ile yapılan ölçümler neticesinde mikron boyutlardaki GaN 365 nm (3.39 eV) ana bandında ışına göstermektedir [12].

Uzaysal olarak boyutun ve hacmin küçültülmesi, hallerin enerjisini (energy of the states) artırır. Bu durum ayrık enerji değerleri olan taşıyıcıların enerji altbantları diye anılan enerji seviyelerinin oluşmasına yol açar. GaN'ün nanometre mertebelerine boyutlarının küçültülmesi daha düşük dalga boylarında ışımaya sebep olur. Bunun sonucu olarak derin morötesinde (deep UV) ışıyan LED gibi aygıtların yapılabilmesi sağlanır [17,18].

Literatürde yapılmış deneysel çalışmalarda GaN nanokristallerin boyutları 11 nm'nin altına indirildiğinde artık kuantum kısıtlama etkileri görülmeye başlar [19-21]. Çünkü daha önce yapılmış çalışmalar sonucunda GaN için eksiton Bohr yarıçapı 11 nm'den küçük değerlerde olduğu saptanmış [22]. Bu yüzden bu değerın altında bir nanoparçacık elde edildiğinde ışına tepesi GaN'ün ana ışına bandına göre mavi dalgaboylarına doğru kayma (blueshift) gibi yeni davranışlar görülebilir. Bu tez çalışmasında 11 nm değeri baz alınmıştır.

Teorik olarak band aralığını hesaplama ve band aralığını etkileyen faktörlerle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Band aralığının büyüklüğünü etkileyen faktörlerden biri de malzemenin boyutudur. Literatürde yapılmış teorik bir çalışmada [23]; GaN kuantum noktalarının band aralığındaki değişimleri $\Delta E_g = \frac{2.75}{d^{1.32}}$ (coulomb enerjisi

dahil değil) ve $\Delta E_g = \frac{1.98}{d^{1.36}}$ eV(coulomb enerjisi dahil) eşitliklerinden hesaplayarak şekil 1.6'daki grafik elde etmişlerdir (d , nm cinsinden malzeme boyutudur).



Şekil 1.6 Teorik olarak boyut değişimine karşılık band aralığının değişimi (ΔE_g) [23]

1.2. NANOPARÇACIK SENTEZLEME YÖNTEMLERİ

Nanoparçacık sentezlemek için birçok yöntem vardır. Ancak bu yöntemleri genel olarak iki başlık altında toplayabiliriz.

1. Yukarıdan – aşağıya metodu (Top down method) : Büyük parçacıklardan daha küçük parçacıkların elde edilmesidir. Örnek olarak lazer ablasyonu ve aşındırma (etching) vs.
2. Aşağıdan – yukarıya metodu (Bottom up method) : Küçük parçacıkların bir araya getirilerek daha büyük yapıların oluşturulmasıdır. Örnek olarak Atomik katman biriktirme (ALD) ve kimyasal çökeltme vs.

1.3. LAZER ABLASYONU

60'lı yılların başlarında sentetik yakutun kazanç ortamı (gain medium) olarak kullanılmasıyla ilk yakut lazerler (ruby lasers) kullanılmaya başlandı. Ardından ince film hazırlama, nanokristal büyütme, yüzey temizleme, mikroelektronik aygıt fabrikasyonu ve katı hedeften lazer ablasyonu ile çok ince toz elde etme gibi

uygulamalarda etkin olarak kullanılan darbeli lazer ablasyonu (Pulsed Laser Ablation - PLA) yöntemi geliştirilmeye başlandı.

PLA'da kullanılan lazer sisteminin darbe süresi malzeme boyut ve yapısı üzerinde oldukça etkilidir. Ultra-kısa (femtosaniye, pikosaniye gibi) PLA'da, nanosaniye PLA'dan daha farklı bir mekanizma rol oynar. Ultra-kısa lazer ablasyonunda, lazer-malzeme etkileşimi genel olarak dengede değildir ve malzemenin ısınması, plazma bulutunun oluşumu ve yeni malzemenin ortaya çıkması; lazer darbesinden epey süre sonra gerçekleşir [24-26].

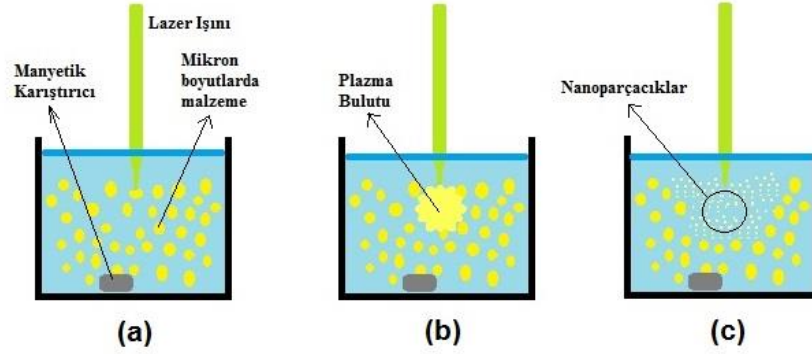
Lazer ablasyonu sıvı, gaz ve vakum ortamı gibi birçok ortam içerisinde uygulanmıştır. Gaz içerisindeki lazer ablasyonu sıvı ortamdaki lazer ablasyonu ile karşılaştırıldığında, sıvı ortamda yapılan lazer ablasyonunda sıvı - hedef arasındaki etkileşim sınırlıdır. Bu durumun sebebi olarak; lazer darbesi ile sıvı içerisindeki katı arasındaki etkileşimi açıklamak, lazer darbesi ile vakum ortamı ya da gaz ortamı arasındaki etkileşimi açıklamaktan daha zordur [27]. Bu durum daha detaylı olarak sonraki başlıklarda açıklanmıştır.

1.3.1. Sıvı İçerisinde Lazer Ablasyonu

Bu kısımda sıvı içerisindeki darbeli lazer ablasyonu mekanizmasının adımları, termodinamik ve kinetik bakış açıları ile verilecektir.

Sıvı içerisindeki katı hedefin lazerle olan etkileşimi uzun zamandır ilgi çekici bir konudur. İlk olarak Fabbro ve grubu [28] termodinamik açıdan PLA tarafından oluşturulan plazma bulutunun oluşumunun muhtemel mekanizması hakkında araştırmalar yaptılar. Daha sonra Grigoropoulos ve grubu [29] optik teknikler kullanarak çekirdeklenme (nucleation), sentezlenme ve çökme (collapse) gibi termodinamik ve kinetik davranışların detaylı bir tanımını verdiler. Ogata ve grubu [30] ise sıvı ile plazma bulutu arasında önemli kimyasal reaksiyonların meydana geldiğini açıkladılar. Aynı zamanda yüksek sıcaklık ve yüksek basınç ortamında çeşitli bileşiklerin sentezlenebileceğini belirterek plazma bulutunun termodinamik parametrelerini ölçtüler. Yang ve grubu [31] tarafından yeni lazer tabanlı malzeme

yöntemine darbeli lazer uyarımlı sıvı-katı arayüz reaksiyonu (Pulsed-Laser Induced Liquid–Solid Interface Reaction) adı verildi.



Şekil 1.7 Sıvı içerisinde lazer ablasyonu ile nanoparçacıkların oluşum safhaları, a) Toz parçacıkların lazerle ilk etkileşimi b) Plazma bulutunun oluşumu c) Plazma bulutunun sönmeye başlaması sonucu oluşan nanoparçacıklar

Sıvı içerisinde toz parçacıklardan lazer ablasyonu sonucu nanoparçacıkların oluşum mekanizması temsili olarak şekil 1.7’de safhalarıyla birlikte verilmiştir. Lazer ışını ilk olarak sıvı içerisine mercekle yardımcı ile odaklanır (şekil 1.7 a). O sırada lazerin odaklandığı noktadan geçen toz haldeki malzeme lazer ışınıyla etkileşerek plazma bulutunu oluşturur (şekil 1.7 b). Oluşan plazma bulutu sıvının yoğunluk ve soğutma etkisi ile nanoparçacıklar halinde katılaşır (şekil 1.7 c).

Sıvı içerisindeki lazer ablasyonunun gaz ortamdaki ya da vakum ortamdaki lazer ablasyonundan ayıran en büyük farkı plazma bulutunun (plasma plume) hareketinin sınırlandırılmasıdır. Çünkü lazer ablasyonu sırasında gerçekleşen sentezleme, dönüşüm ve yoğunlaşma gibi olaylar, sıvı sayesinde plazma bulutunun üzerinde sınırlamalara sebep olur. Büyütme ortamı olarak kullanılan sıvının özellikleri, oluşan plazma bulutunun büyütme, dönüşüm ve yoğunlaşma olaylarında farklılıklara sebep olacaktır.

1.3.1.1. Sıvının Sınırlandırması ve Etkileri

Fabbro ve grubunun çalışmaları [28] temel alınarak; lazerle uyarılmış plazma tarafından sıvının sınırlandırılmasına bağlı olarak plazma bulutunda bir şok dalgası oluşur. Lazerle uyarılmış plazma yalıtılmış bir şekilde sıvının sınırlandırma etkisi

altında bir şok dalgası oluşturmak için süpersonik (sesten hızlı) bir hızla genişler. Bu esnada lazer darbesinin diğer kısmı emilirken bir yandan da pelet haldeki katı hedef sürekli kaynak görevi görür. Arkasından şok dalgası lazerle uyarılmış plazma üzerinde fazladan basınç indükler. Bu durum ek sıcaklık artışına sebep olur. Oluşan daha yüksek sıcaklık, daha yüksek basınç ve daha yüksek yoğunluk lazerle uyarılmış plazmayı termodinamik bir durumun içine sürükler.

Sıvı içerisinde 4 farklı kimyasal reaksiyon meydana gelir. 1. tür kimyasal reaksiyon lazerle uyarılmış plazma içerisinde meydana gelir. Lazerle uyarılmış yüksek yoğunluk, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçtaki plazma katı hedefle arasındaki etkileşimin devam etmesi sebebiyle meta - kararlı bir evrededir. 2. tür kimyasal reaksiyon lazerle uyarılmış plazma içerisinde sırasıyla katı hedef ve sıvıdan tepkimeye girenler arasında olur. 3. tür kimyasal reaksiyon ise lazerle uyarılmış plazma ile sıvı arasında meydana gelir. Ve sonuncu olan 4. tür kimyasal reaksiyon sıvının içerisinde oluşur. Bu kimyasal reaksiyonlardan çıkarılacak sonuç olarak lazerle yapılan bu ablasyon sonucunda katı hedefin türünün önemli olduğu kadar sıvının da türünün büyük etkisi vardır. Farklı katı ve sıvıların kombinasyonları yeni fırsatlar sunacaktır.

PLA tarafından üretilen plazma bulutu oluşumunun son safhası soğuma ve sınırlandırıcı sıvı içerisinde yoğunlaşmadır. Plazma bulutunun bir kısmı yoğunlaşır ve sınırlandırıcı sıvının soğutmasıyla plazmanın sönmesi sonrasında dibe çöker. Diğer bir kısmı da yine yoğunlaşır ve yüzey gerilimleri sebebi ile sıvı içerisinde yayılır, batmazlar.

1.3.1.2. Termodinamik Bakış Açısı

Sıvı içerisindeki katı ablasyonunun termodinamik ve kinetik etmenlerinin faz dönüşümü üzerinde büyük etkisi vardır. Termodinamik parametreleri olarak parçacıkların yoğunluğu, sıcaklık ve basınç sayılabilir.

Lazerle uyarılmış plazmada parçacıkların yoğunluğu, plazma bulutunun genişleyen hacminin ölçümü ve ablasyon sonucu oluşmuş malzeme miktarının

hesaplanması ile yapılabilir. Plazma bulutundaki hacmin genişlemesi katı hedef lazer ablasyonuna tabi tutulurken ışık yayılan bölgenin ölçülmesiyle bulunabilir. Lazer ablasyonuna uğramış miktar bulunurken ise tek bir lazer darbesi zaman aralığında ablasyona uğrayan miktar bulunarak toplam miktar ölçülebilir.

Bir diğer termodinamik parametre ise sıcaklıktır. Sıvı içerisinde lazerle uyarılmış plazma ile yapılan ablasyona uğramış türlerin sıcaklığını belirlemede optik yayım (emisyon) spektrumunu kullanmak iyi bir yöntemdir [24,25]. Örnek olarak; Sakka ve grubu, su içerisinde grafit hedef üzerinde 20 ns darbe süresi, 1064 nm dalgaboyunda çalışan Nd:YAG lazer ablasyonuna uğramış C₂ moleküllerinin optik yayımının ölçümleri sonucunda plazma bulutunun sıcaklığını 5000 K olarak saptamışlardır [24].

Bir başka parametre ise basınçtır. Berthe ve grubu [32], 0.308 µm dalgaboyunda, 1-2 GW/cm² güç yoğunluğuna sahip 50 ns darbe süresi olan XeCl lazerle uyarılmış su içerisinde alüminyum hedefin ablasyonu sonucu plazmanın basıncının büyüklüğünü 2 – 2.5 GPa olarak bulmuşlardır.

1.3.1.3. Kinetik Bakış Açısı

Sıvı içerisinde PLA eşsiz kinetik özellikler gösterir. Bunlara örnek verilecek olursa sıvı içerisinde yapılan lazer ablasyonu, vakum ya da seyreltilmiş gaz ortamıyla karşılaştırıldığında ablasyona uğrayan oran sıvı ortamındakinde daha yüksektir. Yüksek sıcaklık, yüksek basınç ve yüksek yoğunluktaki plazma, plazma – katı hedef arayüzünde katı hedefi sürekli aşındırır.

Yapılan çalışmalar lazer ablasyon oranının sıvı katmanın kalınlığına bağlı olduğunu göstermiştir [33]. Bu yüzden sıvı miktarında optimum bir kalınlık sağlanırsa lazerle uyarılmış plazma üzerinde en yüksek basınç sağlanır. Diğer taraftan, sıvı katman lazer enerjisini emerek lazer ablasyonu zayıflatmaktadır.

Bir diğer durum sönme süresidir. Aynı lazere tabi tutulmuş malzemelerin sönme işleminde havada yapılan ablasyonunda sönme süresi sıvıda yapılan

ablasyonun sönme süresinin 10 katıdır. Buradan açıkça, sıvı içerisinde PLA yoluyla oluşan plazma bulutunun, sınırlandırıcı sıvının etkisiyle hızla söndüğü görülebilir.

Benzer bir şekilde kullanılan lazerin darbe süresi de oluşan nanomalzemenin yapısında oldukça etkilidir. Örnek olarak; sıvı içerisinde yapılan lazer ablasyonunda 20 ns'den daha küçük darbe süresine maruz kalan malzemelerde, oluşan nanomalzemelerin boyutları daha küçük olmaktadır [34,35]. Bir başka açıdan FS ve NS darbeleri lazer ablasyonu karşılaştırıldığında FS lazer kullanıldığında kristal yapılar gözlenirken, nanosaniye kullanıldığında kristal yapı oluşmamıştır [36].

Ek olarak, sınırlandırıcı sıvının soğutma etkisi, meta-kararlı malzemelerin oluşumlarında etkilidir. Mesela bazı meta-kararlı evreler, meta-kararlı halden kararlı hale geçiş esnasında kısa soğuma sürelerine bağlı olarak donabilirler [11].

1.4. DENEYSEL YÖNTEM

Bu tez çalışmasında nanosaniye ve femtosaniye olmak üzere farklı darbe sürelerine sahip iki lazer sistemi kullanılmıştır. Bu sayede ablasyona maruz kalan malzemeler üzerinde farklı lazerlerin etkisi de araştırılmıştır. Her iki darbeleri lazer sisteminin detaylı parametreleri tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2 Kullanılan lazerlerin parametreleri

Lazer	Nanosaniye lazer	Femtosaniye lazer
	Nd:YAG	Ti:Sapphire
Dalga boyu, λ (nm)	527	800
Ortalama çıkış gücü (W)	16	1.1
Darbe süresi	100 ns	150 fs
Darbe enerjisi, 1 Khz için, (mJ)	16	1.1

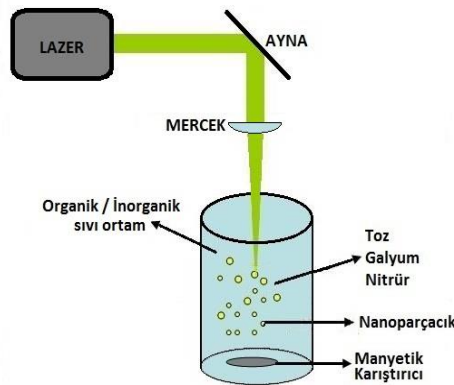
NS PLA için toz haldeki GaN üç farklı ortam -deiyonize su, etanol ve etanol içinde çözülmüş polimer matris- içerisinde optimum süre olarak saptanan 1 saat süre ile oda sıcaklığında büyütülmüştür.

FS PLA için yine toz haldeki GaN etanol içerisinde optimum süre olarak saptanan 1.5 saat süre ile oda sıcaklığında büyütülmüştür. Optimum süreye bir çok deney çalışmasından sonra karar verilmiştir.

Büyütme işlemi için ufak cam şişe (vial) içerisine büyütme ortamı olacak sıvı / sıvı-polimer karışımı (deiyonize su, etanol / etanol - polimer) doldurulmuştur. Sıvının miktarı 10 ml, etanol içerisinde çözünecek polimer miktarı 250 mg'dır. Daha sonra şişeye Sigma Aldrich firmasından % 99.99 saflıkta alınmış mikron boyutlardaki 1 mg toz haldeki GaN konulmuştur. Şişeye son olarak aseton ve etanol ile temizlenmiş manyetik balık atılmıştır. Kullanılan etanol % 99.8 saflıkta ve polimer olarak moleküler ağırlığı 15000 g/mol olan PVP (Polyvinylpyrrolidinone) kullanılmıştır.

1.4.1. Üretim Düzenegi

Hem nanosaniye hem de femtosaniye darbeleri lazer ablasyonu teknikleri kullanılarak yapılan üretim oda sıcaklığında ve normal atmosfer basıncı altında gerçekleştirilmiştir ve her iki üretim için şekil 1.8'deki düzenek kullanılmıştır. Şekil 1.8'den de görülebileceği gibi lazer kaynağından çıkan ışınlar ayna yardımıyla bir yüzü düz ince kenarlı (plano-convex) bir merceğe yönlendirilmiştir. Odak uzaklığı 50 milimetre olan bu mercek vial içerisine odaklanmıştır. Üretim esnasında vial içerisinde bulunan manyetik balık sayesinde sıvı / sıvı-polimer karışımı sürekli olarak karıştırılarak toz malzemenin lazer ışınına maruz kalması sağlanmıştır.



Şekil 1.8 Lazer ablasyonu kullanarak nanomalzeme üretim düzenegi

1.4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Deiyonize su ve etanol içerisinde NS PLA ve etanol içerisinde FS PLA ile yapılan üretimlerin hemen arkasından, üretilen nanoparçacıklar kuartz küvetler içerisine doldurularak emilim ve fotoışma spektrumları ölçülmüştür. Etanol içerisinde PVP çözülerek yapılan nanoparçacıkların üretiminin hemen ardından üretilen nanoparçacıklar kuartz alttaş üzerine damlatılmış ve etanolün buharlaşması beklenmiştir. Bu damlatma ve buharlaştırma işlemi 5 kez tekrar edilerek ince film hazırlanarak emilim ve fotoışma spektrumlarına bakılmıştır. Daha sonra yapısal analizleri yapmak üzere taramalı elektron mikroskopi (SEM) ve geçişli elektron mikroskopi (TEM) teknikleri kullanılmıştır. Sadece etanol içerisinde FS PLA ile üretilen malzeme kuartz alttaş üzerine damlatma ve buharlaştırma yöntemi ile ince film haline getirilmiş ve bağlanma ve kimyasal bağlarını analiz etmek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği kullanılmıştır.

1.4.2.1. Yapısal Karakterizasyon

1.4.2.1.1. SEM – Taramalı Elektron Mikroskopisi

Taramalı elektron mikroskopi, odaklanmış elektron demetinin bir örneği taraması ile görüntü elde edebilen elektron mikroskobudur. Elektronlar, örnekteki atomlarla etkileşime girer ve örneğin yüzey topoğrafisi ve bileşimi hakkında belirlenebilen bilgiler içeren çok sayıda sinyal üretir. SEM analiziyle 0.4 nm çözünürlükte görüntü alabilirler [37]. Örnekler yüksek vakum, düşük vakum ve sıvı ortamında analiz edilebilir. Bu tez çalışmasında malzeme büyütme sonrası yapılan ilk araştırmalarda sıkça kullanılan bir teknik olmuştur.

Çalışmalarımızda FEI firmasının Quanta 200 FEG model SEM cihazı kullanılmıştır. Bu cihazla 3 nm çözünürlükte görüntüler alınabilmektedir. Tüm çalışmalarımız yüksek vakum ortamında (6×10^{-4} Pa) yapılmıştır. Örneklerimiz Si

altaşlar üzerine damlatma ile hazırlanmıştır. Örnekler üzerine herhangi bir iletken tabakayla kaplama yapılmamıştır.

1.4.2.1.2. TEM – Geçişli Elektron Mikroskopisi

Geçişli elektron mikroskopisi, ince (10 μm – 25 μm) bir numune tutucu (grid) üzerindeki bir örnekten (damlatılıp kurutulmuş), elektron demetinin geçtiği bir mikroskopisi tekniğidir. Görüntüleme cihazı (fotografik film üzerinde flüoresan ekran ya da CCD kamera) üzerine büyütülen ve odaklanan görüntü, elektron demetinin geçtiği örnekle etkileşiminden oluşur.

TEM cihazları elektronların “de Broglie” dalgaboyuna bağlı olduğundan ışıklı mikroskoplardan kat kat daha yüksek çözünürlükte görüntü alabilirler. Bu da kullanıcının en ince ayrıntıyı bile görebilmesini sağlar. Elektronların düşük dalgaboyları neticesinde nanometre altı ölçümleri yapmak mümkündür. Son gelişmelerle yüksek çözünürlükteki (High resolution - HR) TEM cihazıyla 47 pm gibi nanometre altı ölçümler başarılmıştır [38].

Kristal malzemelerden elektronların kırınımı sayesinde kristal yapı ile birlikte kusurları (defects), büyüme yönelimleri (orientation) gibi bilgiler elde edilebilir.

Çalışmalarımızda FEI firmasının Tecnai G2 F30 model TEM cihazı kullanılmıştır. Bu cihazla 0.2 nm çözünürlüğe kadar görüntüler alınabilmektedir.

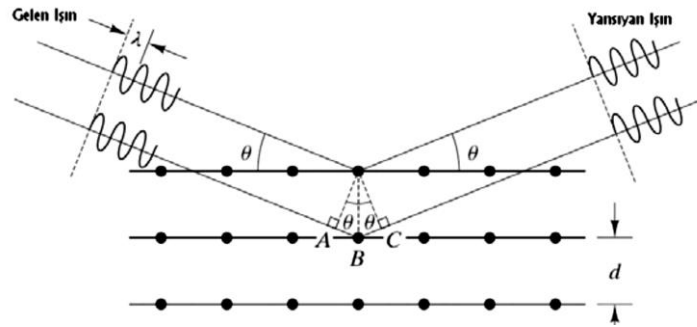
1.4.2.1.3. EDX – Enerji-Dağılımlı X-ışını spektroskopisi

EDX, bir örnek ya da bir örnek üzerindeki küçük bir alanda elementel analiz ya da kimyasal karakterizasyon tekniğidir. Çalışma prensibi; her bir elementin eşsiz bir atomik yapıya sahip olup x-ışını spektrumunda belli bir değerinin olmasına dayanır. Örnek üzerine gelen elektronlar etkileşim sonucunda x-ışını yayarlar. Yayılan bu ışının özellikleri sayesinde hangi element(ler)le etkileştiği anlaşılır. Bu tez çalışmasında bu analiz SEM ve/veya TEM çalışmaları sırasında yapılmıştır.

1.4.2.1.4. XRD – X-Işını Kırınımı

X-ışını kırınımı kristal yapıyı karakterize etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. İçeriği bilinmeyen bir malzemenin hangi element veya bileşik olduğunu ve ne tür fazlara sahip olduğunu bulmak mümkündür.

Bu yöntemde, dalga boyu (λ) bilinen bir X-ışını kristal malzeme üzerine düşürülür. Kristal yapıdan yansıyan ışınlar bir detektör yardımı ile sürekli olarak kaydedilir. Bu esnada gelen ışının θ açısı sürekli olarak artırılır. Gelen ve yansıyan ışınların aynı fazda oluşu “Bragg kuralı” ile ifade edilir (şekil 1.9).



Şekil 1.9 XRD tekniğinin şeması

Bragg Kuralı $\rightarrow n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta$ ile ifade edilir. Burda “n” tamsayı, “d” düzlemler arası mesafe, “ θ ” gönderilen ışının yüzeyle yaptığı açı, “ 2θ ” ise kırınım açısıdır.

Çalışmalarımızda Pananalytical firmasının X’pert Pro MPD model XRD cihazı kullanılmıştır. Örnekler kuartz alltaşlar üzerine damlatma ve buharlaştırma tekniğiyle hazırlanmıştır.

1.4.2.1.5. XPS – X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

XPS, bir malzeme içinde bulunan elementlerin ampirik (deneysel) formülünü, kimyasal ve elektronik hallerini belli bir aralık başına elementel birleşimini ölçen yüzey duyarlı, sayısal spektroskopik bir tekniktir. XPS tayfı, bir malzemeyi x-ışını demetine maruz bırakarak anlık olarak analiz edilen malzemedan kurtulan elektron

sayısını ve kinetik enerjisini ölçerek elde edilir. Örneğin; Ga-N bağı gibi bağların olmasından kaynaklı Ga ve N elementlerindeki elektronların geçiş enerjilerindeki farklılıklar ölçülür. Örnek üzerinde oksit tabakası varsa öncelikle bu aşındırılıp daha sonra ölçüm yapılır.

Çalışmalarımızda Thermo firmasının K-Alpha - Monochromated high-performance XPS spectrometer model XPS cihazı kullanılmıştır. Örnekler kuartz alltaşlar üzerine damlatma ve buharlaştırma tekniğiyle hazırlanmıştır.

1.4.2.2. Optik Karakterizasyon

1.4.2.2.1. UV-VIS-NIR Spektrofotometre

UV-VIS-NIR Spektroskopisi, bir ışın demeti ve dedektör ile belli bir dalgaboyu aralığını tarayarak malzemedeki emilim ve yansıtma özelliklerini belirlemede kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte ölçülecek malzeme ışığı geçiren bir alltaş (quartz, lam gibi) üzerine ya da sıvı ise bir ortama (quartz küvet gibi) konularak ölçüm yapılır. Flüoresansda uyarılmış halden taban hale geçişlerle ilgili iken, emilimde ise taban halden uyarılmış hale geçiş sözkonusu olduğu için emilim spektroskopisi ile flüoresans spektroskopisi birbirinin tamamlayıcısıdır.

Çalışmalarımızda Varian firmasının Cary 5000 model UV-VIS-NIR spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Etanol ve su içerisinde üretilen malzemeler kuartz küvetler içerisinde, polimer matris içerisinde üretilen ise kuartz alltaşlar üzerine damlatma ve buharlaştırma tekniğiyle hazırlanıp ölçümleri yapılmıştır.

1.4.2.2.2. PL – Fotoışırma

Fotoışırma, bir malzemedeki foton emiliminden sonra ışık yayım, ışırma (emission) durumunu tanımlar. Kuantum mekaniğine göre bu durum; daha yüksek bir enerjiye doğru bir uyarma ve daha sonra bir fotonun emisyonu ile yeniden düşük

enerji seviyelerine dönmesidir. Emilim ve yayım arasındaki süre femtosaniye mertebelerinde oldukça dar bir periyota sahip olabildiği gibi özel şartlar altında dakikalar ya da saatler de (bu ölçüm “phosphoresence-fosforişma” olarak bilinir) sürebilir. Çalışmalarımızda Varian firmasının Cary Eclipse model flüoresans spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

Etanol ve su içerisinde üretilen malzemeler kuartz küvetler içerisinde, PVP içerisinde üretilen ise kuartz alltaşlar üzerine damlatma ve buharlaştırma tekniğiyle hazırlanıp, normalle 45° açı yapacak şekilde ölçümleri yapılmıştır.

İKİNCİ BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde PLA kullanılarak GaN nanoparçacık üretilmesine dair literatür özeti, tez için yapılmış olan deneysel çalışmanın karakterizasyon sonuçları ve sonuçların kısa bir değerlendirmesine yer verilmiştir.

İlk olarak GaN nanoparçacıkların PLA kullanılarak farklı ortamlar (gaz, vakum ve sıvı) içerisinde üretilmesi hakkında daha önce yapılmış olan çalışmaların özetleri verilmiştir.

Daha sonra ise tez çalışmasında yapılan deney çalışmalarının karakterizasyon sonuçları deiyonize su, etanol ve PVP içerisinde NS PLA ve etanol içerisinde FS PLA olmak üzere 4 alt başlık halinde yorumlanarak verilmiştir.

Son olarak deney sonuçlarıyla ilgili tartışma sunulmuştur.

2.1. LİTERATÜRDE DARBELİ LAZER ABLASYONU İLE GALYUM NİTRÜR NANOPARÇACIK ÜRETİMİ

Yaklaşık son 20 yıldır galyum nitür, ışık yayan aygıtlar [39,40], yüksek sıcaklık ve yüksek frekans aygıtlarındaki başarılı uygulamaları [41,42] sebebiyle oldukça dikkat çeken bir malzeme haline gelmiştir. GaN'ün boyutları nanometre mertebelerine indiğinde özellikle eksiton Bohr yarıçapından daha küçük boyutlara indiğinde band aralığı, fotoişima ve emilim gibi optik ve yapısal özellikleri kuantum kısıtlama etkilerinden kaynaklı değişimler göstermektedir.

90'lı yılların ilk yarısından sonra darbeli lazer ablasyon yöntemi ile epitaksiyel GaN film büyütme çalışmaları başlamıştır [43,44]. İlk başlarda, altaş 800 – 1000 °C gibi sıcaklıklara kadar ısıtılarak amonyak (NH₃) arkaplan gazı olarak kullanılmıştır. Daha sonra, Yoon ve grubu GaN nanoparçacıklar elde etmek için ArF eksimer lazer ile ana malzeme olan yüksek saflıktaki GaN'ü uyarılmış, arkaplan gazı olarak da yüksek saflıkta argon kullanmışlardır [20,45]. Bunun sonucunda hem amorf hem de kristal nanoparçacık sentezlemeyi başarmışlardır. Bunlara ek olarak GaN nanoparçacıklarda kuantum kısıtlama/hapsetme etkilerinin gözlemini de doğrulamışlardır.

1998'de Leppert ve grubu [21], azot ortamı içerisinde galyum metalini hedefleyerek amorf yapıda nanomalzeme ürettikten sonra 800°C'de tavlama sonucu GaN nanokristaller elde etmeyi başarmışlardır. Sentezlenen nanokristallerin boyutları 4.5 nm ± 1.6 nm çaplarında değişmektedir. TEM ve SAED (Seçilmiş alan elektron kırınımı) sonuçlarından nanokristallerin hegzagonal yapıda olduğu görülürken, optik emilimin 280 nm'den daha düşük dalgalılarına doğru arttığı, fotoişimada ise 292 nm (4.24 eV) ve 227 nm (5.47 eV) tepe değerleri ile mavi dalgalılarına kaydığı (blueshift) tesbit edilmiştir. Bu maviye kaymanın sebebi olarak etkin kütle ve dielektrik sabiti gibi özelliklerin malzemenin boyutlarıyla ilişkili olduğu söylenmesine rağmen yığın (bulk) etkin kütle değeri yaklaşımıyla küçük boyutlardaki parçacıklar için yapılan işlemler büyük enerji kaymaları göstermiştir.

2008'de Tong ve grubu [46], nanosaniye ve femtosaniye lazerler kullanarak vakum ortamında, ortam basıncı 10^{-3} Pa'da indiyum kalay oksit (ITO – Indium Tin Oxide) cam üzerinde GaN ince filmler yapmışlardır. Yapılan ince filmler üzerinde XRD, AFM (Atomic Force Microscopy - Atomik kuvvet mikroskopi), fotoışıma gibi karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. XRD sonucunda femtosaniye lazer ile yapılan polikristal ince filmlerde baskın olarak hegzagonal kristal yapıya sahip tepe değerleri görülürken, nanosaniye lazerle yapılan da ise kristal ve amorf yapı karışımı olduğu sonucuna varılmıştır. AFM verilerine göre ise oluşan nanoparçacıkların ortalama boyutları femtosaniye lazer için 4.6 nm iken nanosaniye lazer için ise 3.2 nm olarak bulunmuştur. Femtosaniye lazer ile yapılmış ince filmde fotoışıma için ise 2 tane tepe değeri gözlenmiştir: ilki 364 nm'de diğeri ise 474 nm'de görülürken, nanosaniyede ise 363 nm'de hafif maviye kaymış (blue-shifted) bir sonuçla karşılaşmıştır.

Yine 2008'de Liu ve grubu [11], mikron boyutlardaki GaN'ün oda sıcaklığında etanol içerisinde nanosaniye PLA yöntemiyle hegzagonal kristal yapıdan kübik kristal yapıya geçişini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen küreye yakın şekile sahip kübik kristal yapıda olan nanoparçacıkların boyutları 50 – 150 nm aralığında değişmektedir. TEM sonuçları ışığında kübik kristal yapıların boyutlarının hegzagonal kristal olan köşeli şekile sahip nanoparçacıklara göre daha küçük oldukları belirtilmiş, sonuç olarak iki kristal yapının bu şekilde ayırt edilebileceği söylenmiştir. XRD analizi ile GaN'e ait kristal yapılar olan hegzagonal ve kübik yapılara ait tepe değerleri (peaks) görülmüştür. Oda sıcaklığında yapılan katot ışımaya (CL - Cathodoluminescence) ölçümü sonucu kübik GaN nanokristallerden 376 nm'de (3.25 eV) güçlü bir tepe değeri alınırken hegzagonal GaN nanokristallerden 362 nm'de (3.47 eV) tepe değeri alınmıştır. Liu ve grubunun bu makalesi, sıvı içerisinde PLA tekniği kullanılarak GaN nanokristal üretmek olması sebebiyle bu tez çalışmasına en yakın çalışma olmuştur. Liu ve grubu bu tez çalışmasından farklı olarak toz haldeki GaN'ü sadece başka parametrelere sahip bir NS PLA'ya tabi tutmuşlar ve sıvı olarak da sadece etanol içerisinde üretim yapmışlardır.

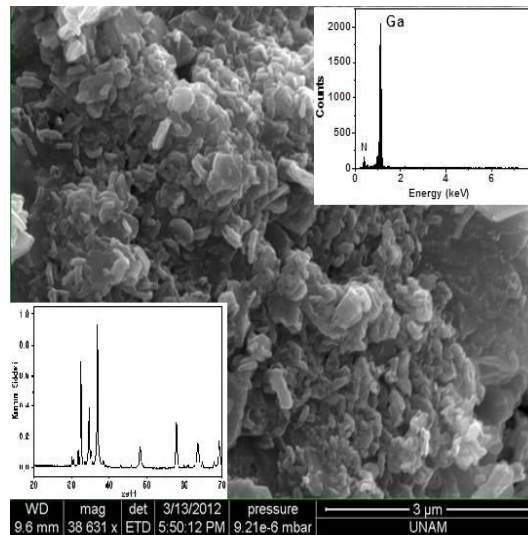
Bu tez çalışmasında, yukarıda yapılmış çalışmalar ışığında sistematik bir deneysel çalışma yapmak için nanosaniye ve femtosaniye darbeleri lazer ablasyonunu

kullanılarak farklı sıvılarda (etanol, deiyonize su ve PVP) nanoparçacıklar ve nanokristaller üretilirken lazer darbe süresinin ve büyütme sıvısının nanoyapılar üzerindeki etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca bu çalışmada sıvı ortam içerisine “toz” halde kristal yapısı hegzagonal GaN konularak üretim çalışması yapılarak bu şekilde malzeme miktarının kontrolü sağlanmıştır. Yapısal ve optik özelliklerin belirlenmesi için SEM, TEM, EDX, XPS, fotoişima ve emilim gibi teknikler kullanılmıştır.

2.2. DENEY ÇALIŞMASI SONUÇLARI

Deney çalışmasında NS PLA yöntemiyle 1 saat süre ile oda sıcaklığında deiyonize su içerisinde yığın GaN toz halde kullanılarak GaN nanoparçacıklar üretilmiştir. Daha sonra ise yine nanosaniye darbeleri lazer kullanılarak aynı parametreler ile etanol ve polimer matris içerisinde nanoparçacıklar üretilmiştir.

Deney çalışmasının devamında ise FS PLA kullanılarak 90 dakika süre ile aynı koşullarda, üretim ortamı olarak sadece etanol içerisinde nanomalzeme üretilmiştir.



Şekil 2.1 Yığın GaN tozunun SEM görüntüsü, EDX verisi (sağ üst köşe) ve XRD verisi (sol alt köşe)

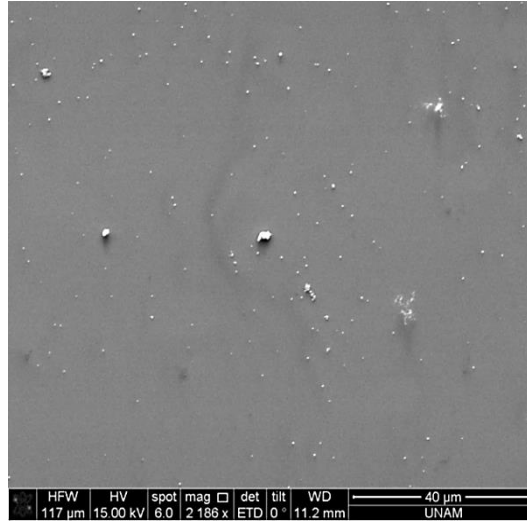
Deneyde kullanılan toz haldeki GaN malzemenin deney öncesinde yapılan SEM, EDX ve XRD analizi sonuçları şekil 2.1’de verilmiştir. Şekil 2.1’den de

görülebileceği gibi GaN parçacıklar birkaç yüz nanometre boyutlarındadır. EDX analizinde sadece galyum ve azot içerdiği görülerek toz haldeki GaN'ün saflığı doğrulanmıştır. XRD analizi yoluyla da toz GaN malzemenin hegzagonal wurtzite kristal yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.

Nanoparçacık ve nanokristal üretim işlemlerinin sonuçları; nanosaniye ve femtosaniye darbeli lazer ablasyonu olarak her bir durum için aşağıdaki başlıklar altında paylaşılmıştır.

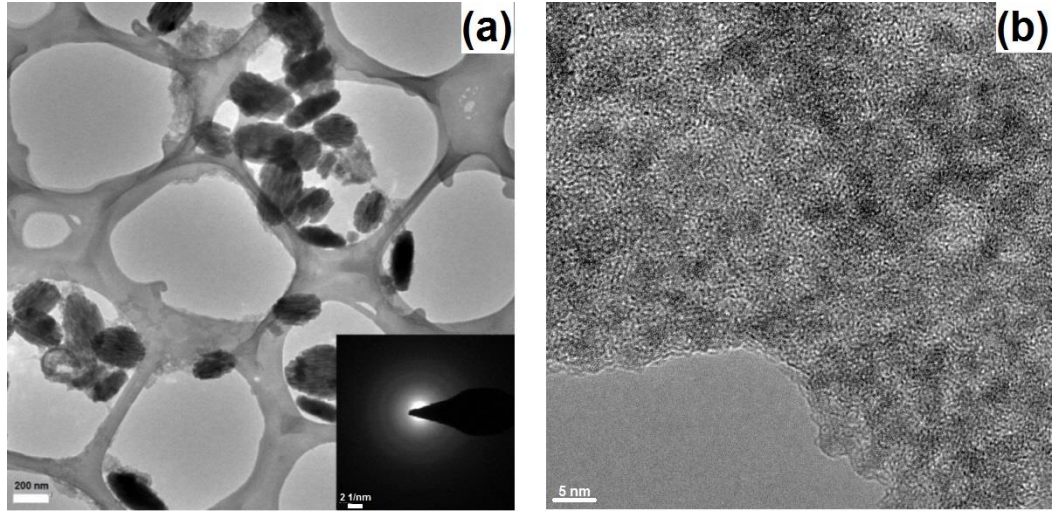
2.2.1. Deiyonize Su içerisinde Nanosaniye Darbeli Lazer Ablasyonu

Deiyonize su içerisinde 1 saat NS PLA'ya tabi tutulduktan sonra üretilen malzeme karakterizasyon çalışmaları için SEM, TEM, emilim ve fotoışma teknikleri kullanılmıştır. Üretilen malzeme üretimden hemen sonra kireçli su renginde iken bir kaç saat beklendikten sonra berrak bir hale dönüşmüş, çökeltme gözlenmiştir.



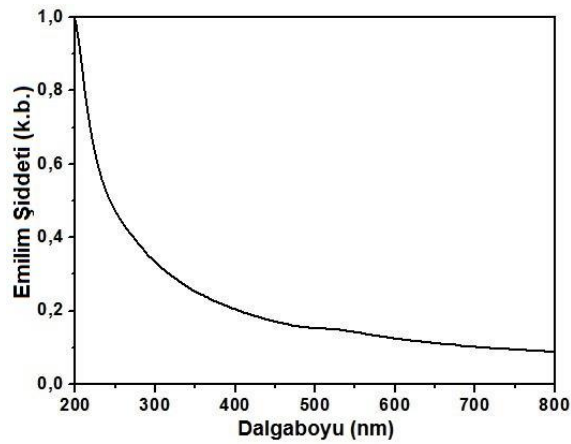
Şekil 2.2 Deiyonize su içerisinde üretilen malzemenin SEM görüntüleri

Şekil 2.2'de SEM analizi sırasında alınmış bir görüntü verilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi deiyonize su içerisinde üretilen malzemeler oldukça büyük boyutlardadır. Herhangi bir topaklanma gözlenmemiştir.



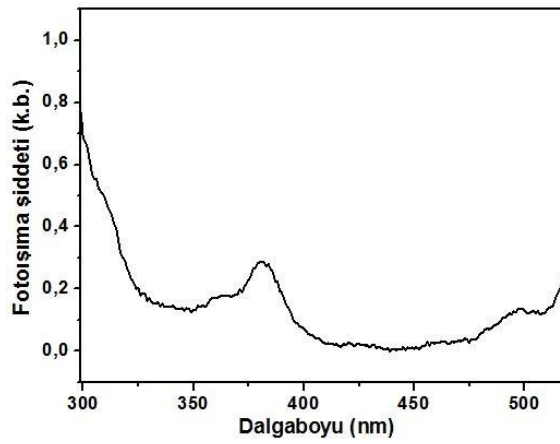
Şekil 2.3 Deiyonize su içerisinde üretilen malzemenin TEM görüntüleri
a) 200 nm ölçekte malzemeler ve SAED b) 10 nm altı boyuttaki nanoparçacıklar

Şekil 2.3 (a)'da üretilen malzemenin TEM görüntülerinden malzeme boyutlarının 200- 300 nm aralığında oldukları gözlenmiştir. Buradan deiyonize su içerisinde PLA sonucunda malzeme boyutlarında ciddi bir küçülme olmadığı çıkarılabilir. TEM analizi sırasında SAED yapıldığında herhangi bir kristal yapıya rastlanmamıştır (şekil 2.3 (a) sağ alt köşe). Ancak sadece büyük boyutlarda (300 – 400 nm) kalmış olan bazı malzemelerde örgü desenleri gözlenmiştir. Bir diğer TEM görüntüsünde ise sayıca çok az da olsa boyutları 5 – 10 nm civarlarında olan parçacıklar gözlenmiştir (şekil 2.3 (b)).



Şekil 2.4 Deiyonize su içerisinde üretilen malzemenin emilim spektrumu

Üretilen malzemenin normalize edilmiş oda sıcaklığında alınmış emilim spektrumu şekil 2.4'de verilmiştir. Spektrumdan da görülebileceği gibi üretilen malzeme yaklaşık 400 nm'den itibaren daha yüksek enerjilere doğru eksponansiyel artan bir emilime sahip olduğu gözlenmiştir. Özellikle 290 nm civarlarından daha düşük dalgalıboylarına doğru aniden daha dik bir emilim artışı gözlenmiştir. Bu sonuç GaN'ün esas emilim bölgesinden mavi dalgalıboylarına doğru kaydığını göstermektedir [47].

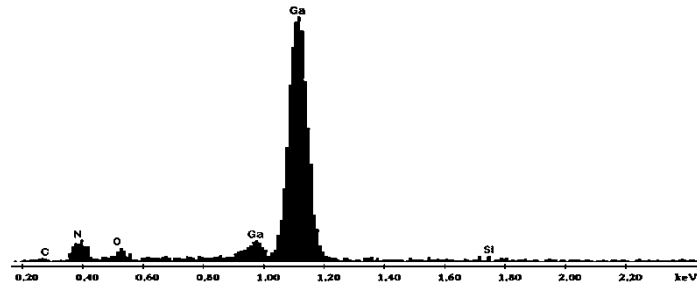


Şekil 2.5 Deiyonize su içerisinde üretilen malzemenin fotoışma spektrumu

Üretilen malzeme fotoışma analizi için oda sıcaklığında 280 nm dalgalıboyuunda uyarılarak elde edilmiştir (şekil 2.5). Spektrumdan da görülebileceği gibi malzemede 381 nm (3.25 eV) dalgalıboyuunda morötesi bölgede bir ışma tepesi gözlenmiştir. Bu ışma değeri literatürde [48,49] iletkenlik bandından akseptör seviyesine geçiş (e-A transitions) olarak bilinmektedir. Bu tepenin dışında ana ışma bandına (365 nm) göre mavi dalgalıboylarına doğru kaymış, 325 nm dalgalıboyuundan itibaren artarak devam eden bir ışma görülmüştür. Bu geniş ışma aralığının sebebi ise bir miktar nanoparçacığın boyutlarının eksiton Bohr yarıçapından [22] daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır. 365 nm dalgalıboyuunda hafif omuz şeklindeki tepe değeri ise ablasyona uğramamış parçacıklardan geldiği söylenebilir.

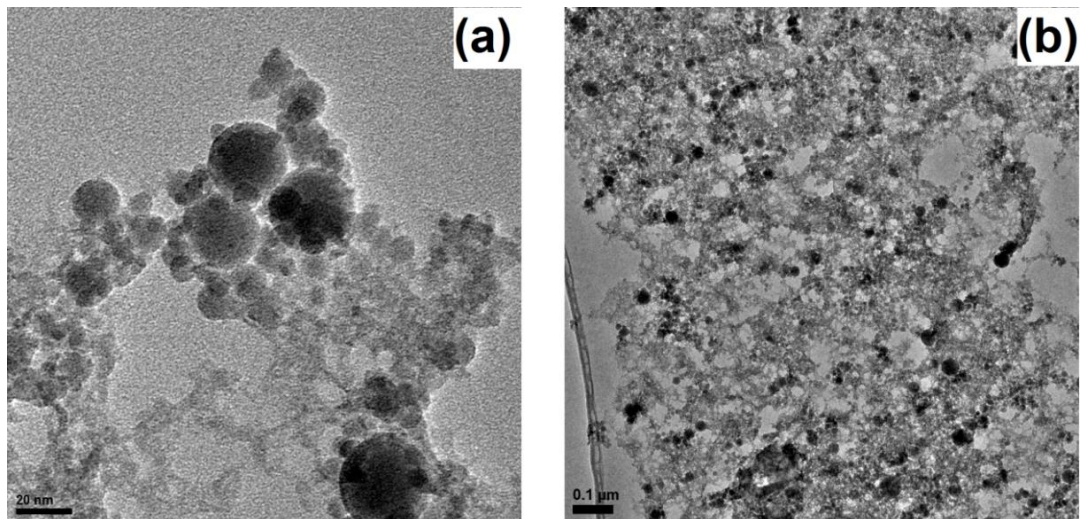
2.2.2. Etanol içerisinde Nanosaniye Darbeli Lazer Ablasyonu

Yüksek saflıktaki (% 99.8) etanol içerisinde 1 saat NS PLA'ya tabi tutulduktan sonra üretilen nanoparçacıklar EDX, TEM, XRD, emilim ve fotoışım teknikleri ile karakterize edilmiştir. Üretilen malzeme açık sarı renge sahip olup topaklanma ve çökme gözlenmemiştir.



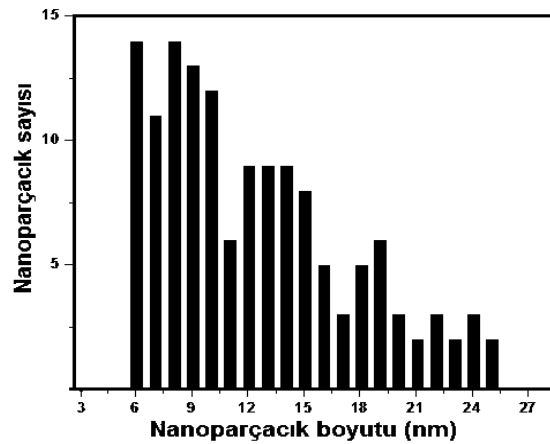
Şekil 2.6 Etanol içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların EDX analizi

Şekil 2.6, nanoparçacıklar üretildikten sonra yapılan SEM analizi sırasında alınmış bir EDX verisidir. Şekil 2.6'dan da görülebileceği gibi analiz edilen nanoparçacıklar Ga ve N elementlerini içermektedir. Bu malzemenin etanol gibi organik bir ortamda büyütülmesinin sonucu olarak karbon, hava ile etkileşiminden dolayı oksijen tepe değerleri gözlenmiştir. Silikon tepe değeri ise ölçüm sırasında kullanılan silikon alttaştan gelmektedir.



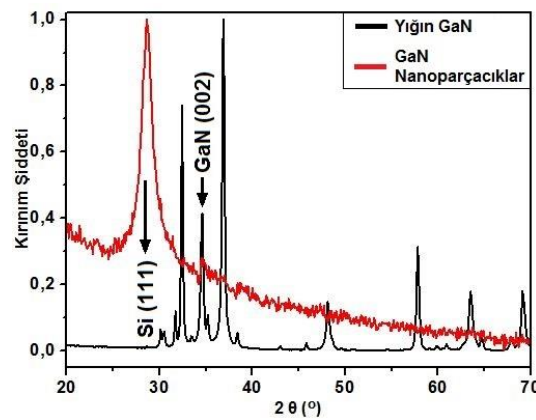
Şekil 2.7 a) Nanoparçacıkların şekil ve boyutlarını gösteren b) boyut dağılımının elde edildiği TEM görüntüsü

Üretilen nanoparçacıkların yapısal özelliklerini incelemek için TEM analizi kullanılmıştır (Şekil 2.7 (a) ve (b)). TEM görüntülerinden de açıkça görülebileceği gibi nanoparçacıklar küresel bir şekle sahiptirler. Etanol içerisinde NS PLA, nanoparçacıkların geniş bir boyut dağılımına sebep olmuştur. Mümkün olduğunca doğru bir dağılımı bulmak için TEM görüntülerinden 150 tane parçacığın boyutları ölçülerek boyut dağılımı bulunmuştur (şekil 2.8).



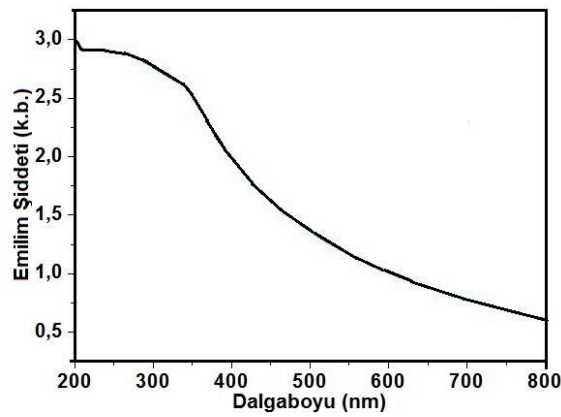
Şekil 2.8 Etanol içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların boyut dağılımı

Şekil 2.8'den de görülebileceği gibi GaN nanoparçacık boyutları 6- 25 nm arasında değiştiği, istatistiksel analizi sonucunda 12.4 ± 7.0 nm ortalama değer ve standart sapmaya sahip olduğu görülmüştür. TEM görüntülerinden de görülebileceği gibi 25 nm'den daha büyük parçacıklar olsa da sayıca çok az olduklarından grafikte ver almamışlardır.



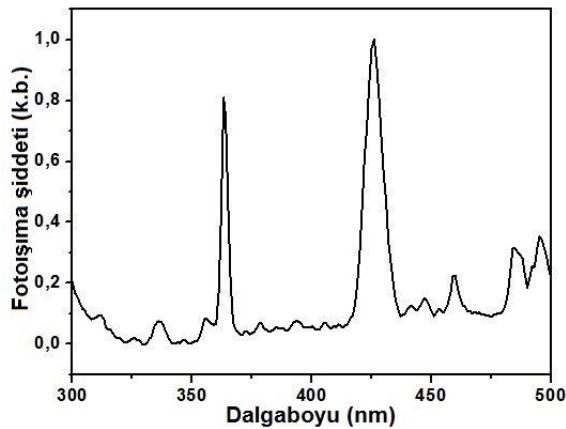
Şekil 2.9 Etanol içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların, hegzagonal yığın GaN ile karşılaştırmalı XRD analizi

Etanol içerisinde üretilen malzemenin kristal yapısını araştırmak için hegzagonal kristal yığın GaN ile karşılaştırmalı XRD analizi yapılmıştır (şekil 2.9). Analiz için malzeme silikon alttaşı üzerine damlatılarak hazırlanmıştır. Analiz sonucunda sadece 34.5° 'de GaN (002) düzlemine ait olduğu düşünülen zayıf bir tepe değeri gözlenmiştir. Çok az sayıda da olsa ablasyona uğramayan parçacıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekilde görülen büyük tepe değeri silikon alttaşa (Si (111)) aittir.



Şekil 2.10 Etanol içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların emilim spektrumu

Şekil 2.10'da GaN'ün oda sıcaklığında 200 – 800 nm arasındaki emilim spektrumu verilmiştir. Şekil 2.10'dan da görülebileceği gibi 350 nm'den itibaren düşük dalgalınlara doğru emilim artmaktadır. Bu spektrum geniş boyut dağılımının bir sonucu olarak geniş bir bölgede emilimin olduğunu ve GaN'ün ana emilim bölgesinden [47] daha yüksek enerjilere doğru kaydığını göstermektedir.

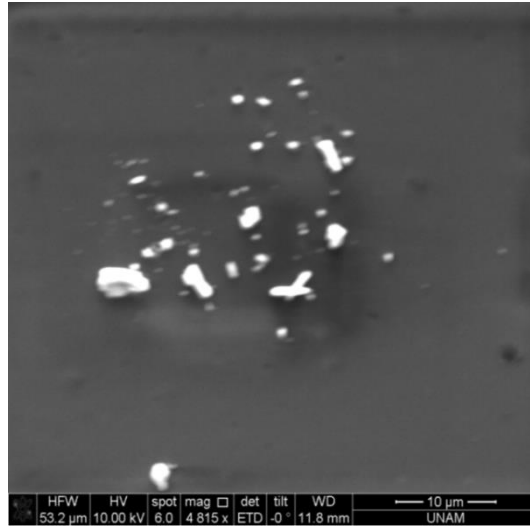


Şekil 2.11 Etanol içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların fotoişima spektrumu

Etanol içerisinde üretilen nanoparçacıkların fotoişma analizi için nanoparçacıkların bulunduğu kuartz küvet oda sıcaklığında 280 nm dalgaboyunda uyarılmıştır (şekil 2.11). Analiz sonucunda 365 nm dalgaboyunda yığın GaN'ün fotoişma bandı gözlenmiştir. Bu tepe değeri ablasyona uğramamış kristal GaN parçacıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bu bandın dışında ana bandın her iki tarafında birçok işma tepesi tespit edilmiştir. Bu tepe değerleri, nanoparçacık boyut dağılımı ile beraber değerlendirildiğinde; üretilen nanoparçacıkların geniş bir boyut dağılım aralığına (6-25 nm) sahip olmasıyla ilişkilendirilebilir. Üretilen nanoparçacıkların bir kısmının boyutları eksiton Bohr yarıçapından [22] daha küçük olduğu için kuantum kısıtlama etkilerine bağlı olarak fotoişma bandı mavi dalgaboylarına doğru kaymıştır. Bu durum şekil 2.11'deki 336 ve 312 nm dalgaboylarındaki ışmaları açıklayabilir. Daha önce yapılmış çalışmalar [50,51] amorf nanomalzemenin bant aralığının 2.8 – 3.95 eV arasında olabileceği öne sürülmüştür. GaN'ün ana işma bandının üzerinde 426 nm (2.91 eV) dalgaboyundaki oldukça sivri işma için amorf GaN nanoparçacıkların bant aralığı olabileceği söylenebilir.

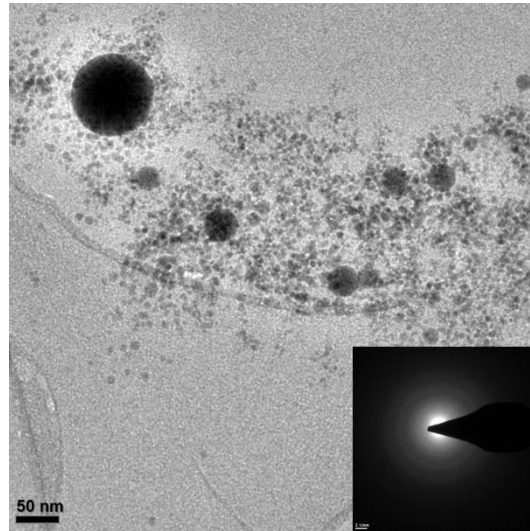
2.2.3. PVP içerisinde Nanosaniye Darbeli Lazer Ablasyonu

Etanol içerisine 250 mg PVP konularak, 1 saat NS PLA'ya maruz bırakıldıktan sonra üretilen nanoparçacıklar SEM, TEM, emilim ve fotoişma teknikleri ile karakterize edilmiştir. Üretilen nanoparçacıklar emilim ve fotoişma analizi yapılabilmesi için kuartz alttaş üzerine damlatılarak etanolün buharlaşması beklenmiştir. Üretilen malzeme yine açık sarı renge sahip olup topaklanma ve çökelme gözlenmemiştir.



Şekil 2.12 PVP içerisinde NS PLA ile üretilen malzemenin SEM görüntüsü

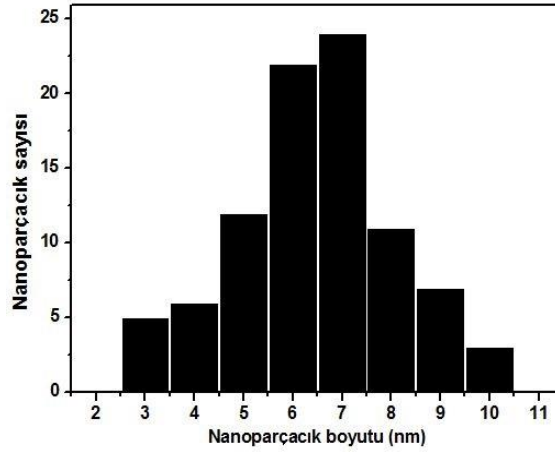
Şekil 2.12’de SEM analizi sırasında alınmış bir görüntü verilmektedir. PVP içerisinde üretilen malzemenin SEM analizi sırasında nanoparçacıklara yaklaşırken silikon alttaş üzerindeki nanomalzemedeki değişimler gözlemlendiği için çok yakından görüntü alınamamıştır. Daha detaylı analiz için TEM görüntüleme ile devam edilmiştir.



Şekil 2.13 PVP içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıkların TEM görüntüsü

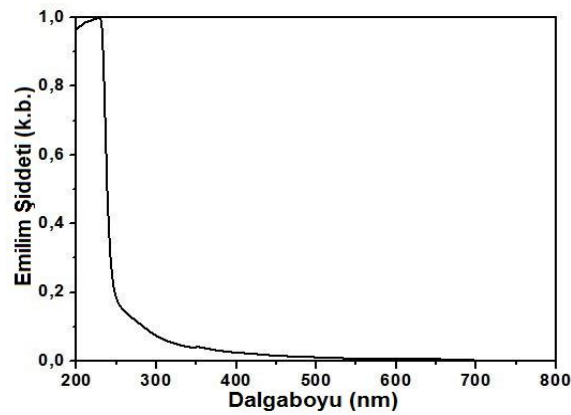
PVP içerisinde üretilen nanoparçacıkların yapısal analizi için TEM görüntüleme kullanılmıştır (şekil 2.13). TEM görüntülerinden de açıkça görülebileceği gibi nanoparçacıkların çok büyük bir kısmının boyutları 10 nm’nin altındadır ve küresel bir şekle sahiptirler. Üretilen nanomalzemenin SAED

örüntüsünden malzemenin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir (şekil 2.13, sağ alt köşe).



Şekil 2.14 PVP içerisinde NS PLA ile üretilen malzemenin boyut dağılımı

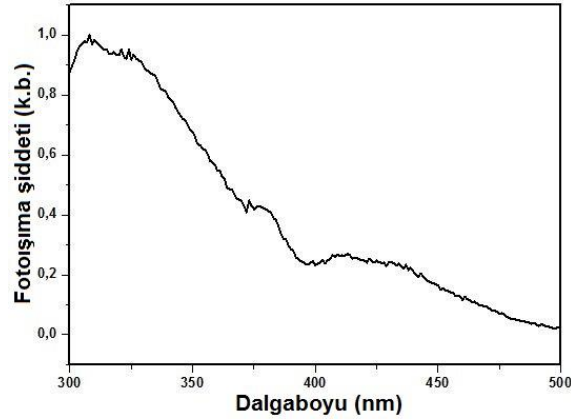
Boyut dağılımını elde edebilmek için TEM görüntüsündeki 90 tane nanoparçacığın boyutları ölçülmüştür (şekil 2.14). Yapılan ölçümler neticesinde üretilen nanoparçacıkların 3 – 10 nm aralığında dar bir dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir (şekil 2.14). İstatistiksel analiz sonucunda sırasıyla ortalama değer ve standart sapması 6.4 ± 2.3 nm olarak bulunmuştur. Ölçümler sırasında boyutları yaklaşık 20 – 70 nm arasında değişen nanoparçacıklara da rastlanmıştır, ancak sayıca çok az olduklarından grafiğe dahil edilmemişlerdir.



Şekil 2.15 PVP içerisinde NS PLA ile üretilen malzemenin Emilim spektrumu

Üretilen nanomalzemenin polimer matris içerisinde Emilim grafiği şekil 2.15’de verilmiştir. Grafiğe bakıldığında yaklaşık 250 nm dalgaboyundan itibaren düşük dalgaboylarına doğru keskin bir şekilde artan Emilim gözlenmiştir. Bu sonuç

üretile nanorparçacıkların boyut dağılımının dar olmasının getirdiği sonuç olarak dar bir emilim spektrumuna sahip olmasına ve boyutların eksiton Bohr yarıçapından küçük olmaları sebebiyle emilim spektrumunun yığın GaN'e göre daha yüksek enerjilere doğru kaydığını göstermektedir [47].

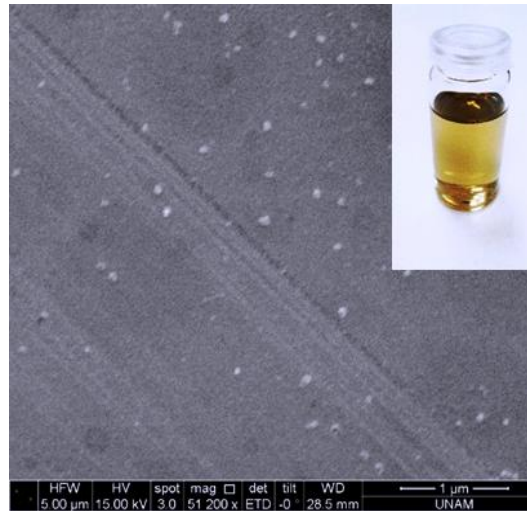


Şekil 2.16 PVP içerisinde NS PLA ile üretilen malzemenin fotoışma spektrumu

Oda sıcaklığında nanorparçacıkların bulunduğu kuartz alttaş normalle 45° açı yapacak şekilde yerleştirilerek ve 280 nm dalgaboyu ile uyarılarak fotoışma spektrumu elde edilmiştir (şekil 2.16). 300 – 500 nm dalgaboyları arasında 308 nm (4.03 eV) dalgaboyunda geniş bir tepe değeri gözlenmiştir. 308 nm dalgaboyundaki fotoışma, yığın GaN'ün tepe değeriyle (3.39 eV) karşılaştırıldığında mavi dalgaboylarına doğru büyük bir kayma (~ 0.64 eV) görülmektedir. Spektrumdaki bu büyük kayma; nanorparçacıkların boyut dağılımı ile birlikte değerlendirildiğinde eksiton Bohr yarıçapından [22] daha küçük nanoyapıların kuantum kısıtlama etkisini doğrulamaktadır. 373 nm (3.32 eV) dalgaboyunda omuz şeklindeki fotoışma için literatürde [52] sıkıca bağlı eksitonik geçişlerden (deeply bound excitonic transitions) kaynaklandığı söylenmiştir. 413 nm (3.0 eV) dalgaboyunda sivri olmayan hafif geniş bir tepe gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda [48,53] bu mavi dalgaboyunun sebebi nötr donörlere (D^0X) bağlanmış eksitonların ayrışmasından kaynaklandığı öne sürülmüştür.

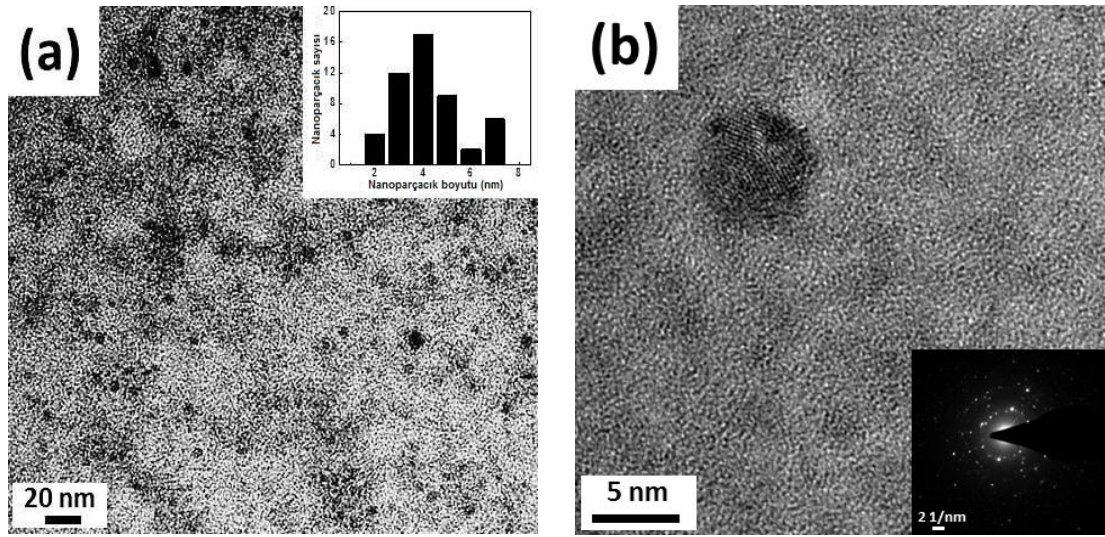
2.2.4. Etanol içerisinde Femtosaniye Darbeli Lazer Ablasyonu

Etanol içerisinde 1.5 saat süreyle FS PLA'ya maruz bırakıldıktan sonra üretilen nanoparçacıklar SEM, TEM, XPS, emilim ve fotoişma teknikleri ile karakterize edilmiştir. Üretilen nanoparçacıklar XPS analizi yapılabilmesi için kuartz alttaş üzerine damlatılarak etanolün buharlaşması beklenmiştir. Üretilen malzemede topaklanma ve çökme gözlenmemiştir.



Şekil 2.17 Etanol içerisinde FS PLA ile üretilen malzemenin SEM görüntüleri

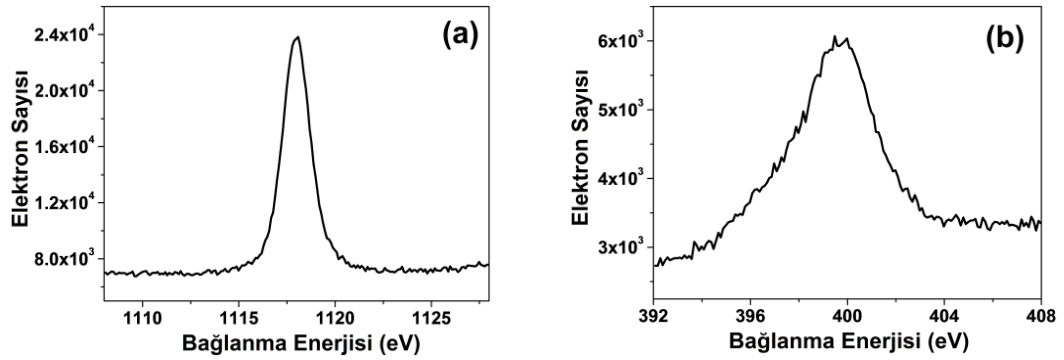
Şekil 2.17'de etanol içerisinde FS PLA yoluyla oluşan nanoparçacıkların SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden de açıkça görülebileceği gibi, sentezlenen malzemenin büyük bir çoğunluğu nanoboyutlarda (yaklaşık 100 nm'nin altında) olduğu saptanmıştır. Üretilen malzemenin rengi ise açık sarıdır. SEM görüntüsü bize genel ve geniş bir görüntü verdiği için, daha detaylı bilgiye TEM görüntülerinin analizi sayesinde ulaşılabilir.



Şekil 2.18 Etanol içerisinde FS PLA sonucu GaN nanoparçacıklara ait TEM görüntüsü
a) Nanokristallerin boyut dağılımı grafiği b) bir nanokristalin örgü deseni ve SAED örüntüsü

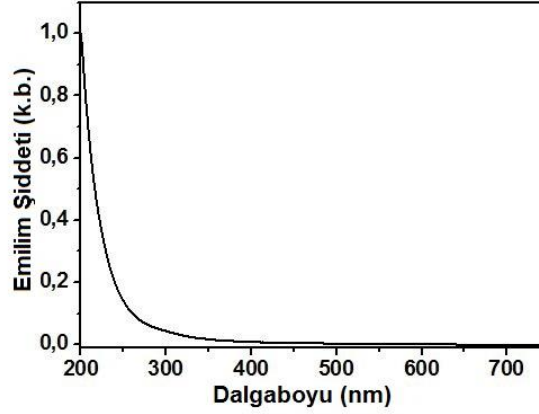
Etanol içerisinde FS PLA ile üretilen GaN nanoparçacıkların TEM analizi görüntüleri şekil 2.18’de verilmiştir. Şekil 2.18 (a) ve (b)’den de görülebileceği gibi üretilen GaN nanoparçacıklar oldukça küçük boyutta, küresel bir şekle sahiptir. Üretilen nanoparçacıkların boyut dağılımını belirlemek için 50 tane nanoparçacık üzerinde ölçüm yapılmıştır (şekil 2.18 (a)). Şekil 2.18 a’daki grafikten de görülebileceği gibi üretilen nanoparçacıkların büyük çoğunluğunun boyutları daha önce bildirilmiş eksiton Bohr yarıçapından [22] daha küçük değerlerde; 2 – 7 nm arasında değiştiği, ortalama değer ve standart sapmasının ise sırasıyla 4.2 ± 1.9 nm olarak bulunmuştur. Çok az da olsa büyüklüğü 10 nm’den büyük parçacıklar gözlemlenmiştir. Ancak sayıca çok az olduklarından dağılımda yer verilmemiştir. TEM görüntülerine göre, nanoparçacıklarda herhangi bir topaklanmaya rastlanmamıştır.

Şekil 2.18 (b)’de yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsünden yaklaşık 7 nm boyutunda kristal bir GaN nanoparçacığı göstermektedir. Bu parçacık üzerinden yapılan SAED örüntüsü şekil 2.18 (b)’nin sağ alt köşesinde verilmiştir. SAED örüntüsünün analizi sonucunda hegzagonal wurtzite kristal yapıya ait d-aralık (d-spacing) değerleri (2.763, 2.599, 2.442, 1.92, 1.598, 1.467, 1.384, 1.360, and 1.334 Å) ile birebir uyumaktadır [54].



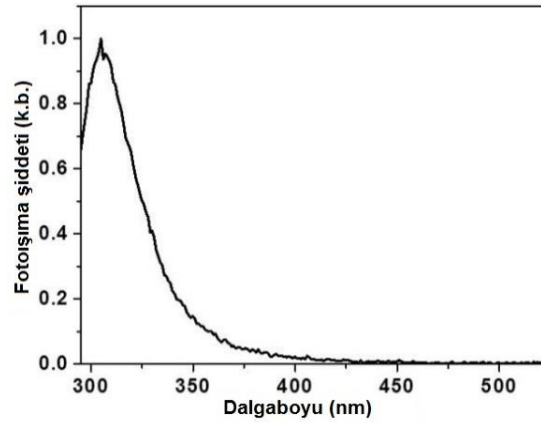
Şekil 2.19 GaN nanokristallerin XPS spektrumu a) Ga $2p_{3/2}$ b) N 1s çekirdek seviyeleri

Etanol içerisinde FS PLA yoluyla üretilen GaN nanokristallerin elementel içeriği ve kimyasal durumunu araştırmak amacıyla XPS analizi yapıldı. Şekil 2.19 GaN nanokristallerinin Ga $2p_{3/2}$ ve N 1s çekirdek seviyelerinin XPS spektrumunu vermektedir. Ga $2p_{3/2}$ ve N 1s çekirdek seviyeleri bağlanma enerjileri için sırasıyla 1118.2 eV ve 399.4 eV'da tepe değerleri gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatürdeki çalışmalar [55,56] ile örtüşerek GaN nanomalzemenin varlığını doğrulamıştır.



Şekil 2.20 Etanol içerisinde FS PLA sonucu emilim spektrumu

FS PLA yoluyla üretilen GaN nanokristallerin oda sıcaklığındaki optik emilim grafiği şekil 2.20'de verilmiştir. Üretilen malzeme üzerinde emilim analizi yapılması sonucunda 285 nm (4.35 eV) dalgaboyundan başlayıp düşük dalgaboylarına doğru gidildikçe hızla artan bir emilim gözlenmiştir. Boyut dağılımının dar olması, dar bir emilim spektrumuna sebep olurken, yığın GaN'ün emilim değerinden yaklaşık 1 eV kadar mavi dalgaboylarına doğru kaymıştır [47].



Şekil 2.21 Etanol içerisinde FS PLA sonucu fotoışıma spektrumu

Fotoışıma spektrumu nanokristallerin bulunduğu koloidal sıvı dolu kuartz küvet oda sıcaklığında 280 nm’de uyarılarak elde edilmiştir (Şekil 2.21). 295 – 400 nm aralığında 305 nm (4.06 eV) dalgalıbyunda büyük bir fotoışıma tepesi saptanmıştır. 4.06 eV tepe değerindeki fotoışıma yığın GaN’n tepe değerisiyle (3.39 eV) karşılaştırıldığında büyük (0.67 eV) bir mavi dalgalıbyuna kayma görülmektedir. Fotoışıma spektrumundaki bu büyük kayma; eksiton Bohr yarıçapından daha küçük nanokristal yarıiletkenlerde güçlü bir Şekilde kuantum kısıtlama etkilerini göstermektedir. Üretilen nanomalzemedeki 4.2 ± 1.9 nm boyut dağılımlı ve 305 nm dalgalıbyundaki fotoışıma daha önce yapılmış olan çalışmaların sonuçlarıyla örtüşmektedir [20,23]. Bu sonuçlardan da görülebileceği gibi kuantum kısıtlama etkisi GaN nanokristal kuantum noktalarının optik özelliklerinde (emilim ve fotoışıma) değişimi açıklamaktadır.

2.3 TARTIŞMA

GaN nanoparçacıklar NS ve FS PLA yoluyla farklı ortamlar (deiyonize su, etanol ve polimer matris) içerisinde üretilmiştir. NS PLA kullanılarak deiyonize su içerisinde başlayan üretimden FS PLA kullanılarak etanol içerisinde üretime kadar nanomalzeme özelliklerinde ciddi gelişmeler kaydedilmiştir. Bu gelişmeler birkaç paragrafta aşağıda özetlenmiştir.

Başlangıçta mikron boyutlardaki yığın toz malzeme farklı sıvılar içerisinde üretilerek yaklaşık 4 nm gibi kuantum kısıtlama etkilerinin görüldüğü değerlere kadar küçülmüştür. Bu duruma bağlı olarak emilim ve fotoişima spektrumlarında kısa dalgaboylarına (mavi dalgaboylarına) doğru 0.6 – 0.7 eV civarında kaymalar gözlenmiştir.

Nanomalzemenin üretim ortamı olan sıvının yoğunluğu arttıkça oluşan nanoparçacıkların boyutları küçülmüştür. Örneğin; NS PLA ile polimer matris içerisinde üretilen nanomalzemelerin boyutlarının ortalama değeri 6.4 nm iken NS PLA ile etanol içerisinde üretilen nanomalzemenin ortalama değeri 12.4 nm olarak bulunmuştur. Daha önce yapılmış çalışmalar [57] büyütme ortamı konsantrasyonunun / yoğunluğunun nanoparçacık boyutunda etkili olduğunu göstermiştir.

NS PLA ile üretilen nanomalzemeler amorf yapıya sahip oldukları görülürken, FS PLA ile üretilen nanoparçacıklar hegzagonal wurtzite kristal yapıya sahip oldukları tespit edilmiştir.

Etanol içerisinde NS PLA ve FS PLA uygulandığında FS PLA ile üretilen nanoparçacıkların boyutları daha küçük olmuştur. Bu boyutun küçülmesinin sebebi de lazer darbe süresine bağlı olarak değişen tepe gücü (peak power) olduğu çıkarımı yapılabilir.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

SONUÇ

3.1. DEĞERLENDİRME

Sonuç olarak; GaN nanoyapılar, 60 dakika süre ile NS PLA kullanılarak, deiyonize su, etanol ve PVP içerisinde, 90 dakika süre ile FS PLA kullanılarak etanol içerisinde “tek-adımda” (one-step), oda sıcaklığında, temiz ve saf olarak üretilmiştir.

Etanol içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıklar; TEM analizi sonucunda, 6 – 25 nm aralığında boyutlarda küresel bir şekile sahip olduğu tespit edilmiştir. XRD tekniği ile üretilen nanomalzeme amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. 350 nm dalgaboyundan itibaren daha yüksek enerjilere doğru artan bir emilim görülmüştür. Fotoışıma spektrumuna bakıldığında, yığın GaN’ün ana ışımaya bandı olan 365 nm’de oldukça keskin bir tepe değeri, eksiton Bohr yarıçapından küçük boyutlardaki nanoparçacıklardan kaynaklı kuantum kısıtlama etkilerinin görüldüğü mavi dalgaboylarına kaymış 312 ve 336 nm dalgaboylarında tepe değerleri gözlenmiştir. 426 nm dalgaboyundaki tepe değeri için ise amorf GaN nanoparçacıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Deiyonize su içerisinde NS PLA ile üretilen nanoyapılar; TEM sonuçlarına bakıldığında oldukça büyük (200 – 300 nm) boyutta, küçük bir kısmı ise 10 nm’nin altında boyutlara sahip olduğu tespit edilmiştir. Fotoışıma analizi ile birlikte değerlendirildiğinde küçük yapılar 300 – 325 nm aralığında ışımış, büyük amorf yapılar ise 381 nm dalgaboyunda ışıyarak literatürde iletkenlik bandından akseptör seviyesine geçiş (e-A transitions) olarak bilinmektedir. Ayrıca 400 nm dalgaboyundan daha yüksek enerjilere doğru eksponansiyel olarak artan bir optik emilim görülmüştür.

PVP içerisinde NS PLA ile üretilen nanoparçacıklar; çoğunluğu 10 nm’nin altındaki boyutlarda olduğu TEM tekniğiyle elde edilen 6.4 ± 2.3 nm ortalama değer ve standart sapmaya sahip olan nanoparçacıklarda SAED analizi sonucu herhangi bir kristal yapı rastlanmamıştır. Emilim spektrumuna bakıldığında çok derin morötesi

bölge olan 250 nm dalgaboyundan daha düşük dalga boylarına doğru dik/keskin bir emilim artışı tespit edilmiştir. Fotoışıma analizinde mavi dalgaboylarına kaymış olan spektrum, eksiton Bohr yarıçapından daha küçük boyutlarda nanoparçacıkların kuantum kısıtlama etkilerini gösterdiklerini doğrulamıştır. Ayrıca kırmızı dalgaboylarına doğru kaymış; 373 nm’de eksitonik geçişlerden ve 413 nm dalga boyunda nötr donörlere (D°X) bağlanmış eksitonların ayrışmasından kaynaklı ışımalar da gözlenmiştir.

Etanol içerisinde FS PLA ile üretilen koloidal nanokristaller; küresel bir geometride, eksiton Bohr yarıçapından daha küçük boyutlarda 4.2 ± 1.9 nm ortalama değer ve standart sapmaya sahip olmuşlardır. SAED analizi ile hegzagonal / wurtzite kristal yapıda oldukları, XPS tekniği ile Ga ve N bağları doğrulanmıştır. Emilim analizi ile 285 nm’den başlayarak daha düşük dalgaboylarına doğru artan bir optik emilimi olduğu görülmüştür. Fotoışıma analizi ile üretilen nanokristallerin ışımada kuantum kısıtlama etkisine bağlı olarak GaN’ün ana ışımaya bandına göre mavi dalgaboylarına doğru 0.67 eV kaydığı gözlenmiştir.

Bu sonuçlar ışığında üretilen parçacıklar; mavi ve morötesi lazer diyot/LED, sensör uygulamaları, biyoışaretçi (biomarker) gibi aygıtlarda kullanılarak fotonik, optoelektronik ve biyomedikal alanlarında gelecek vaad etmektedir.

3.2. PLANLANAN ÇALIŞMALAR

- NS PLA kullanılarak polimer matris içerisinde üretim yapılırken polimer konsantrasyonu artırılarak daha küçük nanoparçacıklar üretilebileceği düşünülmektedir. Daha önce yapılmış bir çalışmada [58] büyütme ortamının konsantrasyonu / yoğunluğu artırılarak daha küçük nanoparçacıklar elde edildiği görülmüştür.
- FS PLA kullanılarak polimer matris içerisinde üretim yapılabilir. Böylece daha küçük boyutlarda kristal malzemeler üretilebileceği düşünülmektedir.

- İstenilen dar bir boyut dağılımında nanomalzemeler üretilebilirse özel amaçlı aygıt tasarımında kullanılabilirler. Lazer ablasyonu kullanarak boyut kontrol çalışmalarıyla bu durum sağlanabilir [59].
- FS PLA ile lazer şiddetine bağlı olarak nanoparçacık boyut değişimi incelenebilir [60].
- Deiyonize su içerisindeki üretimden bir süre sonra örnekte renk değişimi gözlenmiştir. Bunun açıklanması için GaN ve deiyonize su arasındaki etkileşimi kimyasal olarak araştırılabilir. Biyomedikal uygulamalar için deiyonize su ortamında temiz ve saf olarak üretilmesi önemlidir.

KAYNAKÇA

- [1] Shur, M.S. (2005). GaN-based devices, *Electron Devices* 2005, 15.
- [2] Ambacher, O. (1998). Growth and applications of Group III-nitrides, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 31, (20), 2653-2710.
- [3] Liu, L. Edgar, J.H. (2002) Substrates for gallium nitride epitaxy, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37, 61-127.
- [4] Norris, D.J. Sacra, A. Murray, C.B. Bawendi, M.G. (1994). Measurement of the size-dependent hole spectrum in CdSe quantum dots, *Physical Review Letters*, 72, 2612–2615.
- [5] Efros, A.L. Rosen, M. (2000). The electronic structure of semiconductor nanocrystals, *Annual Review of Materials Science*, 30, 475–521.
- [6] Siozade, L. Leymarie, J. Disseix, P. Vasson, A. Mihailovic, M. Grandjean, N. Leroux, M. Massies, J. (2000). Modelling of thermally detected optical absorption and luminescence of (In,Ga)N/GaN heterostructures, *Solid State Communications*, 115, 575-579.
- [7] Yun, F. Reshchikov, M.A. He, L. King, T. Morkoç, H. Novak, S.W. Wei, L. (2002). Energy band bowing parameter in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys, *Journal of Applied Physics*, 92, 4837-4839.
- [8] Wu, J. Walukiewicz, W. Yu, K.M. Ager, J.W. Haller, E.E. Lu, H. Schaff, W.J. Saito, Y. Nanishi, Y. (2002). Unusual properties of the fundamental band gap of InN, *Applied Physics Letters*, 80, 3967-3969.
- [9] URL-1 < http://www.periodni.com/download/periodic_table-color.png >, alındığı tarih: 02.12.2013.
- [10] Berolo, O. Woolley, J.C. Van Vechten, J.A. (1973). Effect of Disorder on the Conduction-Band Effective Mass, Valence-Band Spin-Orbit Splitting, and the Direct Band Gap in III-V Alloys, *Phys. Rev. B*, 8, 3794-3798.
- [11] Liu, P. Cao, Y.L. Cui, H. Chen, X.Y. Yang, G.W. (2008). Synthesis of GaN Nanocrystals through Phase Transition from Hexagonal to Cubic Structures upon Laser Ablation in Liquid, *Crystal Growth & Design*, 8, 559-563.
- [12] Suzuki, M. Takeshi, U. Yanase, A. (1995). First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN, *Phys. Rev. B* 52, 11, 8132-8139.

- [13] Gian, W. Skowronski, M. Rohrer, G. S. (1996). Structural defects and their relationship to nucleation of GaN thin films, MRS Proceedings, 423, 475.
- [14] Pearton, S. J. (2000). *GaN and related materials II*, CRC Press, 7, 325.
- [15] Bougrov, V. Levinshtein, M.E. Rumyantsev, S.L. Zubrilov, A. (2001). *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, John Wiley & Sons, New York, 1-30.
- [16] Chow, T.P. Ghezzo, M. SiC power devices (1996). Material Research Society Symposium Proceedings, 423, 69-73.
- [17] Sun, G. Ding, Y.J. Liu, G. Huang, G.S. Zhao, H. Tansu, N. Khurgin, J.B. (2010). Photoluminescence emission in deep ultraviolet region from GaN/AlN asymmetric-coupled quantum wells, Applied Physics Letters, 97(2), 021904.
- [18] Verma, J. K. Protasenko, V.V. Islam, S.M. Xing, H. Jena, D. (2014). Boost in deep-UV electroluminescence from tunnel-injection GaN/AlN quantum dot LEDs by polarization-induced doping, International Society for Optics and Photonics, 89861W.
- [19] Ramvall, P. Tanaka, S. Nomura, S. Riblet, P. Aoyagi, Y. (1999). Confinement induced decrease of the exciton-longitudinal optical phonon coupling in GaN quantum dots, Applied physics letters, 75(13), 1935-1937.
- [20] Yoon, J.W. Shim, S. H. Shim, K.B. Koshizaki, N. Kwon, Y.S. (2005). Quantum confinement effect of amorphous GaN quantum dots prepared by pulsed-laser ablation, Japanese journal of applied physics, 44, 788-791.
- [21] Leppert, V.J. Zhang, C.J. Lee, H.W. Kennedy, I.M. Risbud, S.H. (1998). Observation of quantum confined excited states of GaN nanocrystals, Applied physics letters, 72, 3035-3037.
- [22] Xie, Y. Qian, Y. Wang, W. Zhang, S. Zhang, Y. (1996). A benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN, Science, 272(5270), 1926-1927.
- [23] Li, J. Wang, L.W. (2005). Band-structure-corrected local density approximation study of semiconductor quantum dots and wires, Physical Review B, 72(12), 125325.

- [24] Sakka, T. Saito, K. Ogata, Y.H. (2002). Emission spectra of the species ablated from a solid target submerged in liquid: vibrational temperature of C₂ molecules in water-confined geometry, *Applied Surface Science*, 197, 246-250.
- [25] Saito, K. Takatani, K. Sakka, T. Ogata, Y.H. (2002). Observation of the light emitting region produced by pulsed laser irradiation to a solid-liquid interface, *Applied Surface Science*, 197, 56-60.
- [26] Sakka, T. Takatani, K. Ogata, Y.H. Mabuchi, M. (2002). Laser ablation at the solid-liquid interface: transient absorption of continuous spectral emission by ablated aluminium atoms, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(1), 65.
- [27] Georgiou, S, Hillenkamp, F. (2003). Introduction: Laser Ablation of Molecular Substrates, *Chem. Rev.*, 103, 317-320.
- [28] Sollier, A. Berthe, L. Fabbro, R. (2001). Numerical modeling of the transmission of breakdown plasma generated in water during laser shock processing. *EPJ Applied Physics*, 16, 131-140.
- [29] Kim, D. Park, H.K. Grigoropoulos C.P. (2001). Interferometric probing of rapid vaporization at a solid-liquid interface induced by pulsed-laser irradiation, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44, 3843.
- [30] Furusawa, H. Sakka, T. Ogata, Y.H. (2004). Characterization of ablated species in laser-induced plasma plume, *Journal of applied physics*, 96, 975-982.
- [31] Wang, J.B. Liu, Q.X. Yang, G.W. Chen, X.Q. You, J.Q. (1998). Model of Structural Transformation in Synthesizing Nano-Crystalline Diamond with Pulsed-Laser Induced Liquid-Solid Interface Reaction, *Chinese Journal Of High Pressure Physics*, 12(4), 303-306.
- [32] Berthe, L. Sollier, A. Peyre, P. Fabbro, R., Bartnicki, E. (2000). The generation of laser shock waves in a water-confinement regime with 50 ns and 150 ns XeCl excimer laser pulses, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(17), 2142.
- [33] Zhu, S. Lu, Y.F. Hong, M.H. Chen, X.Y. (2001). Laser ablation of solid substrates in water and ambient air, *Journal of Applied Physics*, 89, 2400-2403.

- [34] Usui H, Sasaki T, Koshizaki N. (2005). Ultraviolet emission from layered nanocomposites of Zn(OH)₂ and sodium dodecyl sulfate prepared by laser ablation in liquid, *Applied Physics Letters*, 87, 063105.
- [35] Kitazawa, S.I. Abe, H. Yamamoto, S. (2005). Formation of nanostructured solid-state carbon particles by laser ablation of graphite in isopropyl alcohol, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 555-559.
- [36] Tong, X.L. Jiang, D.S. Liu, Z.M. Liu, L. (2006). The Comparison between GaN Thin Film Grown by Femtosecond Pulsed Laser Deposition and Nanosecond Pulsed Laser Deposition, *IVNC/IFES*, 475-476.
- [37] URL-2 < http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=42612 > alındığı tarih: 05.02.2014.
- [38] Erni, R. Rossell, M.D. Kisielowski, C. Dahmen, U. (2009). Atomic-resolution imaging with a sub-50-pm electron probe, *Physical review letters*, 102, 096101.
- [39] Nakamura, S. Mukai, T. Senoh, M. (1994). Candela class high brightness InGaN/AlGaIn double heterostructure blue light emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 64, 1687-1689.
- [40] Nakamura, S. Senoh, M. Iwasa, N. Nagahama, S. I. (1995). High power InGaIn single quantum well structure blue and violet light emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 67, 1868-1870.
- [41] Bhapkar, U. V. Shur, M. S. (1997). Monte Carlo calculation of velocity-field characteristics of wurtzite GaN, *Journal of Applied Physics*, 82, 1649-1655.
- [42] Pala, N. Hu, X. Deng, J. Yang, J. Gaska, R. Yang, Z. Simin, G. (2008). Drain-to-gate field engineering for improved frequency response of GaN-based HEMTs, *Solid-State Electronics*, 52, 1217-1220.
- [43] Xiao, R.F. (1995). Liquid target pulsed laser deposition, *Applied Physics Letters*, 67, 1022
- [44] Vispute, R.D. Talyansky, V. Sharma, R.P. Choopun, S. Downes, M. Venkatesan, T. Yang, J.W. (1997). Growth of epitaxial GaN films by pulsed laser deposition, *Applied physics letters*, 71, 102-104.
- [45] Yoon, J.W. Sasaki, T. Roh, C.H. Shim, S.H. Shim, K.B. Koshizaki, N. (2005). Quantum confinement effect of nanocrystalline GaN films prepared by

- pulsed-laser ablation under various Ar pressures, *Thin solid films*, 471, 273-276.
- [46] Tong, X.L. Jiang, D.S. Liu, L. Dai, H. (2008). Comparison between GaN thin film grown by femtosecond and nanosecond pulsed laser depositions, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 26, 1398-1403.
- [47] Osamura, K. Nakajima, K. Murakami, Y. (1972). Fundamental absorption edge in GaN, InN and their alloys, *Solid State Communications*, 11, 617-621.
- [48] Reshchikov, M.A. Morkoç, H. (2005). Luminescence properties of defects in GaN, *Journal of Applied Physics*, 97, 061301
- [49] Dingle, R. Ilegems, M. (1971). Donor-acceptor pair recombination in GaN, *Solid State Communications*, 9, 175-180.
- [50] Kuball, M. Mokhtari, H. Cherns, D. Lu, J. Westwood, D.I. (2000). Amorphous GaN Grown by Room Temperature Molecular Beam Epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(8R), 4753-4754.
- [51] Bittar, A. Trodahl, H.J. Kemp, N.T. Markwitz, A. (2001). Ion-assisted deposition of amorphous GaN: Raman and optical properties, *Applied Physics Letters*, 78(5), 619-621.
- [52] Eckey, L. Holst, J.C. Maxim, P. Heitz, R. Hoffmann, A. Broser, I. Baranov, P.G. (1996). Dynamics of bound exciton luminescences from epitaxial GaN *Applied physics letters*, 68, 415-417.
- [53] Santana, G. De Melo, O. Aguilar-Hernández, J. Mendoza-Pérez, R. Monroy, B.M. Escamilla-Esquivel, A. Contreras-Puente, G. (2013). Photoluminescence Study of Gallium Nitride Thin Films Obtained by Infrared Close Space Vapor Transport, *Materials*, 6(3), 1050-1060.
- [54] Perlin, P. Jauberthie-Carillon, C. Itie, J.P. San Miguel, A. Grzegory, I. Polian, A. (1992). Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure, *Physical Review B*, 45, 83-89.
- [55] Wolter, S.D. Luther, B.P. Waltemyer, D.L. Onneby, C. Mohny, S.E. Molnar, R. (1997). X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray diffraction study of the thermal oxide on gallium nitride, *Journal of Applied Physics*, 70, 2156.

- [56] Pal, S. Mahapatra, R. Ray, S.K. Chakraborty, B.R. Shivaprasad, S.M. Lahiri, S.K. Bose, D.N. (2003). Microwave plasma oxidation of gallium nitride, *Thin Solid Films*, 425, 20.
- [57] Mafuné, F. Kohno, J.Y. Takeda, Y. Kondow, T. Sawabe, H. (2001). Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(22), 5114-5120.
- [58] Kabashin, A.V. Meunier, M. Kingston, C. Luong, J.H. (2003). Fabrication and characterization of gold nanoparticles by femtosecond laser ablation in an aqueous solution of cyclodextrins, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(19), 4527-4531.
- [59] Abderrafi, K. Jiménez, E. Ben, T. Molina, S.I. Ibáñez, R. Chirvony, V. Martínez-Pastor, J.P. (2012). Production of Nanometer-Size GaAs Nanocrystals by Nanosecond Laser Ablation in Liquid. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 12(8), 6774-6778.
- [60] Alkis, S. Alevli, M. Burzhuev, S. Vural, H. A. Okyay, A.K. Ortaç, B. (2012). Generation of InN nanocrystals in organic solution through laser ablation of high pressure chemical vapor deposition-grown InN thin film, *Journal of Nanoparticle Research*, 14(8), 1-6.