

**GERMANYUM NANO YAPILAR VE BODIPY BOYA MOLEKÜLLERİ
ARASINDAKİ ENERJİ VE ELEKTRON TRANSFER SÜREÇLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ayşegül ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı**

Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ

Aralık-2016

T.C.
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GERMANYUM NANO YAPILAR VE BODIPY BOYA MOLEKÜLLERİ
ARASINDAKİ ENERJİ VE ELEKTRON TRANSFER SÜREÇLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşegül ŞAHİN

Anabilim Dalı: İleri Teknolojiler

Programı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ

KARAMAN-2016

TEZ ONAYI

Ayşegül ŞAHİN tarafından hazırlanan “Germanyum Nano Yapılar ve BODIPY Boya Molekülleri Arasındaki Enerji ve Elektron Transfer Süreçlerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ

Juri Üyeleri

İmza:

Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
(Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü)



Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik
Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)



Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik
Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)



Tez Savunma Tarihi: 07/12/2016

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Doç. Dr. Ahmet İPEK

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Ayşegül ŞAHİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GERMANYUM NANO YAPILAR VE BODIPY MOLEKÜLLERİ ARASINDAKİ ENERJİ VE ELEKTRON TRANSFER SÜREÇLERİNİN İNCELENMESİ

Ayşegül ŞAHİN

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ

Aralık, 2016, 63 sayfa

Yarı iletken nano yapılar ve floresan boya molekülleri arasındaki fotonik etkileşimler tek zamanlı foton sayma tekniği ile incelenmiştir. Yarı iletken nano yapılar Germanyum altlıklar kullanılarak çift hücreli anodizasyon yöntemi ile üretildi. Organik BODIPY boya molekülü floresan molekül olarak tercih edildi. BODIPY boya molekülleri yarı iletken yüzeyine aminopropyl triethoxysilane (APTES) moleküler bağlayıcı yardımıyla kovalent olarak bağlandı. Nano yapıları Germanyum altlıkların yüzey morfolojisi floresan yaşam ömrü görüntüleme mikroskopu tarafından görüntülendi. Ters piramitler şeklindeki oyuklar içinde sınırlandırılan floresan boya moleküllerinin ışımaya şiddetinin Purcell etkisi nedeniyle arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, zaman uyumlu floresan yaşam ömrü ölçümleri yarı iletken ve boya moleküllerinin ara yüzeylerinde elektron ve enerji transferlerinin meydana geldiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Yarı iletken, Nano yapılar, Boya molekülleri, Floresan yaşam ömrü, FLIM

*Bu tez çalışması 13-YL-16 nolu Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi BAP Projesi ve 114F451 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

ABSTRACT

Ms. Thesis

INVESTIGATION OF ENERGY AND ELECTRON TRANSFER PROCESSES BETWEEN GERMANIUM NANOSTRUCTURES AND BODIPY MOLECULES

Ayşegül ŞAHİN

**Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Advanced Technologies**

Supervisor: Asist. Prof. Sabriye AÇIKGÖZ

December, 2016, 63 pages

Photonic interactions between semiconductor nanostructures and fluorescent dye molecules were investigated by time correlated single photon counting technique. Semiconductor nanostructures were produced by double cell electrochemical anodization using germanium substrates. Organic BODIPY dye molecule was preferred as a fluorescent molecule. BODIPY dye molecules were covalently attached to semiconductor surface through aminopropyl triethoxysilane (APTES) molecular linker. Surface morphology of nanostructured germanium substrates were monitored via fluorescence lifetime imaging microscope. It is observed that the fluorescence intensity of dye molecules confined in inverted pyramidal cavity increases due to Purcell effect. Moreover, time-resolved fluorescence lifetime experiments show that electron and energy transfer processes occurs in semiconductor and fluorescent molecule interfaces.

Keywords: Semiconductor, Nanostuctures, Dye molecules, Fluorescence lifetime, FLIM

*This work is supported by Karamanoğlu Mehmetbey University under grant number 13-YL-16 and TÜBİTAK under grant number 114F451.

ÖN SÖZ

Yüksek Lisans tez döneminde bana her türlü yardım ve desteği veren bana tez döneminde elini uzatan manevi desteği esirgemeyen danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ'e teşekkürü borç bilirim.

Yüksek Lisans döneminde bana her türlü desteği ve yardımı sağlayan sayın Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU hocama teşekkür ederim.

Tez ve deneysel çalışmam süresince bana bilgi, deneyim ve tecrübelerini aktaran ayrıca anlayışlılıklarından dolayı Arş. Gör. Hasan YÜNGEVIŞ' e ve Emin ÖZÜNAL' a teşekkürlerimi sunarım.

114F451 nolu projeye vermiş olduğu maddi desteklerden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

13YL16 nolu projeye vermiş olduğu maddi desteklerden dolayı Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi BAP koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren ve bu günlere getiren hayatım boyunca ben ağladığımda ağlayan güldüğümde gülen bir tanecik annem Reyhane KINDAM' a, bana maddi manevi desteğini esirgemeyen eli hep üstümde olan canım babam Mustafa KINDAM' a, hayatta onlarla birlikte neşe bulduğum iyi ki var dediğim kardeşlerim Nefiye AY, Esat KINDAM ve Rabia KINDAM' a teşekkürü borç bilir şükranlarımı sunarım.

Her zaman maddi ve manevi desteği esirgemeyerek bana destek olan özellikle laboratuvar çalışmalarında bana fedakârlık gösteren ve her zaman yanımda olup destek olan değerli eşim Mehmet Sami ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Ayşegül ŞAHİN

Aralık, 2016

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1 Kendiliğinden ve Stimule Işıma Olaslıkları	4
2.2. Einstein B Katsayısı ve Absorpsiyon Şiddeti Arasındaki İlişki	7
2.3. Doğal Floresan Yaşam Ömrü	9
2.4. Kuantum Verimliliği.....	11
2.5. Floresan Yaşam Ömrünün Modifiye Edilmesi	13
2.5.1. Floresan Molekülün Nano Oyuk İçine Hapsedilmesi ve Purcell Etkisi	14
2.5.2. Floresan Moleküllerin Nano Yapılar Üzerine Yerleştirilmesi ve Elektron Transferi.....	17
3. MATERYAL ve METOT	20
3.1. Materyal	20
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	20
3.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar	21
3.2. Metot	22
3.2.1. Germanyum Nanoyüzeylerin Hazırlanması.....	22
3.2.2. Boya Moleküllerinin Germanyum Nano Yüzeyle Bağlanması	23

3.2.3. Boya Moleküllerinin Floresan Işıma Şiddetinin Ölçülmesi	24
3.2.4. Boya Moleküllerinin Floresan Yaşam Ömrünün Ölçülmesi	24
3.2.5. Floresan Yaşam Ömrü Hesaplama	26
3.2.6. Floresan Yaşam Ömrü Görüntüleme Mikroskobu.....	28
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	35
4.1. Organik Boya Moleküllerinin Serbest Uzaydaki Işıma Karakterleri.....	35
4.2. Organik Boya Moleküllerinin Yarı İletken Plaka Üzerindeki Işıma Karakterleri....	36
4.2.1. APTES Çözeltisi İçinde Bekleme Süresinin Etkisi	37
4.2.2. APTES Çözeltisinin Sıcaklığının Etkisi	38
4.3. Elektrokimyasal Anodizasyon ile Üretilen Germanyum Yüzeyler	41
4.4. Yarı İletken Yüzeylerin FLIM Mikroskobu ile Görüntülenmesi.....	42
4.5. Germanyum Mikro Oyuklar İçine Hapsedilen Boya Molekülleri	44
4.6. Germanyum Nano Yapılar ve Boya Molekülleri Arasındaki Elektron Transferi....	48
5. SONUÇLAR.....	55
6. KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar	21
Çizelge 4.1. BODIPY boya molekülünün floresan yaşam ömrü parametreleri	36
Çizelge 4.2. BODIPY boya moleküllerinin yaşam ömrü parametreleri.....	39
Çizelge 4.3. Elektrokimyasal anodizasyon ile hazırlanan germanyum numunelerin üretim koşulları	42
Çizelge 4.4. 4 numaralı numune üzerinde seçilen ROI bölgelerinde hesaplanan yaşam ömrü parametreleri.....	46
Çizelge 4.5. 5 numaralı numune üzerinde seçilen ROI bölgelerinde hesaplanan yaşam ömrü parametreleri.....	47
Çizelge 4.6. Farklı şekil ve boyuttaki germanyum yüzeyler üzerinde seçilen ikişer noktada hesaplanan yaşam ömrü parametreleri	52
Çizelge 4.7. BODIPY boya molekülü ve yarıiletken nano yapılar arasında ki elektron transfer oranları.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. (a)Absorpsiyon, (b)Kendiliğinden Emisyon, (c)Uyarılmış Emisyon.....	4
Şekil 2.2. Absorpsiyon spektroskopisi	7
Şekil 2.3. Floresan moleküllerin ışığa yaşam ömrünü değiştiren durumlar	14
Şekil 2.4. Micropilların (a) temsili, (b) gerçek bir SEM resmi , microdiskin (c) temsili, (d) gerçek bir SEM resmi , fotonik kristalin (e) temsili, (f) gerçek bir SEM resmi	16
Şekil 2.5. (a) İleri elektron transferinin ve (b) geri elektron transferinin şematik gösterimi	19
Şekil 3.1. (a) Bodipy ve (b) APTES moleküllerinin kimyasal yapısı.....	20
Şekil 3.2. Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon yöntemi	22
Şekil 3.3. Boya Moleküllerinin Germanyum Nanoyüzelere Bağlanması	23
Şekil 3.4. Fotoışıma ölçümlerinin yapıldığı deneysel düzenek	24
Şekil 3.5. Boya Moleküllerinin Floresan Yaşam Ömrünün Ölçülmesi	26
Şekil 3.6. Çift üstel fonksiyon kullanarak ortalama yaşam ömrünün hesaplanması	27
Şekil 3.7. FLIM mikroskobu için deneysel düzenek	29
Şekil 3.8. FLIM mikroskobunun resimleri	29
Şekil 3.9. (a) Darbeli lazer ışını (b) tek modlu fiberden geçirilen lazer ışını	30
(c) Gauss ışını için şiddet dağılım grafiği	30
Şekil 3.10. Mikroskop objektifinin nümerik açıklığı	32
Şekil 3.11. Konfokal deney düzeneği ve soğrulma filtresi (pinhole)	33
Şekil 3.12. Temsili FLIM görüntüsü	34
Şekil 4.1. BODIPY boya molekülünün fotoışıma spektrumu	35
Şekil 4.2. BODIPY boya molekülünün floresan yaşam ömrü eğrisi.....	36
Şekil 4.3. APTES uygulama süresinin fotoışıma üzerindeki etkisi.....	38
Şekil 4.4. APTES çözeltisinin sıcaklığının fotoışıma üzerindeki etkisi.....	38
Şekil 4.5. Cam ve germanyum yüzeyine bağlanan BODIPY moleküllerinin yaşam ömrü	40
Şekil 4.6. APTES uygulama süresinin yaşam ömrü üzerindeki etkisi	40
Şekil 4.7. Elektrokimyasal anodizasyon ile hazırlanan (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, ..	41
(f) 6 numaralı germanyum numunelerinin SEM resimleri	41

Şekil 4.8. Oda sıcaklığında APTES çözeltisi içinde (a) 3 ve (b) 24 saat bekletildikten sonra boya kaplanan germanyum numunesinin ışıma şiddetine bağlı FLIM görüntüsü	43
Şekil 4.9. 60 °C APTES çözeltisi içinde 24 saat bekletildikten sonra boya kaplanan germanyum numunesinin (a) ışıma şiddetine bağlı FLIM görüntüsü (b) SEM resmi....	43
Şekil 4.10. Elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen 1 numaralı germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) ışıma şiddetine bağlı FLIM resmi (c) Işıma şiddetinin ters çevrildiği FLIM resmi.....	44
Şekil 4.11. Elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen 4 numaralı germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) ışıma şiddetine bağlı FLIM resmi (c) ışıma yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi.....	45
Şekil 4.12. 4 numaralı numune için seçilen ROI bölgelerinde ki ortalama yaşam ömrü eğrileri.....	46
Şekil 4.13. Katot yönünden 405 nm lazer ile aydınlatılarak üretilen 5 numaralı germanyum yüzeyin (a) ışıma yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi (b) seçilen ROI bölgelerindeki ortalama yaşam ömrü eğrileri.....	47
Şekil 4.14. Germanyum yüzeyinde oluşan ters piramit şeklindeki oyukların (a) SEM resmi.....	48
(b) oluşan fotonik yapının şematik gösterimi.....	48
Şekil 4.15. 2 numaralı nano yapıli germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) floresan yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi.....	49
Şekil 4.16. 3 numaralı nano yapıli germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) floresan yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi.....	49
Şekil 4.17. 4 numaralı nano yapıli germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) floresan yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi.....	50
Şekil 4.18. 5 numaralı nano yapıli germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) floresan yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi.....	50
Şekil 4.19. 6 numaralı nano yapıli germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) floresan ışıma şiddetine (c) yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi.....	51
Şekil 4.20. BODIPY boya molekülü ve yarıiletken nano yapılar arasında gerçekleşen elektron transferinin şematik gösterimi.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
E_1	Temel enerji seviyesi
E_2	Uyarılmış enerji seviyesi
A_{21}	Elektronların E_2 enerji seviyesinde E_1 seviyesine geçme olasılığı
B_{12}	Elektronların E_1 'den E_2 enerji seviyesine geçme olasılığı
N_1	Temel enerji seviyesindeki elektron sayısı
N_2	Uyarılmış enerji seviyesindeki elektron sayısı
ρ	Işıma yoğunluğu
g_1	E_1 enerji seviyesindeki dejenerasyon sayısı
g_2	E_2 enerji seviyesindeki dejenerasyon sayısı
T	Sıcaklık
k	Boltzman sabiti
h	Planck sabiti
ν	Frekans
c	Işık hızı
ϵ	Molar uyarma katsayısı
N_A	Avogadro sayısı
n	Kırılma indisi
t	Zaman
τ	Floresan yaşam ömrü
Q	Kuantum verimliliği

k_r	İşımalı geçiş olasılığı
k_{nr}	İşımasız geçiş olasılığı
λ	Dalga boyu
F_p	Purcell faktörü
V_{eff}	Oyuğun etkin hacmi
γ	Oyukiçindeki ışım oranı
γ_0	Serbest uzaydaki ışım oranı
k_{ET}	Elektron transfer oranı
ΔG	Sürücü kuvvet
$E_{oxi}(D)$	Elektron verici molekülün yükseltgeme potansiyeli
$E_{red}(A)$	Elektron alıcı molekülün indirgeme potansiyeli
ΔE^*	Floresan molekülün temel ve uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki fark
$\langle \tau \rangle$	Şiddet ağırlıklı ortalama yaşam ömrü
$\bar{\tau}$	Genlik ağırlıklı ortalama yaşam ömrü
χ^2	Fit kalite faktörü
A_i	Floresan ışım eğrisinin genliği
HOMO	Boya molekülünün temel enerji seviyesi
LUMO	Boya molekülünün uyarılmış enerji seviyesi
BODIPY	$C_{14}H_{17}BF_2N_2$
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilane
HF	Hidroflorik asit
TCSPC	Zaman uyumlu tek foton sayma
SYNC	Referans sinyali

SPAD	Foton dedektörü
FLIM	Floresan yaşam ömrü görüntüleme mikroskobu
MBE	Moleküler ışın epitaksi
NA	Mikroskop objektifinin nümerik açıklığı
WD	Mikroskop objektifinin odak uzaklığı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
ROI	Seçilmiş bölge(Region of interest)

1. GİRİŞ

Bir floresan boya molekülünün soğurma ve yayılma(emisyon) süreçleri, Alexandar Jablonski tarafından yapılan önemli çalışmalar sonrasında Jablonski diyagramları olarak adlandırılan enerji diyagramları ile tanımlanabilir (Jablonski, 1935). Temel ve uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki farka bağlı olarak floresan malzemelerin yaptığı ışımının özellikleri değişir. Doğada bulunan bazı özel minerallerin kendiliğinden fotoişıma yaptığı uzun yıllardır bilinmektedir (Lakowicz, 2006; Valaur ve Berberan-Santos, 2012). Doğal boya moleküllerinin yanı sıra kimyasal reaksiyonlar ile sentezlenebilen floresan malzemelerde bulunmaktadır. Leylak rengine sahip ilk sentetik boya 1856 yılında W. Henry Perkin tarafından Manchester’de sentezlenmiştir. Adolf von Baeyer yüksek kuantum verimliliğine sahip olan floresans malzemeler sentezlemeyi başarmış ve bu çalışması nedeniyle 1905’te Nobel Kimya ödülünü kazanmıştır. Günümüzde ise doğal ve sentetik floresans boyalar, floresan proteinler, kuantum noktalar (Resch-Genger ve ark., 2008), çeşitli nano partiküller (Green ve ark., 2009; Howes ve ark., 2010,2014) ve nano elmasları olmak üzere pek çok floresan malzeme bulunmaktadır (Faklaris ve ark., 2009; Kuo ve ark., 2013; Mohan ve ark., 2010; Neugart ve ark., 2007). Ayrıca son zamanlarda üzerinde çalışılan nano yakut, doğal olarak oluşan floresan molekülleri için güzel bir örnektir (Edmonds ve ark., 2013; Sreennivason ve ark., 2013).

Son zamanlarda floresan boyalar, kuantum dotlar ve diğer nano boyutlu partiküllerin floresans ışıdamaları ve kuantum verimlilikleri hassas bir şekilde tek dalga boyu ile uyarılıp ölçümleri alınmıştır (Grecco ve ark., 2004; Green, 2004; Howes ve ark., 2010; Michalet ve ark., 2005; Resch-Genger ve ark., 2008). Geniş çaplı bir araştırma yapıldığında organik floresanların ve kendinden ışıdayan bitkilerin keşfedilip biyolojide sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Bu bitkiler triptofon, melaninin, keratin, elastin, lipofuçin, nikotiamid, adenin, dinukleotid (NADH) veya flavin, adenin, dinukleotide,(FAD)’dir (Elson ve ark., 2004; Urayama ve Mycek, 2003; Horilova ve ark., 2015). Yıllar önce bilinen fakat ışıdaması ve parlaklık saçmasının farkında olunmayan bilimin ilerlemesiyle yeni yeni lüminensans ışık anlam kazanmıştır (Valeur and Berberan-Santoz, 2011). 1852’de Boyle, Newton, Brewster, Herschel ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar ile soğurulan ışığın yayılan ışıktan daha uzun dalga boyuna sahip olduğunu bulunmuştur (Stokes, 1852). Stokes 1852-1853’te ısıl floresansı bulmuştur. Teoriler göz önüne alındığı zaman malzemenin yaptığı ışıma ile yaşam

ömrünü (Stern ve Volmer, 1919), ve bu oluşan ışıldamanın nano saniyede ölçüm alınarak ışıldamaya bağlı ne kadar yaşam ömrü bulunduğu hesaplanmıştır (Gaviola, 1926).

Floresan moleküllerin ışına şiddeti ve floresans yaşam ömrü içinde bulunduğu ortamın karakteristik özelliklerine ve boyutlarına bağlı olarak değiştiği pek çok deneysel çalışmada ispat edilmiştir. Örneğin, nano-boyutta yapılar içeren metal ya da yarı metal yüzeyler yakınına yerleştirilen boya moleküllerinin ışına şiddetinin ciddi oranda arttığı gözlemlenmiştir (Bardhan ve ark., 2009; He ve ark., 2008; Fakis ve ark., 2009). Literatürde, gözenekli silisyum içine yerleştirilen boya moleküllerinin kendiliğinden ışına oranları modifiye edilmesi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Silisyum yüzeyinde oluşturulan nano boyutta gözeneklerin boya molekülleri için microcavity etkisi oluşturduğu gözlemlenmiştir (Setzu ve ark., 1999). Bu sayede yarı iletken yüzeyler kullanılarak üretilen fotonik aygıtların özellikleri iyileştirilebilecektir. Ayrıca boya molekülleri ile onlara ev sahipliği edecek katı bir ana yapıyı oluşturan gözenekli silisyum arasındaki etkileşim, yeni lazer malzemelerinin, güneş pillerinin ve optik dalga frekans yönlendiricilerinin (waveguides) üretilmesinde önemli bir role sahiptir (Canham., 1993; Charrier ve ark., 2000). Chouket ve grubunun Rhodamine B (RhB) bağlanmış gözenekli silisyum yüzeyler üzerinde yaptığı fotoluminesans ve polarizasyon analizlerin de, silisyum nano kristallerden RhB boya moleküllerine enerji transfer edildiği ispatlanmıştır (Chouket ve ark., 2007). Fotoışınma analizlerinin yanı sıra zaman uyumlu yaşam ömrü analizleri de, silisyum nano yüzeyler ve boya molekülleri arasındaki etkileşimin var olduğunu açıkça göstermektedir (Makhal ve ark., 2010).

Ayrıca gözenekli silisyum tabakasının yüzeyinde oluşan oksit tabakasının boya moleküllerinin floresan ışına şiddeti üzerindeki etkisi pek çok çalışmada incelenmiştir (Gelloz ve ark., 2010). Gözenekli silisyum yüzeyine doğrudan yerleştirilen boya moleküllerinin ışınması neredeyse tamamen kaybolur. Işına şiddetindeki bu azalma boya moleküllerinden yarı iletken malzemeye elektron geçtiğinin bir göstergesidir. Gözenekli silisyum üzerinde oluşturulan oksit tabakasının varlığı boya moleküllerini katı silisyum yüzeyinden ayırır ve boya moleküllerinin ışına şiddetinde önemli bir artış gözlemlenir. Oksit tabakasının kalınlığına bağlı olarak boya moleküllerinden silisyum yüzeyine bu kez enerji transferi gerçekleşir. Aygıt tasarımında çokça kullanılan silisyum nano yüzeyler üzerindeki oksit tabakası, aygıtın performansı ve verimliliği üzerinde doğrudan etkili bir parametredir. Nano yapıları bir yüzey üzerindeki oksit tabakasının kalınlığının

geleneksel elipsometri teknikleri ile ölçülmesi yüksek oranda saçılma nedeniyle mümkün değildir. Bu yüzden FLIM tekniği ve enerji transfer modellemesi ile oksit tabakasının üç boyutlu haritasının çıkarılabilmesi literatürde önemli bir yere sahiptir.

Gözenekli silisyum ve boya molekülleri arasındaki etkileşim biyoloji ve tıp alanında da dikkat çeken bir konudur. Özellikle ibuprofen (Salonen ve ark., 2005) dexamethasone (Anglin ve ark., 2004) doxorubicin (Vaccari ve ark., 2006) gibi farklı ilaçlarının gözenekli silisyum içinde absorbe edilmesi ve ilerlemesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca oksit tabakasının varlığının kemoterapi için kullanılan ve yüksek oranda toksik özelliğe sahip olan Doxorubicin ilacının gözenekli silisyum içinde ilerleme oranı üzerindeki etkisi de incelemiştir (Wu ve ark., 2008). Silisyum nano yapılar ve boya moleküllerinin birlikte kullanıldığı başka bir güncel konu ise boya duyarlı güneş hücreleridir. Örneğin, 2015 yılında yapılan bir çalışmada gözenekli silisyum boya duyarlı güneş hücrelerinde fotoanot olarak kullanılmış ve verimlilikle geleneksel boya duyarlı güneş hücrelerine oranla %75 oranında iyileşme gözlemlenmiştir (Aliaghayee ve ark., 2015). Başka bir çalışma da ise chloroaluminum phthalocyanine (ClAlPc) boya molekülleri farklı fiziksel özelliklere sahip gözenekli silisyum yüzeyler üzerine yerleştirilerek güneş hücresi olarak kullanılabilme olasılıkları karşılaştırılmıştır (Gangadevi ve ark., 2014). Boya bağlanmış nano yapı silisyum yüzeyler sensor uygulamalarında da kullanılmaktadır. Örneğin, Congo red (CR) boya moleküllerinin bağlandığı nano gözenekli silisyum ile pH sensörü geliştirilmiştir (Kashyout ve ark., 2015). Saldeco ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışma da ise organik boya molekülleri ile gözenekli silisyum birleşik nano sistemi ile bir gaz sensörü geliştirilmiştir (Salcedo ve ark., 2004).

Literatürde gözenekli silisyum yüzeyler ve boya molekülleri arasındaki fotonik etkileşimlere, enerji ve elektron transfer süreçlerine bağlı olarak geliştirilmiş pek çok sensor, güneş hücresi ve biyolojik uygulama bulunmasına rağmen, nano yapı silisyum yüzeyler ve boya moleküllerinin etkileşimi inceleyen çalışma bulunmamaktadır. Germanyum nano yapılar ve boya molekülleri arasındaki elektron ve enerji transfer süreçlerinin analiz edilmesi, germanyum nano yapılar kullanılarak geliştirilebilecek yeni sensörler, güneş hücreleri ve çeşitli optoelektronik aygıtlar için bir temel vazifesi görecektir.

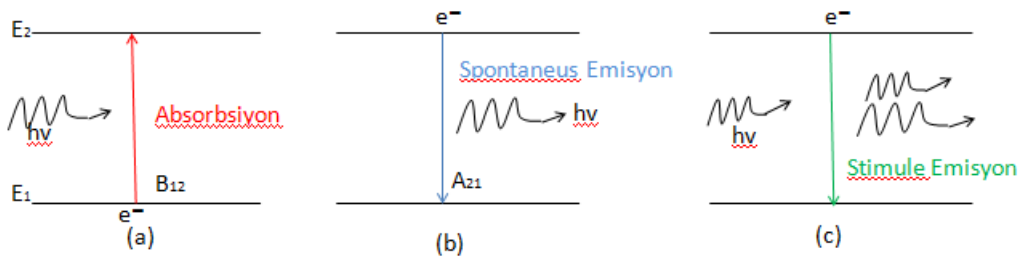
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Kendiliğinden ve Stimule Işıma Olasılıkları

1913 yılında Niels Bohr tarafından öne sürülen kuantum fiziğinin temel prensibi, bir malzeme içindeki elektronların sahip olabileceği enerji değerlerinin kuantize olmasıdır. Yani elektronlar sadece birbirinden kesikli bir şekilde ayrılmış olan enerji seviyelerinde bulunabilirler. Elektronların bu enerji seviyeleri arasında geçiş yapması mümkündür. Örneğin, E_1 ve E_2 ($E_2 > E_1$) olmak üzere iki farklı enerji seviyesi ele alalım. Bu enerji seviyeleri arasındaki geçişler üç farklı şekilde olabilir: absorpsiyon, kendiliğinden ışıma (spontaneous emission) ve stimule ışıma (stimulated emission)(S. J. Strickler ve ark., 1962).

Kendiliğinden ışıma olarak adlandırılan süreçte E_2 enerji seviyesinde bulunan bir elektron dışarıdan herhangi bir etki olmaksızın E_1 enerji seviyesine geçebilir. Enerjinin korunumu yasasının bir gereği olarak E_1 ve E_2 enerji seviyeleri arasındaki fark bir foton olarak ortaya çıkar ve fotoışıma gerçekleşir. Belli bir (dt) zaman aralığındaki geçiş sayısı $A_{21}N_2dt$ olarak ifade edilebilir. Burada A_{21} katsayısı E_2 'den E_1 enerji seviyesine geçiş olasılığıdır ve bu katsayı ortamdaki ışıma yoğunluğunda bağımsızdır.

Uyarılmış enerji seviyesi E_2 'de bulunan bir elektrona dışarıdan gelen bir foton etki ettiği zaman, elektron bu foton nedeniyle uyarılmış enerji seviyesinden temel enerji seviyesine geçer ve uyarıcı fotonla eş fazlı yeni bir foton daha yayınlanır. Bu süreç stimule emisyon olarak bilinir. Yayınlanan fotonun enerjisi uyarılmış seviyedeki elektrona uyarıcı fotonun enerjisi ile aynı değerdedir. Stimule ışımda geçişlerin sayısı ise $B_{21}N_2\rho dt$ şeklindedir ve geçiş sayısı ışıma yoğunluğu ρ ile orantılıdır. Stimule ışımının varlığı diğer yönlerdeki geçişlere de neden olabilir. Örneğin, E_1 temel enerji seviyesinde bulunan bir elektron yayınlanan fotonu tekrar absorbe ederek E_2 enerji seviyesine geçebilir. Absorpsiyon olarak bilinen bu süreçteki geçiş sayısı ise $N_1B_{12}\rho$ şeklindedir ve yine ışıma yoğunluğuna bağlıdır.



Şekil 2.1. (a)Absorpsiyon, (b)Kendiliğinden Emisyon, (c)Uyarılmış Emisyon

Buradaki A_{ij} ve B_{ij} katsayıları Einstein katsayıları olarak adlandırılır. Termal denge söz konusu olduğunda E_1 den E_2 ye geçen parçacık sayısı E_2 'den E_1 'e geçen parçacık sayısına eşit olmalıdır.

$$N_1 B_{12} \rho = N_2 A_{21} + N_2 B_{21} \rho \quad (1)$$

$$[N_1 B_{12} - N_2 B_{21}] \rho = N_2 A_{21} \quad (2)$$

$$\rho = \frac{N_2 A_{21}}{(N_1 B_{12} - N_2 B_{21})} \quad (3)$$

$$\rho = \frac{\left(\frac{A_{21}}{B_{21}}\right)}{\left[\frac{N_1 B_{12}}{N_2 B_{21}} - 1\right]} \quad (4)$$

Boltzman istatistiğine göre E_m enerji seviyesinde bulunan parçacık sayısı

$$N_m = g_m e^{-E_m/kT} \quad (5)$$

ile verilir. Bu durumda N_1/N_2 oranı

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{-(E_1 - E_2)/kT} \quad (6)$$

şeklinde yazılabilir. E_2 ve E_1 enerji seviyeleri arasındaki fark

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (7)$$

olarak alınırsa N_1/N_2 oranı

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{+\frac{h\nu}{kT}} \quad (8)$$

olur. Bu oranı ρ için elde ettiğimiz denklemde kullanırsak

$$\rho = \frac{\left(\frac{A_{21}}{B_{21}}\right)}{\left(\frac{B_{12}g_1}{B_{21}g_2}e^{h\nu/kT}-1\right)} \quad (9)$$

olur. Einstein katsayıları arasındaki ilişkiyi türetebilmek için Planck yasası yada Rayleigh- Jeans yasası kullanılabilir. Planck yasasına göre termal dengede olan bir cismin yaptığı ışımının yoğunluğu

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1} \right) \quad (10)$$

şeklinde ifade edilir. Düşük frekans değeri için Planck yasası Rayleigh-Jeans yasasına dönüşür. $h\nu \ll kT$ için

$$\frac{h\nu}{kT} = 1 + \frac{h\nu}{kT} \quad (11)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda ışıma yoğunluğu

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \quad (12)$$

olur. (9) nolu denklemde elde edilen sonuç ile (10) nolu denklemde ifade edilen Planck yasasını karşılaştırırsak ve stimule emisyon oranı (B_{21}) ile absorpsiyon oranının (B_{12}) aşağıdaki gibi nümerik olarak eşit olduğu kabul edilirse Einstein A ve B katsayıları arasındaki ilişkinin

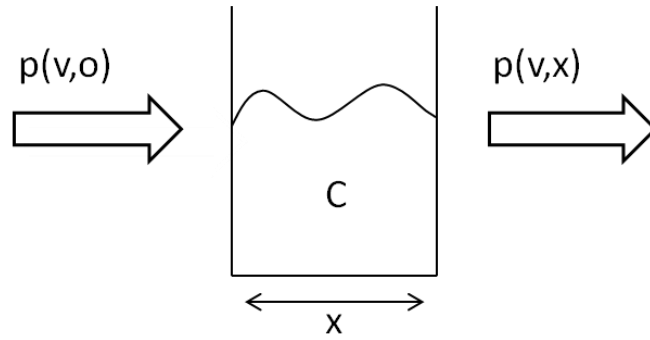
$$B_{12}g_1 = B_{21}g_2 \quad (13)$$

$$\frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (14)$$

olması gerektiği sonucuna varılır. Böylece kendiliğinden ışıma olasılığı ile stimule ışıma olasılığı arasındaki ilişki (14) denklemindeki gibi elde edilmiş olur.

2.2. Einstein B Katsayısı ve Absorpsiyon Şiddeti Arasındaki İlişki

Absorpsiyon spektropi ölçümleri genellikle bir küvet içerisinde hapsedilmiş olan bir numune üzerine gönderilen ışığın şiddeti ile numuneden geçen ışığın şiddetinin kıyaslanması esasına dayanmaktadır. Farklı dalga boyu değerlerine sahip ışık demetleri ile ölçümler tekrarlanarak absorpsiyon spektrumu elde edilir. S.J strickler ve R. A. Berg tarafından absorpsiyon şiddeti ve Einstein B katsayısı arasındaki ilişki teorik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 2.2. Absorpsiyon spektroskopisi

Eğer numune üzerine gönderilen ışığın yoğunluğu $\rho(v,0)$ ve numunede çıkan ışığın yoğunluğu $\rho(v,x)$ ise absorpsiyon değeri

$$A = -\log\left(\frac{\rho(v,x)}{\rho(v,0)}\right) \quad (15)$$

şeklinde tanımlanabilir. Bir numunenin absorpsiyon değeri molar konsantrasyon c (mol/l), ışığı aldığı yolun cm biriminde uzunluğu x ve molar uyarma katsayısına $\epsilon(v)$ bağlıdır.

$$A = \epsilon c x \quad (16)$$

(15) ve (16) nolu denklemleri birleştirirsek

$$-\log\left(\frac{\rho(v,x)}{\rho(v,0)}\right) = \epsilon(v) c x \quad (17)$$

$$\log\left(\frac{\rho(v,x)}{\rho(v,0)}\right) = -\epsilon(v) c x \quad (18)$$

$$\frac{\rho(v,x)}{\rho(v,0)} = 10^{-\varepsilon(v)cx} \quad (19)$$

(19) nolu denklemde 10 tabanı yerine $e^{+2,303}$ tabanı yazılırsa:

$$\frac{\rho(v,x)}{\rho(v,0)} = e^{-2,303\varepsilon(v)cx} \quad (20)$$

elde edilir. Çok kısa bir dx mesafesi için ışıma yoğunluğunda meydana gelecek değişimi ifade etmek için (20) nolu denklemin türevini alalım. Bu durumda x 'in çok küçük değeri için :

$$-\partial\rho(v) = 2,303\varepsilon(v)\rho(v,0)cdx \quad (21)$$

yazılabilir. İşlemleri kolaylaştırmak için bütün moleküllerin temel enerji seviyesinde olduğu varsayılabilir. Konsantrasyon ve temel enerji seviyesindeki molekül sayısı N arasındaki ilişkinin

$$cdx = 1000 \frac{N}{N_A} \quad (22)$$

olduğu kolayca görülebilir. Her bir saniyede $h\nu$ enerji ile uyarılan moleküllerin sayısı $\Delta N(v)$ ise

$$\Delta N(v)_{1 \rightarrow 2} = \frac{-cd\rho(v)}{h\nu n} \quad (23)$$

olur. (21), (22) ve (23) nolu denklemleri birleştirirsek

$$\frac{\Delta N(v)_{1 \rightarrow 2}}{N_1} = \left[\frac{2303c\varepsilon(v)}{h\nu n N_A} \right] \rho(v, 0) \quad (24)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem tek bir frekans değeri (ν) için geçerlidir. Bütün frekans değerleri için geçerli olan ifadeyi bulmak için (24) denklemini frekans değerleri üzerinden integrali alınmalıdır. Bu durumda

$$\frac{\Delta N(v)_{1 \rightarrow 2}}{N} = \left[\frac{2303c}{\ln N_A} \right] \int \epsilon(v) \frac{dv}{v} \rho(v, 0) \quad (25)$$

elde edilir.

(25) denkleminde parantez içinde yazılan ifade Einstein'ın B_{12} katsayısına eşittir.

$$B_{12} = \frac{2303c}{\ln N_A} \int \epsilon(v) \frac{dv}{v} \quad (26)$$

Bu durumda (26) denklemini yardımıyla absorpsiyon spektrumu üzerinde toplam alınarak B_{12} katsayısı hesaplanabilir. Einstein'ın B_{12} katsayısını B_{21} katsayısına eşit olması gerektiği daha önce gösterilmiştir. Stimule geçiş olasılığını tanımlayan B_{21} katsayısı için de

$$B_{21} = \frac{2303c}{\ln N_A} \int \epsilon(v) \frac{dv}{v} \quad (27)$$

ifadesi yazılabilir. S. J strickler ve R. A Berg tarafından yapılan teorik hesaplamalar sonucunda kendiliğinden ışımaya (floresans) olasılığı olarak tanımlanan A_{21} katsayısının

$$A_{21} = \frac{8\pi n^2 2303}{c^2 N_A} \langle \nu_f^{-3} \rangle_{Av}^{-1} \int \epsilon \frac{dv}{v} \quad (28)$$

olduğu gösterilmiştir. Floresan ışımaya spektrumunda ν^{-3} 'ün ortalama değerinin tersi ise

$$\langle \nu_f^{-3} \rangle_{Av}^{-1} = \frac{\int I(v) dv}{\int \nu^{-3} I(v) dv} \quad (29)$$

olarak tanımlanmıştır. Absorpsiyon spektrumu ile birlikte floresan spektrumu da kullanıldığında Einstein A_{21} katsayısı da hesaplanabilir.

2.3. Doğal Floresan Yaşam Ömrü

Floresan yaşam ömrü, temel enerji seviyesinde uyarılmış enerji seviyesine çıkan elektronların bu enerji seviyesinde ortalama kalma süresi olarak tanımlanır. Bu süre

genellikle kendiliğinden bir fotonun yayınlanması ile son bulur. dt zaman aralığında uyarılmış enerji seviyesi olan E_2 enerji seviyesini terk eden parçacıkların sayısı

$$-dN_2 = A_{21}N_2 dt \quad (30)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemin integrali alınırsa

$$-\int_{N_0}^{N_2} \frac{dN_2}{N_2} = \int A_{21} dt \quad (31)$$

$$\ln\left(\frac{N_2}{N_0}\right) = -A_{21} t \quad (32)$$

$$\frac{N_2}{N_0} = e^{-A_{21}t} \quad (33)$$

$$N_2 = N_0 e^{-A_{21}t} \quad (34)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem E_2 enerji seviyesindeki parçacıkların sayısının zamana bağlı fonksiyonunu vermektedir. $N_2(t)$ fonksiyona göre ortalama zaman hesaplanırsa, uyarılmış enerji seviyesindeki yaşam ömrü bulunabilir.

$$\langle t \rangle = \tau = \frac{\int_0^{\infty} t N_2(t) dt}{\int_0^{\infty} N_2(t) dt} \quad (35)$$

$$= \frac{\int_0^{\infty} t N_0 e^{-A_{21}t} dt}{\int_0^{\infty} N_0 e^{-A_{21}t} dt} = \frac{1}{A_{21}} \quad (36)$$

Elde edilen sonuca göre floresan yaşam ömrü A_{21} Einstein katsayısının tersine eşittir. Strickler ve Berg tarafından A_{21} katsayısı için bulunan denklem kullanılırsa, ışımaya yaşam ömrü için

$$\frac{1}{\tau} = A_{21} = \frac{8 \cdot 2303 \pi c n^2}{c^2 N_A} \langle \nu_f^{-3} \rangle_{Av}^{-1} \int \epsilon(\nu) \frac{d\nu}{\nu} \quad (37)$$

$$= 2,88 \cdot 10^{-9} \text{ n}^2 \langle \nu_f^{-3} \rangle_{Av}^{-1} \int \epsilon(\nu) \frac{d\nu}{\nu} \quad (38)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklem sayesinde absorpsiyon ve floresans spektrumlar üzerinde integral alınarak floresan yaşam ömrü hesaplanabilir. Bu şekilde hesaplanan yaşam ömrü floresan moleküllerin "doğal yaşam ömrü (natural lifetime)" olarak tanımlanır. Floresan ışımaya spektrumu ve absorpsiyon spektrumunun birbirinin ayna simetrisi olduğu durumlar için (38) nolu denklemde verilen ifadenin aşağıdaki denkleme indirgenebileceği Förster tarafından gösterilmiştir (Förster, T. 1951).

$$\frac{1}{\tau_0} = 2,88 * 10^{-9} n^2 \int \frac{(2\nu_0 - \nu)^3}{\nu} \varepsilon(\nu) d\nu \quad (39)$$

Burada ν_0 ışımaya ve absorpsiyon spektrumlarının ayna simetrisinin gerçekleştiği eksenin dalga numarasıdır. Doğal floresan yaşam ömrü, uyarılmış enerji seviyesinde bulunan parçacıkların hiçbir ışımaya etkileşime uğramadığı durumlarda geçerli olan bir değerdir. Oysaki bu şartın sağlanması çoğu kez mümkün olmamaktadır ve daima deneysel olarak ölçülen floresan yaşam ömrü doğal floresan yaşam ömründen daha küçük olmaktadır.

2.4. Kuantum Verimliliği

Floresan bir malzeme içinde var olan elektronların büyük bir kısmı temel enerji seviyesi bulunur. Dışarıdan bir foton aracılığı ile uyarıldığında ise absorbe ettikleri fotonların enerjilerini kullanarak daha yüksek enerji seviyelerine geçmek zorunda kalırlar. Ancak bu yüksek enerji seviyeleri elektronlar için kararlı durumlar oluşturmaz ve elektronlar daima temel enerji seviyesine dönmek isterler. Bir elektron uyarılmış enerji seviyesinden temel enerji seviyesine dönerken, enerji ve momentumun korunumu yasalarına göre bir foton yayınlanır. Floresan bir malzemenin kuantum verimliliği (Q) ise uygun şartlarda uyarıldıktan sonra, floresan malzemenin yayınlanan fotonların sayısının soğurulan fotonların sayısına oranı olarak tanımlanır.

$$Q = \frac{\text{Yayınlanan fotonların sayısı}}{\text{Soğurulan fotonların sayısı}} \quad (40)$$

Geçmişten günümüze kadar keşfedilen bütün floresan malzemelerin kuantum verimliliği 1'den küçüktür. Kuantum verimliliği 1 olan yani soğurduğu fotonların tamamını geri yayınlayabilen floresan bir molekül bulunmamaktadır. Soğurduğu fotonun enerjisini kullanarak yüksek enerji seviyelerine çıkan elektron, enerjisinin bir kısmını kristal örgü içinde oluşan fononlar ile etkileşimi sonucu kaybeder. Bu etkileşim sonucunda floresan molekülün absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının maksimum değerleri arasında Stokes kayması olarak adlandırılan bir fark oluşur. Fononlar ile etkileşim sonrasında kaybedilen enerji nedeniyle, yayınlanan fotonun enerjisi absorbe edilen fotonun enerjisinden daima daha küçüktür. Bir fotonun enerjisi ve dalga boyu arasında ters orantı olduğundan, yayınlanan fotonun dalga boyu daha büyüktür. Fononlar ile etkileşimin yanı sıra uyarılan elektronların yapacağı ışımsız geçişler de floresan molekülün kuantum verimliliğini etkilemektedir. Kuantum verimliliğin azalmasına neden olan bu ışımsız geçişler, iç dönüşümler, sistemler arası geçişler ve yakında bulunan diğer moleküllerle etkileşimlerin bir sonucu şeklinde olabilir. Kuantum verimliliğinin başka bir ifadesi de

$$Q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (41)$$

şeklinindedir. Burada k_r ışıklı geçiş oranını, k_{nr} ise ışımsız geçiş oranını temsil eder. Elektronların enerji seviyeleri arasındaki geçiş oranını ifade eden k , floresan yaşam ömrünün tersine eşittir.

Floresan bir molekülün frekans uyumlu ya da zaman uyumlu teknikler ile deneysel olarak ölçülen yaşam ömrü (τ_m), ışıklı ve ışımsız geçişlerin tamamını içermektedir.

$$\tau_m = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (42)$$

Kuantum verimliliğinin, deneysel olarak ölçülen yaşam ömrü ve sadece ışıklı geçişlerin mümkün olduğu durumdaki doğal yaşam ömrüne bağlı ifadesi ise aşağıdaki denklemde verildiği gibidir.

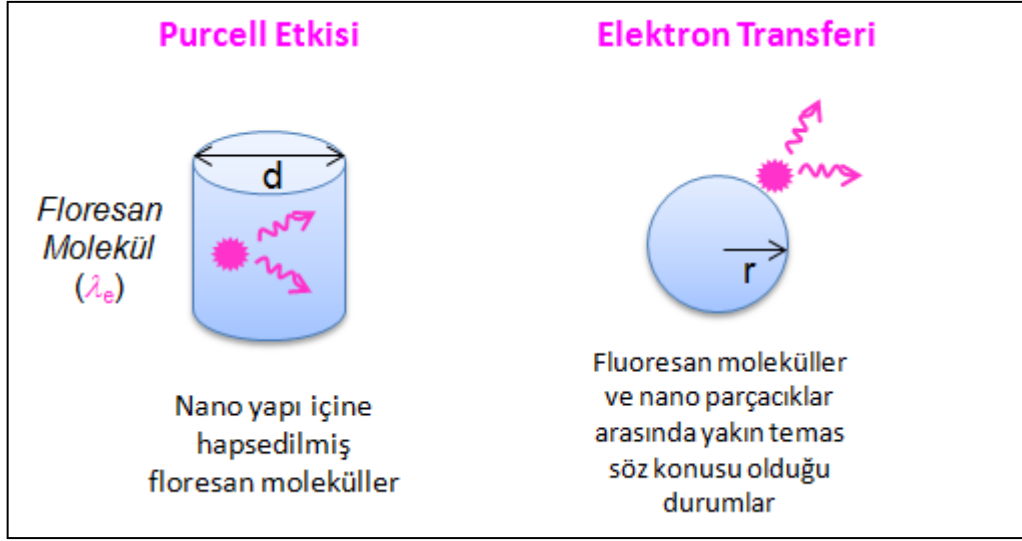
$$Q = \frac{\tau_m}{\tau} \quad (43)$$

Floresan molekülün yakınında bulunan boyutu ışına dalga boyu ile kıyaslanabilir olan nano yapılar ya da başka floresan moleküller, floresan yaşam ömrünü doğrudan etkilemektedir ve deneysel yaşam ömrü daima doğal yaşam ömründen daha küçük ölçülmektedir.

2.5. Floresan Yaşam ömrünün Modifiye Edilmesi

Floresan moleküllerin iç yapısal özelliklerinden biri olan floresan yaşam ömrü, florofor konsantrasyonu, ışına şiddeti, saçılma, absorpsiyon ve photobleching gibi süreçlerden etkilenmeyen ve hatta ölçüm tekniğine bağlı olmayan bir fiziksel parametredir. Ayrıca, görünür bölgede ışına yapan floresan malzemelerin ışına yaşam ömrü çok yönlü bir parametre olup, floresan malzemenin içinde bulunduğu ortamın özelliklere bağlı olarak değişmektedir(Berezin ve Achilefu, 2010). Ortamın kırılma indisi, dielektrik katsayısı, pH değeri gibi özelliklerinin yanı sıra nano yapının şekil ve boyutu da floresan yaşam ömrünü doğrudan etkileyen önemli parametrelerdir. Floresan molekülün içinde bulunduğu ortam koşulları değiştirilerek, molekülün ışına oranının kontrollü bir şekilde artırılması mümkündür.

Işıma yaşam ömrünün değişmesine neden olabilecek iki farklı durum Şekil 2.3'te ele alınmıştır. Örneğin, ışına boyundan daha küçük bir fotonik ortam içine hapsedilen bir floresan molekülün ışına yaşam ömrü önemli ölçüde artar. Benzer şekilde, floresan malzemeler ile nano boyuttaki yarı iletken ya da metal yapılar bir araya geldiği zaman, bu iki malzemenin enerji seviyeleri arasında elektron ya da enerji geçişi söz konusu olabilir. Elektron geçişinin gerçekleşebilmesi için malzemeler arasında yakın temas söz konusu olmalıdır. Böylece floresan malzemenin uyarılmış enerji seviyesinde bulunan bir elektron kolayca yarı iletken malzemenin iletim enerji seviyesine geçebilir. Elektronun enerji seviyeleri arasındaki geçişi ise floresan malzemenin ışına yaşam ömründe bir kısaltmaya neden olur.



Şekil 2.3. Floresan moleküllerin ışıma yaşam ömrünü değiştiren durumlar

2.5.1. Floresan Molekölün Nano Oyuk İçine Hapsedilmesi ve Purcell Etkisi

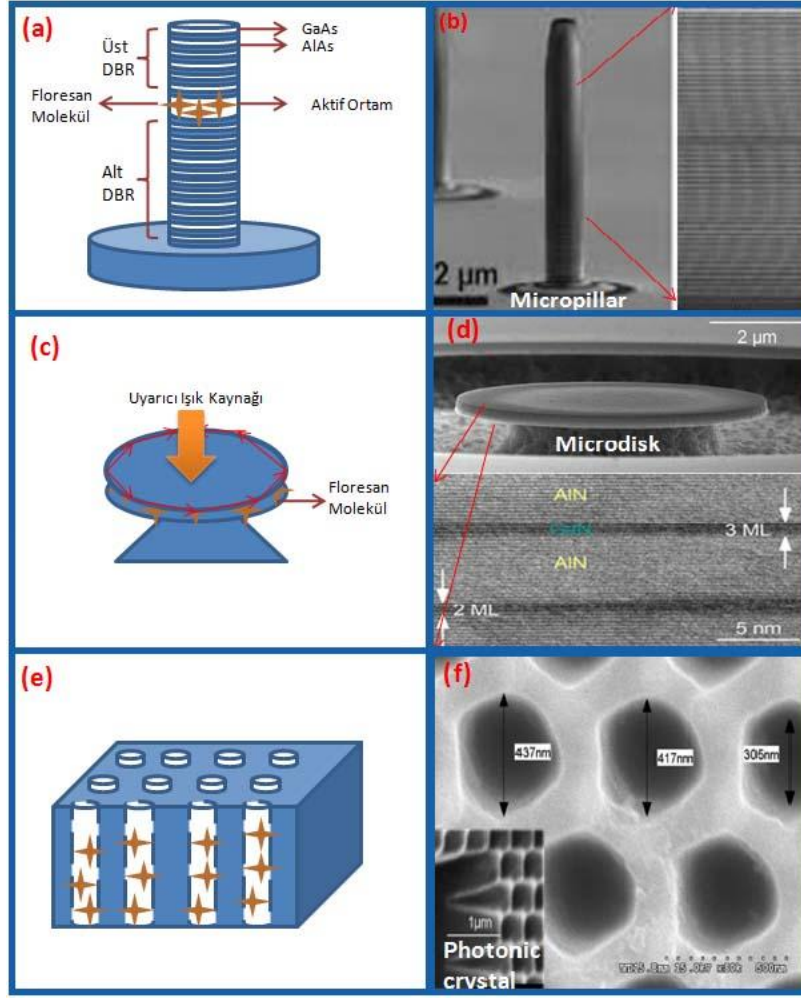
İşıma dalga boyundan daha kőuk bir ortam içine hapsedilen floresan molekőllerin işıma oranının arttığı ilk kez 1946 yılında E. M. Purcell tarafından öne sőrőlmőřtőr (Purcell, E. M., 1946). Üç boyutlu bir oyuk içinde sınırlandırılan floresan molekölün işıma oranı, “*Purcell faktörü* (F_P)” olarak adlandırılan ve aşağıda açık ifadesi verilen bir orana bağlı olarak artmaktadır.

$$F_P = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3 \frac{Q}{v_{eff}} \quad (44)$$

Bu ifade de, λ floresan molekölün dalga boyu, n ortamın kırılma indisi, Q kalite faktörü ve v_{eff} oyuğun etkin hacmidir. Purcell etkisinin açık bir şekilde gőrőlebilmesi için, oyuğun etkin hacminin $\left(\frac{\lambda}{n}\right)^3$ ifadesinden (yaklaşık olarak her bir boyut için $\left(\frac{\lambda}{n}\right)$ ’den) daha kőuk olması gerekir. Purcell faktőrünün deneysel olarak hesaplanması için kullanılan başka bir ifadesi de, floresan molekölün oyuk içindeki işıma oranının (γ) serbest uzaydaki işıma oranına (γ_0) bőlünmesi şeklinde dir.

$$F_P = \frac{\gamma}{\gamma_0} \quad (45)$$

Literatürde farklı tekniklerle üretilen mikro oyuklar içindeki floresan moleküllerin ışığa şiddetinin güçlendiğini ispatlayan çalışmalar bulmak mümkündür. Bu çalışmalara verilebilecek ilk örnek, yarı iletken malzemelerin üst üste tabakalar halinde kaplanması ile hazırlanan micropillar şeklindeki yapılardır. Micropillar yapılar üst dağıtılmış Bragg yansıtıcıları (Distributed Bragg Reflectors, DBR), aktif ortam ve alt dağıtılmış Bragg yansıtıcıları olmak üzere üç kısımdan oluşur. Yansıtıcı tabakalar, farklı kırılma indisine sahip yarı iletkenlerin moleküler ışın epitaksi (MBE) yöntemiyle üst üste kaplanması ile oluşturulur. Micropillar yansıtıcı yüzeyler oluşturulurken, en çok tercih edilen iki yarı iletken aralarında mükemmel bir örgü uyumu olması nedeniyle GaAs ve AlAs' dir. Moleküler ışın epitaksi yöntemi ile üst üste tabakalar oluşturulurken, tabakaları oluşturan yarı iletkenlerin örgü sabitleri yaklaşık bir değere sahip olmaz ise ara yüzeyde bağ yapmadan kalan atomlar örgü kusurlarına ve ışımsız geçişlere neden olabilecek ara enerji seviyelerinin oluşmasına neden olabilir. Bu nedenle, örgü uyumsuzluğu micropillar yapıları ile geliştirilecek optoelektronik aygıtların verimliliği açısından istenmeyen bir durumdur. Örneğin, GaAs' in örgü sabiti 5.653 \AA^{-1} ve AlAs' in örgü sabiti ise 5.660 \AA^{-1} olduğundan aralarında mükemmel yakın bir örgü uyumu vardır. Genellikle yükseltilmiş ışın çıkışı micropillar' ın üst kısmından olduğu için, üst DBR de katman sayısı alt DBR' deki katman sayısından daha azdır. İçine floresan moleküller yerleştirileceği aktif ortam ise yine MBE yöntemi ile hazırlanmaktadır. Aktif ortamın kalınlığı ise kullanılan floresan molekülün ışığa dalga boyundan daha küçük olacak şekilde belirlenir. Böylece floresan molekül ışığa dalga boyundan daha küçük bir ortam içine hapsedilmiş olur. Dışarıdan uyarıcı bir ışık kaynağı ile uyarılan floresan molekülde oluşan ışığa üst ve alt yansıtıcı tabakalar arasında tam yansımalara uğrayarak güçlenir. Floresan moleküllerin ışığa oranı artarken, ışığa yaşam ömrü de aynı oranda azalır. Şekil 2.4(a)' da micropillar' ın yapısını anlatan temsili bir resim verilmiştir. Şekil 2.4(b)' de ise Stephan Reitzenstein ve arkadaşları tarafından üretilen gerçek bir micropillar' ın resmi verilmiştir (Reitzenstein ve ark., 2011).



Şekil 2.4. Micropilların (a) temsili, (b) gerçek bir SEM resmi , microdiskin (c) temsili, (d) gerçek bir SEM resmi , fotonik kristalin (e) temsili, (f) gerçek bir SEM resmi

Purcell etkisinin gözlemlendiği başka bir sistem ise microdisk şeklinde üretilmiş yapılardır. Şekil 2.4 (c)'de temsili bir resmi verilen microdisk yapılar iki ya da daha fazla mükemmel bir daire formuna sahip mikro boyutta ki diskin üst üste kaplanması ile oluşturulur. Diskler arasında ise floresan moleküller yerleştirilir. Bir ışık kaynağı ile uyarılan floresan moleküllerde oluşan ışığa üstte bulunan diskin çevresinde tam yansımalar uğrar. Işık kayıplarını azaltmak için, microdiskin kırılma indisi ile içinde bulunduğu ortamın kırılma indisi arasındaki farkın büyük olması koşulu sağlanmalıdır. Bir rezanotör görevi yapan microdiskin yüzeyinde oluşan fısıldayan galeri modları (Whispering Gallery Modes) ise ışığın güçlenmesine neden olur. Şekil 2.4 (d) 'de J. Selles ve arkadaşları tarafından üretilen microdiskin SEM resmi verilmiştir (Selles ve ark., 2016). Bu çalışmada AIN tabakaları arasında yaklaşık 1 nm kalınlığında GaN

tabakası kaplanmıştır. Yarı iletkenlerde bu kadar ince bir tabakanın kaplanması kuantum kuyu olarak adlandırılan yapının oluşmasına neden olur. Böylece, aktif ortam olarak kullanılacak olan GaN yarı iletkeni uzak ultraviyole (Deep-UV) bölgede (200-300 nm) ışımaya başlar. Dışarıdan uyarılan GaN tabakasında oluşan ışımada, microdisk yüzeyinde tam yansımalara uğrayarak güçlenir ve bu microdisk yapısıyla uzak UV bölgede ışımaya yapan bir lazer geliştirilmiş olur.

Fotonik kristal yapılar içine hapsedilmiş floresan moleküllerinde ışımaya şiddetinin arttığı ve yaşam ömrünün azaldığı deneysel olarak gözlemlenmiştir. Şekil 2.4 (e)'de temsili bir resmi verilen fotonik kristal, kırılma indisinin periyodik bir şekilde değiştiği malzemeler olarak tanımlanır. Kırılma indisindeki fark nedeniyle, fotonik kristal içindeki elektromanyetik dalganın ilerlemesi sınırlandırılmış olur. Fotonik kristal ortamı, çoğu zaman yarı iletken malzeme içinde periyodik bir şekilde açılan boşluklar ile sağlanmaktadır. Bu boşluklar içine yerleştirilen floresan moleküllerin ışımaya şiddeti, periyodik yapıya bağlı olarak kontrollü bir şekilde yönlendirilebilir ve böylece ışımaya şiddetinin artması sağlanır. Chia-Hung Hou ve arkadaşları tarafından üretilen lithium niobate fotonik kristalinin SEM resmi Şekil 2.4 (f)'de verilmiştir (Hou ve ark., 2008). Bu fotonik kristal içine kızılötesi bölgede ışımaya yapan Erbium molekülleri yerleştirilmiş ve bu moleküllerin ışımaya şiddetindeki değişme incelenmiştir. Purcell etkisinin bir sonucu olarak ışımaya şiddetinin arttığı rapor edilmiştir.

2.5.2. Floresan Moleküllerin Nano Yapılar Üzerine Yerleştirilmesi ve Elektron Transferi

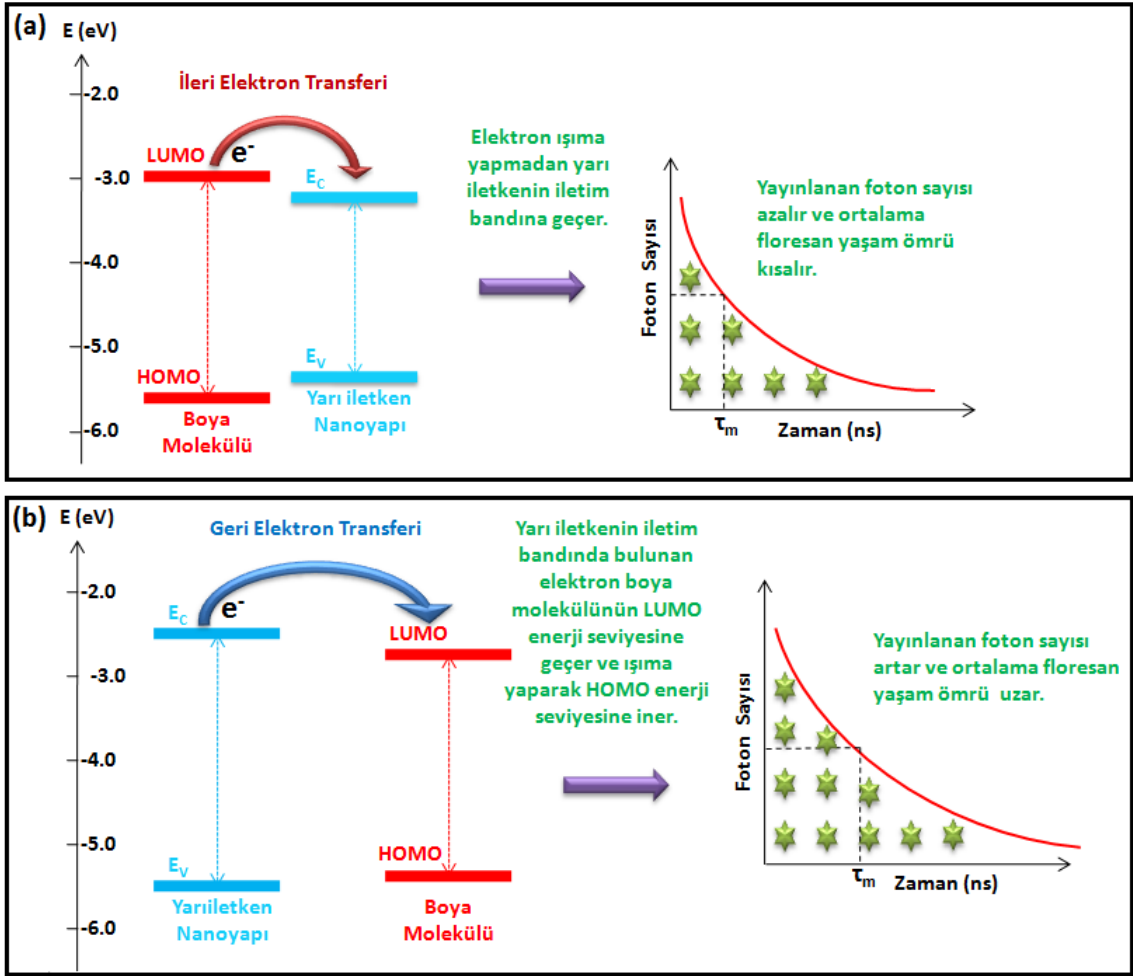
Floresan moleküller uygun nano parçacıklar üzerine yerleştirildiğinde, floresan moleküllerden nano parçacıklara elektron transferi gerçekleşebilir. Dışarıdan bir ışık kaynağı ile uyarılan boya molekülünün temel enerji seviyesinde (HOMO) bulunan elektronlar uyarılmış enerji seviyesine (LUMO) çıktığında, yakınında bulunan yarı iletken bir malzemenin iletim bandına ışımaya yapmadan kolayca geçebilir. Foton içeren elektron transferi (Photoinduced Electron Transfer) olarak bilinen bu süreç floresan molekülün hem ışımaya şiddetinin azalmasına hem de floresan yaşam ömrünün kılmasına neden olur. Elektron transfer oranı (k_{ET}), R. A Marcus tarafından geliştirilen teorik modele göre (Marcus ve Sutin, 1985; Marcus, 1965).

$$k_{ET} = A \exp \left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (46)$$

şeklindedir. Burada ΔG^0 sürücü kuvvet (driving force), λ yeniden düzenleme enerjisi (reorganization energy), k_B Boltzman sabiti ve T sıcaklıktır. ΔG^0 floresan molekülün yükseltgenme potansiyeli ve nano parçacıkların indirgenme potansiyelleri arasındaki enerji farkı olarak da tanımlanabilir. Rehm-Weller olarak adlandırılan denkleme göre ΔG^0 (Rehm ve Weller, 1970).

$$\Delta G^0 = e[E_{Oxi}(D) - E_{Red}(A)] - \Delta E^* \quad (47)$$

şeklindedir. Burada e elektron yükü, $E_{Oxi}(D)$ elektron verici molekülün yükseltgenme potansiyeli, $E_{Red}(A)$ elektron alıcının indirgenme potansiyeli ve ΔE^* floresan molekülün temel ve uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki farktır. Elektron geçiş oranını yarı iletkeninin iletim bandının en alt seviyesinin floresan molekülün uyarılmış enerji seviyesine göre konumu belirler. Eğer yarı iletkenin iletim bandının boya molekülünün uyarılmış enerji seviyesinden daha düşük bir enerji değerine sahipse, boya molekülünün LUMO seviyesinde bulunan elektronlar yarı iletkenin iletim bandına geçebilirler. Bu geçiş “*ileri elektron transferi*” olarak adlandırılır. Yarı iletkenin iletim bandı floresan molekülün LUMO enerji seviyesinden daha yüksek ise boya molekülünden yarı iletkene elektron geçişi mümkün olamaz. Ancak yarıiletkenin iletim bandında bulunan elektronlar boya molekülün LUMO seviyesine geçerek floresan ışımaya oluşturabilirler. Bu tür geçişler ise “*geri elektron transferi*” olarak adlandırılır. Enerji farkı azaldıkça elektron geçişi daha kolay gerçekleşir. İleri ve geri elektron transferinin floresan yaşam ömrü üzerindeki etkisini açıklayan bir şema Şekil 2.5’te verilmiştir.



Şekil 2.5. (a) İleri elektron transferinin ve (b) geri elektron transferinin şematik gösterimi

Elektron transfer oranının deneysel olarak hesaplanması için floresan yaşam ömrü ölçümleri yapılması gerekmektedir. Floresan yaşam ömrü ile elektron transfer oranı arasındaki ilişki aşağıdaki denklem ile verilmektedir.

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_{Boya+Nanoyapı}} - \frac{1}{\tau_{Boya}} \quad (48)$$

Burada $\tau_{Boya+Nanoyapı}$ ve τ_{Boya} terimleri boya molekülünün nano yapı üzerindeki ve serbest uzaydaki floresan yaşam ömrünü ifade etmektedir.

3. MATERYAL ve METOT

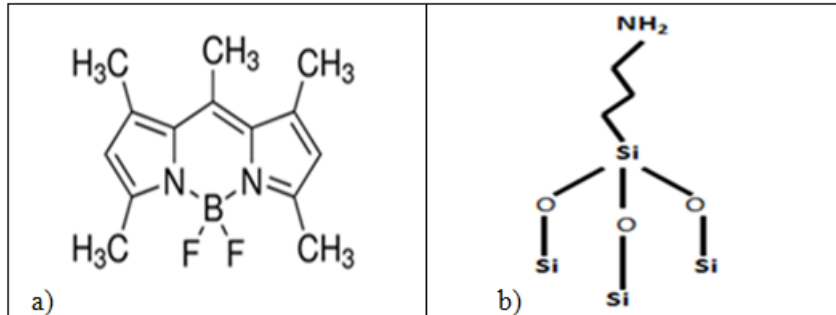
3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Yarı iletken nano yapılar MTI Corporation firmasından satın alınan kalınlığı 500 µm olan Germanyum plakalar üzerinde üretilmiştir. Periyodik tablonun 5-A grubunda yer alan Antimon (Sb) atomları ile katkılanarak hazırlanan N tipi Germanyum plakanın direnci 0.01~0.1 Ω-cm olup kristal yönelimi (100) şeklindedir. Çapı 2 inch olan plakadan yaklaşık 5×5 mm boyutlarına sahip parçalar kesilerek kullanılmıştır.

Elektrokimyasal anodizasyon sürecinde hidroklorik (HCl) ve hidroflorik (HF) asit olmak üzere iki tür asit kullanılmıştır. %48'lik hidroflorik asit Merck firmasından, temin edilmiştir.

Elektrokimyasal anodizasyonda elektrot olarak kullanılan 0.1 mm kalınlığa ve %99.99 saflığa sahip Platin levha Alfa Aesar firmasından tedarik edilmiştir. Çözücü olarak kullanılan (C₂H₅OH) ve Toluen (C₇H₈) Merck firmasından, Methanol (CH₃OH) ise Panreac firmasından satın alınmıştır. Germanyum nanoyüzeyler üzerine bağlamak üzere Difluoro{2-[1-(3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene-N)ethyl]-3,5-dimethyl-1H-pyrrolato-N}boron (BODİPY, C₁₄H₁₇BF₂N₂) organik boya molekülü Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Ayrıca boya moleküllerinin nanoyüzeylere tutunmasını kolaylaştırmak için ABCR firmasından satın alınan 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. (a) Bodipy ve (b) APTES moleküllerinin kimyasal yapısı

3.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Tez çalışmasında kullanılan alet ve cihazların listesi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

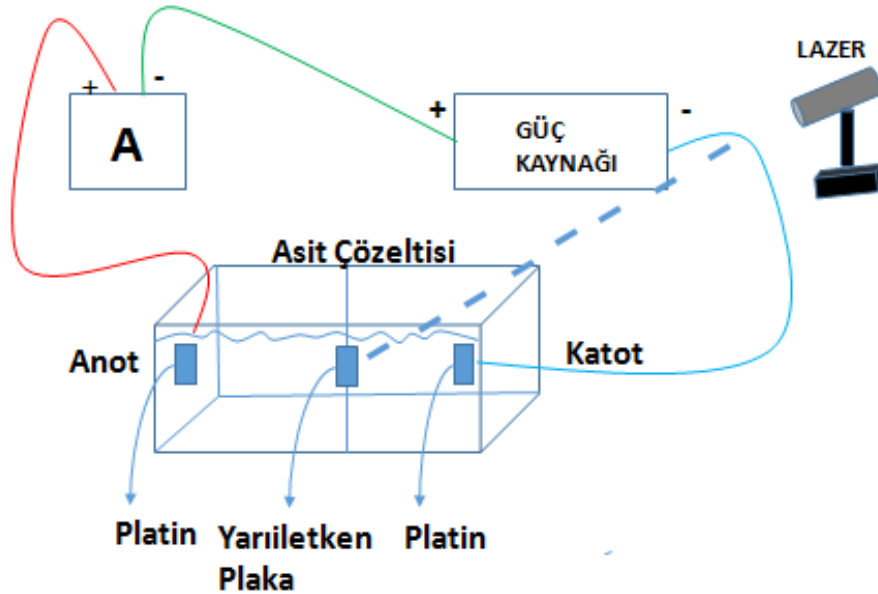
Çizelge 3.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Cihaz	Marka
DC Güç Kaynağı	AA Tech APS-3030DD
Multimetre	Fluke 179 True RMS
Işık Kaynakları	Halojen lamba (100 W) LED lamba (8 W)
Darbeli Lazer Sürücü	Picoquant PLD 800D
Darbeli Lazer Başlıkları	Picoquant LDH-D-C-405 Picoquant LDH-D-C-470
Mikroskop Objektifi	Nikon C60 L Plan (M:100X, WD:6.5mm, NA:0.70)
Tek Modlu Fiber Kablo	Thorlabs P1 405 BFC-1
Soğurma Filtresi (Pinhole)	Thorlabs P75S (75 µm)
Fiber Optik Spektrometre	Ocean Optics USB 4000
Foton sayıcı cihaz	Picoquant PicoHarp300
Foton Detektörü	Micro Photon Device SPAD
Floresan Yaşam ömrü Görüntüleme Mikroskobu	KMU-LaMiNoI-FLIM
FESEM	The Philips XL30 ESEM- FEG/EDAX system

3.2. Metot

3.2.1. Germanyum Nanoyüzeylerin Hazırlanması

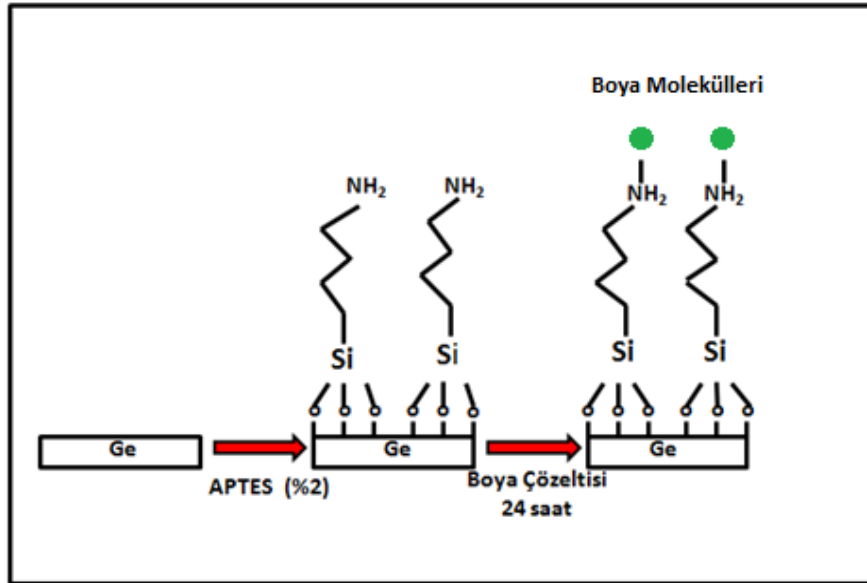
Germanyum nanoyüzeylerin hazırlanmasında çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon yöntemi kullanıldı. Bu yöntemin şematik gösterimi şekil 3.2’de verilmektedir. Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon yönteminde elektrolit çözelti (asit) kabı iki eşit hücreden oluşmaktadır. Yarı iletken plaka bu iki hücreyi birleştiren ara yüzeye yerleştirildi. Her iki bölmeye de eşit hacim ve derişimde asit çözeltisi konuldu. Kabımızın her iki tarafında bulunan anot ve katot uçlarına özdeş platin levhalar bağlandı. İki asit hücresi birbirinden tamamen izole edildiği için, güç kaynağı ile sağlanan mA mertebesindeki akım ara yüzeye yerleştirilen yarı iletken plaka üzerinden geçmek zorunda kalır. Böylece elektriksel iletkenlik yarı iletken plaka üzerinden sağlanmış olur. Yüzeyde toplanan pozitif yüklü boşlukların yoğunluğunu attırmak ve anodik çözünmeyi kolaylaştırmak için, anodizasyon sırasında yarı iletken plakanın yüzeyi bir ışık kaynağı ile aydınlatıldı. Uygulanan akım yoğunluğu, anodizasyon süresi, aydınlatma yönü ve aydınlatma kaynağının türüne bağlı olarak, üzerinden akım geçen yarı iletken plaka yüzeyinde farklı şekil ve boyutta mikro ve nano yapılar oluşturuldu.



Şekil 3.2. Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon yöntemi

3.2.2. Boya Moleküllerinin Germanyum Nano Yüzeyle Bağlanması

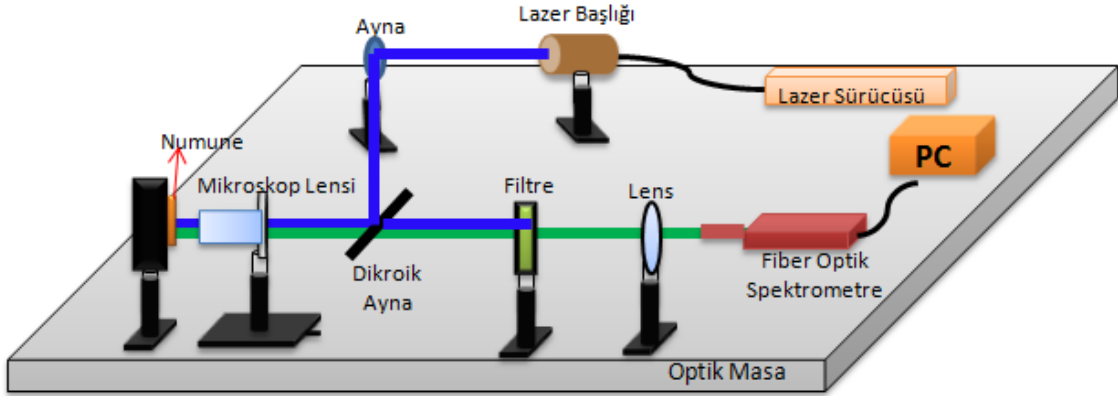
Boya moleküllerinin elektrokimyasal anodizasyon işlemi ile üretilen Germanyum nano yüzeyler üzerine kimyasal olarak bağlamak için APTES molekülü kullanıldı ve Şekil 3.3'de özetlenen işlemler sırayla uygulandı. Öncelikle germanyum nano yüzeyler 0.2 mL APTES ve 10 mL toluene karıştırılarak %2 lik derişime sahip bir çözelti hazırlandı. Germanyum nano yüzeyler oda sıcaklığında APTES çözeltisi içerisinde bekletildi. APTES çözeltisi içinde kalma süresinin boya moleküllerinin bağlanması üzerindeki etkisini anlayabilmek için 0.5, 1, 3 ve 24 saat olmak üzere farklı bekleme süreleri denendi. APTES çözeltisi içinden çıkarılan germanyum daha sonra içerisinde sadece toluene olan kaba yerleştirip 2 dk bekletildi. Germanyum yüzey üzerine kimyasal olarak tutunamayan APTES moleküllerini temizlemek için yapılan bu işlem iki kez daha tekrar edildi. Bu uygulamalardan sonra numunemiz 110 °C'de 30 dk boyunca fırında kurutma işlemine tabi tutuldu. Fırından çıkan numunemiz oda sıcaklığında 5 dk kadar soğutuldu ve soğutulan numune hazırlanan boya çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında, 24 saat karanlık bir ortamda bekletildi. Boya çözeltisi içinde bekleyen germanyum yüzey üzerine Aptes molekülü aracılığı ile boya molekülleri kimyasal olarak bağlanırken bazı boya molekülleri de fiziksel olarak germanyum yüzey üzerine yerleşir. Germanyum numunemiz üzerine fiziksel olarak tutunan boya moleküllerini arındırmak için numunemiz 5 dk metanol içerisinde bekletildi.



Şekil 3.3. Boya Moleküllerinin Germanyum Nanoyüzeylere Bağlanması

3.2.3. Boya Moleküllerinin Floresan Işıma Şiddetinin Ölçülmesi

Boya moleküllerinin floresan ışımaya şiddetleri fiber optik spektrometre cihazı ile ölçülmüştür. USB çıkışı ile kolayca bilgisayara bağlanan spektrometre ile fotoışıma ölçümlerinin yapılabilmesi için, optik masa üzerinde Şekil 3.4’de verilen deneysel düzenek kurulmuştur. Floresan molekülün soğurma spektrumuna uygun darbeli lazerler ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. Aynalar yardımıyla yönlendirilen lazer ışığı, mikroskop lensi ile numune yüzeyinde odaklanır. Numunede oluşan ışımaya yine mikroskop lensi tarafından toplanır ve spektrometreye doğru yönlendirilir. Spektrometrenin tek modlu fiber şeklinde olan girişinin önüne, ışımaya odaklanması için bir lens daha yerleştirilir. Spektrometreye ulaşan ışımaya bilgisayar yazılımı tarafından işlenir ve bir fotoışıma spektrumuna dönüştürülür. Böylece, numunenin 200-800 nm aralığındaki ışımaya karakteristiği tespit edilmiş olur.



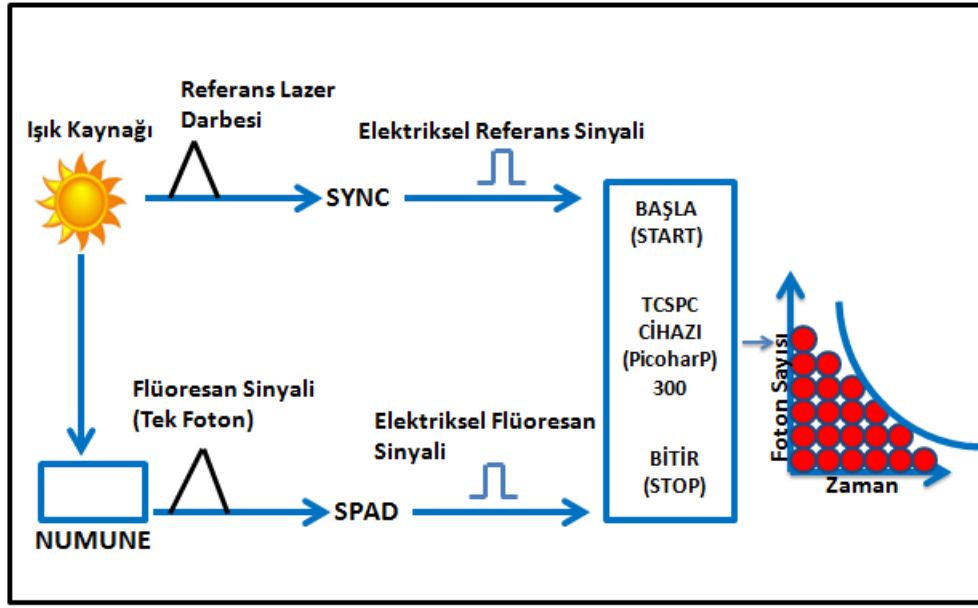
Şekil 3.4. Fotoışıma ölçümlerinin yapıldığı deneysel düzenek

3.2.4. Boya Moleküllerinin Floresan Yaşam Ömrünün Ölçülmesi

Floresan yaşam ömrü ölçümlerinde zaman uyumlu tek foton sayma (TCSPC) tekniği kullanılmıştır. Uyarıcı ışık kaynağı olarak pikosaniye (10^{-12} s) ya da femtosaniye (10^{-15} s) mertebesinde darbe atım aralığına sahip darbeleri lazerlerin kullanılması gerekir. Tez çalışmada boya molekülünün absorpsiyon spektrumuna bağlı olarak, 470 nm (Picoquant, LDH-D-C-470) ve 405 nm (Picoquant, LDH-D-C-405), dalga boyuna sahip pikosaniye atımlı darbeleri lazerler kullanılmıştır. Zaman uyumlu tek foton sayma cihazı olarak Picoharp 300 (Picoquant) tercih edilmiştir. Hızlı bir kronometre yada zaman

sayacı gibi çalışan bu cihaz ile numunenin uyarılması ve ışımının oluşması arasında zaman farklı ölçülmeye çalışılır. Numunenin uyarıldığına dair bilginin TCSPC cihazına ulaşması ve zaman sayacının başlatılması için bir elektriksel referans sinyaline ihtiyaç vardır. Piciquant firması tarafından üretilen darbeli lazer sürücülerinde bulunan SYNC çıkışı, bu elektriksel referans sinyalini oluşturur ve TCSPC cihazına başla (START) komutunu verir. SYNC bulunmayan lazerlerde ise referans lazer darbesini elektriksel bir sinyale çevirmek için farklı bir tetikleyici diyot (trigger diode) kullanılması gerekir. Referans lazer darbesi ile aynı anda üretilen ikinci bir lazer darbesi de kurulan optik düzenek üzerinden numuneye ulaşır ve numunede oluşan emisyon foton detektörüne doğru yol alır.

Tek foton sayma detektörü olarak PMT (Photomultiplier Tube, MCP (Micro Channel Plate), SPAD (Single Photon Avalanche Diode) ve Hybrid PMT detektörleri kullanılabilir. Tez çalışmasında SPAD (MPD foton) detektörü kullanılmıştır. SPAD detektörüne ulaşan foton bir elektriksel floresan sinyaline dönüştürülerek TCSPC cihazına gönderilir. Böylece elektriksel referans sinyali ile başlatılan zaman sayacı, elektriksel floresan sinyali ile durdurulmuş olur. Kronometrede ölçülen zaman kaydedilir. Aynı işlem pikosaniye mertebesindeki zaman aralıklarıyla gelen her bir lazer darbesi için tekrarlanarak, her birinde ölçülen zaman farklı kaydedilir. Elde edilen verilen istatistiksel olarak toplanır ve floresan yaşam ömrü histogramı oluşturur. Elde edilecek floresan yaşam ömrü eğrisinin zaman ekseninde kayma olmaması için dikkat edilmesi gereken, en önemli noktalardan biri de referans lazer darbesi ve numuneyi uyarıcı lazer darbesinin kat ettikleri yolların uzunluklarının aynı olmasıdır. Başka bir deyişle, lazer başlığı ve SPAD foton dedektörü arasındaki optik yol ile lazer sürücünün SYNC çıkışı ve TCSPC cihazının başta girişini birleştiren kablonun uzunluğu eşit olmalıdır.



Şekil 3.5. Boya Moleküllerinin Floresan Yaşam Ömrünün Ölçülmesi

3.2.5. Floresan Yaşam Ömrü Hesaplama

Elde edilen histogramlar Floufit (Picoquant, GmbH) programı kullanılarak üstel fonksiyonlara fit edilerek ve floresan yaşam ömrü parametreleri belirlenmeye çalışılır. Bir molekülün uyarılmış enerji seviyesinden temel enerji seviyesine geçişi sırasında ortaya çıkan ışmanın şiddeti ise aşağıdaki denklemde verildiği gibi yaşam ömrüne üstel bir fonksiyonla bağlı olarak değişmektedir.

$$I(t) = A_0 \exp(t/\tau_0) \quad (49)$$

Ancak bu model sadece sınırlı sayıda ki ışımaya yapabilen floresan moleküllere uygulanabilir. Floresan moleküllerin büyük bir çoğunluğunda, ışımaya şiddeti eğrileri çok hızlı azalan üstel fonksiyonlar şeklindedir. Bu nedenle, yaşam ömrü parametreleri hesaplanırken ışımaya eğrileri iki ya da daha fazla kısma ayrılarak analiz edilmelidir. Floresan ışımaya şiddetini aşağıdaki gibi çoklu-üstel (multi-exponential) bir model ile ifade etmek daha doğru olacaktır.

$$I(t) = \sum_{i=0}^n A_i \exp(t/\tau_i) \quad (50)$$

Burada, A_i her bir parçanın genliğini ve τ_i ise o parçanın yaşam ömrü değerini temsil etmektedir. Floresan eğrisinin her bir parçasının toplam ışımaya şiddetine olan katkısı

$$f_i = \frac{A_i \tau_i}{\sum_j A_j \tau_j} \quad (51)$$

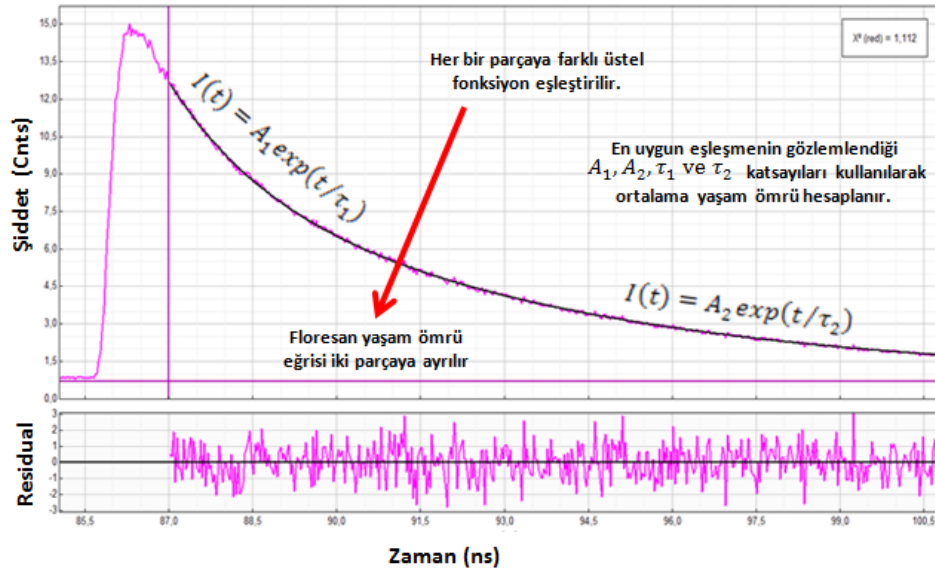
olarak tanımlanabilir. Çoklu üstel model kullanılarak yapılan analizler de iki farklı ortalama yaşam ömrü hesaplanır. Şiddet ağırlıklı (Intensity weighed) ortalama yaşam ömrü,

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_j A_j \tau_j} \quad (52)$$

Genlik ağırlıklı (Amplitude weighed) ortalama yaşam ömrü ise,

$$\bar{\tau} = \frac{\sum_i A_i \tau_i}{\sum_i A_i} \quad (53)$$

şeklinde verilir. Yapılan yaşam ömrü analizlerinde, gerçek ışımaya eğrisi ile tanımlanan üstel fonksiyon arasındaki eşleşme kalitesini belirleyen parametre ise χ^2 ' dir. En iyi eşleşme için, şekil 3' de görüldüğü gibi χ^2 parametresinin minimize edilmesiyle elde edilir.

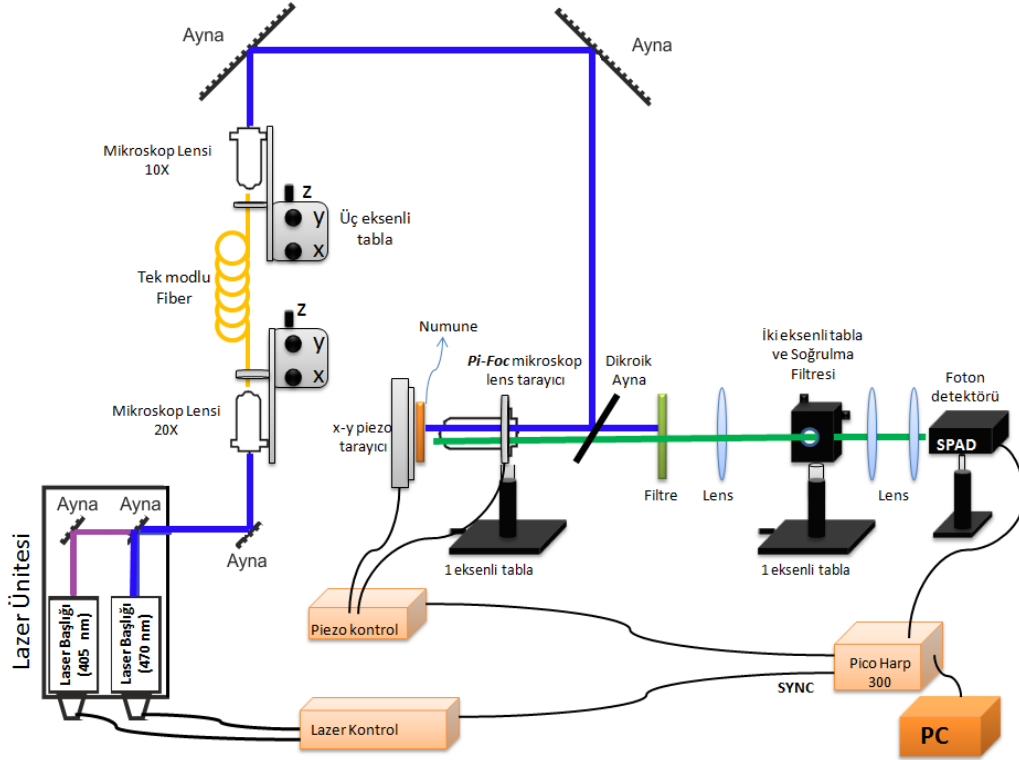


Şekil 3.6. Çift üstel fonksiyon kullanarak ortalama yaşam ömrünün hesaplanması

3.2.6. Floresan Yaşam Ömrü Görüntüleme Mikroskobu

Floresan yaşam ömrü ölçümleri numune yüzeyinde tek bir noktadan yapılabileceği gibi, geliştirilebilecek bir floresan yaşam ömrü görüntüleme mikroskobu (FLIM) ile ard arda çok sayıda noktadan alınan yaşam ömrü verilerin birleştirilmesi ile numune yüzeyinde seçilen maksimum $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 'lik bir alanın yaşam ömrü haritası elde edilebilir. FLIM mikroskobu ile alınan numune görüntüsünde boya molekülün bulunduğu konum açıkça görülebilmektedir. Böylece, yüzeyin morfolojik yapısına bağlı olarak boya molekülünün ışıma karakteristiği (ışıma şiddeti ve yaşam ömrü) daha net bir şekilde analiz edilebilir.

Floresans yaşam ömrü görüntüleme mikroskobu (FLIM), floresan moleküllerin uyarılmış enerji seviyesinde ortalama kalma süresi olarak tanımlanan yaşam ömrü (lifetime) parametresinin her bir pikselde ölçülmesi prensibine dayanarak çalışan özel bir ışık mikroskobudur. Yaşam ömrü ölçümlerinin yapılması için zaman uyumlu (time-correlated) ve frekans uyumlu (frequency-correlated) olmak üzere iki farklı yöntem bulunmaktadır. Frekans uyumlu yöntemde, floresan numune modüle edilmiş bir ışık kaynağı ile uyarılır. Bunun sonucunda floresan moleküller aynı dalga formuna sahip ancak modüle edilmiş ve faz kaymasına uğramış bir ışıma yapar. Gözlemlenen modülasyon derinliği ve faz kayması miktarları kullanılarak yaşam ömrü (τ) hesaplanır. (Chatni vd., 2009). Zaman uyumlu tek foton sayma yönteminde ise, ışık kaynağı olarak darbeli lazerler kullanılır. Floresan numunenin uyarılma zamanı ile açığa çıkan fotonun detektöre ulaşma zamanı arasında ki fark ölçülür. Bu gecikme zamanı ölçümleri pek çok kez tekrarlanır ve istatistiksel olarak yaşam ömrü eğrisi elde edilir. FLIM mikroskoplarında her iki yaşam ömrü ölçüm tekniği de kullanılabilir. Ancak çözünürlüğün yüksek olması istenen konfokal FLIM mikroskoplarında zaman uyumlu tek foton sayma tekniği ve uygun foton detektörleri tercih edilir. TÜBİTAK projesi kapsamında tasarım ve imalatı yapılmış olan konfokal FLIM mikroskobunda da zaman uyumlu tek foton sayma (Time-correlated Single Photon Counting, TCSPC) tekniği esas alınmıştır. Herhangi bir ticari mikroskop kullanmadan ayna, lens, çeşitli filtreler ve foton sayma tekniği için gerekli olan cihazlar yardımı ile imal edilen FLIM mikroskobunun kurulum şeması Şekil 3.7'de ve gerçek resimleri ise Şekil 3.8'da verilmektedir.

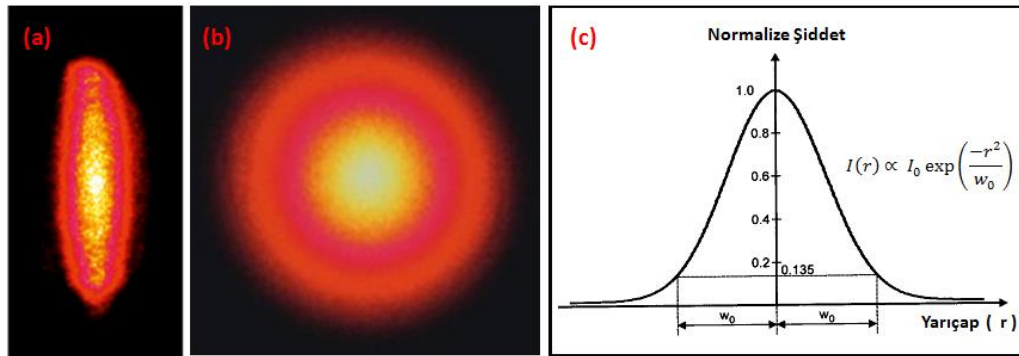


Şekil 3.7. FLIM mikroskobu için deneysel düzenek



Şekil 3.8. FLIM mikroskobunun resimleri

FLIM mikroskopunda, ışık kaynağı olarak dalga boyu değerleri 405 ve 470 olan iki farklı piko saniye atımlı darbeli lazer kullanılmıştır. Bu sayede farklı uyarılma spektrumlarına sahip floresan numuneler ile çalışabilme olanağı sağlanılmıştır. Lazer çıkışında gözlemlenen ışın demetinin şekli Şekil 3.9 (a)'da gösterildiği gibi elips şeklindedir. Oysaki floresan yaşam ömrü ölçümlerinde ve özellikle FLIM uygulamasında kullanılacak olan ışın demetinin tam bir Gauss ışın demeti şeklinde olması gerekmektedir. Gauss ışını, enine elektrik alanı ve şiddet dağılımı Gauss fonksiyonu ile tanımlanmış elektromanyetik ışın olarak bilinir. Yaşam ömrü ölçümlerinde Gauss ışını tercih edilmesinin başlıca nedeni, optik sistem içindeki çok sayıda filtre, ayna ve lensten geçerken her noktada şiddet dağılımının Gauss formunu korumasıdır. Elips şeklindeki lazer çıkışını bir Gauss ışınına dönüştürebilmenin en kolay yolu lazer ışın demetini tek modlu bir fiber içerisinden geçirmektir. Tek modlu fiberden geçtikten sonra lazer ışın demeti Şekil 3.9(b)'de gösterildiği gibi bir Gauss ışınına dönüşür. Gauss ışınının normalize edilmiş şiddet dağılımı ise Şekil 3.9(c)'de verilmektedir.



Şekil 3.9. (a) Darbeli lazer ışını (b) tek modlu fiberden geçirilen lazer ışını

(c) Gauss ışını için şiddet dağılım grafiği

Gauss şiddet dağılımına sahip lazer ışını çeşitli aynalar kullanılarak yönlendirilir. Lazer ışınının numune üzerine yönlendirilmesinde en son kullanılan ayna iki renkli (dichroic) ayna olarak adlandırılan özel bir aynadır. Optik düzenek içinde iki renkli aynanın iki önemli görevi vardır. Bunlardan birincisi, ışığın geliş doğrultusuna göre 45^0 lik açı yapacak şekilde yerleştirildiğinde lazer ışını bir ayna gibi yansıtarak numune üzerine yönlendirilmesine sağlamaktır. İkinci görevi ise numune yüzeyinde oluşan ışımanın

foton detektörüne ulaşmasına olanak sağlamaktır. Optik düzenek içinde iki renkli ayna yerine basit bir ayna kullanılsaydı, numunede oluşan ışımının bu aynayı geçip detektöre ulaşması asla mümkün olmazdı.

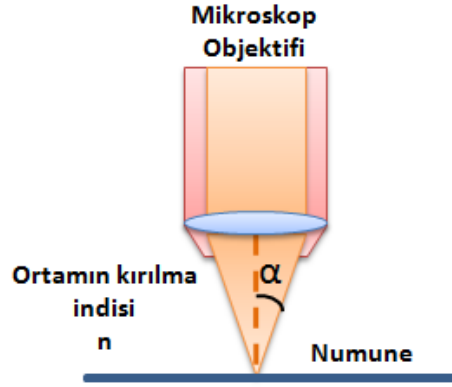
İki renkli ayna ile numuneye doğru yönlendirilen lazer ışını 100 X büyütme özelliğine sahip bir mikroskop objektifi yardımı ile numune üzerine odaklanır. Kullanılan mikroskop objektifi nümerik açıklığı (NA) 0.7 ve çalışma (odak) uzaklığı (WD) ise 1 mm'dir. Bir mikroskop objektifinin nümerik açıklığı, numunede oluşan ışımayı geri toplayabilme kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Objektifin nümerik açıklığı Şekil 3.10 da verilen α açısı ve ortamın kırılma indisine bağlıdır.

$$NA = n \sin \alpha \quad (54)$$

Bir ışık mikroskopunun ayırım gücü (D) ise aşağıda verilen denkleme göre kullanılan objektifin nümerik açıklığına doğrudan bağlıdır.

$$D = \frac{0.61 \lambda}{NA} \quad (55)$$

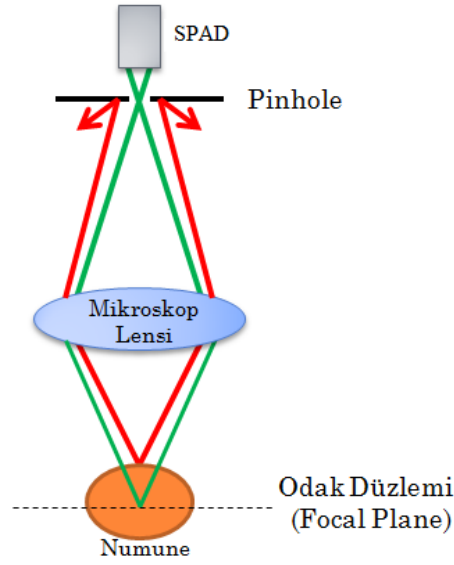
Bu denklemde λ ışık mikroskopunda kullanılan ışığın dalga boyudur. Objektifin nümerik açıklık değeri arttıkça, D ayırım gücü değeri azalır. Yani birbirine daha yakın olan nesnelere görüntüde birbirinden ayırmaya başlar. Örneğin bir ışık mikroskopunun ayırım gücü 40 nm ise aralarındaki mesafe 400 nm'den daha az olan cisimler bu mikroskop ile ayırık bir biçimde görüntülenemez. Ayrıca mikroskop objektifi Pi-Foc adı verilen z ekseninde hassas hareket kabiliyetine sahip olan bir piezo tabla üzerine yerleştirilmiştir. Böylece lazer ışığının numune üzerinde odaklanması ve maksimum ışımaya şiddetinin elde edilmesi piezo tablayı bilgisayar programı ile nanometre mertebesinde hareket ettirerek sağlanabilir ve elde edilen FLIM resimlerinin çözünürlüğü iyileştirilebilir.



Şekil 3.10. Mikroskop objektifinin nümerik açıklığı

Numunenin üzerine yerleştirildiği yüzey, bilgisayar programı ile kontrol edilebilen ve maksimum 100 µm X 100 µm genişliğinde iki boyutlu alanda tarama yapabilen bir piezo tabladır. Piezo, içerisinde piezo elektrik özelliklere sahip malzemenin kullanıldığı bir tabladır. X ve Y eksenlerinde uygulanan gerilim değerlerine bağlı olarak piezo elektrik malzemenin boyutları artıp azalabilir. Böylece piezo tabla üzerine yerleştirilen numunenin konumu piezo tablaya uygulanan gerilime bağlı olarak kontrollü bir şekilde değiştirilebilir. SymphoTime bilgisayar yazılımı sayesinde piezo tarayıcı ile foton sayma cihazı arasında doğrudan iletişim kurulabilmektedir. SymphoTime bilgisayar yazılımı ile tarama yapılacak bölgenin genişliği ve ölçüm yapılacak adım aralığı kolayca ayarlanabilmektedir.

Floresan numunemizi lazer ışığına maruz bıraktığımız zaman, numunenin yüzeyindeki birçok farklı düzlemde ışın oluşacaktır. Örneğin Şekil 3.11'deki yeşil renkteki ışın lensin tam odak noktasından yani gerçek odak düzleminden gelen ışın iken, kırmızı renkteki ışın ise gerçek odak düzlemin dışındaki bir noktadan gelen ışımadır. Elbette ki yeşil renkteki ışın ve kırmızı renkteki ışınların oluşturduğu görüntüler numunemizin birbirinden farklı bölgelerinin görüntüleri olacaktır. Bu şekildeki iki ya da daha fazla görüntüyü birbirinden ayırabiliriz ve sadece gerçek odak düzleminden gelen ışının görüntüsünü tespit edebilmek için lensin tam odak noktasına bir soğrulma filtresi (pinhole) yerleştirilmesi gerekmektedir. Soğrulma filtresi konfokal bir optik deney düzeneğinin en önemli parçasıdır. Soğrulma filtresinin doğru konumlandırılması elde edilecek mikroskop görüntüsünü çözünürlüğünü doğrudan etkilemektedir.

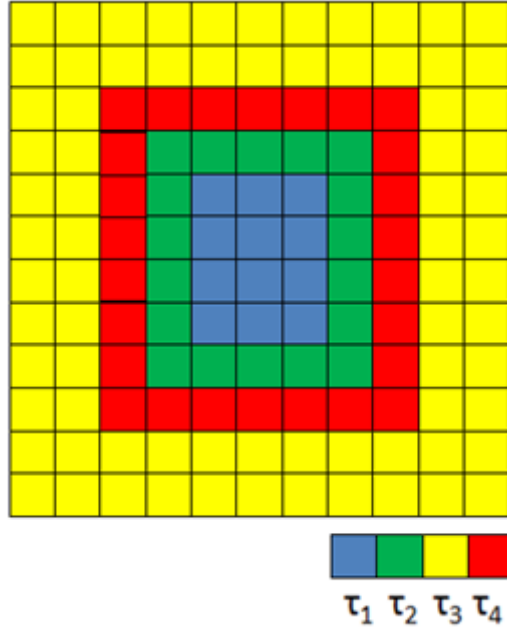


Şekil 3.11. Konfokal deney düzeneği ve soğrulma filtresi (pinhole)

Zaman uyumlu yaşam ömrü ölçümleri için PicoHarp 300 (Picoquant) foton sayma cihazı kullanılmıştır. Foton sayma cihazı bir süreölçer (kronometre) mantığı ile çalışmaktadır. Foton sayma cihazı START(input 0) ve STOP (input 1) olmak üzere iki çıkışa sahiptir. Darbeli lazerlerin SNYC (kontrol) çıkışı foton sayma cihazının START çıkışına bağlanırken, tek foton sayma detektörü STOP çıkışına bağlanır. Sistem çalıştırıldığında lazer darbesi aynı anda hem numune üzerine hem de foton sayma cihazına gönderilir. Lazer darbesi PicoHarp cihazına ulaştığı anda ise zaman sayımı başlatılır. Numune üzerinden gelen ışığa tek foton sayma (SPAD) detektörüne, dolayısıyla da PicoHarp' ın STOP çıkışına ulaştığı anda zaman sayımı durdurulur. Böylece uyarılan molekülün uyarılmış enerji seviyesinde ortalama kalma süresi ölçülmüş olur.

FLIM taraması yapılacak bölge öncelikle SymphoTime programı ile piksellere ayrılır. Her bir pikselin konum bilgisi piezo tablaya gerilim olarak iletilir. Herhangi bir t anında, x konumunda (piksel) bulunan bir molekül lazer tarafından uyarıldıktan sonra, ortaya çıkan fotonun ulaşma zamanı (yaşam ömrü) ve ışığa şiddeti ölçülür. Bu şekilde farklı konumlarda bulunan pek çok sayıda molekül ardı ardına uyarılarak ve her birinin konumu (piksel) ile uyarılmış fotonların detektöre ulaşma zamanı (lifetime) kaydedilir. FLIM görüntülerinin elde edilebilmesi için, her bir piksel de ölçülen yaşam ömrü değerleri 2 boyutlu resim üzerinde SymphoTime bilgisayar programı kullanılarak

birleştirilir. Renkli FLIM görüntülerinde, her bir ana renk (kırmızı, sarı, yeşil, mavi) farklı bir yaşam ömrü değerini temsil eder. Böylece 2 boyutlu resim incelendiğinde, numune üzerinde yaşam ömrü değerleri görsel olarak ifade edilmiş ve numunenin iki boyutlu yaşam ömrü haritası elde edilmiş olur.

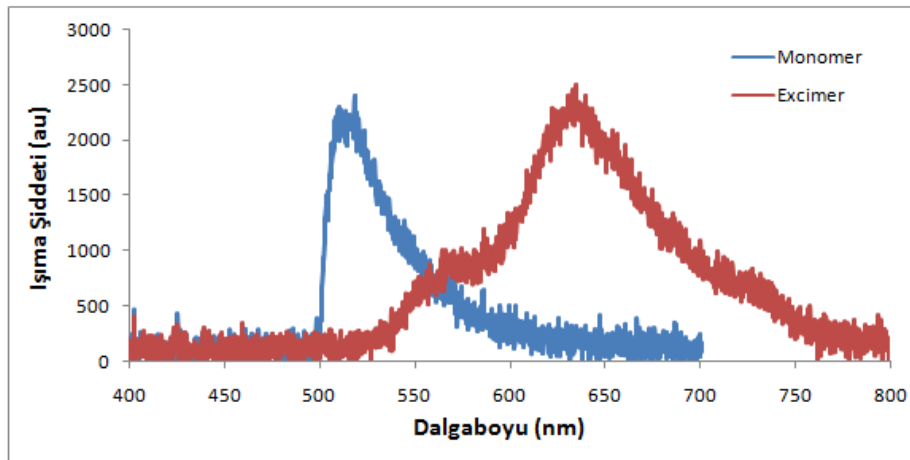


şekil 3.12. Temsili FLIM görüntüsü

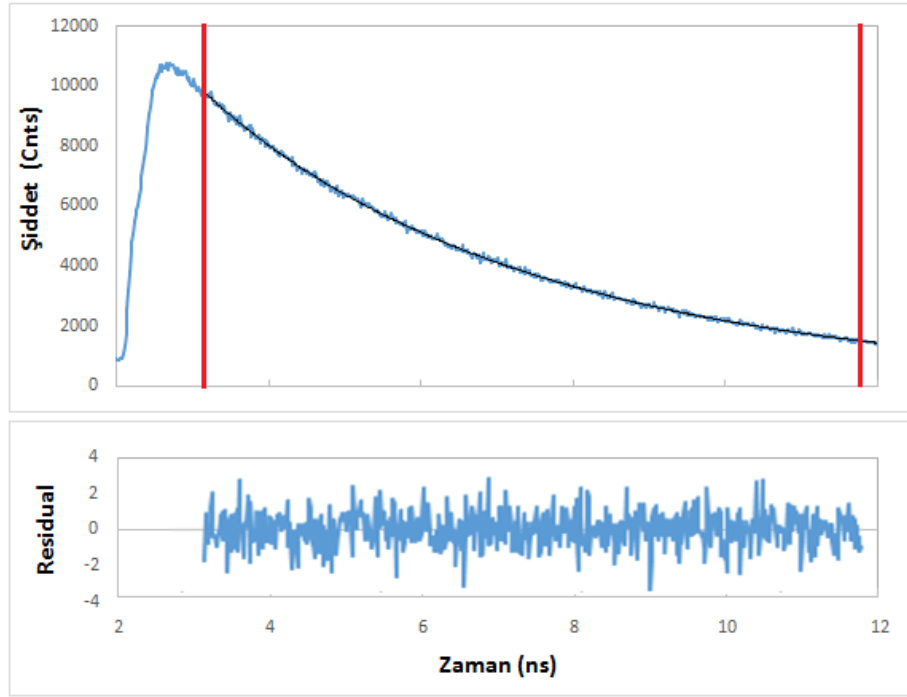
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Organik Boya moleküllerinin Serbest Uzaydaki Işıma Karakterleri

Yarı iletken nano yapılar üzerine yerleştirilecek floresan molekül olarak organik BODIPY boya molekülleri tercih edilmiştir. Öncelikle BODIPY boya moleküllerinin serbest uzaydaki ışımaya karakteristikleri incelenmiştir. Boya moleküllerinin ışımaya spektrumu Şekil 3.4’te verilen deneysel düzenek ile ölçülmüştür. 470 nm dalga boyuna sahip lazer ile uyarılan BODIPY moleküllerinin fotoışımaya spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir. Konsantrasyonu 4×10^{-4} M olan BODIPY-metanol çözeltisinin mikroskop camı üzerinde kurutulması ile hazırlanan numunenin, 510 nm’de maksimum değere sahip bir fotoışımaya spektrumu verdiği görülmektedir. Ayrıca belli bir konsantrasyonun üzerine çıktığında, metanol içinde çözülen BODIPY’nin fotoışımaya spektrumunun maksimum değerinin derişime bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Aromatik hidrokarbon floresan boyalarda derişimin artması, boya moleküllerinin birleşerek yeni ve daha büyük moleküller oluşmasına neden olur. Excimer olarak adlandırılan bu yeni moleküller ise daha uzun dalga boyunda farklı bir ışımaya yaparlar. BODIPY boya moleküllerinde derişime bağlı olarak ortaya çıkan excimer fotoışımaya spektrumu Şekil 4.1’de görülmektedir. Uyarılmış enerji seviyesinde oluşan excimer moleküllerin fotoışımaya maksimum değeri 640 nm’ye kaymaktadır. BODIPY boya molekülünün zaman uyumlu tek foton sayma tekniği ile elde edilen yaşam ömrü eğrileri Şekil 4.2’ de verilmiştir. Yaşam ömrü eğrileri üzerine çift üstel fonksiyonun fit edilmesi ile hesaplanan yaşam ömrü parametreleri ise Tablo 4.1’ de özetlenmiştir.



Şekil 4.1. BODIPY boya molekülünün fotoışımaya spektrumu



Şekil 4.2. BODIPY boya molekülünün floresan yaşam ömrü eğrisi.

Çizelge 4.1. BODIPY boya molekülünün floresan yaşam ömrü parametreleri

Floresan Molekül	$A_1(kCnts)$	$\tau_1 (ns)$	$A_2(kCnts)$	$\tau_2 (ns)$	$\langle \tau \rangle (ns)$	$\bar{\tau} (ns)$	χ^2
BODIPY	9.490	4.725	1.120	2.230	4.593	4.461	0.949

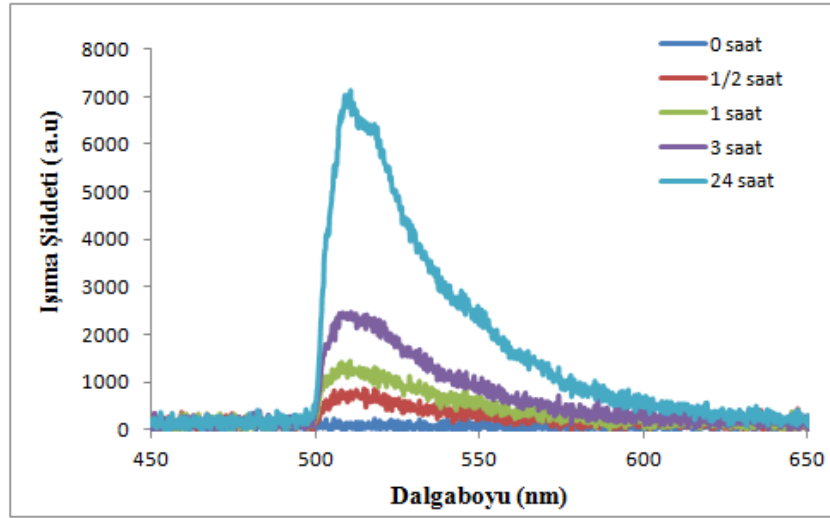
4.2.Organik Boya Moleküllerinin Yarı iletken Plaka Üzerindeki Işıma Karakterleri

Boya moleküllerini Germanyum yüzeyine bağlamak için tercih edilen ilk yöntem belirli bir konsantrasyonda hazırlanan boya çözeltisi içine daldırma yöntemi olmuştur. Bu yöntem ile organik boya moleküllerinin yarı iletken yüzeyine fiziksel olarak bağlanması amaçlanmıştır. Ancak yapılan denemeler sonrasında fiziksel olarak yüzeye yerleşen boya moleküllerinin ışına şiddetinin zayıf ve daha da önemlisi yüzey üzerinde sabit olmadığı anlaşılmıştır. Özellikle yarı iletken yüzeylerin FLIM mikroskobu ile yüksek çözünürlükte görüntülenebilmesi için boya moleküllerinin yüzeye çok iyi tutunması gerekmektedir. Bu nedenle boya moleküllerinin yarı iletken yüzeyine

kimyasal olarak bağlanmasına karar verilmiştir. Kimyasal bağlanma sürecinde, yüzey ajanı olarak 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) kimyasalı tercih edilmiştir. Silisyum aracılığı ile yüzeye tutunan APTES molekülünün açık olan NH₂ ucuna boya molekülleri kolayca bağlanabilir ve böylece boya molekülleri yüzeye kimyasal bağlarla sabitlenmiş olur. Literatürde “*silanizasyon işlemi*” olarak adlandırılan bu süreç, daha çok silisyum yarı iletkeni ya da cam yüzeyine boya moleküllerinin ve biyolojik yapıların sabitlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu tez çalışmasında silanizasyon işlemi BODIPY organik boya moleküllerinin yığınsal (bulk) germanyum ve nano yapılı germanyum yüzeyine bağlanması için kullanılmıştır.

4.2.1. APTES Çözeltisi içinde Bekleme süresinin Etkisi

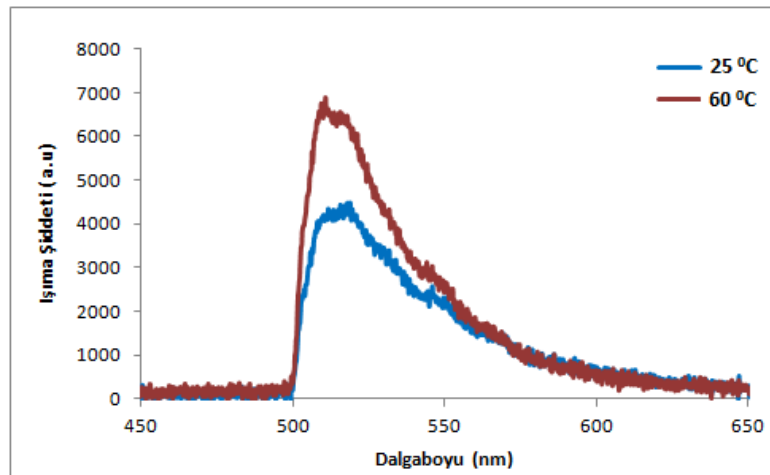
Germanyum yüzeyine kimyasal olarak tutunan BODIPY boya moleküllerinin ışımaya şiddeti fiber optik spektrometre (Ocean Optics, USB4000) kullanılarak ölçülmüştür. Bu fotoışıma ölçümlerini yapabilmek için optik masa üzerinde kurduğumuz düzeneğin resmi bir önceki bölümde Şekil 4.3’te verilmiştir. 0.5, 1, 3 ve 24 saat olmak üzere dört farklı bekleme süresi test edilmiştir. APTES çözeltisi içinde bekleme süresinin BODIPY boya moleküllerinin ışımaya spektrumları üzerindeki etkisi Şekil 4.4’de görülmektedir. BODIPY boya molekülünün her bir numunedeki maksimum değerinin 510 nm’ de olduğu görülmektedir. APTES süresindeki artış, yüzeye bağlanan boya molekülünün sayısının artmasına ve buna bağlı olarak fotoışıma şiddetinin önemli ölçüde artmasına neden olmuştur. Yığınsal (bulk) Germanyum plaka yüzeyinde elde edilen bu sonuçlardan dolayı, elektrokimyasal anodizasyon işlemine tabi tutulmuş ve yüzeyinde mikro ve nano boyutta yapıların oluştuğu Germanyum plakalarda APTES çözeltisi içinde kalma süresi olarak 24 saat uygulanmıştır. Nano-germanyum yüzeyine APTES aracılığıyla bağlanan BODIPY moleküllerinin fotoışıma spektrumu Şekil 4.6’da verilmiştir. Germanyum plaka yüzeyinin düz olmaması nedeniyle gözlemlenen ışımaya şiddeti, aynı koşullarda hazırlanan bulk germanyum yüzeyindeki ışımadan daha düşüktür.



Şekil 4.3. APTES uygulama süresinin fotoışıma üzerindeki etkisi

4.2.2. APTES Çözeltisinin Sıcaklığının Etkisi

Silanizasyon işleminde APTES ve boya bağlanma oranını iyileştirebilecek başka bir parametre de APTES çözeltisinin sıcaklığıdır. Germanyum plaka APTES çözeltisi içinde 24 saat bekletilirken, çözeltinin sıcaklığı 60 °C de sabit tutulmuştur. Silanizasyon işleminin diğer aşamaları ise değiştirilmeden aynen tatbik edilmiştir. Hazırlanan numunenin fotoışıma spektrumu Şekil 4.4’de verilmiştir. APTES çözeltisinin sıcaklığının yaklaşık olarak iki katın çıkması, yüzeye bağlanan boya moleküllerinin ışık şiddetini de iki kat arttırmıştır.

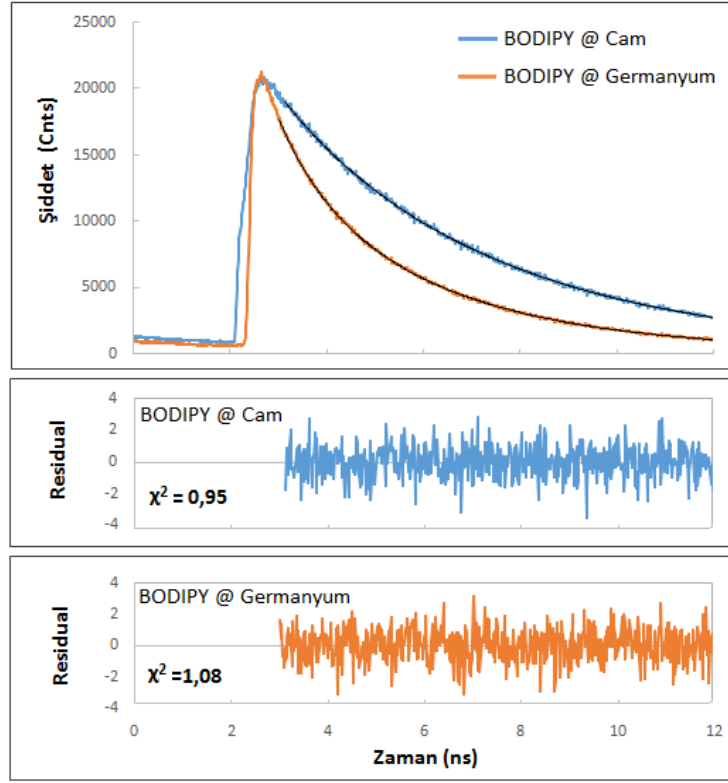


Şekil 4.4. APTES çözeltisinin sıcaklığının fotoışıma üzerindeki etkisi

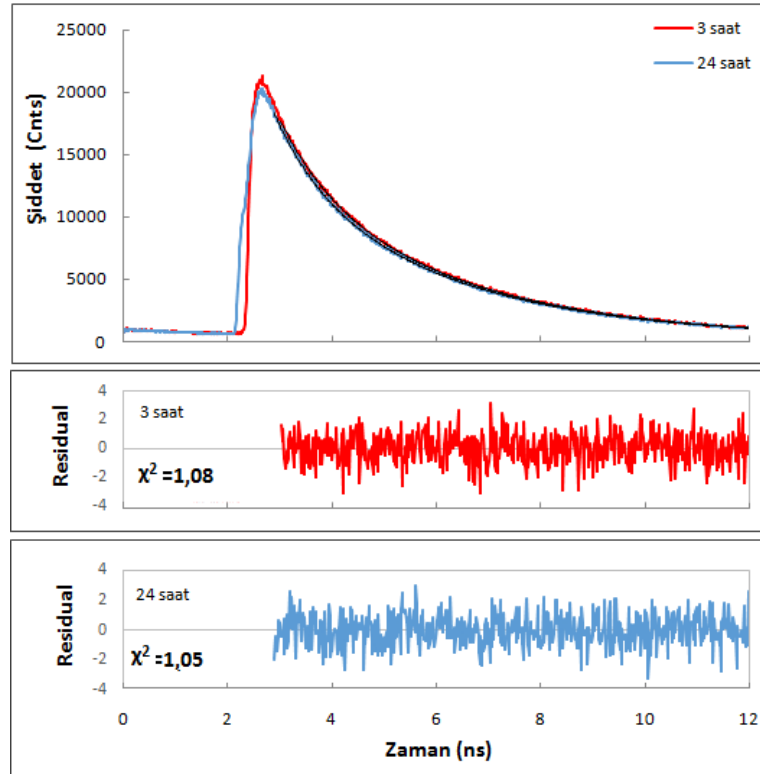
BODIPY boya moleküllerinin ışığa şiddetinin yanı sıra tek nokta yaşam ömrü ölçümleri de yapılarak, boya molekülünün serbest uzaydaki ve yığınsal germanyum plaka üzerindeki yaşam ömrü karşılaştırılmıştır. İlk çalışmalarımızda, BODIPY boya molekülünün serbest uzaydaki yaşam ömrü 4.461 ns olarak ölçülmüştü. Yığınsal germanyum plaka üzerine bağlanan boya molekülü için yaşam ömrü ölçümleri yapılmıştır. Serbest ve germanyum plaka üzerindeki boya moleküllerinin yaşam ömrü Şekil 4.5’de verilen grafikte kıyaslanmıştır. Germanyum plaka yüzeyine bağlanan moleküllerin yaşam ömrünün önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Ayrıca boya moleküllerinin yüzeye kimyasal olarak tutunmasında yardımcı olarak kullanılan APTES çözeltisi içinde bekleme süresinin yaşam ömrü üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Şekil 4.8’de verilen yaşam ömrü eğrilerine göre, APTES çözeltisinde bekleme süresi yaşam ömrü üzerinde herhangi bir değişikliğe neden olmamaktadır. 3 ve 24 saat APTES çözeltisinde bekletildikten sonra boya bağlanan her iki germanyum yüzeyinde de yaşam ömrü 2.72 ns civarında ölçülmüştür. BODIPY boya molekülünün yaşam ömrü parametreleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. BODIPY boya moleküllerinin yaşam ömrü parametreleri

BODIPY	$A_1(kCnts)$	$\tau_1 (ns)$	$A_2(kCnts)$	$\tau_2 (ns)$	$\langle \tau \rangle (ns)$	$\bar{\tau} (ns)$	χ^2
Cam Yüzeyinde	9.49	4.725	1.12	2.230	4.593	4.461	0.95
Germanyum Yüzeyinde (APTES-3 Saat)	12.85	3.350	4.59	0.956	3.129	2.720	1.08
Germanyum Yüzeyinde (APTES-24 Saat)	14.32	3.313	4.48	0.859	3.120	2.728	1.05



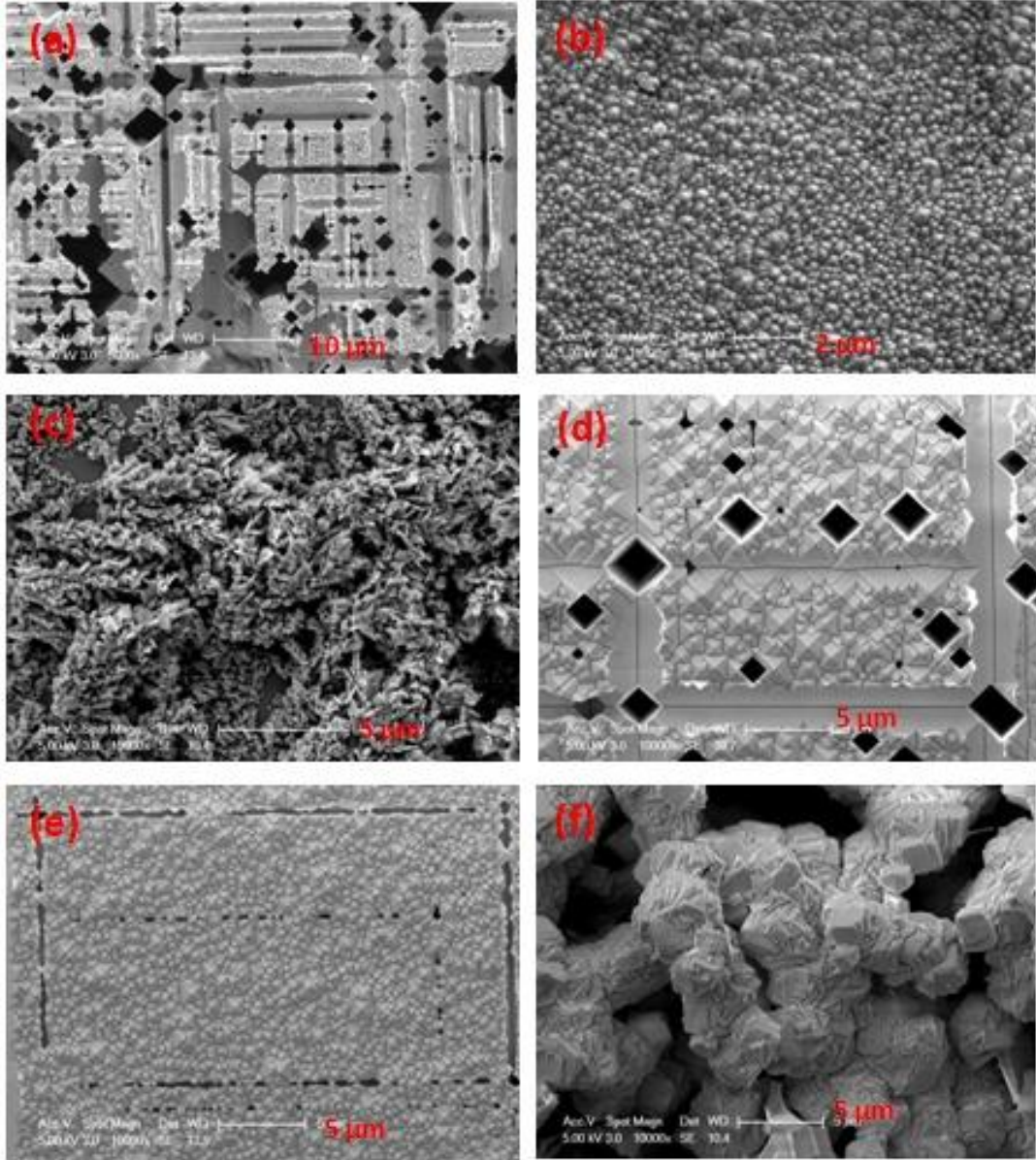
Şekil 4.5. Cam ve germanyum yüzeyine bağlanan BODIPY moleküllerinin yaşam ömrü



Şekil 4.6. APTES uygulama süresinin yaşam ömrü üzerindeki etkisi

4.3. Elektrokimyasal Anodizasyon ile Üretilen Germanyum Yüzeyler

Elektrokimyasal anodizasyon koşullarını değiştirerek farklı şekil ve boyutta germanyum mikro ve nano yapılar üretilmiştir. Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile 8 farklı numune üretilmiştir. Her bir numune için uygulanan anodizasyon parametreleri Çizelge 4.3'te özetlenmiştir ve üretilen yüzeylerin SEM resimleri Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Elektrokimyasal anodizasyon ile hazırlanan (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 numaralı germanyum numunelerinin SEM resimleri

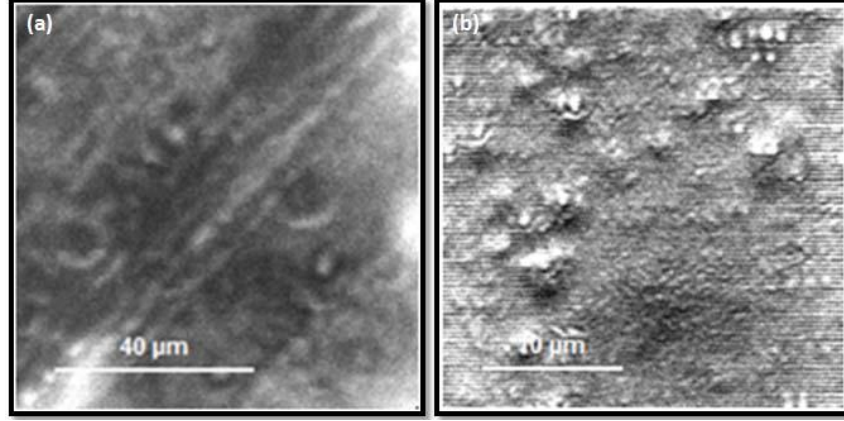
Çizelge 4.3. Elektrokimyasal anodizasyon ile hazırlanan germanyum numunelerin üretim koşulları

Numune No	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Anodizasyon Süresi (dk)	Aydınlatma Yönü	Aydınlatma Kaynağı	Elektrolit Çözeltisi
1	30	135	Katot	Darbeli lazer (470 nm)	HF+Etanol
2	50	45	Anot	Beyaz LED	HF+Etanol
3	50	45	Anot	Halojen lamba	HF+Etanol
4	50	45	Katot	Darbeli lazer (470 nm)	HF+Etanol
5	30	45	Katot	Darbeli lazer (405 nm)	HF+Etanol
6	50	45	Katot+Anot	Halojen lamba	HF+Etanol

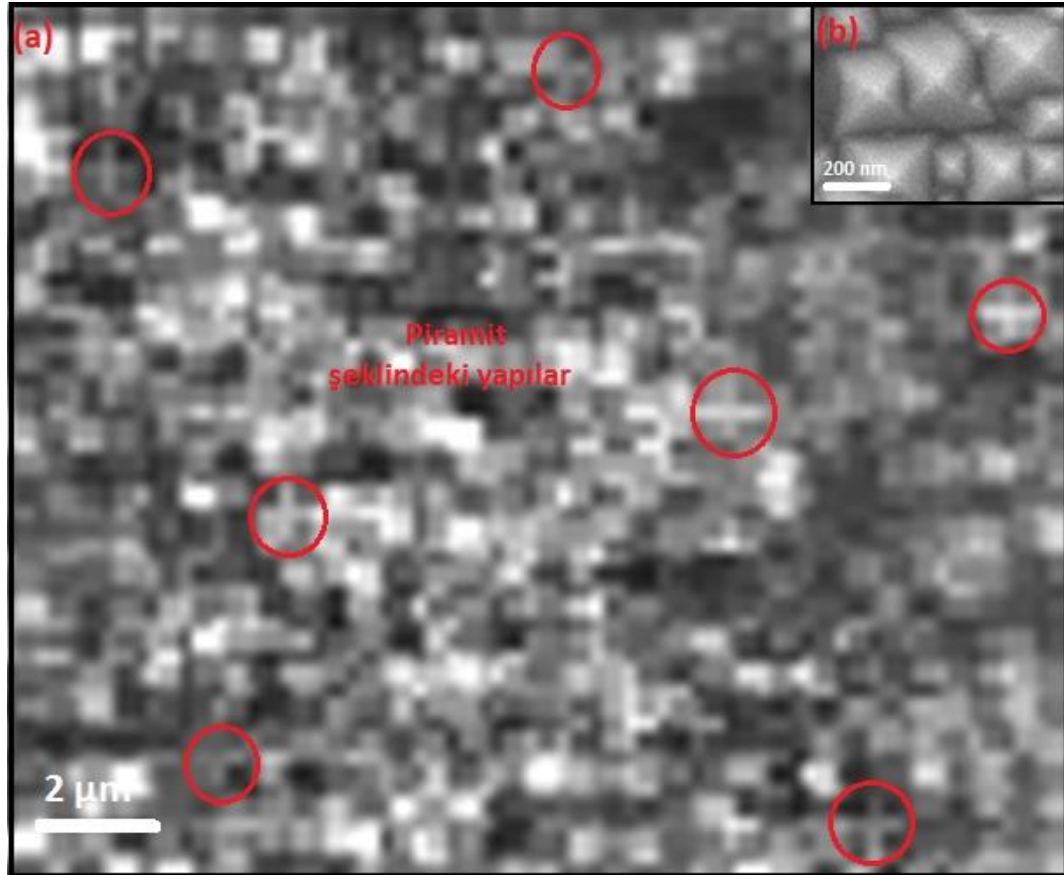
4.4. Yarı iletken Yüzeylerin FLIM Mikroskobu ile Görüntülenmesi

Elektrokimyasal anodizasyon işlemi ile yüzeyinde mikro ve nano boyutta yapılar oluşturulan Germanyum plaka APTES çözeltisi yardımıyla organik BODIPY boya molekülleri ile kaplanmıştır. Boya molekülleri ile germanyum yüzey arasındaki floresan yaşam ömrüne bağlı fotonik etkileşimler FLIM mikroskobu ile incelenmiştir. Bir önceki bölümde, numunenin APTES çözeltisi içinde bekleme süresi ve çözelti sıcaklığının, boya moleküllerinin yarı iletken yüzeyine tutunması üzerindeki etkisi fiber optik spektrometre ile incelenmiştir. En yüksek ışın şiddeti sıcaklığı 60 °C olan APTES çözeltisi içinde 24 saat bekletilen numunede gözlemlenmiştir. Bu bölümde ise APTES süresi ve sıcaklığının FLIM mikroskobu ile elde edilen numune görüntülerinin kalitesi ve çözünürlüğü üzerindeki etkisi incelenmiştir. Oda sıcaklığında APTES çözeltisi içinde 3 ve 24 saat bekletildikten sonra boya bağlanan numunelerden alınan ışın şiddetine bağlı FLIM görüntüsü Şekil 4.8’de verilmiştir. APTES süresinin artması görüntü çözünürlüğünün belli oranda artmasına sağlamıştır. Ancak, germanyum yüzeyinde SEM analizlerinde tespit edilen piramit şeklindeki yapılar net olarak gözlenememiştir. Yüzeye bağlanan boya moleküllerinin ışın şiddeti istenilen düzeyde olmadığından, görüntü kalitesini iyileştirememiştir. 60 °C’deki APTES çözeltisi içinde 24 saat bekletildikten sonra boya bağlanan Germanyum numunenin daha küçük ölçekte alınan

FLIM görüntüsü ise Şekil 4.9’de verilmiştir. Işıma şiddetinin artması ile numune yüzeyindeki piramitlerde görünmeye başlamıştır.



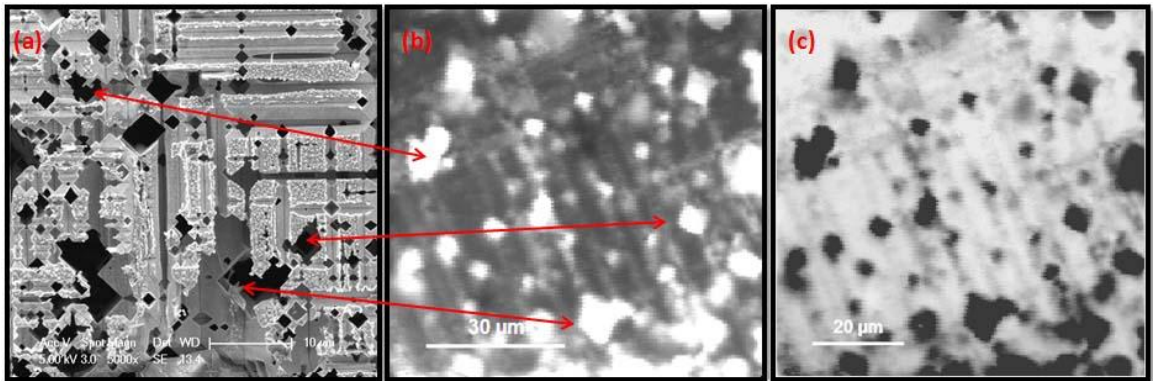
Şekil 4.8. Oda sıcaklığında APTES çözeltisi içinde (a) 3 ve (b) 24 saat bekletildikten sonra boya kaplanan germanyum numunesinin ışımaya bağlı FLIM görüntüsü



Şekil 4.9. 60 °C APTES çözeltisi içinde 24 saat bekletildikten sonra boya kaplanan germanyum numunesinin (a) ışımaya bağlı FLIM görüntüsü (b) SEM resmi

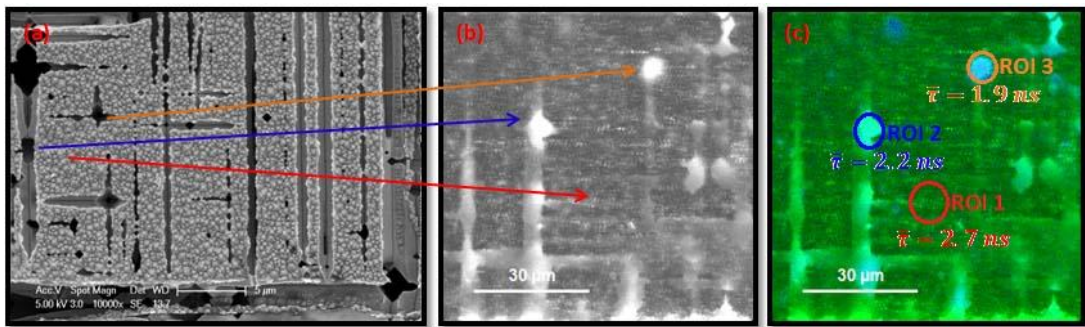
4.5. Germanyum Mikro Oyuklar içine Hapsedilen Boya Molekülleri

FLIM mikroskobunda görüntülemek amacıyla, 30 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda, katot yönünden 470 nm lazer ile aydınlatılarak 135 dk. elektrokimyasal anodizasyon işlemine maruz bırakılan 1 numaralı germanyum plaka yüzeyine BODIPY boya molekülleri yerleştirilmiştir. Boyama işleminden önce, germanyum plaka 60°C deki APTES çözeltisi içinde 24 saat bekletilmiştir. Söz konusu numunenin 5000X büyütme ile alınan SEM resmi Şekil 4.10 (a)'da verilmiştir. Anodizasyon süresinin uzun olması nedeniyle numune yüzeyinde önemli ölçüde deformasyon olduğunu ve yüzeyde mikron mertebesinde büyük delikler var olduğunu SEM analizinde görülmektedir. FLIM resminin elde edilmesi için, numune yüzeyinde piezo tabla ile $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ 'lik bir alanda tarama yapılmıştır. FLIM resimleri ışıma şiddetine ve ışıma yaşam ömrüne bağlı olarak elde edilmektedir. Işıma şiddetine bağlı FLIM resmi Şekil 4.10 (b)'de verilmiştir. Elde edilen FLIM resminde bazı bölgelerde ışımının oldukça güçlendiği görülmektedir. Işımanın güçlendiği bu bölgelerin, numune yüzeyinde oluşan delikler olduğu düşünülmektedir. Bu fikrimizi desteklemek amacıyla, ışıma şiddetini ters çevirerek FLIM resmini yeniden inceledik. Işıma şiddetinin ters çevrildiği FLIM resmi ise Şekil 4.10(c)'de verilmektedir. Bu resim incelendiğinde, ışımının güçlendiği bölgelerin aslında numune yüzeyinde oluşan oyuklar olduğu ve SEM resimlerin deki oyuklara çok benzer yapıda olduğu açıkça görülmektedir.

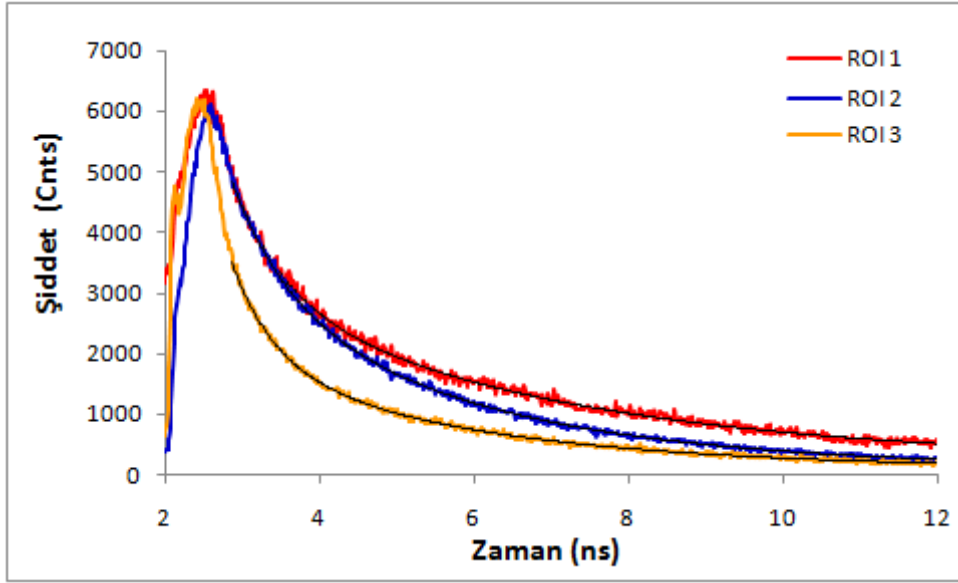


Şekil 4.10. Elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen 1 numaralı germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) ışıma şiddetine bağlı FLIM resmi (c) Işıma şiddetinin ters çevrildiği FLIM resmi

Germanyum plaka yüzeyinden alınan ışıma şiddetine bağlı FLIM resmine göre, germanyum yüzeyindeki mikro oyuklar içine yerleşen boya moleküllerinin ışıma şiddeti önemli ölçüde artmaktadır. Işıma şiddetinin yanı sıra mikro uyuklar içine hapsedilen boya moleküllerinin yaşam ömrü üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Bu kez 50 mA/cm² akım yoğunluğunda 45 dakika boyunca 470 nm darbeli lazer ile aydınlatılarak üretilen 4 numaralı numunenin yüzeyine aynı şekilde BODIPY boya molekülleri yerleştirilmiştir. Boyanan numunenin SEM resmi Şekil 4.11 (a)'da verilmiştir. SEM resimlerinden numune yüzeyinde mikro boyutta derin oyukların ve derinliği çok daha az uzun kanalların açıldığı görülmektedir. Aynı numune yüzeyinde piezo tabla ile 80 X 80 µm² 'lik bir alanda tarama yapıldığında elde edilen ışıma şiddetine bağlı FLIM resmi Şekil 4.11(b)'de ve ışıma yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi Şekil 4.11 (c)'de verilmiştir. Daha önceki numunede olduğu gibi, FLIM resimlerinde numune yüzeyindeki mikro oyuklar içinde ışıma şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Yaşam ömrü analizleri FLIM resmi üzerinde ROI (Region of Interest) bölgeleri seçilerek yapılmıştır. İlk ROI bölgesi numune yüzeyindeki piramitlerin olduğu kısımda seçilmiştir. Bu bölge içindeki ortalama yaşam ömrü, çift üstel fonksiyona fit edilerek 2.7 ns olarak hesaplanmıştır. İkinci ROI bölgesi olarak numune yüzeyinde oluşan uzun kanallar içinde bir bölge seçilmiştir. Bu bölgede ortalama yaşam ömrü ise 2.2 ns olarak hesaplanmıştır. Son olarak, derin bir mikro oyuğun bulunduğu bölgede ROI alanı seçilmiştir. Mikro oyuk içine hapsedilen boya molekülün yaşam ömrü ise 1.9 ns olarak hesaplanmıştır. Bütün ROI bölgelerinden elde edilen ortalama yaşam ömrü eğrileri Şekil 4.11'de ki grafikte verilmektedir. Ayrıca çift üstel fonksiyon ile yapılan yaşam ömrü analiz parametreleri Çizelge 4.4'de özetlenmiştir.



Şekil 4.11. Elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen 4 numaralı germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) ışıma şiddetine bağlı FLIM resmi (c) ışıma yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi

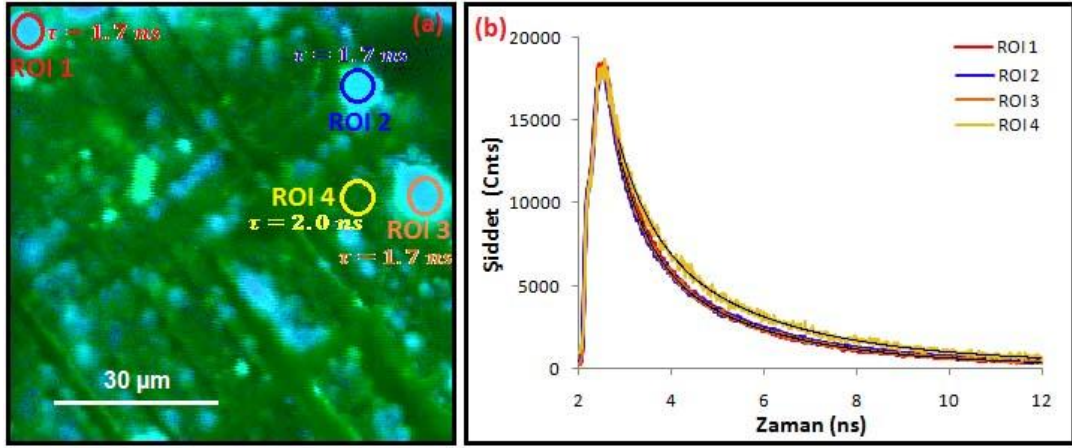


Şekil 4.12. 4 numaralı numune için seçilen ROI bölgelerinde ki ortalama yaşam ömrü eğrileri

Çizelge 4.4. 4 numaralı numune üzerinde seçilen ROI bölgelerinde hesaplanan yaşam ömrü parametreleri

BODIPY	$A_1(kCnts)$	$\tau_1(ns)$	$A_2(kCnts)$	$\tau_2(ns)$	$\bar{\tau}(ns)$	χ^2
ROI 1	1.063	4.130	0.732	0.647	2.708	1.01
ROI 2	2.981	3.023	1.808	0.704	2.147	1.03
ROI 3	1.559	3.100	1.500	0.551	1.852	1.04

Elektrokimyasal anodizasyon ile katot yönünden 405 nm lazer ile aydınlatılarak hazırlanan 5 numaralı germanyum plaka üzerine de BODIPY boya molekülleri kimyasal olarak bağlanmış ve numune yüzeyinden piezo tabla ile 80 X 80 μm^2 'lik bir alanda tarama yapılarak FLIM resmi alınmıştır. Yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi Şekil 4.13 (a)'da verilmiştir. FLIM resmi alındıktan sonra, numune yüzeyinde dört farklı ROI bölgesi seçilmiştir. Seçilen ROI bölgelerindeki ortalama yaşam ömrü eğrileri Şekil 4.13(b)'de verilmiştir. Çift üstel fonksiyon eşleme yöntemi ile elde edilen yaşam ömrü parametreleri ve ortalama yaşam ömrü değerleri Çizelge 6'da özetlenmektedir. Numune yüzeyindeki mikro oyuklar içinde ışığa yaşam ömrü 1.7 ns iken, piramit formunda yapıların bulunduğu yüzeylerde ışığa yaşam ömrü 2.0 ns olarak hesaplanmıştır.



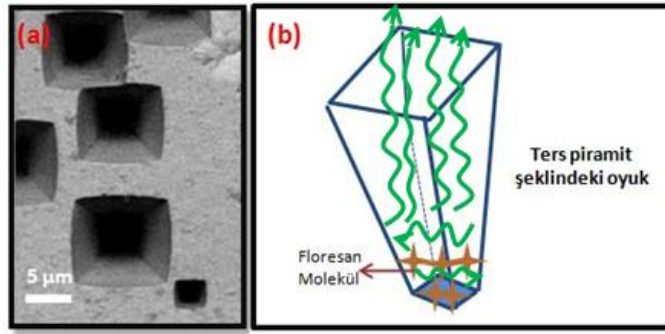
Şekil 4.13. Katot yönünden 405 nm lazer ile aydınlatılarak üretilen 5 numaralı germanyum yüzeyin (a) ışımaya yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi (b) seçilen ROI bölgelerindeki ortalama yaşam ömrü eğrileri

Çizelge 4.5. 5 numaralı numune üzerinde seçilen ROI bölgelerinde hesaplanan yaşam ömrü parametreleri

BODIPY	$A_1(kCnts)$	$\tau_1(ns)$	$A_2(kCnts)$	$\tau_2(ns)$	$\bar{\tau}(ns)$	χ^2
ROI 1	3.776	2.643	3.478	0.671	1.698	1.015
ROI 2	5.479	2.657	4.430	0.600	1.741	1.100
ROI 3	7.136	2.600	6.130	0.626	1.688	1.026
ROI 4	0.901	2.92	0.626	0.720	2.018	0.993

Zaman uyumlu tek foton sayma tekniği ve FLIM mikroskobu ile yaptığımız ölçümler sonucunda, germanyum plaka yüzeyinde oluşan mikro boyuttaki oyuklar içine hapsedilen boya moleküllerinin yaptığı ışımaya önemli ölçüde kuvvetlendiği ve ışımaya yaşam ömrünün azaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan her bir analizde mikro oyuk içinde ışımaya şiddetinin 10 kat ve üstü oranlarda arttığı gözlemlenmiştir. Yığımsal germanyum plaka yüzeyindeki yaşam ömrünün 2.7 ns olduğu dikkate alınır, mikro oyuk içindeki yaşam ömrünün 1.7 ns 'ye kadar azaldığını söyleyebiliriz. Germanyum yüzeyinde açılan mikron büyüklüğündeki oyuklarında ters piramit formuna sahip olduğu, Şekil 4.14 (a)'da verilen SEM resminde açıkça görülmektedir. Germanyum mikro oyukların

içine APTES aracılığı ile organik floresan moleküller bağlanmıştır. Şekil 4.14 (b)'de germanyum oyuk ve boya molekülleri ile oluşturulan fotonik yapının şematik gösterimi verilmektedir. Kare tabanlı ters piramitler üç boyutlu yapısı itibari ile derinlik attıkça genişliği azalan bir oyuk yapısına sahiptir. Örneğin, ters piramitlerin girişi $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ alanına sahip bir kare olmasına rağmen, derinlere indikçe bu alan nanometre mertebesine kadar azalır. BODIPY boya moleküllerinin ışınım dalga boyunun 500 nm olduğunu düşünürsek, piramitlerin en alt kısımlarına bağlanan boya molekülleri ışınım dalga boyundan daha küçük bir ortama hapsedilmiş olur. Germanyum oyuk içinde oluşan ışınım ters piramidin duvarları arasında tam yansımalarla uğrayarak kuvvetlenir. Elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen germanyum ters piramit şeklindeki oyuklar Purcell etkisinin gözlemlendiği fotonik yapılara bir alternatif olarak kabul edilebilir.

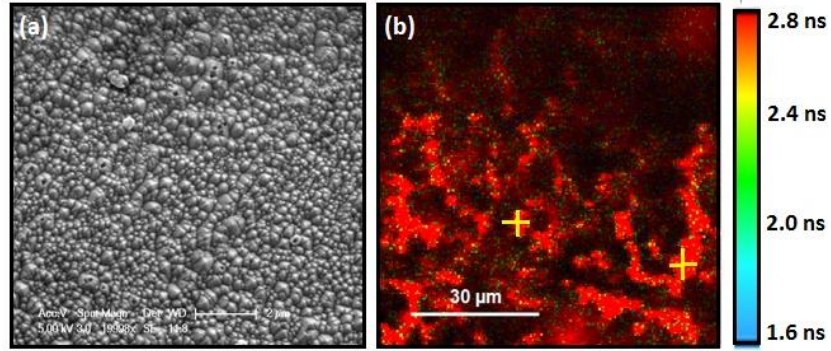


Şekil 4.14. Germanyum yüzeyinde oluşan ters piramit şeklindeki oyukların (a) SEM resmi
(b) oluşan fotonik yapının şematik gösterimi

4.6. Germanyum Nano Yapılar ve Boya Molekülleri Arasındaki Elektron Transferi

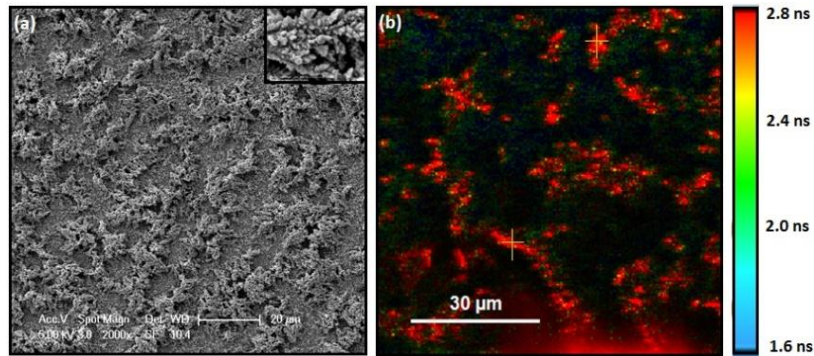
Farklı şekil ve boyutlara sahip olan 2, 3, 4, 5 ve 6 numaralı germanyum yüzeylerin üzerine BODIPY boya molekülleri kimyasal olarak bağlanmıştır ve FLIM mikroskobu ile yüzey taraması yapılarak boya moleküllerinin yaşam ömrü ölçülmüştür. Farklı şekil ve yapıdaki yarı iletkenler üzerine yerleştirilmiş boya moleküllerinin FLIM mikroskobu ile elde edilen görüntülerinde, yaşam ömrünü daha iyi mukayese edebilmek için yaşam ömrünü temsil eden renk skalası özdeş olarak 1.6 ve 2.8 ns aralığında hesaplanmıştır. Ayrıca, FLIM resimlerinde genlik ağırlıklı yaşam ömrüne göre karşıtlık oluşturulmaktadır. Elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen 2 numaralı germanyum

yüzeyinde konik yapılar oluştuğu gözlemlenmiştir. Numune yüzeyinden alınan bir ışınım şiddetine bağlı bir FLIM görüntüsü ve yüzeyin SEM resmi Şekil 4.15'te verilmiştir. SEM resmine göre yüzeyde oluşan konik yapıların boyutları 50 ile 150 nm arasında değişmektedir. Numune yüzeyinde şiddet ağırlıklı ($\langle \tau \rangle$) ve genlik ağırlıklı floresan yaşam ömrü ($\bar{\tau}$) sırayla 5.9 ve 3.4 ns olarak hesaplanmıştır. BODIPY boya moleküllerinin yaşam ömrünün uzadığı gözlemlenmiştir.



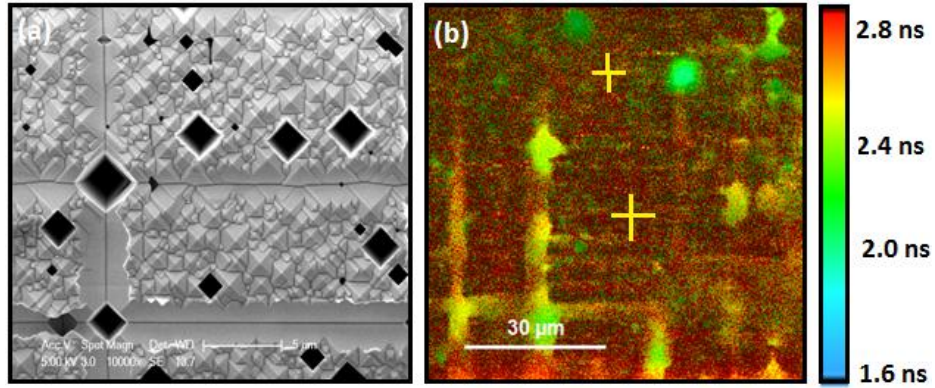
Şekil 4.15. 2 numaralı nano yapılyı germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) floresan yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi

Anot yönünden halojen lamba ile aydınlatılarak hazırlanan 3 numaralı germanyum yüzeyinde ise boyutları 50 nm'den daha küçük çubuk şeklindeki yapıların çam dallarını andıran bir şekilde birleşerek farklı bir nano yapı oluşturmuştur. Numunenin SEM resmi ve FLIM görüntüsü Şekil 4.16'da verilmiştir. Yüzeyde oluşan nano yapı çok küçük olduğu için FLIM görüntüsü istenilen çözünürlükte alınamamıştır. Ancak yüzey üzerindeki ortalama yaşam ömrünü görselleştirebilmek için kullanılmıştır. FLIM görüntüsüne göre yüzeyde ortalama genlik ağırlıklı yaşam ömrü 3.0 ns olarak hesaplanmıştır. BODIPY boya moleküllerinin yaşam ömrünün 3 numaralı numune yüzeyinde belirli bir arttığı gözlemlenmiştir.

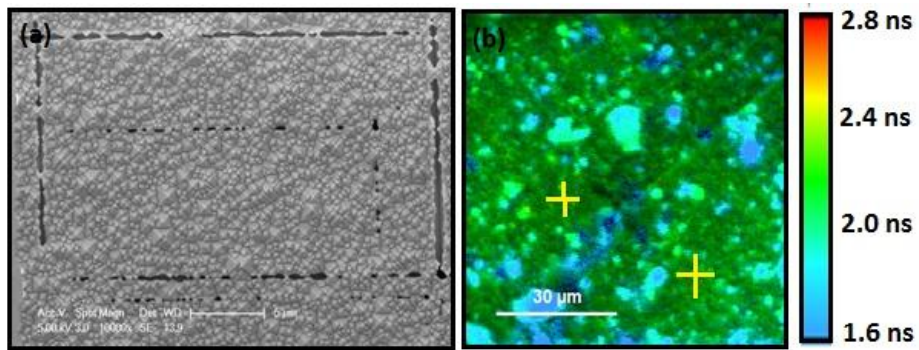


Şekil 4.16. 3 numaralı nano yapılyı germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) floresan yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi

Katot yönünden 470 nm lazer ile aydınlatılarak hazırlanan 4 numaralı germanyum yüzeyinde ise piramit şeklinde yapıların oluştuğu SEM resimlerinde görülmektedir. Benzer şekilde katot yönünden 405 nm lazer ile hazırlanan 5 numaralı germanyum yüzeyinde de piramit yapılar oluştuğu gözlemlenmiştir. Her iki numunenin aynı ölçekte verilen SEM resimleri kıyaslandığında, 405 nm lazer ile hazırlanan numunenin yüzeyinde oluşan piramitlerin boyutunun daha küçük olduğu görülmektedir. Genlik ağırlıklı yaşam ömrü aralığınının 1.6-2.8 ns olarak seçildiği FLIM resimleri (Şekil 4.17(b) ve 4.18(b)) karşılaştırıldığında ise, 405 nm ile hazırlanan daha küçük boyuttaki piramitlerin üzerinde boya moleküllerinin genlik ağırlıklı yaşam ömrü 2.0 ns iken, 470 nm lazer ile hazırlanan daha büyük piramitlerin yüzeyinde yaşam ömrü 2.6 ns'dir. FLIM resimlerinde renk ışımaya yaşam ömrünün yaklaşık değerini ifade etmektedir. Şekil 4.17 (b)'deki resmin ağırlıklı renginin kırmızı olması, numune yüzeyinde yaşam ömrünün 2.8 civarında olduğunu, Şekil 4.18 (b)'deki resmin ağırlıklı renginin yeşil olması ise numune yüzeyinde yaşam ömrünün 2.0 ns civarında olduğunu gösterir.

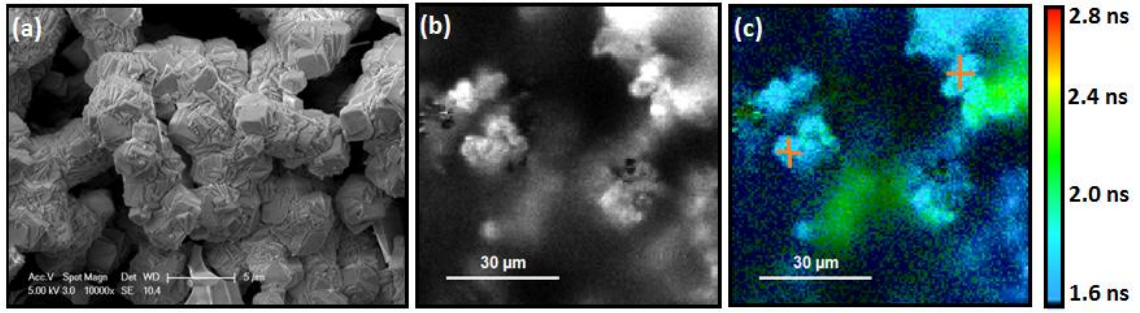


Şekil 4.17. 4 numaralı nano yapılı germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) floresan yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi



Şekil 4.18. 5 numaralı nano yapılı germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) floresan yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi

Anot ve katot uçlarının beş dakika ara ile ters çevrildiği bipolar elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen 6 numaralı germanyum yüzeyinde ise yaklaşık $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ boyutlarına sahip kare şeklindeki plakalar üst üste binerek farklı bir yüzey morfolojisi oluşturmuştur. Üretilen yüzeyin SEM resmi Şekil 4.19 (a)'da verilmiştir. Bu numunenin yüzeyine de BODIPY boya molekülleri kimyasal olarak bağlanmış ve yüzeyin FLIM görüntüsü elde edilmeye çalışılmıştır. Sem resimlerinde de anlaşılacağı gibi, numune yüzeyinde çok fazla derinlik farkı oluşmaktadır. Bu nedenle FLIM görüntüleri alınırken, görüntünün netleştirilmesin de sıkıntı yaşanmıştır. Elde edilen ışımaya şiddetine bağlı ve yaşam ömrüne bağlı FLIM resimleri Şekil 4.19 (b) ve (c)'de verilmiştir. Nano plakalar üzerine yerleştirilen BODIPY boya moleküllerinin ortalama floresan yaşam ömrü ise 1.8 ns olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.19. 6 numaralı nano yapılı germanyum yüzeyin (a) SEM resmi (b) floresan ışımaya şiddetine (c) yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi

Kimyasal olarak BODIPY boya molekülleri bağlanan beş farklı numunenin yüzeyinde seçilen ikişer farklı noktada ortalama yaşam ömrü hesaplanmıştır. Bu noktaların konumları FLIM resimleri üzerinde de işaretlenmiştir. Çift üstel fonksiyon ile eşleştirilerek hesaplanan yaşam ömrü parametreleri Çizelge 4.6'da özetlenmiştir. BODIPY boya moleküllerinin işlem görmemiş yığınsal germanyum plakalar üzerindeki yaşam ömrünün 3.12 ns olduğu dikkate alınır, farklı şekil ve boyuttaki germanyum yüzeyler üzerine yerleştirilen boya moleküllerinin yaşam ömrünün önemli ölçüde artıp azalmaktadır. Boya moleküllerinin yaşam ömrünün değişmesine neden olan etki, yarıiletken ve floresan moleküller arasında ortaya çıkan elektron transferidir. Foton içeren elektron transferi olarak adlandırılan bu süreçte, floresan molekülden yarıiletkene

ya da yarıiletken floresan molekülün uyarılmış enerji seviyesine elektron geçişi söz konusudur.

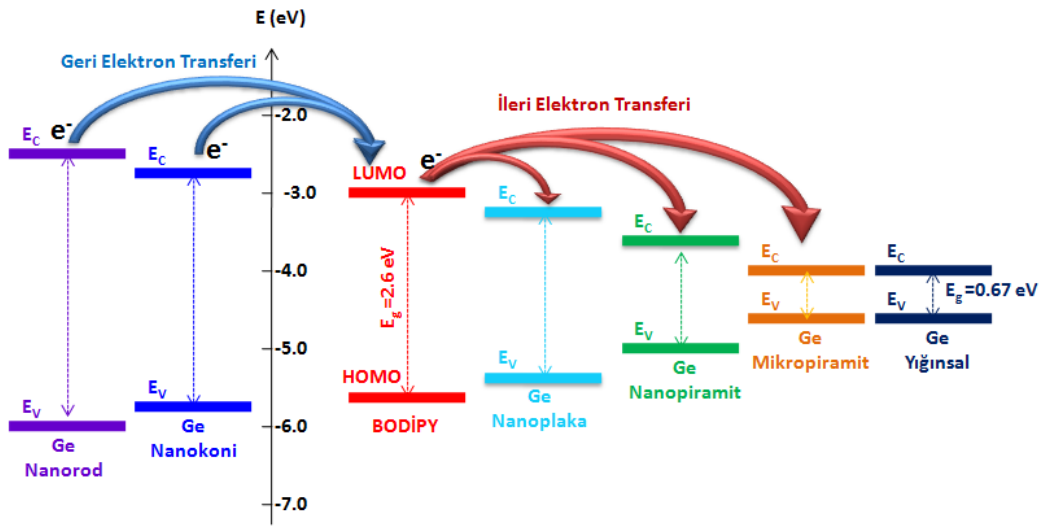
Çizelge 4.6. Farklı şekil ve boyuttaki germanyum yüzeyler üzerinde seçilen ikişer noktada hesaplanan yaşam ömrü parametreleri

Numune No	$A_1(kCnts)$	$\tau_1(ns)$	$A_2(kCnts)$	$\tau_2(ns)$	$\langle\tau\rangle (ns)$	$\bar{\tau}(ns)$	χ^2
2	10.8830	6.4000	10.9610	0.5300	5.948	3.455	1.587
	10.2370	6.3200	10.1250	0.4940	5.902	3.423	1.788
3	10.402	5.960	10.475	0.533	5.440	3.02	1.280
	10.736	5.820	10.794	0.530	5.430	3.08	1.575
4	11.750	3.285	4.175	0.649	3.112	2.594	1.083
	11.812	3.277	4.330	0.635	3.102	2.568	1.233
5	10.901	2.920	10.626	0.720	2.602	2.018	0.993
	22.740	2.930	14.870	0.701	2.629	2.049	1.057
6	4.772	2.686	3.659	0.576	2.388	1.770	1.171
	9.350	2.655	6.738	0.569	2.376	1.781	1.169

Yarı iletkenlerde yasak bant aralığı ve buna bağlı olarak iletim ve değerlik enerji seviyelerinin konumları, yarı iletkenin boyutlarını nanometre mertebesine indirilmesi ile değiştirilebilir. Hatta görünür bölgede ışımaya yapmayan yığınsal bir silisyum yarıiletkeninin boyutları nanometre mertebesine indirildiğinde, yasak bant aralığı genişlediği için görünür bölgede ışımaya yapar hale gelir. Kuantum sınırlama etkisi olarak adlandırılan bu durum germanyum yarıiletkeni içinde geçerlidir. Tez kapsamında boya molekülleri ile etkileşimi incelenen germanyum nano yapıların görünür bölgedeki fotoışımaya özellikleri başka bir tez çalışmasında incelenmiştir.(Özünal, 2016)

BODIPY boya molekülü ve yarıiletken nano yapılar arasında gerçekleşen elektron transferinin şematik gösterimi Şekil 4.20’de verilmiştir. Yığınsal germanyum plakada iletim bandının en alt kısmının enerji seviyesi için germanyumun elektron afinitesi değeri kullanılabilir. Elektron afinitesi yarı iletkenin iletim bandının en alt seviyesinden bir elektron koparmak için gerekli olan enerji değeri olarak tanımlanır. Germanyumun elektron afinitesi 4.0 eV olduğu bilinmektedir. (Yamasaka ve ark., 2016) Bu nedenle Şekil 4.20’de çizilen diyagramda yığınsal haldeki germanyumun iletim bandının enerjisi -4.0 eV olarak çizilmiştir. BODIPY boya molekülünün LUMO ve HOMO enerji seviyeleri Collado ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sırayla -2.95 ve -5.87 olarak ölçülmüştür. (Collado ve ark., 2011) Literatürden elde edilen bilgilere göre

yığınsal germanyumun iletim bandı boya molekülünün LUMO enerji seviyesinden daha düşüktür ve boya molekülünden yarıiletkene ileri yönde elektron transfer edilebilir. BODIPY boya moleküllerinin cam üzerindeki şiddet ağırlıklı floresan yaşam ömrü 4.59 ns iken, aynı boya moleküllerinin yığınsal germanyum plaka üzerindeki yaşam ömrü 3.12 ns olarak ölçülmüştür. Yığınsal haldeki germanyuma belli oranda elektron geçişi söz konusudur. Geçiş oranını arttırmak için germanyum yüzeyinin iletim bandı boya molekülünün LUMO enerji seviyesine yaklaştırılmalıdır. Bunun en kolay yolu germanyum yüzeyinde farklı şekil ve boyutta nano yapılar üretmektir.



Şekil 4.20. BODIPY boya molekülü ve yarıiletken nano yapılar arasında gerçekleşen elektron transferinin şematik gösterimi

Floresan yaşam ömrüne bağlı yapılan ölçümler yarıiletkenin enerji bant yapısının yüzey morfolojisi ile kontrol edilebildiğini kanıtlamaktadır. Örneğin, 4 numaralı germanyum yüzeyinde büyük piramitlere bağlanan boya moleküllerinin şiddet ağırlıklı yaşam ömrü yığınsal haldeki germanyuma bağlanan boya moleküllerinin yaşam ömründen çok farklı değildir. Bu nedenle, yarı iletkenin boyutu yeteri kadar küçülmediği için band yapısının değişmediğini söyleyebiliriz. Ancak 5 numaralı numunedeki gibi yüzeyde çok daha küçük piramitlerin oluşması sağlandığında, bu kez piramitlere bağlanan moleküllerin floresan yaşam ömrü 2.6 ns'ye düşer. Bu azalmanın nedeni piramit boyutlarının küçülmesi ile birlikte, germanyumun yüzeyin iletim bandının daha yüksek enerji seviyelerine doğru kayması ve boya molekülünün LUMO enerji seviyesine yaklaşmasıdır. Böylece floresan molekülün LUMO enerji seviyesinden yarıiletkenin

iletim bandına elektron geçişi daha kolay olur. LUMO enerji seviyesindeki elektronların bir kısmı ışıma yapmadan yarıiletkene geçtiği için istatistiksel olarak hesaplanan floresan yaşam ömrü azalır. 6 numaralı numune yüzeyinde oluşan kalınlığı nanometre mertebesinde olan plakalara bağlanan boya moleküllerinin yaşam ömrü ise 2.3 ns olarak ölçülmüştür. Yaşam ömrünün daha da azalması, yarıiletkenin iletim bandının boya molekülünün LUMO enerji seviyesine iyice yaklaştığının ve elektron transfer oranının arttığıının bir göstergesidir. Şiddet ağırlıklı floresan yaşam ömrü ($\langle\tau\rangle$) ölçümleri kullanılarak hesaplanan elektron transfer oranları Çizelge 4.7'de verilmiştir. En yüksek transfer oranının 6 numaralı numunede olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. BODIPY boya molekülü ve yarıiletken nano yapılar arasında ki elektron transfer oranları

Numune	Ge-Nanoyapılar	Transfer Yönü	$\tau_{Boya+Nanoyapı}$ (ns)	k_{ET} (s^{-1})
2	Ge-Nanokoni	Geri Elektron Transferi	5.9	5×10^7
3	Ge-Nanorod		5.4	3×10^7
4	Ge-Mikropiramit	İleri Elektron Transferi	3.1	10×10^7
5	Ge-Nanopiramit		2.6	17×10^7
6	Ge-Nanoplaka		2.3	22×10^7
	Ge-Yığınsal		3.1	10×10^7

Germanyum yüzeyinde çok daha küçük yapıların oluşturulduğu 2 ve 3 numaralı numunelerde yapılan floresan yaşam ömrü ölçümlerinde ise boya moleküllerinin yaşam ömrünün serbest uzaydaki yaşam ömrü değerine göre uzadığı tespit edilmiştir. Yarı iletkenin boyutunun daha da küçülmesi yasak bant aralığının genişlemesine ve boya molekülün LUMO enerji seviyesinin üzerine çıkmasına neden olmuştur. Bu nedenle artık boya molekülünden yarıiletkenin iletim bandına elektron geçişi mümkün değildir. Ancak kullanılan yarı iletken elektron yoğunluğu fazla olan n tipi bir malzeme olduğundan, yarıiletkenden boya molekülüne elektron geçişi söz konusu olabilir. Geri elektron transferi olarak adlandırılan bu sürecin gerçekleşmesi sonucu boya molekülünün yaşam ömrü artmaktadır.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon tekniği ile üretilen germanyum nano yüzeyler FLIM mikroskobu ile görüntülenmeye çalışılmış ve BODIPY boya molekülleri ile germanyum arasındaki yaşam ömrüne bağlı fotonik etkileşimler analiz edilmiştir. Germanyum nano yüzeyler üzerine boya molekülleri APTES molekülleri aracılığı ile kimyasal olarak bağlanmıştır. Literatürde, boya moleküllerini silisyum yarıiletkeni üzerine APTES aracılığı ile bağlanmasını anlatan çalışmalar olmasına rağmen, germanyum yüzeyler üzerine bağlanmasını içeren herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, tez kapsamında boya moleküllerinin yığımsal ve nano yapılar içeren germanyum yüzeyine bağlanması detaylı olarak çalışılmış ve boya molekülleri başarılı bir şekilde germanyum yüzeyine bağlanması sağlanmıştır. Fiber optik spektrometre ile alınan fotoişma spektrumları ve FLIM mikroskobu ile elde edilen yüzey görüntüleri, boya moleküllerinin germanyum yüzeyine kimyasal olarak bağlandığını göstermektedir.

Elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile aşındırılan germanyum yüzeyler üzerinde mikron mertebesinde oyukların olduğu SEM resimlerinde gözlemlenmiştir. Söz konusu oyuklar kare tabanlı ters piramitler şeklindedir ve derinlere indikçe oyukların genişliği nanometre mertebesine kadar azalmaktadır. FLIM mikroskobu ile elde edilen görüntülerde, bu oyuklar içine hapsedilen boya moleküllerinin ışma şiddetinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Literatürde germanyum oyuk içine hapsedilen boya moleküllerinin ışma karakteristiğini inceleyen bir çalışma bulunmamaktadır. Oyuk içinde hapsedilen ışığın güçlenmesi Purcell etkisi olarak adlandırılmaktadır ve literatür de mikropillar, mikrodisk ve fotonik kristal yapılarında aynı etki gözlemlenmiştir. Mikropillar, mikrodisk ve fotonik kristal yapılarının moleküler ışın epitaksi gibi çok pahalı tekniklerle üretildiği düşünülürse, elektrokimyasal anodizasyon gibi kolay ve ucuz bir yöntemle elde edilen ters piramit şeklindeki germanyum oyuklarda aynı etkinin gözlenmesinin literatür de önemli bir yere sahip olacağına inanıyoruz. Organik boyalar yerine kuantum verimi daha yüksek kuantum noktalar kullanılması ve uyarıcı kaynak olarak çok daha yüksek şiddete sahip lazerlerin kullanılması, germanyum oyuk içinde Purcell etkisinin daha da artmasını sağlayabilir. Böylece, elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen germanyum oyuklar ile yeni yarı iletken optoelektronik cihazların üretilmesine öncülük edebiliriz.

Elektrokimyasal anodizasyon parametrelerini değiştirerek germanyum yzeyinde nanokoni, nanoçubuk, nanoplaka, nano ve mikropiramitler şeklinde farklı yapılar üretilebilmiştir. Bu yapılar üzerine BODIPY boya molekülleri kimyasal olarak bağlanmış ve boya molekülleri ile germanyum yapılar arasındaki elektron transferi incelenmiştir. Yarı iletken bir malzemenin boyutları nanometre mertebesine indirildiğinde yasak bant aralığının genişlediği bilinmektedir. Hatta yarı iletkenin boyutlarını kontrollü bir şekilde değiştirerek, yarıiletkenin yasak bant aralığı istenilen seviyede ayarlanabilir. Yasak bant aralığının genişlemesi aynı zamanda iletim ve değerlik bandı enerji seviyelerinin değişmesi anlamına gelmektedir. Bir floresan moleköl yarıiletken üzerine yerleştirildiği zaman, daima floresan molekölün LUMO enerji seviyesinden yarıiletkenin iletim bandına elektron geçişi söz konusudur. Elektron transfer oranı ise floresan molekölün LUMO enerji seviyesi ile yarıiletkenin iletim bandının minimum seviyesi arasındaki enerji farkına bağlıdır. Bu fark azaldıkça, elektronların yarıiletkene geçme oranı artmaktadır. Bu tez çalışmasında BODIPY ve germanyum yzeyler arasındaki elektron transfer oranları floresan yaşam ömrü ölçümleri ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, BODIPY boya molekülleri ile germanyum yzeyler arasında elektron transferi söz konusudur. Yarı iletkenin boyutuna bağlı olarak elektron transfer oranı değişmektedir. Literatürde, silisyum ve boya molekülleri arasında elektron transferlerini inceleyen ve böylece silisyum temelli optoelektronik cihazların geliştirilmesinde alt yapı oluşturmuş olan çalışmalar bulunmaktadır. Ancak germanyum ve boya molekülleri arasındaki elektron transferi ilk kez bu tez çalışmasında inceleniştir. Bu nedenle elde edilen sonuçlar literatürde önemli bir yere sahip olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Aliaghaee, M., Ghafoori, F.H. ve Zandi, A., 2015. A New Method for Improving the Performance of Dye Sensitized Solar Cell using Macro-Porous Silicon as Photoanode. *Journal of Porous Materials*, 22, 1617-1626.
- Anglin, E.J., Schwartz, M.P., NG, V.P., Perelman, L.A. ve Sailor, M.J., 2004. Engineering The Chemistry and Nanostructure of Porous Silicon Fabry-Pérot Films for Loading and Release of a Steroid. *Langmuir*, 20, 11264–11269.
- Berezin, M.Y. ve Achilefu, S., 2010. Fluorescence lifetime measurements and biological imaging, *Chemical Reviews*, 12;110(5), 2641-84.
- Canham, L.T., 1993. Laser Dye Impregnation of Oxidized Porous Silicon on Silicon Wafers. *Applied Physics Letters*, 63, 337-339.
- Chatni, M.R., Li, G. ve Porterfield, D.M., 2009. Frequency-Domain Fluorescence Lifetime Optrode System Design and Instrumentation without a Concurrent Reference Light-Emitting Diode, *Applied Optics*, 48(29), 5528-36.
- Chouket, A., Elhouichet, H., Oueslati, M., Koyama, H., Gelloz, B. ve Koshida, N., 2007. Energy Transfer in Porous-Silicon/Laser-Dye Composite Evidenced by Polarization Memory of Photoluminescence, *Applied Physics Letters*, 91, 211902-211904.
- Chouket, H., Elhouichet, M., Oueslati, H., Koyama, B. ve Gelloz, N.K., 2007. Energy Transfer in Porous-Silicon/Laser-Dye Composite Evidenced by Polarization Memory of Photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 91, 211902.
- Collado, D., Casado, J., González, S.R., López Navarrete, J.T., Suau, R., Perez-Inestrosa, E., Pappenfus, Ted. M. ve M, Raposo, Manuela M., 2011. Enhanced Functionality for Donor–Acceptor Oligothiophenes by means of Inclusion of BODIPY: Synthesis, Electrochemistry, Photophysics, and Model Chemistry. *Chemistry - A European Journal*, 17(2), 498-507.
- Edmonds, A.M., Sobhan, M.A., Sreenivasan, V.K.A., Grebenik, E.A., Rabeau, J.R., Goldys, E.M. ve A.V, Zvyagin., 2013. Nano-Ruby: A Promising Fluorescent

Probe for Background-Free Cellular Imaging. *Particle & Particle Systems Characterization*, 30, 506-513.

Elson, D., Requejo-Isidro, J., Munro, I., Reavell, F., Siegel, J., Suhling, K., Tadrous, P., Benninger, R., Lanigan, P., McGinty, J., Talbot, C., Treanor, B., Webb, S., Sandison, A., Wallace, A., Davis, D., Lever, J., Neil, M., Phillips, D., Stamp, G. ve French, P., 2004. Time- Domain Fluorescence Lifetime Imaging Applied to Biological Tissue. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 3, 795-801.

Faklaris, O., Joshi, V., Irinopoulou, T., Tauc, P., Sennour, M., Girard, H., Gesset, C., Arnault, J.C., Thorel, A., Boudou, J.P., Curmi, P.A. ve Treussart, F., 2009. Photoluminescent Diamond Nanoparticles for Cell Labeling: Study of The Uptake Mechanism in Mammalian Cells. *ACS Nano*, 3, 3955-3962.

Forster, T. 1951. "Fluoreszenz organischer Verbindungen", Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen.

Gangadevi, K., Ramachandran, K. ve Srinivasan, R., 2014. Optical Studies on CIA IPc (dye) Decorated Porous Silicon for Solar cell Application. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, Volume 5, Issue 3.

Gaviola, E., 1926. Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen. *Annals of Physics*, 386, 681-710.

Gelloz, B., Harima, N., Koyama, H., Elhouichet, H. ve Koshida, N., 2010., Energy transfer from phosphorescent blue-emitting oxidized porous silicon to rhodamine 110. *Applied Physics Letters*, 97, 171107.

Grecco, H.E., Lidke, K.A., Heintzmann, R., Lidke, D.S., Spagnuolo, C., Martinez, O.E., Jares-Erijman, E.A. ve Jovin, T.M., 2004. Ensemble and Single Particle Photophysical Properties(two-photon Excitation, Anisotropy, FRET, Lifetime,Spectral Conversion) of Commercial Quantum Dots in Solution and in Live cells. *Microscopy Research and Technique*, 65, 169-179.

Green, M., 2004. Semiconductor Quantum Dots as Biological Imaging Agents. *Angewandte Chemie*, 43, 4129-4131.

- Green, M., Howes, P., Berry, C., Argyros, O. ve Thanou, M., 2009. Simple Conjugated Polymer Nanoparticles as Biological Labels. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, 465, 2751-2759.
- Horilova, J., Mateasika, A., Revilla-i-Domingoc, R., Raiblec, F., Chorvat, Jr.D. ve Marcek Chorvatova, A., 2015. Fingerprinting of Metabolic States by NAD (P)H Fluorescence Lifetime Spectroscopy in Living Cells: A Review. *Med Photon*, 27, 62-69.
- Hou, C., Bernal, M.P., Chen, C.C., Salut, R., Sada, C., Argiolas, N., Bazzan, M. ve Ciampolillo, M.V., 2008. Purcell effect observation in erbium doped lithium niobate photonic crystal structures, *Optics Communications*, 281, 4151–4154.
- Howes, P.D., Chandrawati, R. ve Stevens, M.M., 2014. Colloidal Nanoparticles as Advanced Biological Sensors. *Science*, 346.
- Howes, P., Green, M., Levitt, J., Suhling, K. ve Hughes, M., 2010. Phospholipid Encapsulated Semiconducting Polymer Nanoparticles: Their Use in Cell Imaging and Protein Attachment. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 3989-3996.
- Jablonski, A., 1935. Uer den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Zeitschrift für Physik*, 94, 38-46.
- Kashyout, A.H., Solimana, H., Nabil, M. ve Bishara, A., 2015. Impact of Congo Red Dye in Nano-Porous Silicon as pH-Sensor. *Sensors And Actuators B-Chemical*, 216, 279–285.
- Kuo, Y., Hsu, T.Y., Wu, Y.C., Hsu, J.H. ve Chang, H.C., 2013. Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy of Nanodiamonds in Vivo. *SPIE Proceeding*, 8635, 863503.
- Lakowicz, J.R., 2006. Principles of Fluorescence Spectroscopy. *3rd edition Springer*, New York.

- Makhal, A., Kumar, P., Lemmens, P. ve Pal, S.K., 2010. Manipulation of Spontaneous Emission Dynamics of Organic Dyes in The Porous Silicon Matrix. *Journal of Fluorescence*, 20, 283-290.
- Marcus, R.A., 1965. On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions, *The Journal of Chemical Physics*, 43, 679-701.
- Marcus, R.A. ve Sutin, N., 1985. Electron Transfers in Chemistry and Biology. *Biochimica et Biophysica Acta*, 811, 265-322.
- Michalet, X., Pinaud, F.F., Bentolila, L.A., Tsay, J.M., Doose, S., Li, J.J., Sundaresan, G., Wu, A.M., Gambhir, S.S. ve Weiss, S., 2005. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging and Diagnostics. *Science*, 307, 538-544.
- Mohan, N., Chen, C.S., Hsieh, H.H., Wu, Y.C. ve Chang, H.C., 2010. In Vivo Imaging and Toxicity Assessments of Fluorescent Nanodiamonds in *Caenorhabditis Elegans*. *Nano Letter*, 10, 3692-3699.
- Neugart, F., Zappe, A., Jelezko, F., Tietz, C., Boudou, J.P., Krueger, A. ve Wrachtrup, J., 2007. Dynamics of Diamond Nanoparticles in Solution and Cells. *Nano Letter*, 7, 3588-3591.
- Özünel, E., 2016. Yarı İletken Mikro ve Nano Yapıların Darbeli Lazer İçeren Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi ile Üretilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karaman.
- Purcell, E.M., 1946. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, 69, 681-681.
- Rehm, D. ve Weller, A., 1970. Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer, 259–271.
- Reitzenstein, S., Heindel, T., Kistner, C., Albert, F., Braun, T., Hopfmann, C., Mrowinski, P., Lermer, M., Schneider, C., Hofling, S., Kamp, M. ve Forchel, A., 2011. Electrically Driven Quantum Dot Micropillar Light Sources. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 17, 6.

- Resch-Genger, U., Grabolle, M., Cavaliere- Jaricot, S., Nitschke, R. ve Nann, T., 2008. Quantum Dots Versus Organic Dyes as Fluorescent Labels. *Nature Methods* 5, 763-775.
- Salcedo, J.W., Fernandez, J.R.F. ve Rubim, J.C., 2004. Nano-Composite of Porous Silicon and Organic Dye Molecules for Optical Gas Sensor and Lasing Medium. *Physica Status Solidi (C)*, S26–S30.
- Salonen, J., Laitinen, L., Kaukonen, A., Tuura, J., Bjorkqvist, M., Heikkilä, T. Vaha-Heikkilä, K., Hirvonen, J. ve Lehto, V.P., 2005. Mesoporous Silicon Microparticles for Oral Drug Delivery: Loading and Release of Five Model Drugs. *Journal of Controlled Release*, 108, 362–374.
- Sellés, J., Brimont, C., Cassabois, G., Valvin, P., Guillet, T., Roland, I., Zeng, Y., Checoury, X., Boucaud, P., Mexis, M., Semond, F. ve Gayral, B., 2016. Deep-UV nitride-on-silicon microdisk lasers. *Scientific Reports*, 6, 21650.
- Setzu, S., Solsona, P., Létant, S., Romestain, R. ve Vial, J.C., 1999. Microcavity Effect on Dye Impregnated Porous Silicon Samples. *The European Physical Journal Applied Physics*, 7, 59-63.
- Sreenivasan, V.K.A., Zvyagin, A.V. ve Goldys, E.M., 2013. Luminescent Nanoparticles and Their Applications in The Life Sciences. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25, 194101.
- Stern, O. ve Volmer, M., 1919. Uber Die Abklingungszeit der Fluoreszenz. *Physikalische Zeitschrift*, 20, 183-188.
- Stokes, G.G., 1852. On The Change of Refrangibility of Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 142, 463-562.
- Strickler, S.J. ve Berg, R.A., 1962. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *Journal of Chemical Physics*. 37, 814.
- Urayama, P. ve Mycek, M.A., 2003. Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy of Endogenous Molecules. Valeur, B., Berberan-Santos, M. N., 2012. Molecular Fluorescence. Principles and Applications, 2nd ed. Wiley, Weinheim.

- Vaccari, L., Canton, D., Zaffaroni, N., Villa, R., Tormen, M. ve Di Fabrizio, E., 2006. Porous Silicon as Drug Carrier for Controlled Delivery of Doxorubicin Anticancer Agent. *Microelectron. English*, 83, 1598–1601.
- Valeur, B. ve Berberan-Santos, M., 2011. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence Before The Emergence of Quantum Theory. *The Journal of Chemical Education*, 88, 731-738.
- Wu, E.C., Park, J-H., Park, J., Segal, E., Cunin, F. ve Sailor, M.J., 2008. Oxidation-Triggered Release of Fluorescent Molecules or Drugs from Mesoporous Si Microparticles. *Acs. Nano*, 2, 2401–2409.
- Yamasaka, S., Watanabe, K., Sakane, S., Takeuchi, S., Sakai, A., Sawano, K. ve Nakamura, Y., 2016. Independent control of electrical and heat conduction by nanostructure designing for Si-based thermoelectric materials. *Scientific Reports*, 6, 22838-22845.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ayşegül ŞAHİN
Doğum Tarihi ve Yer : 19.05.1989 / KARAMAN
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 05453850583
e-mail : sahinaysegul70@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Karamanoğlu Mehmetbey Ünv.	07.12.2016
Lisans	Dumlupınar Üniversitesi	2014
Lise	Yunuskent Lisesi(Yabancı Dil Ağırlıklı)	2007