



# Germanyum piramit dizisinin etkin yüzey silanizasyonu ve floresan etiketlenmesi: Optimizasyon ve karakterizasyon

## Efficient surface silanization and fluorescent labelling of germanium pyramid array: Optimization and characterization

Sabriye Açıkgöz<sup>1,\*</sup> , Hasan Yüngeviş<sup>1</sup> , Ayşegül Şahin<sup>1</sup> , Emin Özunal<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 70200, Karaman Türkiye

### Öz

Günümüzde homojen germanyum (Ge) piramit dizileri güneş hücreleri, fotodetektörler ve yeni nesil yarı iletken lazerler gibi pek çok uygulama alanında karşımıza çıkmaktadır. Germanyum piramit yüzeylerin kullanım alanlarının daha çok geliştirilebilmesi kimyasal ve biyolojik sensör gibi uygulamalarda da aktif olarak kullanılabilmesi için bu yüzeylerin biyolojik moleküllere hızlı cevap verecek şekilde modifiye edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada germanyum piramit yüzeylerinin 3-aminopropiltrietoksilan (APTES) ile modifiye edilerek biyolojik moleküllere açık olacak şekilde işlevselleştirilmesi için basit ve düşük maliyetli bir yöntem araştırılmıştır. APTES'in germanyum yüzeylerinde varlığını belirlemek için APTES ile modifiye edilmiş germanyum yüzeyler floresan BODIPY molekülleri ile etiketlenmiştir. Silanizasyon süreci boyunca, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının yığınsal germanyum ve piramit dizisine yerleşen APTES molekülleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Farklı reaksiyonlarla üretilen numuneler, fotoluminesans spektroskopisi (PL) ve floresan yaşam ömrü görüntüleme mikroskobu (FLIM) ile karakterize edilmiştir. APTES moleküllerinin oldukça iyi bir yüzey tutunması sağlayabilmesi için optimum reaksiyon süresi ve işlem sıcaklığı sırasıyla 24 saat ve 60 0C olarak belirlenmiştir. FLIM mikroskobu ile görüntülenen piramitler üzerinde BODIPY moleküllerinin yaşam ömrü 2,4 ns olarak ölçülmüştür. APTES uygulaması elektronik açıdan önemli yarı iletken yüzeylerde çeşitli molekülleri hareketsiz hale getirmek ve yüksek performanslı yeni optoelektronik cihazlar üretmek için sağlam ve güvenilir bir yol sunabilir.

**Anahtar kelimeler:** Germanyum piramit, APTES, Silanizasyon, BODIPY, FLIM mikroskobu.

### 1 Giriş

Gelişen teknoloji ile birlikte fonksiyonel optoelektronik aygıtların üretimine verilen önem her geçen gün artmaktadır. Bu optoelektronik aygıtların en temel bileşeni ise fonksiyonel yapıya sahip olan yarı iletken yüzeylerdir. Yığınsal bir yarı iletkenin yüzeyinde farklı şekil ve boyutlarda mikro ya da nano yapılar oluşturularak bu yarı iletken yüzeyin hem elektriksel hem de optik açıdan

### Abstract

Nowadays homogeneous germanium (Ge) pyramid arrays are emerging in many application areas such as solar cells, photodetectors and next-generation semiconductor lasers. To enhance the application areas of germanium pyramid surfaces, particularly in chemical and biological sensors, these surfaces need to be modified to rapidly respond to biological molecules. In this work, a simple and cost-effective method was investigated to modify germanium pyramid surfaces with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), enabling them to be functionalized for interaction with biological molecules. In order to establish the presence of APTES on germanium surfaces, APTES modified surfaces were labeled with fluorescent BODIPY molecules. During the silanization process, the effects of reaction time and reaction temperature were studied for the attachment of APTES on bulk germanium and pyramid array. The products of different reactions were characterized using photoluminescence spectroscopy (PL) and fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM). The optimum reaction time and processing temperature for a reasonably good surface coverage by APTES molecules were determined as 24 hour and 60 0C, respectively. The fluorescence lifetime of BODIPY molecules on pyramids monitored with FLIM microscope was measured as 2.4 ns. APTES treatment can offer a robust and reliable pathway to immobilize various molecules on electronically important semiconductor surfaces and fabricate new optoelectronic devices with high performance.

**Keywords:** Germanium pyramid, APTES, Silanization, BODIPY, FLIM microscope.

güçlendirilmesi ve böylece ona bazı nadir özelliklerin kazandırılması sağlanabilir [1,2]. Literatürde silisyum yarı iletken yüzeyinde kuantum noktalar [3], gözenekler [4,5], nano teller [6,7], nano koniler [8] ve nano piramitler [9-11] gibi farklı türden nano yapıların üretildiğini ve bu yüzeylerin yüksek performanslı aygıt tasarımında başarılı bir şekilde kullanıldığını gösteren pek çok çalışma bulunmaktadır. Silisyumun diğer yarı iletkenler ile kıyaslandığında uygun

\* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: sabriyeacikgoz@gmail.com (S. Açıkgöz)

Geliş / Received: 12.03.2024 Kabul / Accepted: 15.07.2024 Yayınlanma / Published: xx.xx.20xx

doi: 10.28948/ngumuh.1449020

maliyetli ve kolay ulaşılabilir olması aygıt uygulamalarında çokça tercih edilmesinin nedeni olarak görülebilir. Bununla birlikte, optoelektronik aygıt tasarımlarında silikona kıyasla daha yüksek elektron ve boşluk hareketliliği [12] ve daha büyük Bohr yarıçapına sahip olması [13] gibi nadir elektronik özellikleri nedeniyle germanyumun ilginç bir seçenek olabileceği unutulmamalıdır. Örneğin; lityum iyon piller ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalarda germanyumun, daha büyük teorik şarj-deşarj kapasitesi ile grafit ve oda sıcaklığında yüksek lityum iyon difüzyonu sayesinde de silisyuma rakip olan umut verici bir anot malzemesi olduğu bildirilmiştir [14, 15]. Ayrıca, germanyum nano yapılar yeni nesil alan etkili transistörler, fotodetektörler, lazerler gibi çok işlevli cihaz uygulamalarında büyük ilgi görmektedir [16-20].

Germanyum nano yapıların nadir özelliklerinden daha geniş spektrumda faydalanabilmek ve uygulama alanlarını geliştirebilmek için germanyum yüzeylere organik bileşiklerin kimyasal bağlar ile sabitlenebilmesi konusu üzerinde durulması gerekmektedir. Biyolojik moleküllerin konumlarının nanometre düzeyinde modellenmesi ve onların katı bir yüzey üzerinde hareketsiz hale getirilebilmesi (immobilizasyonu) ile ilgili yeni alternatif yöntemlerin geliştirilmesi, hem malzeme bilimi ve hem de biyomedikal uygulamalarında yeni teknolojik gelişmelerin ortaya çıkışını tetiklemektedir [21,22]. Örneğin; çeşitli enzim yapılarının inorganik malzemeler üzerinde immobilizasyonu sağlanarak kimyasal sensörler geliştirilebilmiştir [23]. Antikor ve antijenler, nükleik asitler (DNA, RNA), hücreler ve çeşitli hücresel yapıların yarı iletken bir yüzeye kontrollü bir şekilde bağlanması, bu yüzeylerin biyolojik sinyalleri algılayan yapay biyoreseptörler olarak kullanılmasına da imkân sağlamaktadır [24-28]. Bununla birlikte, literatürde pH duyarlı boya moleküllerinin katı yüzeylere bağlanması ile yüksek performanslı ve hassas pH sensörlerinin üretilebileceğini gösteren pek çok çalışma bulunmaktadır [29]. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, boya moleküllerinin migrasyonunun önlenmesi ve yüksek duyarlılığa sahip bir sensör üretilebilmesi için boya moleküllerinin yüzeye kimyasal olarak bağlanması elzemdir [30-32]. Son yıllarda, güneş hücrelerinin yapısında alkalasilane bir ara yüzeyin kullanılmasının hücre verimliliğinin ve yüzey kararlılığının artırılabilmesi üzerindeki etkileri incelenmektedir. Meroni ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada TiO<sub>2</sub> yüzeyinin alkalasilane ile fonksiyonel hale getirilmesinin güneş hücresinde gerçekleşen foton içeren oksitlenme sürecini iyileştirdiği hem deneysel hem de teorik olarak gösterilmiştir [33]. Hafeez ve ark. ise benzer bir çalışmayı amorf silisyum ince film hücreleri üzerinde gerçekleştirmiştir [34]. Elde edilen sonuçlar, silisyum güneş hücresinde n tipi tabakalar yerine toksik olmayan alkalasilane ara yüzeyinin yerleştirilmesinin hücrenin Schottky bariyerini azaltarak fotoakım verimliliğini %7.68 oranında iyileştirdiğini göstermektedir.

Organik moleküllerin katı yüzeyler üzerinde sabitlenmesini ve kararlı yüzeyler oluşturabilmesi için ilgili yüzeyler alkalasilane molekülleri ile iyileştirilmektedir. Silanizasyon olarak adlandırılan bu işlemde en yaygın olarak tercih edilen alkalasilane molekül ise APTES'tir [35].

APTES moleküllerinin ucunda bulunan NH<sub>2</sub> grupları sayesinde organik moleküller kolayca yüzeye tutunabilirler [36]. APTES moleküllerinin farklı şekil ve boyutlardaki silisyum yarı iletken yüzeylerine bağlanmasını inceleyen pek çok çalışma yapılmıştır. Literatürde APTES kullanılarak gözenekli silisyum yüzeylerinin daha fonksiyonel bir yapıya nasıl dönüştürülebileceğini ve bu yüzeylerin biyosensör uygulamalarında etkin bir şekilde kullanılabileceğini açıklayan çalışmalar bulunmaktadır [37-41]. Benzer şekilde, silanizasyon işlemine tabi tutulan silisyum ve silisyum dioksit nano parçacıkların çekme mukavemeti ve aşınma direncinin arttığı, metal iyonları için büyük absorpsiyon kapasitesi sergilediği, tepki süresi kısa olan kimyasal sensör uygulamalarında kullanılabilmesi ve medikal uygulamalarda ilaç taşıyıcı nano sistemler görevini başarıyla üstlenebileceği de görülmektedir [42-44]. Nano yapılar söz konusu olduğunda ilk aklı gelen ve geniş yüzey alanı sayesinde pek çok aygıt uygulamasında kendini gösteren silisyum nano teller üzerinde de aygıt performansını arttırmak amacıyla APTES uygulamasının yapılabileceği görülmektedir [45-47]. Literatürde silisyum yarı iletken yüzeylerin silanizasyonu üzerine bu kadar çok çalışma ve uygulama bulunmasına rağmen, germanyum yarı iletken yüzeylerinin silanizasyonu ile ilgili sadece birkaç araştırma vardır. Bu çalışmalardan ilki 1989 yılında Weigel ve Kellner tarafından germanyum kristal yapılar üzerinde gerçekleştirilmiştir [23]. Laumier ve arkadaşları tarafından yapılan güncel bir çalışmada ise germanyum nano tel tabanlı diyotların üretilmesi, germanyum yüzeyinin silanizasyonu ve bu yüzeylerin biyosensör olarak kullanılması incelenmiştir [48].

Bu çalışmada ise homojen germanyum piramit dizilerinin APTES molekülü ile silanizasyon süreci incelenmiştir. Germanyum piramit dizilerinin üretilmesi için ise çift hücreli elektrokimyasal aşındırma yöntemi tercih edilmiştir. Litografi, moleküler ışın epitaksi ve lazer ablasyonu gibi diğer yöntemler ile kıyaslandığında çift hücreli elektrokimyasal aşındırma kolay ve oldukça az maliyet gerektiren bir yöntemdir. Aynı zamanda, çift hücreli elektrokimyasal aşındırma akım yoğunluğu, aşındırma süresi, asit konsantrasyonu ve aydınlatma kaynağı gibi çok sayıda kontrol parametresine sahip bir yöntemdir. Her bir kontrol parametresini değiştirerek yarı iletken yüzeyinde farklı şekil ve boyutlarda nano yapılar üretilebilmektedir. Germanyum piramit yapılar günümüzde pek çok kullanım alanında potansiyel malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Örneğin, geniş yüzey alanı ve iyileştirilmiş ışık absorpsiyonu sayesinde germanyum piramit yapılar ile üretilen güneş hücrelerin de verimlilik önemli ölçüde artmaktadır [49,50]. Aynı zamanda, germanyum piramit dizileri fotodetektörlerde yüksek hassasiyet ve algılama kapasitesi gibi avantajlar sunabilmektedir [51]. Germanyum piramitlerin orta kızıl ötesi bölgede ayarlanabilir antirefleksiyon özelliği sergilediği de görülmektedir [52]. Biyolojik ve kimyasal sensörlerde kullanımı için ise biyolojik moleküllerle etkileşimlerini arttıracak şekilde yüzey modifikasyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada, APTES moleküllerinin germanyum yüzeyine kimyasal olarak sıkıca bağlanabilmesi ve bu yüzeylerin

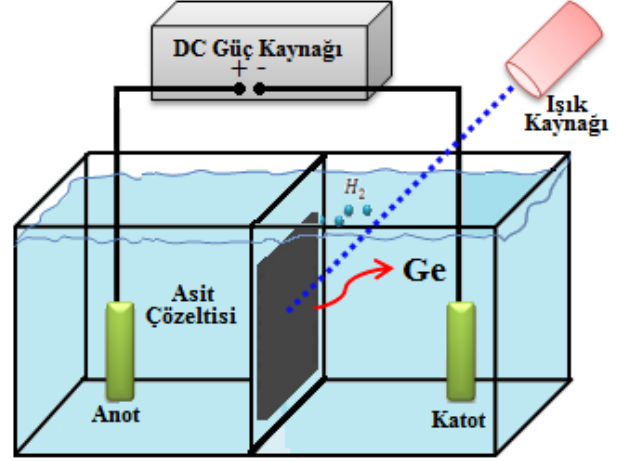
çeşitli sensör uygulamalarında rahatlıkla kullanılabilmesi amacıyla bir ön çalışma yapılmıştır. Başarılı bir silanizasyon süreci için gerekli çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık gibi optimum parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca APTES uygulanan germanyum yüzeyine difluoro {2-[1-(3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene-N)ethyl]- 3,5-dimethyl-1H-pyrrolato-N}boron (BODIPY) organik boya molekülleri kimyasal olarak bağlanmış ve bu boya moleküllerinin optik karakterizasyonu FLIM mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Literatürde, homojen germanyum piramitler içeren bir yarı iletken yüzeyin APTES molekülleri ile nasıl daha fonksiyonel hale getirilebileceğini ve bu yüzeylere yüksek floresan ışımaya özelliği sergileyecek şekilde boya moleküllerinin nasıl yerleştirilebileceğini gösteren bir bilimsel çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmamız, çift hücreli elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile üretilen Ge piramit yüzeyinin hızlı ve kolay bir şekilde daha fonksiyonel hale dönüştürüleceğini ispatlayarak literatüre özgün bir katkı sağlamaktadır. Elde edilen sonuçlar mikro ve nano yapıları germanyum yarı iletken yüzeyler ile üretilen aygıt teknolojisi için önemli bir ön çalışma niteliğindedir.

## 2 Materyal ve metod

### 2.1 Çift hücreli elektrokimyasal aşındırma yöntemi

Antimon (Sb) atomları ile katılanmış ve direnç değeri 0,01  $\Omega$  cm olan germanyum yarı iletken plakalar üzerinde sürekli forma sahip kare tabanlı piramit yapıların üretilmesi için çift hücreli elektrokimyasal aşındırma yöntemi kullanılmıştır. VGF (Vertical Grating Freeze) büyütme yöntemi ile üretilmiş olan germanyum plakalar MTI Corporation (Richmond, CA, USA) firmasından satın alınmıştır. Çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar olan n-tipi germanyum plakalar (100) kristal yönelimine sahiptir. Çift hücreli elektrokimyasal aşındırma yönteminin şematik bir gösterimi Şekil 1'de verilmiştir. Bu işlemde iki özdeş asit hücresi arasına yerleştirilen yarı iletken plakalar uygun elektrolit çözeltisi içinde uygulanan elektrik akımı yardımıyla aşındırılmaktadır. Yarı iletken yüzey üzerinden akım geçişini sağlamak üzere her iki asit hücresine artı ve eksi kutup başları olarak aynı boyutta platin levhalar yerleştirilmiştir. İki asit hücresinin arasına yerleştirilen germanyum plaka asit hücrelerinin birbirinden izole edilmesini sağlanmaktadır. Her iki asit hücresi içine de özdeş konsantrasyonda %48'lik hidroflorik (HF) asit ve %99,999'luk Etanol ( $C_2H_5OH$ ) çözeltisi yerleştirilmiştir. Yarı iletken yüzeyinde anodik çözünmenin gerçekleşmesi için pozitif yüklü boşluklara gerek duyulmaktadır. Germanyum plaka yüzeyinde pozitif yüklü boşlukların oluşabilmesi için aşındırma boyunca numunenin ön yüzeyi 470 nm dalgaboyuna sahip darbeli lazer ile aydınlatılmıştır. Kullanılan lazerin darbe tekrarlama frekansı 80 MHz ve darbe aralığı 70 ps'dir. Aydınlatma alanı 8 mm<sup>2</sup> olan lazerin ışığının birim yüzeye sağladığı güç 30 mW/cm<sup>2</sup>'dir. Yarı iletken yüzeyinden mA mertebesindeki akım geçirilmesi yeterli olacaktır. Bu yöntem ile aşındırma süresi, akım yoğunluğu ve aydınlatma kaynağına bağlı olarak, germanyum plaka yüzeyinde farklı boyutlarda piramitler oluşturulabilmektedir [53]. Benzer bir çalışma grubumuz tarafından p-tipi germanyum plakalar üzerinde de

denenmiştir. Akım yoğunluğu, aşındırma süresi ve asit konsantrasyonuna bağlı olarak farklı boyutta germanyum piramit yapıları p-tipi germanyum yüzeyinde oluşturulmuştur [54].



Şekil 1. Çift hücreli elektrokimyasal aşındırma yöntemi

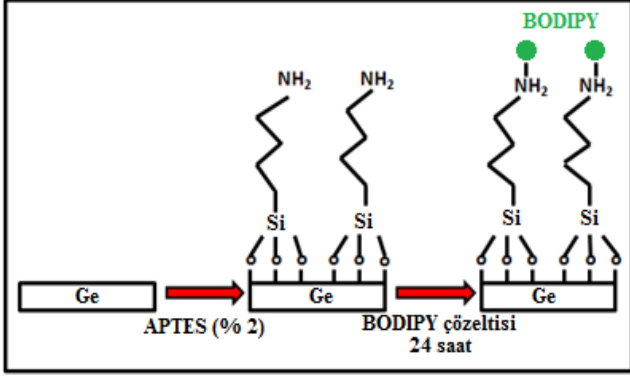
### 2.2 Germanyum piramitlerin APTES molekülleri aracılığıyla silanizasyonu

Elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile üretilen germanyum piramitlerin daha fonksiyonel bir forma dönüştürülebilmesi için APTES molekülleri ile yüzey silanizasyonu gerçekleştirilmiştir. APTES Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Silanizasyon sürecinde Şekil 2'de özetlenen işlemler sırayla uygulanmıştır. İlk olarak 10 mL toluen içinde 0.2 mL APTES çözülerek %2 lik derişimde bir APTES çözeltisi hazırlanmıştır. Optimizasyon işlemleri yığınsal germanyum plakalar üzerinde yapılmıştır. Yığınsal germanyum plakalar APTES çözeltisi içerisinde bekletilerek silanizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Germanyum yüzeylerin çözelti içinde bekleme süresi ve çözelti sıcaklığı silanizasyon sürecini etkileyen iki önemli parametredir. Çözelti içinde bekleme süresinin APTES moleküllerinin yüzeye kimyasal olarak bağlanması üzerindeki etkisini belirleyebilmek amacıyla dört farklı bekleme süresi için silanizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözelti sıcaklığının etkisini görmek için ise oda sıcaklığı (25 °C) ve 60 °C olmak üzere iki farklı çözelti kullanılmıştır. APTES çözeltisinden çıkarılan numuneler toluen içinde 2 dk bekletilerek yüzeye kimyasal olarak tutunamayan APTES moleküllerini temizlenmiştir. Numune yüzeyinin bağlanamayan APTES moleküllerinden tamamen arındırılması için bu işlem iki kez tekrar edilmiştir. Son olarak germanyum plakalar 30 dk boyunca 110 °C' de fırında kurutulmuştur.

### 2.3 BODIPY moleküllerinin germanyum piramitlere bağlanması

Germanyum yüzeyine tutunan APTES moleküllerinin ucundaki NH<sub>2</sub> gruplarına BODIPY boya molekülleri kimyasal olarak bağlanmıştır. BODIPY boya molekülleri Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Derişimi 4×10<sup>-4</sup> M olan BODIPY-metanol çözeltisi hazırlanmıştır ve APTES ile kaplanan numuneler bu boya çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda

bekletilmiştir. Son olarak germanyum yüzeyine kimyasal olarak tutunamayan boya moleküllerinin yüzeyden uzaklaştırılması için numuneler 5 dk metanol içerisinde bekletilmiştir.



Şekil 2. Ge plakaların silanizasyonu ve BODIPY boya moleküllerinin bağlanması

#### 2.4 FLIM mikroskobu ile germanyum yüzeylerin karakterizasyonu

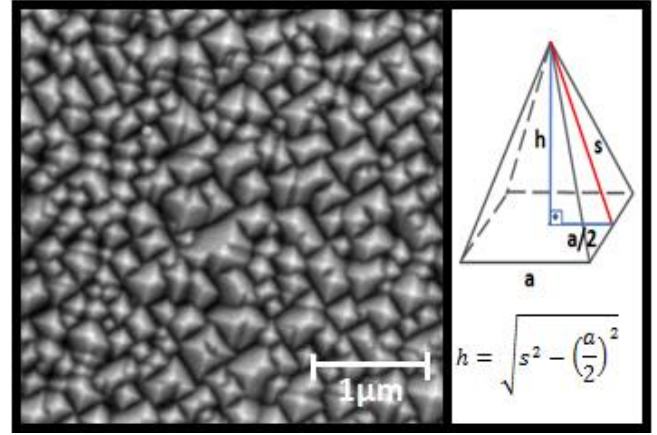
Yarı iletken yüzeylerin optik karakterizasyonu floresan yaşam ömrü görüntüleme mikroskobu (FLIM) ile yapılmıştır. FLIM mikroskobunun çalışma prensibi daha önceki bir çalışmamızda detaylı bir şekilde anlatılmıştır [55]. Bu görüntüleme tekniği sayesinde yüzeyde bulunan floresan moleküllerin hem ışına şiddeti hem de yaşam ömrü eş zamanlı olarak ölçülebilmektedir. FLIM mikroskobunda, piko saniye atımlı ve dalga boyu 470 nm olan bir darbeli lazer (Picoquant, LDH-C-D-470) ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. FLIM mikroskobu ile görüntülenecek germanyum yüzeyler nanometre mertebesinde hareket hassasiyetine sahip özel bir piezo tabla (PI, P-733.2CD) üzerine yerleştirilir. Bu piezo tabla sayesinde 100X100µm genişliğine kadar iki boyutlu yüzey taraması yapılabilmektedir. Zaman uyumlu tek foton sayma tekniğinin kullanıldığı bu FLIM mikroskobunda foton sayma cihazı olarak PicoHarp-300 (Picoquant) kullanılmaktadır. Floresan ışımaya verilerin toplanması ve analizi ise SymphoTime 64 bilgisayar yazılımı (Picoquant) ile yapılmaktadır. El yapımı FLIM mikroskobumuza ilave ettiğimiz bir USB4000-VIS-NIR fiber optik spektrometre (Ocean Optics) sayesinde de germanyum yüzeyine bağlanan BODIPY boya moleküllerinin görünür bölgedeki foto ışımaya spektrumları tespit edilmiştir.

### 3 Bulgular ve tartışma

#### 3.1 Germanyum piramitlerin üretilmesi

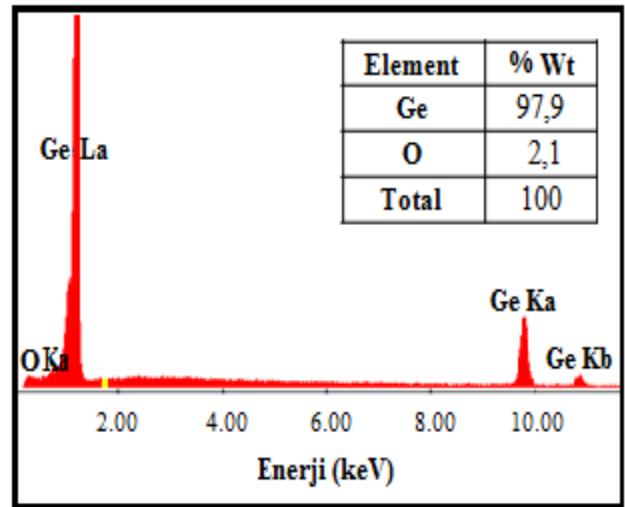
N-tipi germanyum plakalar üzerinde homojen ve sürekli bir forma sahip germanyum piramitler çift hücreli elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile üretilmiştir. Aşındırma işlemi hacimce (1:3) oranında HF ve Etanol çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Aşındırma esnasında germanyum plaka yüzeyinden 20 mA/cm<sup>2</sup> yoğunluğunda sabit DC akım geçirilmiştir. Aşındırma işlemi 90 dk sürmüştür. Üretilen numunenin yüzey morfolojisi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile

incelenmiştir. Numune yüzeyine ait FESEM resmi Şekil 3'te verilmiştir. FESEM analizi numune yüzeyinde sürekli forma sahip kare tabanlı piramitlerin oluştuğunu açıkça göstermektedir. Ortalama piramit boyutunu belirlemek için Imaje J bilgisayar programı kullanılmıştır. FESEM görüntüsü üzerinden seçilen 20 farklı piramidin boyutları ölçülmüş ve kare tabanlı piramitler için ortalama taban uzunluğu (a) 195 nm ve ortalama piramit yüksekliği (h) 88 nm olarak hesaplanmıştır. Yapılan yüzey analizleri germanyum yarı iletken yüzeyinde nano boyutta piramitlerin üretilmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. Ge piramitlerin FESEM resmi

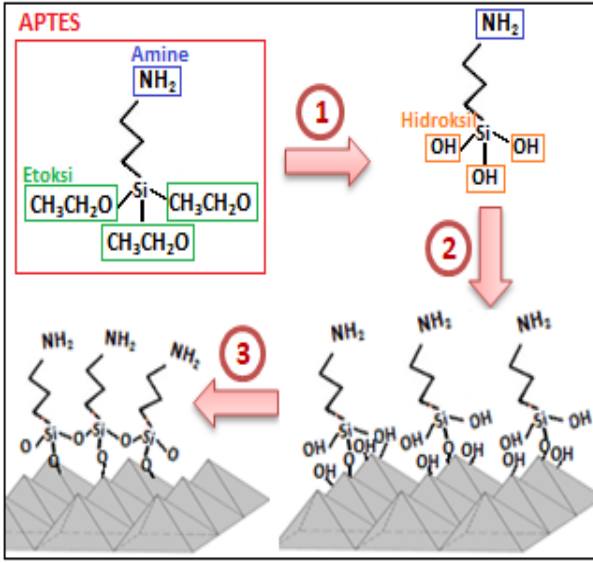
Germanyum plaka üzerinde üretilen nano piramitlerin kimyasal yapısı ise Enerji Dispersiv Spektrum (EDS) yöntemiyle incelenmiştir. Nano piramitlerden elde edilen EDS spektrumu Şekil 4'te verilmiştir. EDS spektrumuna göre yüzey ağırlıkça %97,9 oranında germanyum ve %2,1 oranında oksijen atomları ihtiva etmektedir. Elde edilen sonuçlar, nano piramitlerin tamamen germanyum atomlarından oluştuğunu açıkça göstermektedir. Yüzeyde tespit edilen düşük orandaki oksijen ise numune yüzeyinin hava ile teması sonrasında yüzeyin oksitlenmesinden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4. Ge piramitlerin EDS analizi

### 3.2 APTES moleküllerinin Germanyum yüzeyine kimyasal bağlanma süreci

Germanyum yarı iletken yüzeylerin fonksiyonel hale getirilebilmesi için yüzeylere APTES molekülleri kimyasal olarak bağlanmaya çalışılmıştır. Her bir APTES molekülü üç fonksiyonel reaktif etoksi grup (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ve bir amine grup (-NH<sub>2</sub>) içermektedir. Şekil 5'te görüldüğü gibi APTES moleküllerinin bir yüzeye kovalent bağlanması üç aşamada gerçekleşen karmaşık bir süreçtir [26, 56, 57]. İlk aşamada APTES molekülünde bulunan etoksi gruplarının yerine hidroksil grupları (-OH) geçer. İkinci aşamada komşu APTES molekülleri arasında siloksan (Si-O-Si) bağları kurulur. Son aşamada ise faz ayrışması meydana gelir. Yüzeye tutunan APTES moleküllerinin amine grupları ise açıkta kalır. Açıkta kalan amine grupları yüzeyin fonksiyonel hale gelmesini ve farklı türden organik moleküllerin yüzeye kolayca tutunabilmesini sağlar. Görüldüğü gibi silanizasyon işlemi karmaşık bir reaksiyon dizisine bağlıdır. Numune yüzeyinde homojen ve ince bir APTES film tabakası oluşturulması için ortam nemi, çözücü tipi, pH, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi reaksiyon koşullarının iyi kontrol edilmesi ve optimizasyonunun sağlanması gerekmektedir.



Şekil 5. APTES'in Ge piramitlere kimyasal bağlanması

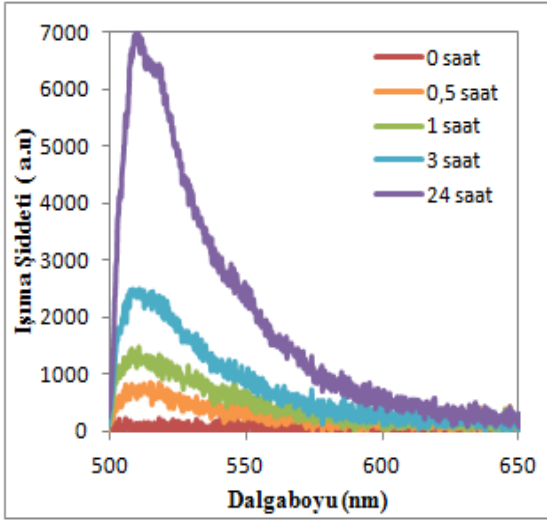
APTES moleküllerinin yüzeye kimyasal bağlanmasını etkileyen önemli faktörlerden biri kullanılan çözücü tipidir. APTES molekülleri etanol, metanol, aseton, su ve toluen gibi çözücülerden herhangi biri yardımıyla yüzeye uygulanabilmektedir. En çok tercih edilen çözücü ise toluendir. APTES bağlanan yüzeylerin CO<sub>2</sub> absorpsiyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada, toluen ile hazırlanan yüzeylerin etanol ile hazırlanan yüzeylerden çok daha fonksiyonel olduğu ve daha çok gaz absorbe edebildiği görülmüştür [58]. Z. Xu ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise silanizasyon işleminde su ve toluen kullanımı karşılaştırılmıştır [59]. Elde edilen sonuçlara göre toluen kullanımı daha stabil bir yüzey elde edilmesine olanak sağlamıştır. Su moleküllerinin varlığı silanizasyon işlemi

esnasında gerçekleşen hidroliz olayını kolaylaştırır da, fazla su kullanılması APTES moleküllerinin yüzeye zayıf bir şekilde bağlanmasına ve yüzey stabilizasyonunun azalmasına neden olur. Silanizasyon işleminde toluen gibi susuz bir çözücünün tercih edilmesi numune yüzeyinde yüksek yoğunluklu, homojen ve pürüzsüz bir film şeklinde APTES tabakasının oluşmasını sağlar [26, 60]. Yukarıda belirtilen nedenler dikkate alınarak, bu çalışmamızda homojen ve kararlı bir APTES tabakası oluşturmak için APTES çözeltisi hazırlanırken toluen kullanılmıştır.

### 3.3 APTES çözeltisinde bekleme süresinin etkisi

Numune yüzeyinde homojen bir APTES tabakası oluşmasını sağlayan önemli faktörlerden biri reaksiyon süresidir. Yarı iletken yüzeylerin APTES çözeltisi içinde bekleme süresi yüzeye tutunan APTES molekülü miktarını doğrudan etkilemektedir. Bu konuda silisyum nitrür yarı iletkeni ile ilgili yapılan bir çalışmaya göre yüzeyde oluşan APTES tabakasının kalınlığı doğrudan reaksiyon süresine bağlıdır [61]. Silisyum kaplı manyetik nano parçacıkların APTES molekülleri ile modifiye edilmesi ve manyetik bioseparator olarak kullanılması hakkında yapılan bir çalışmada da, APTES çözeltisi içinde bekleme süresinin artmasının nano parçacık yüzeyine tutunan amine grup yoğunluğunu arttırdığı belirtilmiştir [62]. Kristal silisyum yüzeyine APTES moleküllerinin bağlanması ve silisyum yüzeyinin silanizasyonu ile ilgili başka bir çalışmada Howarter ve Youngblood tarafından yapılmıştır [63]. Diğer çalışmalarda olduğu gibi APTES içinde bekleme süresinin yüzeyde oluşan film kalınlığının artmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Silisyum temelli farklı türden yüzeylerin silanizasyonu ve bu süreçte APTES içinde bekleme süresinin etkisini açıklamaya çalışan daha pek çok çalışma yapılmıştır. Ancak, literatürde germanyum piramit yüzeyinin silanizasyon sürecinde bekleme süresinin etkisini inceleyen herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Yüzey ajanı olarak çalışacak ve germanyum yüzeylere farklı türden organik moleküllerin bağlanmasını kolaylaştıracak olan APTES molekülleri öncelikle yığınsal germanyum plakalar üzerinde uygulanmıştır. Yığınsal germanyum plakalar oda sıcaklığında %2 derişime sahip olan APTES çözeltisi içinde dört farklı sürede (0,5, 1, 3 ve 24 saat) bekletilmiştir. APTES moleküllerinin yüzeye kimyasal olarak bağlanmasından sonra germanyum plakalar oda sıcaklığında BODIPY organik boya çözeltisi içinde bekletilerek boya moleküllerinin germanyum yüzeye APTES aracılığı ile tutunması sağlanmıştır. Farklı sürelerde APTES çözeltisinde bekletilen ve BODIPY bağlanan yığınsal germanyum plakaların foto ışına spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. Foto ışına spektrumlarına göre, numunelerin çözelti içinde bekleme süresinin artması yüzeye tutunan APTES molekülü sayısını önemli ölçüde etkilemiştir. APTES çözeltisi içinde bekleme süresi arttıkça BODIPY boya moleküllerinden elde edilen floresan ışına şiddeti doğrusal olarak artmıştır. 24 saat bekleme süresinin yığınsal germanyum yüzeyinde belirgin bir APTES tabakası oluşturduğu ve APTES moleküllerine kimyasal olarak tutunan BODIPY boya moleküllerinin yüksek şiddette bir floresan ışına verdiği açıkça görülmüştür.



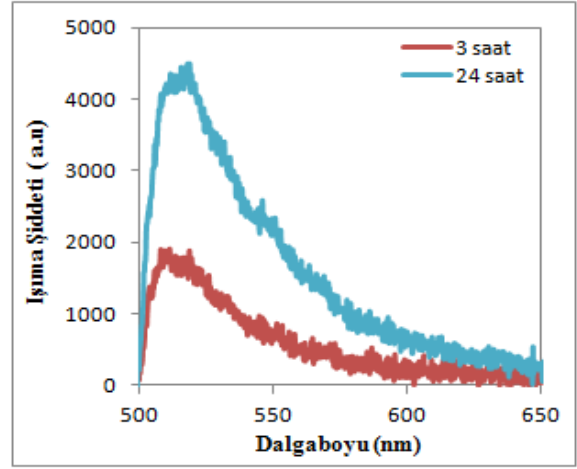
Şekil 6. Oda sıcaklığında farklı sürelerde APTES çözeltisinde bekletilen ve BODIPY bağlanan yığınsal Ge plakaların foto ışınma spektrumları

Yığınsal germanyum plakalar ile yapılan denemelerden sonra yüzeyinde piramitler bulunan germanyum plakalar için de APTES çözeltisinde bekleme süresinin etkisi incelenmiştir. Yüzeyinde piramit içeren germanyum plakalar oda sıcaklığında %2 derişime sahip olan APTES çözeltisi içinde 3 ve 24 saat olmak üzere iki farklı sürede bekletilmiştir. Farklı sürelerde APTES çözeltisinde bekletilen ve BODIPY bağlanan germanyum piramitlerin foto ışınma spektrumları Şekil 7’de verilmiştir. BODIPY boya moleküllerinin foto ışınma spektrumlarına göre, APTES içinde bekleme süresinin artması germanyum piramit yüzeyine bağlanan APTES ve buna bağlı olarak BODIPY boya moleküllerinin artmasına neden olmuştur. 24 saatlik bekleme süresinde yeterli miktarda foto ışınma elde edilmiştir. 24 saat APTES içinde bekletilen yığınsal ve piramit içeren germanyum yüzeylerin foto ışınma spektrumları karşılaştırılacak olursa, yığınsal germanyum yüzeye APTES moleküllerinin daha kolay tutunabildiği söylenebilir. Yüzeyin eğriliğinin artması APTES tutunma oranının azalmasına neden olmuş ve foto ışınma şiddeti düşmüştür.

### 3.4 APTES çözelti sıcaklığının etkisi

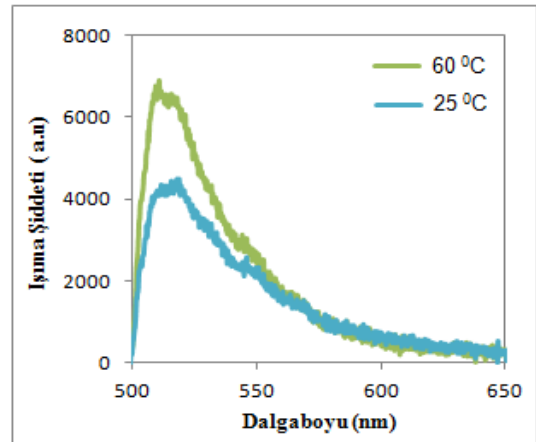
APTES çözeltisinin sıcaklığı numune yüzeyinde homojen bir APTES tabakası oluşmasını sağlayan diğer önemli faktördür. Langmuir ve arkadaşları tarafından silisyum yüzeyinin APTES molekülleri ile silanizasyonu ve çözelti sıcaklığının bu sürece etkisi hakkında çok sayıda araştırma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çözelti sıcaklığının artırılması silanizasyon sürecini olumlu yönde etkilemiştir. Reaksiyon sıcaklığının artmasının çözelti içinde ve yarı iletken yüzeyinde silanol yoğunlaşmasını kolaylaştırdığı görülmüştür. Ayrıca artan termal enerji silanol-protik çözelti kompleks moleküllerinin oluşmasını engelleyerek silanol-yüzey etkileşimini olumlu yönde etkilemiştir [62]. Yüksek sıcaklıkta, toluen fazı içindeki APTES moleküllerinin hareketliliği arttığı ve böylece silanizasyon reaksiyonu hızlandığı tespit edilmiştir. Yüzeyde

ilk önce ince bir film şeklinde oluşan APTES tabakası hızlıca kalınlaşmıştır [63].



Şekil 7. Oda sıcaklığında farklı sürelerde APTES çözeltisinde bekletilen ve BODIPY bağlanan Ge piramitlerin foto ışınma spektrumları

Bu çalışmada, silisyum ile ilgili literatürden elde edilen veriler ışığında germanyum piramitlerin silanizasyon sürecinde sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Silanizasyon süreci oda sıcaklığı (25 °C) ve 60 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Her iki sıcaklıktaki silanizasyon işleminde germanyum piramit içeren yüzeyler 24 saat boyunca APTES çözeltisi içinde bekletilmiştir. Silanizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra germanyum yüzeyler BODIPY boya çözeltisi içinde 24 saat boyunca bekletilmiş ve böylece yüzeyler BODIPY floresan boya ile etiketlenmiştir. Boya bağlanan germanyum piramitlerden ışınma spektrumları Şekil 8’de verilmiştir. Beklenildiği gibi, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen silanizasyon işlemi yüzeye daha çok APTES molekülü tutunmasını sağlamış ve bu numuneden alınan foto ışınma şiddeti daha fazla olmuştur. Silisyuma benzer şekilde germanyum yüzeylerin silanizasyon işleminde de yüksek sıcaklık tercih edilmelidir.



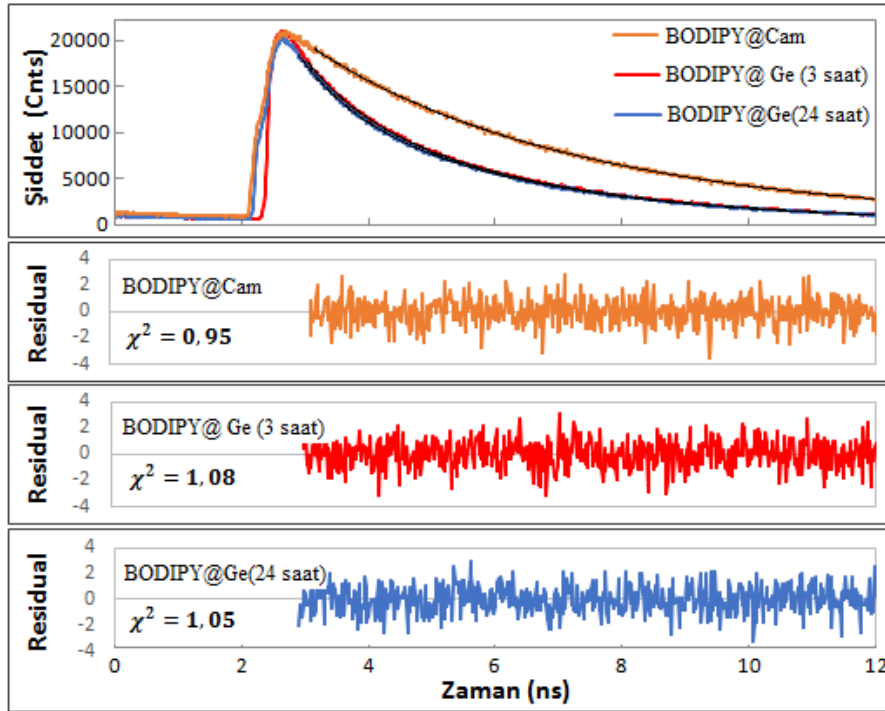
Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda APTES çözeltisinde 24 saat boyunca bekletilen ve BODIPY bağlanan Ge piramitlerin foto ışınma spektrumları

### 3.5 APTES bağlanan germanyum yüzeylerin FLIM analizleri

BODIPY gibi organik boya moleküllerinin floresan yaşam ömrü içinde ya da üzerinde buldukları ortama göre değişmektedir. APTES aracılığıyla germanyum yüzeyine bağlanan BODIPY moleküllerinin floresan yaşam ömründeki değişim FLIM mikroskobu ve tek foton sayma tekniği ile incelenmiştir. Yığmsal germanyum ve cam yüzeyine kimyasal olarak yerleşen boya moleküllerinin yaşam ömrü kıyaslanmıştır. BODIPY boya molekülünün serbest uzaydaki yaşam ömrünü belirlemek üzere germanyum yüzeylerde kullanılan aynı konsantrasyonda ki boya çözeltisi cam yüzeyine uygulanmış ve yaşam ömrü ölçülmüştür. Cam ve yığmsal germanyum yüzeylerden alınan zamana bağlı foto ışımaya eğrileri Şekil 9'da verilen grafikte kıyaslanmıştır. Foto ışımaya eğrileri SymPhoTime 64 bilgisayar programı kullanılarak üstel fonksiyonlar yardımıyla analiz edilmiş ve elde edilen foto ışımaya parametreleri Tablo 1'de özetlenmiştir. Cam yüzeyindeki BODIPY boya moleküllerinin yaşam ömrü 4,461 ns olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte yığmsal germanyum plaka yüzeyine bağlanan boya moleküllerinin yaşam ömrünün önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın nedeni germanyum yarı iletkeninin enerji seviyeleri ile uyumlu BODIPY boya moleküllerinin LUMO enerji seviyeleri arasında gerçekleşen enerji ve elektron transfer süreçleri

olarak görülebilir. Işımasız gerçekleşen bu geçişler boya moleküllerinin foto ışımaya karakterini ve ışımaya parametrelerini doğrudan etkilemektedir. Diğer taraftan, yapılan yaşam ömrü hesaplarında APTES çözeltisi içinde bekleme süresinin boya moleküllerinin zaman uyumlu foto ışımaya eğrileri üzerinde bir etkisi olmadığı görülmüştür. APTES uygulama süresi 3 ve 24 saat olan her iki germanyum yüzeyinde de BODIPY moleküllerinin floresan yaşam ömrü yaklaşık 2,72 ns olarak hesaplanmıştır.

Tek nokta yaşam ömrü ölçümlerinin yanı sıra, BODIPY boya molekülleri ile işaretlenen germanyum piramit yüzeyler FLIM tekniği ile de incelenmiştir. FLIM tekniğinde eş zamanlı olarak numune yüzeyinde pek çok farklı noktada yaşam ömrü ölçümü yapılır ve elde edilen veriler SymPhoTime 64 bilgisayar programı ile iki boyutlu bir resim üzerinde birleştirilir. FLIM analizinde numune yüzeyinde hem ışımaya şiddetine hem de floresan yaşam ömrüne bağlı resimler elde edilebilmektedir. Işıma şiddetine bağlı FLIM resimlerinde siyah ve beyaz olmak üzere iki renk kullanılmaktadır. Beyaz olan kısımlar ışımaya şiddetinin yüksek olduğu yerleri göstermektedir. Yaşam ömrüne bağlı FLIM resimlerinde ise mavi, yeşil, sarı ve kırmızı olmak üzere dört ana renk kullanılmaktadır. Yaşam ömrü değerine göre resim üzerindeki renk kodu değişmektedir. FLIM resimlerinin yanında verilen renk skalasında hangi rengin hangi yaşam ömrü değerini temsil ettiği belirtilmektedir.



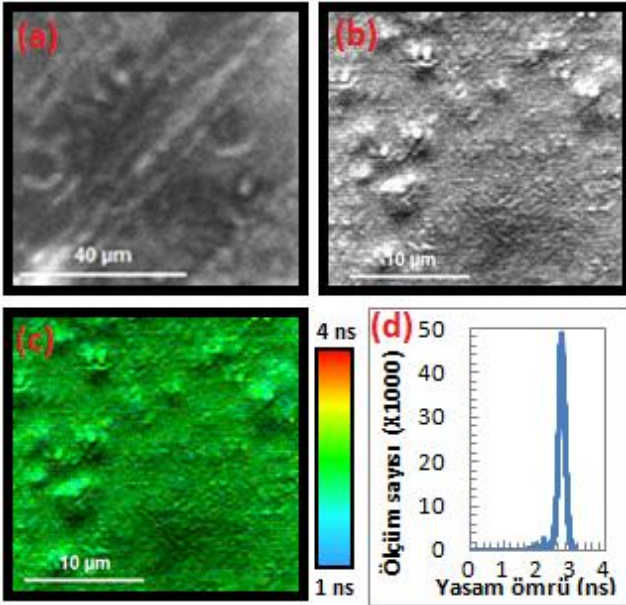
Şekil 9. Cam ve Ge yüzeyine bağlanan BODIPY boya moleküllerinin foto ışımaya yaşam ömrü eğrileri

Tablo 1. Cam ve Germanyum yüzeylere bağlanan BODIPY moleküllerinin foto ışımaya eğrisi parametreleri

	A <sub>1</sub> (kCounts)	τ <sub>1</sub> (ns)	A <sub>2</sub> (kCounts)	τ <sub>2</sub> (ns)	τ̄ (ns)	χ <sup>2</sup>
Cam	9,49	4,725	1,12	2,230	4,461	0,95
Ge (APTES-3 saat)	12,85	3,350	4,59	0,956	2,720	1,08
Ge(APTES-24 saat)	14,32	3,313	4,48	0,859	2,728	1,05

Öncelikle, oda sıcaklığında 3 saat APTES çözeltisi içinde kalan numunenin FLIM analizi gerçekleştirilmiştir. Bu numune üzerinden elde edilen ışımaya şiddetine bağlı FLIM resmi Şekil 10 (a)'da verilmiştir. FLIM resmi incelendiğinde yüzeyin net bir görüntüsünün elde edilemediği ve yüzeydeki piramit yapısının tam olarak görüntülenmediği söylenebilir. İkinci olarak, oda sıcaklığında 24 saat boyunca APTES içinde bekletilen numunenin FLIM analizi yapılmıştır. Bu numuneye ait ışımaya şiddetine ve floresan yaşam ömrüne bağlı FLIM resimleri Şekil 10 (b) ve (c)'de sırasıyla görülmektedir. APTES çözeltisinde bekleme süresinin artması FLIM resimlerinin çözünürlüğünün artmasına neden olmuştur ve daha iyi bir yüzey görüntüsü elde edilmiştir. Ancak hala germanyum piramit yüzeyler yeterli çözünürlükte görüntülenememiştir. FLIM resminin yanında verilen renk skalası ve Şekil 10 (d)'de verilen yaşam ömrü histogramına göre yüzey üzerindeki ortalama yaşam ömrü 2,7 ns civarındadır. Floresan yaşam ömrü histogramı numune yüzeyinde hangi yaşam ömrü değerinin kaç kez ölçüldüğünü gösteren bir grafikdir.

Son olarak, 60 °C'de 24 saat APTES içinde bekletilerek hazırlanan numunenin FLIM analizi yapılmıştır. Elde edilen ışımaya şiddetine ve yaşam ömrüne bağlı FLIM resimleri Şekil 11 (a) ve (b)'de verilmiştir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen silanizasyon işleminin yüzey görüntülenmesi açısından olumlu sonuç verdiği açıkça söylenebilir. Işımaya şiddetine bağlı FLIM resmine daha küçük ölçekte bakıldığında piramit yapıları net bir şekilde görülmektedir. Şekil 11 (c)'de verilen yaşam ömrü histogramına göre ortalama yaşam ömrü 2,4 ns'dir.



Şekil 10. Oda sıcaklığında (a) 3 saat, (b) 24 saat APTES içinde bekletilen yüzeylerin ışımaya şiddetine (c) yaşam ömrüne bağlı FLIM resmi ve (d) yaşam ömrü histogramı

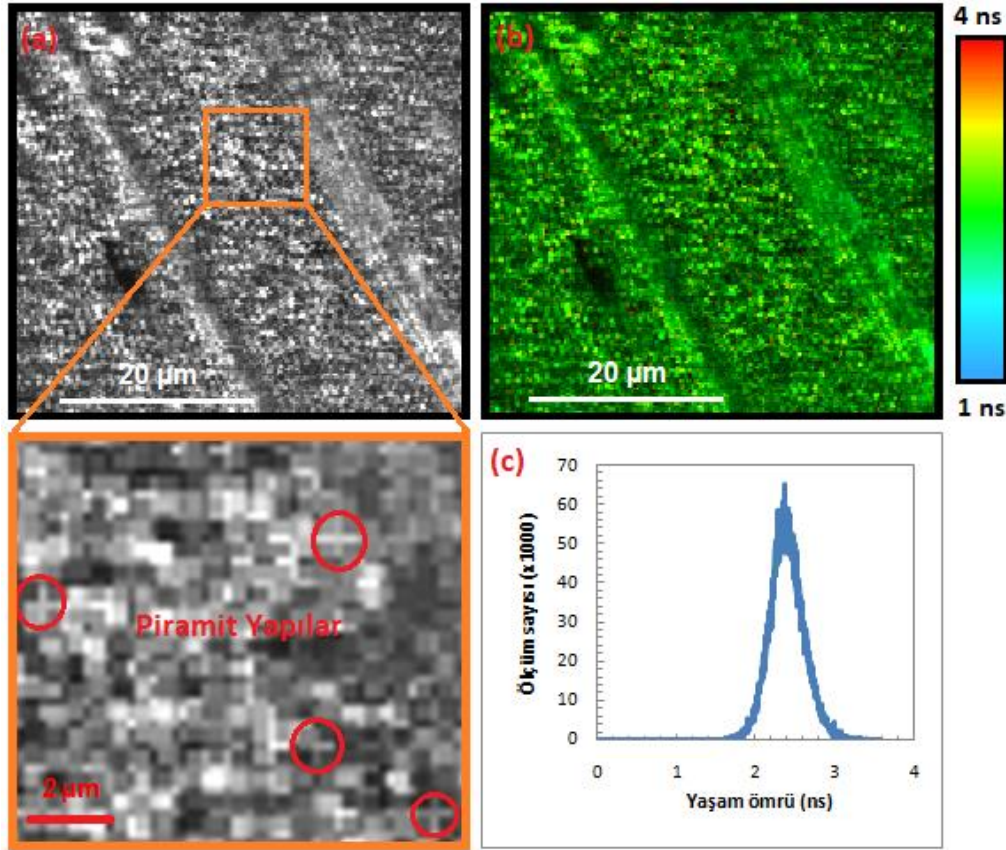
FLIM tekniği fonksiyonel malzemelerin yüzey analizinde kullanılabilen yeni ve etkin bir yöntemdir. Özellikle yarı iletken malzemelerde yüzey

görüntülenmesinin yanı sıra malzemenin enerji bant yapısı hakkında da fikir sahibi olmamızı sağlayabilir. Yarı iletken yüzeyine yerleştirilen floresan boya molekülleri ile yarı iletkenin iletim ve değerlik enerji bantları arasında ışımaya olarak gerçekleşen enerji ve elektron transfer süreçleri boya molekülünün yaşam ömrünü doğrudan etkiler. Bu etkileşim sürecinde boya moleküllerinin LUMO enerji seviyesi ve yarı iletkenin iletim bandı enerji seviyesi arasındaki enerji farkı önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır [64]. Yarı iletken yüzeyinde üretilen nano boyuttaki yapıların yarı iletkenin enerji bant yapısını değiştirdiği de bilinmektedir [53]. Germanyum piramit yapılarının üzerine yerleştirilen boya moleküllerinin yaşam ömrünün 2,4 ns'ye kısalmasının nedeni de değişen iletim bandı enerji seviyesi olarak görülebilir. Germanyum piramitler ve floresan moleküller arasındaki etkileşimi inceleyen benzer bir çalışmada Shinde ve ark. tarafından yapılmıştır [65]. Bu çalışmada, CdTe kuantum noktaların floresan yaşam ömrü kuantum cam yüzeyinde 7,14 ns olarak ölçülürken germanyum piramit yüzeyinde 1,94 ns ölçülmüştür. Numune yüzeyinde sadece tek noktadan alınan floresan yaşam ömrü değerlerinde görülen bu azalma CdTe kuantum noktalar ve germanyum piramitlerin enerji seviyeleri arasında gerçekleşen ışımaya geçişler ile açıklanmıştır. P-tipi germanyum piramitler ve perilen boya molekülleri arasındaki fotonik etkileşimlerin FLIM tekniği ile incelendiği başka bir çalışmada yine grubumuz tarafından gerçekleştirilmiştir [54]. Farklı boyutlardaki germanyum piramitlerin üzerine yerleştirilen perilen boya moleküllerinin floresan yaşam ömrünün piramit boyutuna bağlı olarak kısalması tespit edilmiştir. Literatürde germanyum piramitler ve floresan moleküller arasındaki etkileşimi inceleyen ve germanyum piramitlerin yüzey analizinde FLIM tekniğini kullanan başka bir çalışma bulunmamaktadır. Bu durum ise yapılan bu araştırmanın özgünlüğünün bir göstergesidir.

#### 4 Sonuçlar

Bu çalışmada, yığılmalı ve nano piramit yapılı germanyum yarı iletken yüzeylerin APTES yüzey ajanları ile silanizasyon süreci detaylı bir şekilde incelenmiştir. Düzenli nano piramit yapıları içeren germanyum yüzeyler çift hücreli elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile üretilmiştir. Germanyum piramitlerin daha fonksiyonel bir yapıya sahip olabilmesi ve çeşitli optoelektronik uygulamalarda kullanılabilmesi için, bu yüzeylere APTES molekülleri kimyasal olarak yerleştirilmiştir. Silanizasyon adı verilen bu işlem esnasında yüzeylerin APTES çözeltisi içinde bekleme süresi ve APTES çözelti sıcaklığının süreç üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yüzeye tutunan APTES moleküllerinin tayini için yüzeyler floresan BODIPY boya molekülleri ile işaretlenmiştir. İşaretlenen numuneler üzerinde hem PL hem de FLIM analizleri yapılmıştır. Numunelerin çözelti içinde bekleme süresinin yüzeye tutunan APTES molekül miktarının artmasına neden olduğu görülmüştür. Bununla birlikte çözelti sıcaklığının silanizasyon reaksiyon hızını artırarak yüzeye daha çok silane molekülü tutunmasını sağladığı tespit edilmiştir. Foto ışımaya spektrumları ve yapılan FLIM analizlerine göre hem





**Şekil 11.** 60 °C’de 24 saat APTES içinde bekletilen numunenin (a) ışımaya şiddetine ve (b) yaşam ömrüne bağlı FLIM resimleri, (c) yaşam ömrü histogramı

yığımsal hem de piramit şeklindeki germanyum yüzeylerin fonksiyonel bir yapıya dönüşebilmesi için silanizasyon işleminin 60 °C’de ve 24 saat boyunca gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca germanyum piramit yüzeyine APTES aracılığıyla tutunan BODIPY boya moleküllerinin yaşam ömrünün 2,4 ns’ye kısaldığı görülmüştür. Bu kısalmanın nedeni ise boya molekülleri ve germanyum piramitler arasındaki ışısız enerji ve elektron transferleri olarak görülebilir. Elde edilen bu sonuçlar, hem nano yapılı germanyum yüzeylerin modifikasyonu hem de bu yüzeylerin kullanılabileceği pek çok optoelektronik cihazın geliştirilmesi açısından oldukça önem arz etmektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 114F451 numaralı proje ve Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi tarafından 16-M-15 numaralı proje ile desteklenmiştir

#### Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

#### Benzerlik oranı (iThenticate): %7

#### Kaynaklar

[1] S. Suresh, Semiconductor Nanomaterials, Methods and Applications: A Review. Nanoscience and Nanotechnology, 3(3), 62, 2013. <http://article.sapub.org/10.5923.j.nm.20130303.06.html>

- [2] M.F. Al-Hakkani, Biogenic copper nanoparticles and their applications: A review. SN Appl. Sci. 2, 505, 2020. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2279-1>.
- [3] S. Zhao, X. Liu, X. Pi and D. Yang, Light-emitting diodes based on colloidal silicon quantum dots. Journal of Semiconductors, 39, 061008, 2018. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/16744926/39/6/061008/meta>.
- [4] B. Das and S.P. McGinnis, Porous silicon pn junction light emitting diodes. Semiconductor Science and Technology, 14, 988, 1999. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/02681242/14/11/308>.
- [5] D.H. Shin, J.H. Kim, J.H. Kim, C. W. Jang, S.W. Seo, H.S. Lee, S. Kim and S.H. Choi, Graphene/porous silicon Schottky-junction solar cells. Journal of Alloys and Compounds, 715, 291, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.001>.
- [6] A.K. Katiyar, A.K. Sinha, S. Manna and S.K. Ray, Fabrication of Si/ZnS radial nanowire heterojunction arrays for white light emitting devices on Si substrates. ACS Applied Materials and Interfaces, 6(17), 15007, 2014. <https://doi.org/10.1021/am5028605>.
- [7] S. Kato, Y. Kurokawa, K. Gotoh and T. Soga, Silicon nanowire heterojunction solar cells with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivation film fabricated by atomic layer deposition. nanoscale research letters, 14(99), 1, 2019. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2930-1>

- [8] S. Jeong, E.C. Garnett, S. Wang, Z. Yu, S. Fan, M.L. Brongersma, M.D. McGehee and Y. Cui, Hybrid silicon nanocone-polymer solar cells. *nano letters*, 12(6), 2971, 2012. <https://doi.org/10.1021/nl300713x>.
- [9] X. Wang, Z. Liu, Z. Yang, J. He, X. Yang, T. Yu, P. Gao and J. Ye, Heterojunction hybrid solar cells by formation of conformal contacts between PEDOT:PSS and periodic silicon nanopillar arrays. *Small*, 14(15), 1704493, 2018. <https://doi.org/10.1002/sml.201704493>.
- [10] A.Razzaq, V. Depauw, J. Cho, H.S. Radhakrishnan, I. Gordon, J. Szlufcik, Y. Abdulraheem and J. Poortmans, Periodic inverse nanopillar gratings for light management in silicon heterojunction devices and comparison with random pyramid texturing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 206, 110263, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110263>.
- [11] A. Gaucher, A. Cattoni, C. Dupuis, W. Chen, R. Cariou, M. Foldyna, L. Lalouat, E. Drouard, C. Seassal, P.R. Cabarrocas, S. Collin, Ultrathin epitaxial silicon solar cells with inverted nanopillar arrays for efficient light trapping. *Nano Letters*, 16(9), 5358, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01240>.
- [12] B. Yu, X.H. Sun, G.A. Calebotta, G.R. Dholakia and M. J. Meyyappan. One-dimensional germanium nanowires for future electronics. *Journal of Cluster Science*, 17, 579, 2006. <https://doi.org/10.1007/s10876-006-0081-x>.
- [13] H. Gerung, T.J. Boyle, L.J. Tribby, S.D. Bunge, C.J. Brinker and S.M. Han, Solution synthesis of germanium nanowires using a Ge<sup>2+</sup> alkoxide precursor. *Journal of American Chemical Society*, 128, 5244, 2006. <https://doi.org/10.1021/ja058524s>.
- [14] Z. Hu, S. Zhang, C. Zhang and G. Cui, High performance germanium-based anode materials, *Coordination Chemistry Reviews*, 326, 34, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2016.08.002>.
- [15] S. Wu, C. Han, J. Iocozzia, M. Lu, R. Ge, R. Xu and Z. Lin, Germanium-Based Nanomaterials for Rechargeable Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 7898, 2016. <https://doi.org/10.1002/anie.201509651>.
- [16] D. Wang, Y. L. Chang, Q. Wang, J. Cao, D.B. Farmer, R.G. Gordon and H. Da, Surface chemistry and electrical properties of germanium nanowires, *Journal of American Chemical Society*, 126, 11602, 2004. <https://doi.org/10.1021/ja047435x>.
- [17] P. Staudinger, M. Sistani, J. Greil, E. Bertagnolli and A. Lugstein, Ultrascaled germanium nanowires for highly sensitive photodetection at the quantum ballistic limit. *Nano Letters*, 18, 5030, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01845>.
- [18] F.T. Pilon, A. Lyasota, Y.M. Niquet, V. Reboud, V. Calvo, N. Pauc, J. Widiez, C. Bonzon, J.M. Hartmann, A. Chelnokov, J. Faist and H. Sigg, Lasing in strained germanium microbridges. *Nature Communications*, 10, 2724, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10655-6>.
- [19] M. Grydlik, F. Hackl, H. Groiss, M. Glaser, A. Halilovic, T. Fromherz, W. Jantsch, F. Schaffler and M. Brehm, Lasing from Glassy Ge Quantum Dots in Crystalline Si. *ACS Photonics* 3, 298, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00671>
- [20] S.K. Ray, A. K. Katiyar and A.K. Raychaudhuri, One-dimensional Si/Ge nanowires and their heterostructures for multifunctional applications-a review. *Nanotechnology*, 28(9), 092001, 2017. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa565c>.
- [21] D.S. Luca, O. Giorgia, A. Jussara, B. Nicola, P. Gennaro, M. Luciano, R. Ivo, T. Monica and R. Ilaria, Aminosilane functionalizations of mesoporous oxidized silicon for oligonucleotide synthesis and detection. *J. R. Soc. Interface*, 10, 83, 2013. <http://doi.org/10.1098/rsif.2013.0160>.
- [22] N. Aissaoui, L. Bergaoui, J. Landoulsi, J.-F. Lambert and S. Boujday, Silane Layers on Silicon Surfaces: Mechanism of Interaction, Stability, and Influence on Protein Adsorption. *Langmuir*, 28(1), 656, 2012. <https://doi.org/10.1021/la2036778>.
- [23] C. Weigel and R. Kellner, FTIR-ATR-spectroscopic investigation of the silanization of germanium surfaces with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Z. Anal. Chem.* 335, 663, 1989. <https://doi.org/10.1007/BF01204067>.
- [24] D. Nyamjav and R. C. Holz, Direct patterning of silanized-biomolecules on semiconductor surfaces. *Langmuir*, 26(23), 18300, 2010. <https://doi.org/10.1021/la103297p>.
- [25] Z.-H. Wang and G. Jin, Covalent immobilization of proteins for the biosensor based on imaging ellipsometry. *Journal of Immunological Methods*, 285(2), 237, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jim.2003.12.002>.
- [26] M. Sypabekova, A. Hagemann, D. Rho and S. Kim, 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications. *Biosensors*, 13, 36, 2023. <https://doi.org/10.3390/bios13010036>.
- [27] S. Laumier, T. Farrow, H. Zalinge, L. Seravalli, M. Bosi, and I. Sandall, Selection and functionalization of germanium nanowires for bio-sensing. *ACS Omega*, 7, 35288, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04775>.
- [28] S.K. Vashist, E. Lam, S. Hrapovic, K. B. Male and H. T. Luong, Immobilization of Antibodies and enzymes on 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized bioanalytical platforms for biosensors and diagnostics. *Chemical Reviews*, 114(21), 11083, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr5000943>.
- [29] J. Geltmeyer, G. Vancoillie, I. Steyaert, B. Breyne, G. Cousins, K. Lava, R. Hoogenboom, K. D. Buysse and K. D. Clerck, dye modification of nanofibrous silicon oxide membranes for colorimetric HCl and NH<sub>3</sub> sensing. *Advanced Functional Materials*, 26, 5987, 2016. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602351>.
- [30] A. Lobnika, I. Oehmea, I. Murkovic, O. S. Wolfbeis, pH optical sensors based on sol-gels: Chemical doping versus covalent immobilization. *Analytica Chimica Acta*, 367, 159, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00708-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00708-3).

- [31] G. J. Mohr, H. Müller, B. Bussemer, A. Stark, T. Carofiglio, S. Trupp, R. Heuermann, T. Henkel, D. Escudero, L. González, Design of acidochromic dyes for facile preparation of pH sensor layers. *Anal Bioanal Chem*, 392, 1411, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2428-7>.
- [32] S. Trupp, M. Alberti, T. Carofiglio, E. Lubian, H. Lehmann, R. Heuermann, E. Yacoub-George, K. Bock, G. J. Mohr, Development of pH-sensitive indicator dyes for the preparation of micro-patterned optical sensor layers. *Sensors and Actuators B*, 150 206, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.015>.
- [33] D. Meroni, L. L. Presti, G. D. Liberto, M. Ceotto, R. G. Acres, K. C. Prince, R. Bellani, G. Soliveri and S. Ardizzone, A Close Look at the Structure of the TiO<sub>2</sub>-APTES Interface in Hybrid Nanomaterials and Its Degradation Pathway: An Experimental and Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(1), 430, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10720>.
- [34] H. Hafeez, D. K. Choi, C. M. Lee, P. J. Jesuraj, D. H. Kim, A. Song, K. B. Chung, M. Song, J. F. Ma, C.-S. Kim and S.Y. Ryu, Replacement of n-type layers with a non-toxic APTES interfacial layer to improve the performance of amorphous Si thin-film solar cells. *RSC Advances*, 9, 7536, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8RA07409G>.
- [35] N. Aissaoui, L. Bergaoui, J. Landoulsi, J.-F. Lambert and S. Boujday, Silane Layers on Silicon Surfaces: Mechanism of Interaction, Stability and Influence on Protein Adsorption. *Langmuir*, 28, 656, 2012. <https://doi.org/10.1021/la2036778>.
- [36] P. Saengdee, W. Chaisriratanakul, W. Bunjongpru, W. Sriprumkhai, A. Srisuwan, W. Jeamsaksiri, C. Hruanun, A. Poyai and C. Promptmas, Surface modification of silicon dioxide, silicon nitride and titanium oxynitride for lactate dehydrogenase immobilization. *Biosensors and Bioelectronics*, 67, 134, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.057>.
- [37] N. Majoul, S. Aouida and B. Bessaïs, Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. *Applied Surface Science*, 331, 388, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.107>.
- [38] M. Hiraoui, M. Guendouz, N. Lorrain, A. Moadhen, L. Haji and M. Oueslati, Spectroscopy studies of functionalized oxidized porous silicon surface for biosensing applications. *Materials Chemistry and Physics*, 128, 151, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.052>.
- [39] E. Makila, L.M. Bimbo, M. Kaasalainen, B. Herranz, A.J. Airaksinen, M. Heinonen, E. Kukku, J. Hirvonen, H.A. Santos and J. Salonen, Amine modification of thermally carbonized porous silicon with silane coupling chemistry. *Langmuir* 28, 14045, 2012. <https://doi.org/10.1021/la303091k>.
- [40] S.G. Coombs, S. Khodjaniyazova and F.V. Bright, Exploiting the 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) autocatalytic nature to create bioconjugated microarrays on hydrogen-passivated porous silicon. *Talanta*, 177, 26, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.038>.
- [41] L. De Stefano, G. Oliviero, J. Amato, N. Borbone, G. Piccialli, L. Mayol, I. Rendina, M. Terracciano and I. Rea, Aminosilane functionalizations of mesoporous oxidized silicon for oligonucleotide synthesis and detection. *J R Soc Interface*, 10, 20130160, 2013. <http://dx.doi.org/10.1098/rsif.2013.0160>.
- [42] B. Qiao, T.J. Wang, H. Gao and Y. Jin, High density silanization of nano-silica particles using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Applied Surface Science*, 351, 646, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.174>.
- [43] A. Miranda, L. Martínez and P. A. Beule, Facile synthesis of an aminopropylsilane layer on Si/SiO<sub>2</sub> substrates using ethanol as APTES solvent. *MethodsX*, 7, 100931, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.100931>.
- [44] E.J. Cueto-Diaz, A. Castro-Muniz, F. Suarez-Garcia, S. Galvez-Martinez, M.C. Torquemada-Vico, M.P. Valles-Gonzalez and E. Mateo-Marti, APTES-based silica nanoparticles as a potential modifier for the selective sequestration of CO<sub>2</sub> gas molecules. *Nanomaterials*, 11, 2893, 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11112893>.
- [45] S. Ahoulou, E. Perret and J.-M. Nedelec, Functionalization and characterization of silicon nanowires for sensing applications: A review. *Nanomaterials*, 11, 999, 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11040999>.
- [46] Y. Liang, J. Huang, P. Zang, J. Kim and W. Hu, Molecular layer deposition of APTES on silicon nanowire biosensors: Surface characterization, stability and pH response. *Applied Surface Science*, 322, 202, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.097>.
- [47] S. Mirsian, A. Khodadadian, M. Hedayati, A. Manzour-ol-Ajdad, R. Kalantarinejad and C. Heitzinger, A new method for selective functionalization of silicon nanowire sensors and Bayesian inversion for its parameters. *Biosensors and Bioelectronics*, 142, 111527, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111527>.
- [48] S. Laumier, T. Farrow, H. Zalinge, L. Seravalli, M. Bosi and I. Sandall, Selection and functionalization of germanium nanowires for bio-sensing. *ACS Omega*, 7(39), 35288, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04775>.
- [49] Q. Han, Y. Fu, L. Jin, J. Zhao, Z. Xu, F. Fang, J. Gao, W. Yu, Germanium nanopillar arrays showing near-100% absorption in the visible regime. *Nano Res.* 8, 2216, 2015. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0731-0K>.
- [50] Y. Kim, N. Lam, K. Kim, W. Park, J. Lee, Ge nanopillar solar cells epitaxially grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Sci. Rep.* 7, 42693, 2017. <https://doi.org/10.1038/srep42693>.
- [51] S. An, Y. Liao, S. Shin, M. Kim, Black germanium photodetector exceeds external quantum efficiency of

- 160%. *Adv. Mater. Technol.* 7, 2100912, 2022. <https://doi.org/10.1002/admt.202100912>.
- [52] B. Son, S. Shin, Y. Jin, Y. Liao, Z. Zhao, J. Jeong, Q. J. Wang, X. Wang, C. S. Tan, M. Kim, A heavily doped germanium pyramid array for tunable optical antireflection in the broadband mid-infrared range. *J. Mater. Chem. C*, 10, 5797, 2022. <https://doi.org/10.1039/D2TC00141A>.
- [53] S. Acikgoz, H. Yungevis, E. Özunal, A. Sahin, Low-cost, fast and easy production of germanium nanostructures and interfacial electron transfer dynamics of BODIPY–germanium nanostructure system. *J. Mater. Sci.*, 52, 13149, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1434-6>.
- [54] S. Acikgoz, H. Yungevis, Precisely size-controlled fabrication of germanium pyramid array as an effective light-trapping material for photonic devices. *Appl. Phys. A* 127, 944, 2021. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05108-1S>.
- [55] Açıkgöz ve H. Yungeviş, GaAs yarı iletken yüzeyinde mikro yarıkların üretilmesi ve FLIM tekniği ile yüzey karakterizasyonu. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 11(3), 826, 2022. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.1082122>.
- [56] V. Rozyyev, J.G. Murphy, E. Barry, A.U. Mane, S.J. Sibener, J.W. Elam, Vapor-phase grafting of a model aminosilane compound to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, and TiO<sub>2</sub> surfaces prepared by atomic layer deposition. *Applied Surface Science*, 562, 149996, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149996>.
- [57] I. Berktaş, A.N. Ghafar, P. Fontana, A. Caputcu, Y. Menciloglu and B.S. Okan, Facile Synthesis of Graphene from Waste Tire/Silica Hybrid Additives and Optimization Study for the Fabrication of Thermally Enhanced Cement Grouts. *Molecules*, 25, 886, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25040886>.
- [58] L. Munguía-Cortés, I. Pérez-Hermosillo, R. Ojeda-López, J.M. Esparza-Schulz, C. Felipe-Mendoza, A. Cervantes-Urbe and A. Domínguez-Ortiz, APTES-Functionalization of SBA-15 Using Ethanol or Toluene: Textural Characterization and Sorption Performance of Carbon Dioxide. *J. Mex. Chem. Soc.*, 61(4), 273, 2017. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v61i4.457>.
- [59] Z. Xu, Q. Liu and J.A. Finch, Silanation and stability of 3-aminopropyl triethoxy silane on nanosized superparamagnetic particles: I. Direct silanation. *Applied Surface Science*, 120, 269, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00234-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00234-1).
- [60] M. Terracciano, I. Rea, J. Politi, L. De Stefano, Optical characterization of aminosilane-modified silicon dioxide surface for biosensing. *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.* 8, 13075, 2013. <http://dx.doi.org/10.2971/jeos.2013.13075>.
- [61] P. Saengdee, C. Promptmas, S. Thanapitak, A. Srisuwan, A. Pankiew, N. Thornyanadacha, W. Chaisriratanakul, E. Chaowicharat, W. Jeamsaksiri, Optimization of 3-aminopropyltriethoxysilane functionalization on silicon nitride surface for biomolecule immobilization. *Talanta* 207, 120305, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120305>.
- [62] I. J. Bruce and T. Sen, Surface modification of magnetic nanoparticles with alkoxysilanes and their application in magnetic bioseparations. *Langmuir*, 21, 7029, 2005. <https://doi.org/10.1021/la050553t>.
- [63] J. A. Howarter and J.P. Youngblood, Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Langmuir*, 22, 11142, 2006. <https://doi.org/10.1021/la061240g>.
- [64] Y. Q. Gao and R. A. Marcus, On the theory of electron transfer reactions at semiconductor/liquid interfaces. II. A free electron model. *J. Chem. Phys.*, 113, 6351, 2000. <https://doi.org/10.1063/1.1309528>.
- [65] S. L. Shinde, T. D. Dao, S. Ishii, L. Nien, K. K. Nanda, T. Nagao, White light emission from black germanium. *ACS Photonics*, 4(7), 1722, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00214>.

