



Altın Nanoparçacıkların Gözenekli Silisyumun Optik Özellikleri Üzerine Etkileri

The Effects of Gold Nanoparticles on the Optical Properties of Porous Silicon

Merve TİRYAKİOL^{1,*} , Ersin KAYAHAN² 

¹ Elektro-Optik Sistem Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0002-0246-0225

² Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi (LATARUM), Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-5933-9824

Araştırma Makalesi

Gönderilme Tarihi : 07/05/2019

Kabul Tarihi : 17/06/2019

Anahtar Kelimeler

Altın Nanoparçacıklar
Foto-luminesans
Gözenekli Silisyum
Lazer Ablasyon
Nemlilik Sensörü

Research Paper

Received Date : 07/05/2019

Accepted Date : 17/06/2019

Keywords

Gold Nanoparticles
Photoluminescence
Porous Silicon
Laser Ablation
Humidity Sensor

Özet

Gözenekli Silisyum (PS), uygun maliyeti, üstün elektro-optik özellikleri sebebiyle son yıllarda sensör uygulamaları için ciddi araştırma konusu haline gelmiştir. Altın nanoparçacıklar görünür ve kızılötesi spektrumda gösterdiği mükemmel optik özellikleri sayesinde son yıllarda biyolojik ve kimyasal sensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu çalışmada, altın nanoparçacıkların (AuNP) gözenekli Silisyumun optik özellikleri üzerine etkisi ve buna bağlı olarak nemlilik sensörü olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Altın nanoparçacıkların lazer ablasyon yöntemiyle üretimi gerçekleştirilmiş, distile su içerisinde üretilen altın nanoparçacıklar, elektrokimyasal aşındırma yöntemiyle üretilen gözenekli silisyuma döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Elde edilen yapıların Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) ve farklı nemlilik oranlarında fotoluminesans spektrumları incelenmiştir. AuNP'ların farklı nemlilik değerlerinde alınan foto-luminesans şiddetini arttırdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar AuNP-PS yapılarının nemlilik sensörü olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Abstract

Porous Silicon (PS) has become the subject of research for sensor applications in recent years due to its cost-effective, electro-optical properties. Gold nanoparticles are used in biological and chemical sensor applications in recent years due to their excellent optical properties in the infrared and visible spectrum. In this study, the effect of gold nanoparticles on the optical properties of porous silicon and the developability as the humidity sensor were investigated. Gold nanoparticles were produced by laser ablation method and coated PS surface by spin coating method which is produced electrochemical etching technique. The AuNP coated PS were investigated Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) and photoluminescence spectra under various humidity levels. It is shown that photoluminescence intensity increase when PS surface coated by AuNP. It is also shown from obtained results that AuNP-PS structures can be use as humidity sensor.

1. Giriş

Gözenekli Silisyum (GS), sünger benzeri ağısı bir kristal yapısı ve nanometre boyutlarında gözenekleri olan yarı iletken bir malzemedir [1]. Gözenekli yapısına bağlı büyük yüzey/hacim oranı, üretim kolaylığı ve uygun maliyeti, son yıllarda gözenekli Silisyumu ilgi çekici hale getirmiştir [2]. Fotonik ve sensör uygulamalarının yanı sıra

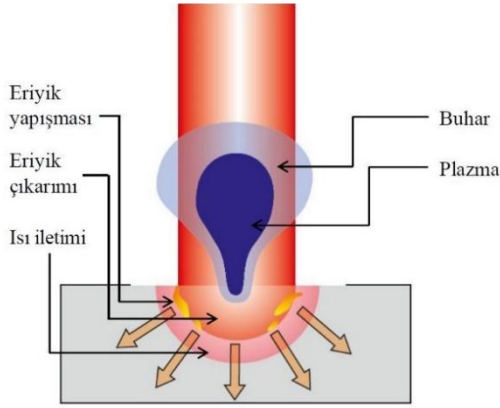
optik özellikleri ve fotoluminesans verimliliği GS'nin başlıca araştırma konularıdır [3-4]. Gözenekli silisyum, kararsız bir yapıda olmasından dolayı hava ortamında oksidasyona uğrayabilir ve böylelikle yüzey yapısı bozulabilir [5]. Bu nedenle yüzeyin pasifleştirilmesi ve dolayısıyla stabilize edilmesi bir gereksinim haline gelmiştir. Soy metal iyonlarıyla yüzeyin pasifleştirilmesi ekonomik bir alternatif yöntemdir. Malzeme yüzeyinin pasivasyonu için bakır, gümüş, platin gibi metaller kullanılmıştır. Altın nanoparçacıkların (AuNPs) eklenmesi

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author): mervetiryakiol@gmail.com



de malzeme kararlılığında önemli rol oynamaktadır. Buna ek olarak, metal nanoparçacıklar yüzey plazmon rezonans özelliği gösterebildiğinden nanokristallerin spektral özelliklerini iyileştirmektedir [6-9]. Nanokristal ve nanoparçacık arasındaki etkileşim, yarı iletken-metal arayüzey arasında yük aktarımını sağladığından emisyon verimliliği de artmaktadır. AuNPs görünür bölgeden IR bölge yakınlarına kadar uzanan bir aralıkta güçlü optik absorpsiyon ve saçılma özellikleri gösterir.

Nanoparçacık üretim yöntemlerinden biri, “yukarıdan aşağıya” üretim yöntemlerinden biri olan lazer ablasyon yöntemidir. Bu yöntemde sıvı içindeki metal bir plakanın yüzeyine kısa enerjili lazer darbeleri uygulanır. Lazer ablasyon, lazer ışını ile malzeme yüzeyinin fototermal etkileşimi sonucu malzeme yüzeyinden parça koparılması işlemidir. Kopan parçalar lazer ışınının enerjisine göre mikro veya nano boyutlarda olabilir. Nanosaniye atım uzunluğuna sahip bir lazer ışını metal plaka üzerine düştüğünde yüzeyde bir sıcaklık alanının oluşmasına neden olur. Metal plaka enerjisi soğurur, ardından malzeme yüzeyinde buharlaşma meydana gelir. Oluşan buhar bulutu metalden kopan atomları ve elektronları içerir. Son olarak, yüzeyden dışarı doğru ilerleyen buhar bulutu soğur ve buharlaşan atomlar nanoparçacık olarak yoğunlaşır. Şekil 1, lazer ablasyon yöntemi ile nanoparçacık oluşumunu ve lazer ışınının malzeme ile etkileşimini göstermektedir [10].



Şekil 1. Lazer ablasyon yöntemiyle nanoparçacık oluşumu [10].

Bu yöntemin özellikleri, basit ve düşük maliyetli olması, vakum ortamı gerektirmemesi ve temiz olmasıdır [11-14]. Burada temizden kasıt, üretilen nanoparçacık ile üretildiği ortam veya yardımcı madde arasında kontaminasyon oluşmamasıdır. Metal nanoparçacıkların şekil ve boyut gibi özellikleri, atım süresi (nanosaniye, femtosaniye, pikosaniye), alan başına düşen enerji ve dalga boyu gibi lazer parametrelerine, metalin türüne, içinde üretildiği sıvının cinsine, lazer merceği ile malzeme arasındaki mesafeye bağlıdır [15-18]. Altın, gümüş, platin ve nikel gibi birçok soy metal bu yöntemle üretilebilir

[19-21]. AuNPs büyüklük ve morfolojilerine bağlı mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle bilim dünyasında dikkatleri üzerine çekmeyi başarmıştır. Gösterdikleri kararlı fiziksel ve kimyasal yapı, ayrıca fotonik ve optik özellikleri sebebiyle sağlık, sensör ve elektronik alanlarında yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

Bu çalışmada AuNPs GS yüzeyine kaplanması sonucu lüminesans şiddetinde meydana getirdiği olumlu etkisinin nemlilik sensöründe kullanımı araştırılmıştır.

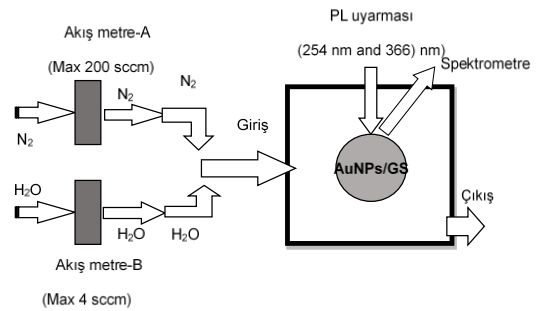
2. Malzeme ve Yöntem

Altın nanoparçacıklar 3 ml distile su içeren cam kap içine yerleştirilen altın hedefin lazer ablasyonu ile üretilmiştir. Hedefe, Nanosaniye mertebesinde atımlı, 1064nm dalga boyuna sahip Q-Anahtarlamalı Nd: YAG lazer tarafından 500 atım uygulandı. Hedef ile lens arasındaki mesafe 12 cm olarak ayarlandı.

Gözenekli silisyum elektrokimyasal aşındırma yöntemi ile üretilmiştir. Bu işlem için p tipi, (100) yönelime, (550±50) µm kalınlığa sahip ve (1,5-5) Ω.cm öz dirençli kristal Silisyum kullanıldı. Aşındırma işlemi gerçekleştirmek için, Silisyum numunesinin anot olarak işlev gördüğü HF asidine dayanıklı teflon hücre kullanıldı. Katot olarak ise Platin tel kullanıldı.

AuNPs'nin PS yüzeyine kaplanması için dönmeli kaplama (spin coater) düşük hızlarda kullanıldı.

AuNPs katılanmış GS yüzeyinin farklı nemlilik ortamlarında vereceği lüminesans tepkisini ölçmek için Şekil 2'de verilen düzenek kuruldu. Yüzey kimyasal özellikleri FTIR spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ile incelendi.

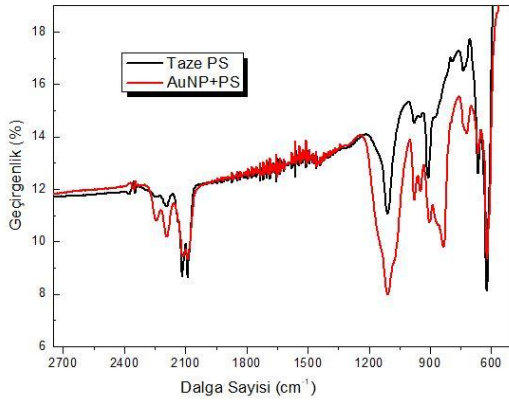


Şekil 2. Nemlilik ölçümü için kurulan deneysel düzenek [4].

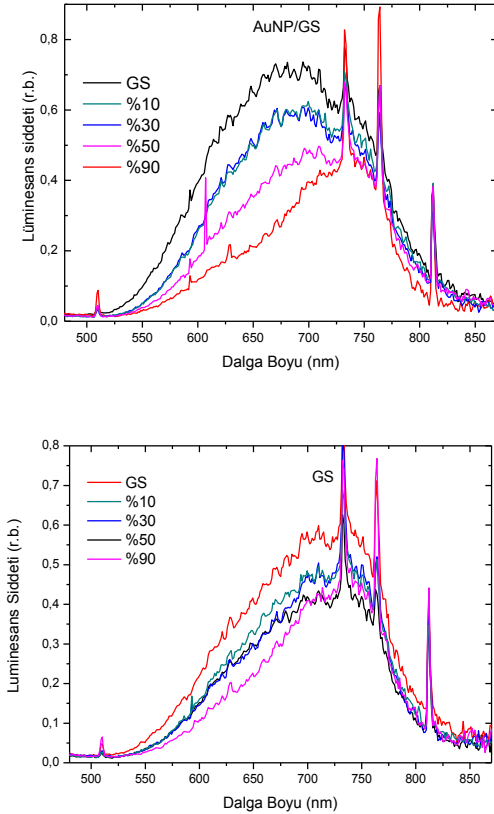
3. Bulgular ve Tartışma

Malzemelerin yüzey kimyasal bileşimi FTIR ile incelenmiştir. Elde edilen FTIR spektrumu Şekil 3'de verilmiştir. Burada 2050-2150 cm⁻¹'deki pikler Si-Hx bağlarına ait soğurma pikleridir. Benzer şekilde 2190 ve 2245cm⁻¹'deki bulunan O₂SiH₂ ve O₃SiH moleküllerine ait

soğurma piklerin Au kaplanmış numunede arttığı görülmektedir. GS'nin kaplamaya bağlı etkisi en belirgin şekilde 1100 cm^{-1} 'de bulunan Si-O-Si molekülüne ait asimetrik gerilme pikinde gözlenmektedir. Kaplama ile bu pikin şiddetinde bir artma oluşmaktadır. 880 cm^{-1} 'deki oksitlenmiş Si-Hx deformasyon pikinin kaplama ile arttığı gözlenmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan yola çıkarak, AuNPs kaplamanın yüzeydeki zayıf Si-H bağlarındaki hidrojenin ayrılmasına ve daha kuvvetli olan oksijen ilişkili bağların (Si-O-Si veya Si-Ox şeklinde) artmasına neden olduğu açık olarak görülmektedir.



Şekil 3. AuNPs katkılı ve katkısız gözenekli silisyumun FTIR spektrumu.



Şekil 4. Farklı nemliliklerinde AuNP/GS ve GS'nin fotoluminesans spektrumları.

Şekil 4, Au nanoparçacık katkılı ve katkısız gözenekli Silisyumun, farklı nemlilik değerlerinde fotoluminesans spektrumunda meydana gelen değişimi göstermektedir. Şekil 4'ten de anlaşılacağı gibi artan nemlilik değerleri ile lüminesans şiddeti azalmıştır. Bu durum su moleküllerinin GS yüzeyinde yoğunlaşmasına bağlı olarak optik özelliklerindeki değişimle açıklanabilir. Ayrıca AuNP ile katkılı olduğunda bu tepki daha fazla olmaktadır.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada altın nanoparçacık katkılı gözenekli silisyumun farklı nemlilik değerlerindeki lüminesans spektrumunun değişimi incelenmiştir. Artan nemlilik değerlerinde fotoluminesans şiddet değerinin azaldığı görülmüştür. Dolayısıyla GS yüzeyi su buharına karşı duyarlıdır ve gözenekli silisyum yüzeyine AuNPs ile kaplanması bu duyarlılığı artırır.

Kaynaklar

- [1] Nayef U.M., Khudhair I.M., Kayahan E., 2017. Organic vapor sensor using photoluminescence of laser ablated gold nanoparticles on porous silicon. *Optik*, **144**, 546-552.
- [2] Hosny M., Wissem D., Ikbil H., Hatem E., 2014. Influence of gold nanoparticle deposition on porous silicon properties. *Sensors & Transducers*, **27**, 202-208.
- [3] Amran T., Hashim R., Al-Obaidi N., Yazid H., Adnan R., 2013. Optical absorption and photoluminescence studies of gold nanoparticles deposited on porous silicon. *Nanoscale Research Letters*, **8**(35), 1-6.
- [4] Kayahan E., 2015. Porous silicon based humidity sensor. *Acta Physica Polonica A*, **127**(4), 1397-1399.
- [5] Kayahan E., Ceylan N., Esmer K., 2008. Ag-metallization effects on optical and electrical properties of porous silicon. *Applied Surface Science*, **255**, 2808-2812.
- [6] Kanungo J., 2010. Surface treatment of nanoporous silicon with noble metal ion and characterization. *Applied Surface Science*, **256**, 4231-4240.
- [7] Woodruff J.H., Ratchford J.B., Goldthorpe I.A., McIntyre P.C., Chidsey C., 2007. Vertically oriented germanium nanowires grown from gold colloids on silicon substrates and subsequent gold removal. *Nano Letters*, **7**, 1637-1642.
- [8] Asquini C.P., 2013. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). Editors: Denker B., Shklovsky

- E., Handbook of Solid-State Lasers, 1st ed., Woodhead Publishing, Sawston, England.
- [9] Petersen S., Barcikowski S., 2009. Conjugation efficiency of laser-based bioconjugation of gold nanoparticles with nucleic acid. *J. of Phys. Chem.*, **113**, 19830-19835.
- [10] Akman E., 2012. Femtosaniye lazerle metalik nanoyapıların oluşturulması ve biyolojik uygulamalar. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye, 323163.
- [11] Xu X., Ryu J.W., Willis D.A., 1999. Pulsed laser machining of thin films for microsensor development. *Laser Institute of America Conference Proceedings*, **88**, 160-166.
- [12] Demir P., 2014. Numerical and experimental investigation of interaction of nanosecond laser beam with metal materials. Doctoral Thesis, Kocaeli University Institute of Natural Sciences, Kocaeli, Turkey.
- [13] Naqavi I.Z., 2001. Conduction and non-conduction limited laser heating process-mathematical simulation. Master of Science Thesis, King Fahd University of Petroleum and Minerals, College of Graduate Studies, Dhahran, Saudi Arabia.
- [14] Miroshnikova N., Sjö Dahl M., Gren P., Sarady I., 2005. Percussion hole drilling of metals with a fourth-harmonic nd:yag laser studied by defocused laser speckle correlation. *Appl. Opt.*, **44**, 3403-3408.
- [15] Ameer-Beg S., Perrie W., Rathbone S., Wright J., Weaver W., Champoux H., 1998. Femtosecond laser microstructuring of materials. *Appl. Surf. Sci.*, **127-129**, 875-880.
- [16] Marcinkevicius A., Juodkasis S., Watanabe M., Miwa M., Matsuo S., Misawa H., Nishii J., 2001. Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica. *Opt. Lett.*, **26**, 277-279.
- [17] Xu X., Ryu J.W., Willis D.A., 1999. Pulsed laser machining of thin films for microsensor development. *Laser Institute of America Conference Proceedings*, **88**, 160-166.
- [18] Patel R.S., Redmond T.F., Tessler C., Tudryn D., Pulaski D., 1995. Laser via ablation technology for mcm-d fabrication at ibm microelectronics. *Int. J. Microcirc. Electron. Packaging*, **18**, 266-273.
- [19] Yalukova O., Miroshnikova N., Gren P., Sarady I., Sjö Dahl M., 2005. Investigation of laser percussion hole drilling by use of speckle correlation. *Appl. Opt.*, **44**, 6338-6344.
- [20] Winefordner J.D., Gornushkin I.B., Pappas D., Matveev O.I., Smith B.W., 2000. Novel uses of lasers in atomic spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1161-1189.
- [21] Becker M.F., Brock J.R., Cai H., Henneke D.E., Keto J.W., Lee J., Nichols W.T., Glicksman H.D., 1998. Metal nanoparticles generated by laser ablation. *Nanostructured Mater.*, **10**, 853-863.