



Oksit Nanopul Yapılı Frekans Yükseltici Nanofilmlerin Çok Fonksiyonlu Aygıt Uygulaması

Program Kodu:3501

Proje No:117M512

Proje Yürütücüsü:

Dr. Öğr. Üyesi ÖZGE SAĞLAM

Danışman(lar)

Prof. Dr. LÜTFİ ÖZYÜZER

HAZİRAN 2021
ANKARA



ÖNSÖZ

“Oksit Nanopul Yapılı Frekans Yükseltici Nanofilmlerin Çok Fonksiyonlu Aygıt Uygulaması” isimli projemiz ‘TÜBİTAK 3501- Ulusal Genç Araştırmacıları Kariyer Geliştirme Programı’ kapsamında desteklenen bir projedir. Proje, 1 Kasım 2017’de başlamış, alınan uzatma, yaşanan büyük İzmir depremiyle alınan ek süre ve projenin pandemi nedeniyle durdurulması neticesinde 1 Mart 2021’de tamamlanmıştır. Proje kapsamında lantanit çiftleri ile katkılanmış katmanlı perovskitlerin sentezi ile yapısal ve optiksel karakterizasyonu yapılırken, bu malzemeler kimyasal işlemler sonucunda iki boyutlu (2B) hale dönüştürülmüştür. Elde edilen bu nanomalzemelerden çözelti bazlı aşağıdan-yukarı yöntemler ile nanofilmler üretilmiştir. Bununla birlikte katmanlı faz ile bu fazdan elde edilen nanomalzemelerin frekans yükseltme özellikleri incelenerek literatüre yeni tipte fonksiyonel malzemeler kazandırılırken optoelektronik aygıtların minyatürleştirilebilmesinde görev alabilecek nanomalzemeler geliştirilmiştir. Buna ek olarak nanoküre litografisi ile elde edilen metal desenlerin üzerine nanofilmler kaplanarak bu tipte hibrit yapılar ilk kez elde edilmiştir. Bu hibrit yapılar sayesinde de lantanit katkılı 2B perovskitlerin üzerinde yüzeyde zenginleştirilmiş Raman spektroskopisi (YZRS) çalışılmıştır.

Projeden elde edilen sonuçlar ile iki adet SCI indeksli ve bir adet ULAKBİM indeksli makale yayınlamıştır. Bir adet makale ise SCI indeksli dergilere gönderilmek üzere hazırlanmış olup son düzeltmeler yapılarak en kısa zamanda gönderilecektir. Ayrıca proje sürecinde çeşitli yüksek lisans öğrencileri projede görev almış, öğrenciler katı hal yöntemi, iyon değişimi, pullandırma işlemi gibi kimyasal sentez yöntemleri ile nanolitografi, nanomalzeme sentez ve karakterizasyonu, nano fabrikasyon ve vakum teknolojileri gibi hem çok çeşitli hem de disiplinlerarası alanlarda bilgi ve tecrübe kazanmışlardır. Projede elde edilen nanomalzemeler ayrıca biyomühendislik alanında faaliyet gösteren gruplarla için de ilgi çekici olmuş hücre görüntüleme teknolojileri kapsamında araştırılarak toksik etkisi çalışılarak yayın haline getirilmiştir.

Proje TÜBİTAK tarafından 117M512 kodu ile 3501- Ulusal Genç Araştırmacıları Kariyer Geliştirme Programı kapsamında desteklenmiştir. Bu sebeple, yürütücü proje desteği sayesinde nanomalzeme içerikli aygıt üretimi yapabilen laboratuvarının temellerini atabilmiş ve laboratuvar koordinasyon ve işleyişi konusunda kendini geliştirmiştir. Böylece, deneysel çalışmaların etkin ve verimli kullanılması için bir sistem oturtulması hakkında önemli bir deneyim kazanmıştır.

Bu proje desteği sayesinde edinilen laboratuvar ekipmanları ve sarf malzemeleri ile yürütücü istediği inorganik oksit nanopullardan oluşan çok fonksiyonlu nanofilm üretimi konusunda laboratuvar sistemini Türkiye’de sağlamlaştırmıştır. Sonuçların bilimsel



makalelerde yayımlanmasıyla daha büyük kapsamlı projeleri elde edebilmesi için yürütücüye ilk destek sağlanmıştır.

Yürütücünün kariyer gelişiminin yanısıra, proje kapsamında yurtdışından getirilen bilgi birikimi ile projede çalışan yüksek lisans öğrencilerinin kariyerlerine katkı sağlanmıştır. Öte yandan, yürütücünün proje kapsamında yaptığı çalışmalar uluslararası alanda da ilgi çekmiş ve Münih Teknik Üniversitesi Laboratuvarı Fizik Bölümü, Molecular Nanoscience and Chemical Physics of Interfaces laboratuvarı tarafından hem konuşmacı olarak davet edilmiş hem de "Visiting Professor Programı" kapsamında seçilerek bir ay boyunca proje çalışmalarını Münih' te gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, Japonya'nın Kumamoto Üniversitesi'nde gerçekleştirilen iki boyutlu malzemeler üzerine düzenlenen '2D Workshop' adlı çalışmaya konuşmacı olarak davet edilerek proje çıktıları sunmuştur. Böylece proje Türk araştırmacılar ile Avrupalı ve Japon işbirlikçilerinin arasında bir köprü görevi görmüş olası ikili iş birliklerine ön ayak olmuştur. Proje çıktıları ile hazırlanan beş farklı bildiri ise bir ulusal üç uluslararası konferansta sunularak projenin yaygın etkisi artırılmıştır.

Bu projeyi desteklemeye kabul ettikleri ve proje çalışmaları boyunca her adımda yardımlarını esirgemeyen TÜBİTAK- Mühendislik Araştırma Destek Grubu' na ve projenin yürütülmesine her türlü imkanı sağlayan İzmir Ekonomi Üniversitesi Rektörlüğü'ne, İzmir Yüksek Teknoloji Uygulamalı Kuantum Araştırmaları Merkezi' ne ve Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi' ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özge Sağlam

İzmir, Mayıs 2021



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
Tablo Listesi	v
Şekil Listesi	vi
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	7
3.1. Nanopul Sentez Yöntemleri.....	7
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	7
3.1.2 Katı-hal yöntemi ile perovskit oksitlerin sentezi	7
3.1.3. Katmanlı perovskitlerin proton değişimi işlemi	11
3.1.3. Pullandırma işlemi	12
3.2. Nanopullardan nanofilm üretimi.....	13
3.2.1. Daldırmalı Kaplama Sistemi	13
3.2.2. Katman-katman yöntemi ile nanofilm üretimi	15
3.3 Aygıt üretimi ve testleri.....	16
3.4. Nanoküre litografisi	19
3.4.1. Döndürmeli kaplama yöntemi ile nanoküre litografisi	20
3.4.2. Langmuir-Blodgett yöntemi ile nanoküre litografisi.....	22
3.5 Nanoküre litografisi ile üretilen desenlerin üzerine nanofilm kaplanması	25
3.6 Karakterizasyon Yöntemleri	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. Katmanlı perovskit yapısal ve optiksel karakterizasyonu	27
4.1.1. Katmanlı perovskit oksitlerin yapısal karakterizasyonu	27



4.1.2. Katmanlı perovskitlerin frekans yükseltme özelliği	35
4.2. Nanopul sentezi ve karakterizasyonu	49
4.3. Nanofilm üretimi ve karakterizasyonu	53
4.4. Nanofilm içerikli aygıt üretimi ve karakterizasyonu	55
4.5. YZRS ile nanopulların karakterizasyonu	57
4.5.1. Döndürmeli kaplama yöntemi ile nanoküre litografisi	57
4.5.2 Langmuir-Blodgett yöntemi ile nanoküre litografi çalışmaları	63
4.2.2. Nanoküre litografi sonrasında nanofilm kaplanması ve analizi	72
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	75



Tablo Listesi

Tablo 1. Katmanlı Ruddlesten-Popper perovskitlerin sentez koşulları	8
Tablo 2. Katkılandırılmış $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln: lantanit) malzemesinin pullandırma koşulları	13
Tablo 3. Kuartz alttaş üzerine kaplanan nanopullardan nanofilm elde edilme koşulları	16
Tablo 4. ITO/cam alttaş üzerinde nanofilm biriktirme koşulları	17
Tablo 5. Tabaka-tabaka yöntemi ile ITO/cam alttaş üzerine aygıt tasarımı için hazırlanan tek çeşit nanopul içeren kaplamalar	19
Tablo 6. Tabaka-tabaka yöntemi ile ITO/cam alttaş üzerine aygıt üretimi için hazırlanan farklı içerikli nanopul içeren kaplamalar	19
Tablo 7. Farklı parametreler kullanılarak döndürmeli kaplama cihazı ile hazırlanmış örnekler	20
Tablo 8. Nanoküre kaplama ile sonrasında metal biriktirme ve kaldırma işlemi sırasında kullanılan parametre değerleri	21
Tablo 9. Farklı boyutlarda PS küreler ile LB sistemi kullanılarak kaplama, gümüş biriktirme ve yüzeyden kaldırma koşulları	24
Tablo 10. Sırasıyla 5% Yb^{3+} - 2,5% Er^{3+} , 2,5% Tm^{3+} - 20% Yb^{3+} ve 20% Er^{3+} - 2,5% Tm^{3+} katkı tabakalı perovskitlerinin EDS analizi sonucu oranları.....	35
Tablo 11. Yeşil, mavi ve kırmızı renk ışması için belirlenen $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ katmanlı malzemeleri	49
Tablo 12. Katmanlı malzeme, 0.5M-1M-3M proton değişimi sonrası element oranlarının incelenmesi	51

Şekil Listesi

- Şekil 1.** Projede kapsamında üretilen nanofilmin katman-katman yöntemiyle üretilmesi. Mor oklar alttaşın polikatyon çözeltisine daldırılma işlemini göstermekte olup nanopulların, nanofilm içindeki sıralaması temsilidir. 2
- Şekil 2.** Katmanlı oksit malzemeler kimyasal yöntemlerle pullandırılarak katmanlı tabakanın konak yapısından çözelti içinde koloidal olarak 2B nanopullar elde edilmesi. 4
- Şekil 3.** $K_2La_2Ti_3O_{10}$ katmanlı malzemesin kırmızı, yeşil, mavi ışığa için lantanit katkılandırma içeriği 8
- Şekil 4.** Katmanlı malzemelerin proton ile iyon değişimi ile pullandırma işlemlerini gösteren şema 12
- Şekil 5.** (a) Sistemin katı hal modeli (b) taretin teknik çizimi 14
- Şekil 6.** Daldırılmalı kaplama sisteminin bileşenleri 15
- Şekil 7.** ITO/cam alttaş üzerine yerleştirilen nanofilm içerikli aygıt tasarımı 18
- Şekil 8.** ITO'nun bir kısmını yüzeyden uzaklaştırmak için (a) ITO kaplı cam alttaşlar (b) Bant yardımı ile yüzeyin bir kısmının kapatılması (c) Zn tozu ve asit ile yüzeyden ITO'nun aşındırılması (d) ITO'nun camın yüzeyinden uzaklaştırılması sonucu görüntüsü 18
- Şekil 9.** Katmanlı perovskitlerin şematik olarak gösterimi (a) oktahedral birim ve BO_6 oktahedral birimlerini köşe paylaşımları ile birleşmesi (b) katmanlı Dion-Jacobson perovskit (c) katmanlı Ruddlesden-Popper perovskit (d) katmanlı Aurivillius perovskit. Küçük siyah yuvarlaklar oksijen atomlarını, büyük siyah yuvarlaklar alkali katyonlarını, küçük açık renk yuvarlaklar B konumu katyonlarını, (a) kısmındaki gölgelenmiş yuvarlaklar A konumundaki katyonları ve (c) kısmındaki açık renkli gölgelendirilmiş yuvarlaklar Bi iyonlarını temsil eder. (Shaack vd., 2002'den adapte edilmiştir) 27
- Şekil 10.** (i) koşulunda hazırlanan Yb^{3+} / Er^{3+} katkılı numunelerin X-ışını kırınım desenleri, (a) artan Yb^{3+} konsantrasyonu (b) $5-6^\circ$ aralığında (c) $32.5-33^\circ$ aralığında (d) artan Er^{3+} konsantrasyonu (e) $32.5-33^\circ$ aralığında (f) $5-6^\circ$ aralığında 29
- Şekil 11.** (a) (ii) koşulunda hazırlanan Yb^{3+}/Er^{3+} katkılı numunelerin X-ışını kırınım desenleri (b) $5-6^\circ$ aralığında 31
- Şekil 12.** (a) (i) koşulunda hazırlanan Tm^{3+} / Yb^{3+} katkılı numunelerin X-ışını kırınım desenleri (b) $5-6^\circ$ aralığında 31

- Şekil 13.** (i) koşulunda hazırlanan Er³⁺/Tm³⁺ katkıli numunelerin X-ışını kırınım desenleri..... 32
- Şekil 14.** (a) %5 Er³⁺+%10 Yb³⁺ katkıli-(i) koşulunda (b) %5 Er³⁺+%20 Yb³⁺ katkıli-(ii) koşulunda (c) %2,5 Tm³⁺+%20 Yb³⁺ katkıli-(i) koşulunda (d) %2,5 Er³⁺+%5 Tm³⁺ katkıli-(i) koşulunda (e) %20 Er³⁺+%2,5 Tm³⁺ katkıli-(ii) koşulunda sentezlenen katmanlı perovskit..... 34
- Şekil 15.** Numunelerin frekans yükseltme emisyonlarının şiddetinin lazer gücüne bağlı değişimi ve bu değişimin log-log grafiği (a) %5 Er³⁺ + %10 Yb³⁺ katkıli (b) %2,5 Er³⁺ +%5 Yb³⁺ katkıli 36
- Şekil 16.** 980 nm uyarım altında duyarlaştırıcı (sol) ve aktivatörün (sağda) yoğunluğuna bağlı Yb³⁺ ve Er³⁺ katkıli numunelerin frekans yükseltme emisyon spektrumları..... 37
- Şekil 17.** Yb³⁺ / Er³⁺ ve Yb³⁺ / Tm³⁺ katkıli numunelerin frekans yükseltme mekanizması için önerilen enerji diyagramı. Noktalı, kıvrımlı ve içi dolu oklar, sırasıyla, ışınımsal olmayan enerji transferini, çoklu fonon gevşemesi ve ışınımsal enerji transferini temsil eder..... 38
- Şekil 18.** Yb³⁺ ve Er³⁺ katkıli numunelerin lantanit- konsantrasyon bağlı olarak CIE diyagramı ve R/G oranının tümleşik yoğunluklarının ısı haritası (sağ altta). 39
- Şekil 19.** Perovskitlerin UC emisyon spektrumları ve yoğunluk değişiminin lazer gücüne bağımlılığı ve bağımlılığın log-log grafiği 980 nm eksitasyon altında %5 Er³⁺ + %2,5 Yb³⁺ ile birlikte katılmıştır. 41
- Şekil 20.** (i) ve (ii) koşullarında sentezlenen Er³⁺ ve Yb³⁺ katkıli numunelerin 980 nm uyarım altında frekans yükseltme emisyon spektrumları. 42
- Şekil 21.** Farklı Tm³⁺ ve Yb³⁺ konsantrasyonları ile katkılanmış numunelerin frekans yükseltme emisyon spektrumları ve numunelerin CIE diyagramı (ortada)..... 43
- Şekil 22.** %2.5 Tm³⁺ +%20 Yb³⁺ katkıli numunelerin frekans yükseltme emisyon spektrumlarının lazer gücüne bağlı değişimi ve bu değişimin log-log grafiği..... 43
- Şekil 23.** (i) koşulunda sentezlenmiş Tm³⁺ ve Yb³⁺ katkıli numunelerin NIR bölgesindeki frekans yükseltme emisyon spektrumları, 25,8 mW/cm² lazer gücü ile 980 nm altında, *lazer gücü 11,4 mW/cm²' dir..... 45
- Şekil 24.** %5 Tm³⁺+%5 Yb³⁺ katkıli numunelerin 980 nm lazer altında frekans yükseltme şiddetinin lazer gücüyle değişimi ve bu değişimin log-log grafiği..... 46
- Şekil 25.** (a) Er³⁺/Tm³⁺ ortak katkıli numunelerin oda sıcaklığındaki 980 nm dalga boyunda, 52,1 mW/cm² gücünde lazer altında frekans yükseltme emisyon

spektrumları, *25,8 mW / cm ² , ** 5,1 mW / cm ² (b) katmanlı malzemelerin CIE diyagramı	47
Şekil 26. %2,5 Er ³⁺ +%5 Tm ³⁺ ile katkılı numuneler için (a) frekans yükseltme emisyon şiddetinin lazer gücüne bağlı değişimi (b) uyarma gücüne göre görünür bölge ve NIR emisyon şiddetinin log-log grafiği.....	47
Şekil 27. Er ³⁺ / Tm ³⁺ katkılı numunelerin ve nanopullar için frekans yükseltme lüminesansının önerilen enerji transfer diyagramı	48
Şekil 28. %2,5 Tm ³⁺ + %20 Yb ³⁺ katkılı K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ katmanlı malzemesinin proton işlemi optimizasyonu sonucu elde edilen XRD desenleri.....	50
Şekil 29. Proton değişimi yapılmış malzemelerin asit yoğunluğuna bağlı morfolojik yapılarının SEM görüntüleri	50
Şekil 30. Er ³⁺ /Yb ³⁺ , Tm ³⁺ / Yb ³⁺ ve Tm ³⁺ /Er ³⁺ katkılı K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ katmanlı malzemelerin ve proton değişimi sonucu H ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ malzemelerinin XRD desenleri	52
Şekil 31. (a) %2,5 Er ³⁺ +%5 Yb ³⁺ (b) %2,5 Tm ³⁺ +%20 Yb ³⁺ (c) %2,5 Tm ³⁺ +%20 Er ³⁺ katkılı La ₂ Ti ₃ O ₁₀ nanopulların AKM görüntüsü ve çözeltilerin Tyndall etkisini gösteren fotoğraflar.....	52
Şekil 32. (a) %2,5 Er ³⁺ +%5 Yb ³⁺ (b) %2,5 Tm ³⁺ +%20 Yb ³⁺ (c) %2,5 Tm ³⁺ +%20 Er ³⁺ katkılı La ₂ Ti ₃ O ₁₀ nanopulların oda sıcaklığındaki 980 nm dalga boyunda, 52,1 mW/cm ² gücünde lazer altında frekans yükseltme emisyon spektrumları	53
Şekil 33. Tabaka-tabaka yöntemi ile Tablo 7' de belirtilen koşullar kullanılarak %2,5 Er ³⁺ +%5 Yb ³⁺ , %2,5 Tm ³⁺ +%20 Yb ³⁺ , %2,5 Tm ³⁺ +%20 Er ³⁺ katkılı La ₂ Ti ₃ O ₁₀ nanopullardan elde edilen nanofilmlerin frekans yükseltme spektrumları.....	54
Şekil 34. %2,5 Er ³⁺ +%5 Yb ³⁺ katkılı La ₂ Ti ₃ O ₁₀ nanopullarıyla hazırlanan ITO/cam alttaşlar üzerine kaplanan nanofilm tabakalarının spektrofotometrede absorptans değerleri	55
Şekil 35. %2,5 Tm ³⁺ +%20 Yb ³⁺ katkılı nanopullar ile 20 kat hazırlanmış nanofilmin AKM görüntüsü	55
Şekil 36. La _{1.85} Er _{0.05} Yb _{0.1} Ti ₃ O ₁₀ nanopulları ile gerçekleştirilen kaplamanın 980 nm lazer ışık altında görünür bölgede frekans yükseltme spektrumu	56
Şekil 37. Aygıt tasarımı için sırasıyla 20 kat La _{1.85} Er _{0.05} Yb _{0.1} Ti ₃ O ₁₀ , 20 kat La _{1.55} Tm _{0.05} Er _{0.4} Ti ₃ O ₁₀ ve La _{1.55} Tm _{0.05} Yb _{0.4} Ti ₃ O ₁₀ nanopulları kullanılarak hazırlanan 60 kat nanofilm 980 nm lazer ışık altında görünür bölgede frekans yükseltme spektrumu	57

Şekil 38. Tablo 7' de gösterilen koşullara göre yapılan kaplamaların SEM görüntüleri	58
Şekil 39. (a)1:7 (PS: Triton X /Metanol) seyreltme oranında 6000 rpm'de 100 sn kaplanan polistiren nanokürelerin altın biriktirme ve 5 saat kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü (b) aynı örnek yüzeyinde başka bir alanın AKM görüntüsü	59
Şekil 40. a) 1:7 (PS: Triton X/Metanol) seyreltme oranında 6000 rpm'de 150 sn kaplanmış polistiren nanokürelerin Au biriktirme öncesi alınan AKM görüntüsü b) Au biriktirme ve 2 dak. kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü.....	60
Şekil 41. (a)1:7 (PS: Triton X/Metanol) seyreltme oranında 6000 rpm'de 150 sn kaplanmış ve Au biriktirilmiş PS nanokürelerin 10 dak. kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü (b) aynı örnek yüzeyinde başka bir alanın AKM görüntüsü	60
Şekil 42. 1:7 (PS: Triton X/Metanol) seyreltme oranında 6000 rpm'de 150 sn kaplanmış ve altın biriktirilmiş polistiren nanokürelerin 45 dak. kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü	61
Şekil 43. (a)1:7 (PS: Triton X/Metanol) seyreltme oranında 7000 rpm'de 120 sn boyunca kaplanmış ve Au biriktirilmiş PS nanokürelerin 6 dk kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü (b) aynı örnek yüzeyinde başka bir alanın AKM görüntüsü.	62
Şekil 44. 1:9 (PS: Triton X/Metanol) 6000 rpm'de 300 sn kaplanmış PS nanokürelerin (a) Au biriktirmeden önce AKM görüntüsü (b) Au biriktirme ve 30 dak. kaldırma işlemi sonrası (c) Au desenlerin yakından incelenmesi.....	62
Şekil 45. 1:9 (PS: Triton X /Metanol) a) 6000 rpm'de 600 sn kaplanmış PS nanokürelerin AKM görüntüsü (b) örnek yüzeyinden görüntülenen başka bir alan (c) Au biriktirme ve 15 dak. kaldırma işlemi sonrası	63
Şekil 46. Tablo 6' da belirtilen koşullarda 3µm PS küreler kullanılarak LB yöntemi ile kaplanan (a) Örnek 1 ve (b) Örnek 2'nin AKM görüntüleri.....	64
Şekil 47. 30 nm gümüş kaplanan Örnek 1' in AKM görüntüsü	64
Şekil 48. 30 nm gümüş kaplanan Örnek 1'in 90 dk süre boyunca kaldırma işlemi sonrası AKM ölçümleri (a) 100 µm alan görüntüsü (b) 20 µm alan görüntüsü ve (c) yükseklik profili	65
Şekil 49. Tablo 9' da belirtilen koşullarda 3µm PS küreler kullanılarak LB yöntemi ile kaplanan (a) Örnek 3 ve (b) Örnek 4'ün AKM ölçümleri	65
Şekil 50. 20 nm gümüş kaplanan Örnek 3'ün 45 dk süre boyunca kaldırma işlemi sonrası AKM ölçümleri: (a)100 µm alan görüntüsü (b)25 µm alan görüntüsü ve (c)yükseklik profili	66

Şekil 51. Örnek 5'in LB kaplama işlemi sonrası AKM ölçümleri	67
Şekil 52. Örnek 6' nın LB kaplama işlemi sonrası AKM ölçümü.....	67
Şekil 53. 80 nm Ag kaplanan (a) Örnek 5 (b) Örnek 6'nın AKM ölçümleri	68
Şekil 54. 80 nm Ag kaplanan (a) Örnek 5 (b) Örnek 6'nın 90 dk süre boyunca kaldırma işlemi sonrası AKM ölçümleri.....	68
Şekil 55. Örnek 7'nin LB kaplama işlemi sonrası AKM ölçümleri (a)100 µm alan görüntüsü (b)22 µm alan görüntüsü	69
Şekil 56. 40 nm Ag kaplanan Örnek 7'nin 90 dak boyunca kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü	70
Şekil 57. LB kaplama işlemi sonrası (a) Örnek 8 ve (b) Örnek 9'un AKM ölçümleri..	71
Şekil 58. 40 nm Ag kaplanan (a) Örnek 8'in 60 dak. (b) Örnek 9'un 40 dak. boyunca kaldırma işlemi sonrası AKM ölçümleri	72
Şekil 59. Ca ₂ NaNb ₄ O ₁₃ nanopul çözeltisi ile kaplanan Örnek 5' in AKM ölçümleri....	73
Şekil 60. La ₂ Er _{0.05} Yb _{0.1} Ti ₃ O ₁₀ nanopul çözeltisi ile kaplanan Örnek 6'nın AKM ölçümleri	73
Şekil 61. Ca ₂ NaNb ₄ O ₁₃ nanopul çözeltisi ile kaplanan Örnek 5' in Raman spektroskopisi ile ölçümü	74



ÖZET

Proje kapsamında Ruddlesden-Popper tipi katmanlı perovskitler olan $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ farklı konsantrasyonlarda Yb^{3+}/Er^{3+} , Yb^{3+}/Tm^{3+} ve Er^{3+}/Tm^{3+} çiftleri katkılandırılarak malzemelere frekans yükseltme özelliği kazandırılmıştır. Böylece malzemelerin 980 nm lazer ışığı farklı dalga boylarında ışımaları renksel olarak kontrol edilmiştir. Aktivatör/ duyarlaştırıcı çiftleri olarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan toz malzemeler perovskitlerin konak katmanına lantanum iyonlarının ikamesi ile katı hal yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Yb^{3+}/Er^{3+} katkılı perovskitlerde nispeten daha düşük konsantrasyon aralığı kullanıldığında, hem aktivatör hem de duyarlaştırıcı miktarı diğer sabit tutulurken artırıldığında ışımaya kırmızı bölgeye doğru kayma göstermiştir. Bunun nedeni ise katkılandırma oranı ile $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ enerji geçişinin $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ geçişlerine göre daha baskın hale gelmesidir. Yb^{3+}/Tm^{3+} ile katkılanan perovskitlerde ise frekans yükseltme özelliği çok farklı lantanit konsantrasyonları çalışılmış ancak katmanlı şekilde üretilmiş olmalarına rağmen Yb^{3+}/Er^{3+} çiftine kıyasla görünür bölgede ışımaları sınırlı kalmıştır. Öte yandan, $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ gevşemesine bağlı olarak Yb^{3+}/Tm^{3+} ile katkılı tabakalı perovskitler için ilk kez yoğun NIR emisyonu elde edilmiştir. Er^{3+}/Tm^{3+} katkılı malzemelerde ise NIR emisyonu ile birlikte Er^{3+} iyonlarının $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ile $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ geçişleri sayesinde yeşil ışımaya ile $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ geçişi sayesinde kırmızı ışımaya gözlemlenmiştir. Bunun yanında katmanlı malzemeler kimyasal pullandırma yöntemiyle katman katman ayrılarak kalınlıkları 2-3 nm arasında değişen ve yanal alan $2 \mu m$ 'ye kadar varan tek tabakalı nanopullar sentezlenmiş ve literatüre ile frekans yükseltme özelliği gösteren 2B malzemeler kazandırılmıştır. Nanopulların 2B hali katmanlı haline göre daha zayıf kalsa da örneğin Er^{3+}/Tm^{3+} katkılı malzemelerde Tm^{3+} iyonlarının $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ geçişine dayalı NIR emisyonu, katmanlı yapının ayrılması için kullanılan asit ve çözücü işlemlerine rağmen korunmuştur. Elde edilen nanopullar ile katman-katman yöntemi kullanılarak nanofilm edilerek film ışımaları da çalışılmıştır. Ayrıca nanoküre litografisi kullanılarak elde edilen desenler üzerine nanopullar ile kaplama yapılarak yüzeyde zenginleştirilmiş RAMAN saçılmasının öncül çalışmaları da ilk kez bu malzemeler için uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: 2B malzemeler, nanofilm, frekans yükseltme, katmanlı perovskitler, yüzeyde zenginleştirilmiş RAMAN saçılması



ABSTRACT

In this project, Ruddlesden-Popper type $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ layered perovskites were investigated by co-doping of Yb^{3+}/Er^{3+} , Yb^{3+}/Tm^{3+} ve Er^{3+}/Tm^{3+} ions to characterize their upconversion performance and their crystallinity. The layered materials prepared in different concentrations of activator/sensitizer pairs were synthesized using the solid-state procedure by substituting lanthanum ions of the host layers. When the relatively lower concentration of Yb^{3+}/Er^{3+} was co-doped to the material, the material had the green color which can be shifted to the red region due to heavy concentration of activator and sensitizer. Because $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ energy transitions became more dominant than the $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transitions due to the heavy doping. Although the tunability of upconversion ability with respect to doping concentration was limited in the visible region for Yb^{3+}/Tm^{3+} co-doped materials, intense NIR emission was obtained for the first time for layered perovskites due to the relaxation of $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ transition. On the other hand, Er^{3+}/Tm^{3+} co-doped materials depicted 980 nm driven NIR emission, two-photon excited green emission due to the $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ with $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transitions, and red emission due to the $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition of Er^{3+} ions. Moreover, the layered materials were exfoliated by chemical delamination resulting in single nanosheets with a thickness varying from 2 to 3 nm and a lateral size up to 2 μm . These monolayers showed weaker upconversion behavior compared to their bulk form. NIR emission based on the $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ transition of Tm^{3+} ions for the Er^{3+}/Tm^{3+} co-doped nanosheets has been preserved despite the acid and solvent treatment during the chemical exfoliation. Upconversion properties of the nanosheets structured nanofilms were also studied using the layer-by-layer method. In addition, preliminary studies of surface RAMAN spectroscopy measurements were conducted for the single nanosheets for the first time by coating the nanosheets via Langmuir-Blodgett method on the patterns obtained by nanosphere lithography.

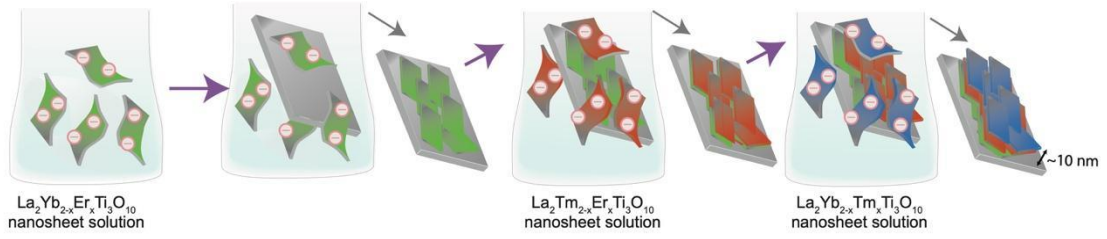
Keywords: 2D materials, nanofilm, upconversion, layered perosvkites, surface-enhanced Raman spectroscopy



1.GİRİŞ

Frekans yükseltme işlemi iki veya daha fazla fotonun ardışık olarak absorplanmasıyla meydana gelen ve bu sebeple yüksek enerji fotonlarının emisyonu ile sonuçlanan doğrusal olmayan optik bir süreçtir. Frekans yükseltme işlemi gerçekleştiren malzemeler sağladıkları enerji dönüşümü sebebiyle optoelektronik aygıtlardan biyolojik ve tıbbi alanlara kadar birçok farklı alanda kullanılabilir. Frekans yükseltme işlemi ise malzemelere lantanit iyonlarının katılması sonucu elde edilebilir. İnorganik oksit malzemelere katılan lantanit iyonları ile malzemeler frekans yükseltme özelliği kazanırken aynı zamanda malzemenin ışımaya karakteristiği elektrik alanı, manyetik alan, sıcaklık ve pH gibi diğer faktörlerle de ayarlanabilir. Bu sayede çok fonksiyonlu hale gelen bu malzemeler birden fazla uygulama alanında kullanılabilir hale gelebilir. Frekans yükseltme işlemi gerçekleştirebilen nanomalzemeler olduğu zaman ise hem aygıtlar minyatürleştirilebilir hem de kuantum hapsedilmesi nedeniyle frekans yükseltme verimliliği ve karakteristiği değişebilir.

Proje kapsamında üretilen nanomalzemeler ise kalınlıkları nanometre mertebesinde olup yanal alanları ise mikrometre boyutunda olan iki boyutlu (2B) malzeme sınıfına giren nanopullardır (ing. nanosheets). Bu malzemeler koloidal şekilde çözelti halinde bulunup olup inorganik katmanlı oksit malzemelerin kimyasal olarak pullandırılması (ing. exfoliation) sonucunda elde edilir. Bu malzemelerin üç boyutlu hallerine göre iki boyuta geçtiklerinde avantajları ise kuantum hapsedilmesi sayesinde emisyon şiddetinin artabilmesi ya da daha iyi seviyede fotokatalitik aktivite göstermesi gibi fizikokimyasal özelliklerinde olumlu değişiklikler göstermesidir. Bir diğer avantajları ise lantanit iyonları ile katılan oksit ince filmlerin biriktirilmesinde kullanılan miknatıssal saçtırma, moleküler demet epitaksi vb. yöntemler gibi vakum teknolojilerine gerek kalmadan üretilmeleridir. Ayrıca ince filmler üretilirken malzemeler tek tip olarak biriktirilir ve hibrit yapıların birleştirilmesi nispeten zordur. Öte yandan, Şekil 1' de gösterildiği gibi nanopullar çözelti bazlı aşağıdan yukarı yöntemler ile örneğin katman-katman, Langmuir Blodgett vb. farklı tipte nanopullar kolaylıkla bir araya gelerek birbirleriyle etkileşimleri sonucu yeni özellikler kazanan nanofilmler elde edilebilir (Li vd., 2016).



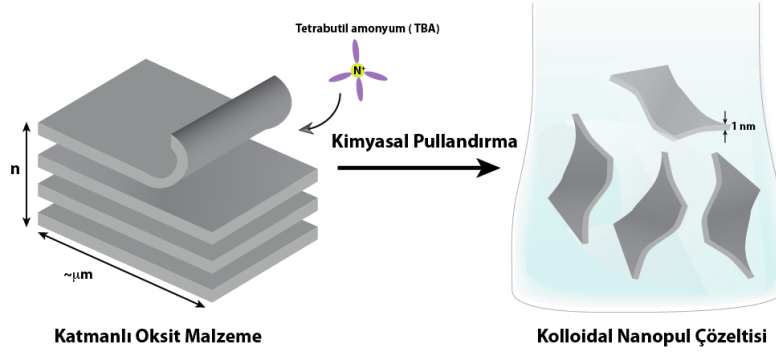
Şekil 1. Projede kapsamında üretilen nanofilmin katman-katman yöntemiyle üretilmesi. Mor oklar alttaşın polikatyon çözeltisine daldırılma işlemini göstermekte olup nanopulların, nanofilm içindeki sıralaması temsilidir.

Proje kapsamında üretilen nanopullar ise lantanit katkılı katmanlı oksitler ailesinden olan Ruddlesden-Popper tipte perovskit yapıların pullandırması sonucunda elde edilmiştir. Bu malzemelere frekans yükseltme özelliği ise katmanlı yapının farklı konsantrasyonlarda Yb³⁺/Er³⁺ (yeşil), Yb³⁺/Tm³⁺ (mavi) ve Tm³⁺/Er³⁺ (kırmızı) lantanit çiftlerinin katkılanması sonucu ortaya çıkmıştır. Projede sentezlenen ve frekans yükseltme özelliği gösteren nanopullar, ilk kez kimyasal pullandırma yöntemi ile tek tabakalı şekilde üretilerek literatüre kazandırılmıştır. Bunun yanında ise katkılı 2B malzemeler ile ilk kez aşağıdan-yukarı yöntemler kullanılarak frekans yükseltme özelliği gösteren nanofilmler üretilmiştir. Proje kapsamında ayrıca yüzeyde zenginleştirilmiş RAMAN saçılması, nanoküre litografisi ile elde edilen metal desenlerin üzerine Langmuir-Blodgett yöntemi ile yerleştiren nanopullar üzerinde ilk kez uygulanmış ve bu konudaki ön çalışmalar sunulmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2B malzemeler üzerine yapılan çalışmalar grafenin izolasyonu ile hız kazanmış olup silikon tabanlı teknolojilere alternatif olarak araştırılmaktadır. İlk olarak grafitin mikro-mekanik yöntemlerle izole edilmesiyle üretilmiş (Novoselov vd., 2004) grafen karbon atomlarının altıgen bir kafes içinde yerleşmesiyle oluşan iki boyutlu bir yapıdır. Grafenin şaşırtıcı ve üstün özellikleri arasında mekanik, termal, elektriksel ve optik özellikleri başı çekmektedir. Grafenin bu özelliklerinin keşfiyle 2B malzemelere olan ilgi artarak bu yapıdaki benzer malzemelerin üretilmesi ve araştırılması hız kazanmıştır. Bunların başında katmanlı oksitli malzemelerin kimyasal olarak pullandırılmasıyla elde edilen inorganik oksit nanopullar gelmektedir. Bu malzemelerin ilgi çekici kılan durum ise katmanlı yapının kristal özelliklerine ve atom içeriğine göre fizikokimyasal özelliklerinin de istenildiği şekilde ayarlanabilmesidir. Bu sayede, magneto-optik (Osada vd., 2011), optoelektronik (Akatsuka vd., 2012), fotokatalitik (Izawa vd., 2006), yüksek-k dielektrik (Akatsuka vd., 2009), elektrokimyasal (Altuntasoglu vd., 2008), ve fotoluminesans (Ida 2006 vd., Ida vd., 2007) özellikler gösteren farklı yapılar elde edilebilmektedir. Nanopulların bu özelliklerine ek olarak farklı nanopullar eşleştirilerek tabaka-tabaka yöntemlerle biriktirilerek nanofilm haline getirilebilmektedir. Bunun için öncelikle nanopulun türediği ana katmanın yapısındaki kompozisyon değişikliğine gidilerek elde edilen nanopullar kullanılarak çözelti bazlı aşağıdan-yukarı yöntemler ile farklı özelliklere sahip nanofilmler üretilmektedir (Li vd., 2016). Beher epitaksisi olarak da adlandırılan bu ıslak kimya uygulaması (Bkz. Şekil 2) demet epitaksisi ile kıyaslandığında araştırmacılara atomik düzeyde nanofilm üretilme olanağı sağlamakla beraber yöntemsel olarak ucuz, basit ve daha çevreci bir yaklaşıma sahiptir. Bunun yanında elde edilen nanopullar, farklı metal komplekslerle ve poliyonlarla da birleştirilebilmekte bu da demet epitaksisi ile birleştirilemeyen hibrit yapıların üretilmesine olanak sağlamaktadır. Nanopullardan meydana gelen nanofilmler, elektrostatik olarak bir araya gelmekte ve ardışık adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak üretilmektedir (Kim vd., 2014).

Nano boyutlu aygıtların tasarlanırken aygıt kullanım amacına bağlı olarak nanomalzemenin spesifik olarak seçilmesi kritik bir önem arz etmektedir. Çeşitli boyut, şekil ve yapıdaki nanomalzemeler arasında kimyasal pullandırma yoluyla katmanlı yapılardan türetilen inorganik nanopullar, nanofilm tasarlamak için en uygun yapı taşlarından biridir. İnorganik nanopulların kalınlıkları, türedikleri katmanlı yapıya bağlı olarak 0,5 nm 'den 3 nm' ye kadar değişebilmektedir. Bununla beraber yanal boyutlar genellikle kalınlığından bin kat fazla olup kafes yapının kimyasal bileşimine bağlı olarak yalıtkan, yarı iletken ve iletken özellikler gösterebilmektedir.



Şekil 2. Katmanlı oksit malzemeler kimyasal yöntemlerle pullandırılarak katmanlı tabakanın konak yapısından çözelti içinde koloidal olarak 2B nanopullar elde edilmesi.

Proje kapsamında çalışılan nanopulların türedikleri katmanlı oksitler, perovskit ailesinden olup benzersiz fotoluminesans (Ida vd. 2007; Xiong vd. 2019; Wei vd. 2019), dielektrik (Deepti vd. 2019; Sahlot vd. 2020), elektrokimyasal (Li vd. 2020; Ding vd. 2020), optoelektronik (Osada ve Sasaki 2018; Osada ve Sasaki 2019) ve enerji depolama (Liu vd. 2015, Suen vd. 2017; Kawashima vd. 2017) özelliklerine sahiptir. Nadir toprak elementlerinin perovskitlerin A bölgelerine katılanması, bu malzemelerin ayarlanabilir fotoluminesans özellikleri kazanmasına neden olmaktadır (Ida vd. 2014). Şimdiye kadar yapılan birçok çalışmada katmanlı perovskitlerin lüminesans özelliklerini değiştirmek için konak katmanında modifikasyonlar yapılarak bu malzemelerin optik özellikleri değiştirilmiştir. Örneğin, Eu^{3+} katkılı Aurivillius tipi bizmut gadolinyum tungstat matristeki Gd^{3+} iyonları emisyon özellikleri UV ışık altında incelenmiştir. Konak yapıya Gd^{3+} katkılanması ile farklı bir enerji transfer mekanizması kazandırılan yapıda bu sayede Eu^{3+} iyonlarının karakteristik emisyonundan farklı bir ışıma elde edilmiştir (Pavani vd. 2017). Başka bir çalışmada ise Eu^{3+} katkılı Dion-Jacobson tipi $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ katmanlı perovskit malzemesinin fotoluminesans özellikleri rapor edilmiştir (Bizeto vd. 2020). Eu^{3+} katkılı malzemedeki konak niyobat matrisinden aktivatör olarak görev yapan Eu^{3+} iyonları sayesinde elde edilen enerji transfer süreci nedeniyle kırmızı yoğun bir lüminesans meydana gelmiştir. Ida vd. (2008) tarafından rapor edilen başka bir çalışmada ise Gd^{3+} ve Eu^{3+} katkılı Ruddlesden-Popper tipi $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln: lantanit iyonları) katmanlı perovskit malzemedeki sadece Eu^{3+} katkılı faza göre yoğun bir emisyon elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada ise Er^{3+} katkılı $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ yapısının konsantrasyona bağlı, termal olarak ayarlanabilen yeşil emisyonun mümkün olabileceği de gösterilmiştir (Li vd. 2019)

Frekans yükseltme ile elde edilen lüminesans, düşük enerjili iki veya daha fazla fotonun ardışık olarak absorbe edilmesi ile meydana gelen ve daha yüksek enerjili fotonların ışınmasıyla

sonuçlanan anti-Stokes emisyonu olarak da bilinen doğrusal olmayan bir optik işlemdir. Frekans yükseltme kabiliyetine sahip malzemelerin uygulama kapsamı, emisyonun renginin değiştirebilmesinden dolayı biyo görüntülemeye güneş pillerine kadar değişmektedir. Frekans yükseltme özelliğine sahip malzemeler optik sıcaklık sensörlerinde (Chai vd. 2016), optik fiberlerde (Zmojda vd. 2016), güneş pillerinde (He vd. 2016), güvenlik mürekkeplerinde (You vd. 2015) ve in vitro veya in vivo floresan görüntüleme uygulamalarında (Wang vd. 2010) kullanılmaktadır. Ayrıca, kapsüllenerek hücrelere gönderilen ve frekans yükselten nanopartiküller ile istenilen bölgeye özgü ilaç dağıtımı da yoğun bir şekilde araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır (Yang vd. 2015). Son zamanlarda, katmanlı perovskitler, konak yapının daha düşük fonon enerjiler sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmekte olup (Vendruscolo vd. 2020), bu da az miktarda da olsa konak katmana bir aktivatör-duyarlaştırıcı çiftin katkılanması sonucu yoğun frekans yükseltme emisyonunu mümkün kılabilir. Ayrıca yapılan çalışmalar, perovskitin konak katmanlarının frekans yükseltme özelliklerini ayarlayabilmek için doping iyonlarının konsantrasyonunu çok önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Katkılama konsantrasyonu değiştirilen malzemelerde ayarlanabilir farklı renklerde görünür bölge emisyonuna rastlanmaktadır (Taniguchi vd. 2014). Bununla beraber, katmanlı perovskitler kimyasal ve termal olarak kararlı, ve çevre dostu olup geleneksel katı-hal yöntemleriyle de basitçe sentezlenebilmektedir. Örneğin, katmanlı perovskit olan $La_{2-x}Er_xTi_2O_7$ malzemesi frekans yükseltme özellikleri, konak yapının lantanit konsantrasyonunu değiştirilerek çalışılmıştır (Bayart vd. 2018). Bu malzemeler kızıl ötesi ışıkla uyarıldıklarında 784, 808 ve 980 nm dalga boylarında emisyon gösterebilirler de bu malzemelerden 2B malzemeler elde edilebilmesi mümkün değildir. Öte yandan, Khodabakhsh vd. (2018) tarafından rapor edilen çalışmada ise Aurivillius-tipi bizmut stronsiyum tantalat perovskitler, aktivatör/duyarlaştırıcı olarak Yb^{3+}/Er^{3+} çifti kullanılarak katkılanıldığında, lantanitlerin konsantrasyonuyla ayarlanabilen ve güvenlik mürekkebi uygulamalarında kullanabilecek frekans yükselten malzemeler üretilmiştir. Başka bir çalışmada ise Yb^{3+}/Er^{3+} katkılı Dion-Jacobson tipi $KCa_2Nb_3O_{10}$ katmanlı perovskitler, konak yapının düşük fonon geçişleri sayesinde neredeyse saf yeşil emisyon sergilemiştir (Vendruscolo vd. 2020). Taniguchi vd. (2014) ise diğer çalışmalardan farklı olarak sadece konak yapının lantanit çiftleri katkılanması ile değil aynı zaman ara katmanda bulunan katyonlar sayesinde de frekans yükseltme emisyonun ayarlanabileceğini göstermiştir. Bunun için Ruddlesden-Popper tipindeki $K_2La_2Ti_3O_{10}$ malzemeler, Yb^{3+}/Er^{3+} ile katkılanarak ve ara katmanın Na^+ , Li^+ veya Cs^+ ile iyon değişim sonucunda frekans yükseltme etkisi çalışılmıştır.

Frekans yükselten katmanlı perovskitler hakkında birçok araştırma olmasına rağmen katmanlı perovskitlerin pullandırılması sonucunda elde edilen nanopullar hakkında çalışmalar



ise oldukça kısıtlıdır. Takasugi vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada $\text{La}_{0.45}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_7$ yapısında 3.9 nm kalınlığındaki nanopullar elde edilmiş ve üretilen bu nanopullarda güçlü frekans yükseltme ışması görülmüştür. Ozawa vd. (2014) tarafından rapor edilen bir çalışmada ise Dion-Jacobson tipi $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ perovskitlerden elde edilen $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$ nanopulların arasına misafir katman olarak Ho^{3+} , Yb^{3+} ve Y^{3+} sırasıyla aktivatör, duyarlılaştırıcı ve dolgu olarak konularak hibrit malzemeler elde edilmiştir. İlgili hibrit malzeme, 980 nm lazer ışık altında 550 ve 660 nm civarında frekans yükselten emisyon bantları göstermiştir. Öte yandan, lantanit katkılı tabakalı perovskitlerin ve bunlardan elde edilen nanopulların UV ışığı soğurarak elde edilen görünür bölge lüminesansı ise birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Ozawa vd. (2008) tarafından yapılan başka bir araştırmada ise $\text{Li}_2\text{Eu}_{0.56}\text{Ta}_2\text{O}_7$ katmanlı perovskitleri üç aşamalı olarak yukarıdan aşağı yöntemler kullanılarak elde edilen ilk lüminesans özelliği sahip nanopullar rapor edilmiştir. Öte yandan, $[\text{Gd}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{10}]^-$ nanopulların katman-katman yöntemi ile elde edilen nanofilmlerde ise Ti-O matrisinden lantanitlere olan basamaklı enerji transfer mekanizması ile UV ışık altında yoğun kırmızı lüminesans elde edilmiştir. Ayrıca, Aurivillius tipi $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ tabakalı perovskitlerin pul pul dökülmesiyle elde edilen 1.3 nm kalınlığındaki tekli nanopullarda 295 nm dalga boyundaki uyarım altında kusur odaklı mavi ışma elde edilmiştir (İda vd. 2007) . Proje kapsamında ise üretilen lantanit katkılı nanopullar ile literatürdeki hem frekans yükseltme özelliği gösteren tekli nanopul boşluğunu hem de bu nanopullardan elde edilen frekans yükselten nanofilm boşluğunu doldurmuştur.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Nanopul Sentez Yöntemleri

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

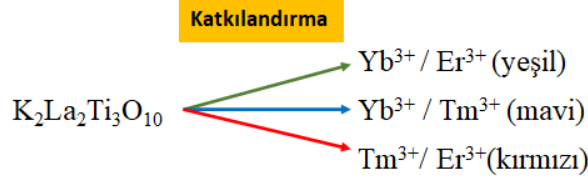
Nanopul sentezi için kullanan kimyasallar başta yüksek saflıkta lantanitler olmak üzere Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , La_2O_3 ile TiO_2 , K_2CO_3 , protonasyon işlemi ve alttaş temizliği için kullanılan çeşitli asitler HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH bazı, aseton ile çeşitli alkoller (etanol, metanol, propanol) kullanılmıştır. Pullandırma işlemi için tetrabütülamonyum hidroksit (TBAOH), etilamin (EA), ve tetrametilamonyum hidroksit (TMAOH) kimyasal çözeltileri kullanılmıştır. İndiyum tin oksit (ITO) kaplı cam malzemenin nanopullarla kaplanması için polidialil dimetil amonyum klorür (PDDA) ve polietilenimin (PEI) çözeltileri kullanılarak kaplamalar yapılmıştır. ITO' nun cam üzerinden aşındırılması işlemi için ise çinko tozu ile işlem yapılmıştır. Nanoküre litografisi için kullanılan kimyasallar ise Triton™ X-100 (TritonX), H_2O_2 , NH_4OH ile 200 nm, 460 nm, 3 µm çaplarında polistiren içeren çözeltiler kullanılmıştır. Ayrıca elimizde hazır olarak bulunan $HCa_2NaNb_4O_{13}$ katmanlı malzemesi YZRS çalışmalarında kullanılmıştır.

3.1.2 Katı-hal yöntemi ile perovskit oksitlerin sentezi

Projede üç farklı renkte ışımaya yapan katmanlı perovskitlerin farklı stokiometrik oranlarda 1 gramlık sentezi için Tablo 1' de belirtilen miktarlar hesaplanmış ve üretim için öncelikle aşağıdaki aşamalar uygulanmıştır:

- I. Hesaplanan miktarda bileşikler havanın içerisinde 30 dakika boyunca karıştırılarak öğütülmüştür.
- II. Homojen dağılım sağlamak amacıyla uzun süre öğütülen toz karışım platin krozeyle konularak hava ortamında tabloda belirtilen koşullarda kalsine edilmiştir.
- III. Elde edilen toz karışımı tekrar (ikinci kez) havanda öğütülerek hava ortamında tabloda belirtilen koşullarda kalsine edilmiştir.

Sentez sırasında optimizasyon yapmak üzere farklı tavlama sıcaklıkları ve süreleri denenmiştir.



Şekil 3. $K_2La_2Ti_3O_{10}$ katmanlı malzemesin kırmızı, yeşil, mavi ışımaya için lantanit katkılandırma içeriği

Katkılandırma sırasında kullanılan lantanit çiftleri Şekil 3' de verilmiştir. Gösterildiği üzere frekans yükseltme ile yeşil ışımaya elde etmek için Yb^{3+}/Er^{3+} lantanit çifti, mavi ışımaya için Yb^{3+}/Tm^{3+} lantanit çifti ve kırmızı ışımaya için ise Tm^{3+}/Er^{3+} lantanit çifti $K_2La_2Ti_3O_{10}$ katmanlı malzemesini konak bölümüne katkılandırılmıştır.

Tablo 1. Katmanlı Ruddlesden-Popper perovskitlerin sentez koşulları

Numune	Katkı Maddesi ve Miktarı		1.Tavlama Sıcaklığı ve Süresi		2.Tavlama Sıcaklığı ve Süresi	
	%Er(mol)	%Yb (mol)				
$K_2La_{1.9}Er_{0.05}Yb_{0.05}Ti_3O_{10}$	2,5	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.85}Er_{0.05}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	2,5	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.75}Er_{0.05}Yb_{0.2}Ti_3O_{10}$	2,5	10	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.55}Er_{0.05}Yb_{0.2}Ti_3O_{10}$	2,5	20	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.85}Er_{0.1}Yb_{0.05}Ti_3O_{10}$	5	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.8}Er_{0.1}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	5	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.7}Er_{0.1}Yb_{0.2}Ti_3O_{10}$	5	10	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.5}Er_{0.1}Yb_{0.4}Ti_3O_{10}$	5	20	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.4}Er_{0.1}Yb_{0.5}Ti_3O_{10}$	5	25	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.75}Er_{0.2}Yb_{0.05}Ti_3O_{10}$	10	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.7}Er_{0.2}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	10	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat

$K_2La_{1.55}Er_{0.4}Yb_{0.05}Ti_3O_{10}$	20	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.5}Er_{0.4}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	20	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.4}Er_{0.5}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	25	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.85}Er_{0.05}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	2,5	5	1000 °C	4 saat	1200 °C	11 saat
$K_2La_{1.75}Er_{0.05}Yb_{0.2}Ti_3O_{10}$	2,5	10	1000 °C	4 saat	1200 °C	11 saat
$K_2La_{1.55}Er_{0.05}Yb_{0.4}Ti_3O_{10}$	2,5	20	1000 °C	4 saat	1200 °C	11 saat
$K_2La_{1.5}Er_{0.1}Yb_{0.4}Ti_3O_{10}$	5	20	1000 °C	4 saat	1200 °C	11 saat
Numune	Katki Maddesi ve Miktarı		1.Tavlama Sıcaklığı ve Süresi		2.Tavlama Sıcaklığı ve Süresi	
	%Tm(mol)	%Yb(mol)				
$K_2La_{1.9}Tm_{0.05}Yb_{0.05}Ti_3O_{10}$	2,5	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.85}Tm_{0.05}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	2,5	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.75}Tm_{0.05}Yb_{0.2}Ti_3O_{10}$	2,5	10	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.55}Tm_{0.05}Yb_{0.2}Ti_3O_{10}$	2,5	20	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.85}Tm_{0.1}Yb_{0.05}Ti_3O_{10}$	5	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.8}Tm_{0.1}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	5	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.7}Tm_{0.1}Yb_{0.2}Ti_3O_{10}$	5	10	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.5}Tm_{0.1}Yb_{0.4}Ti_3O_{10}$	5	20	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.4}Tm_{0.1}Yb_{0.5}Ti_3O_{10}$	5	25	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.75}Tm_{0.2}Yb_{0.05}Ti_3O_{10}$	10	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.7}Tm_{0.2}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	10	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.55}Tm_{0.4}Yb_{0.05}Ti_3O_{10}$	20	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.5}Tm_{0.4}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	20	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat

$K_2La_{1.4}Tm_{0.5}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	25	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.85}Tm_{0.05}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$	2,5	5	1000 °C	4 saat	1200 °C	11 saat
$K_2La_{1.75}Tm_{0.05}Yb_{0.2}Ti_3O_{10}$	2,5	10	1000 °C	4 saat	1200 °C	11 saat
$K_2La_{1.55}Tm_{0.05}Yb_{0.4}Ti_3O_{10}$	2,5	20	1000 °C	4 saat	1200 °C	11 saat
$K_2La_{1.5}Tm_{0.1}Yb_{0.4}Ti_3O_{10}$	5	20	1000 °C	4 saat	1200 °C	11 saat
Numune	Katkı Maddesi ve Miktarı		1.Tavlama Sıcaklığı ve Süresi		2.Tavlama Sıcaklığı ve Süresi	
	%Tm(mol)	%Er (mol)				
$K_2La_{1.9}Tm_{0.05}Er_{0.05}Ti_3O_{10}$	2,5	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.85}Tm_{0.05}Er_{0.1}Ti_3O_{10}$	2,5	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.75}Tm_{0.05}Er_{0.2}Ti_3O_{10}$	2,5	10	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.55}Tm_{0.05}Er_{0.2}Ti_3O_{10}$	2,5	20	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.85}Tm_{0.1}Er_{0.05}Ti_3O_{10}$	5	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.8}Tm_{0.1}Er_{0.1}Ti_3O_{10}$	5	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.7}Tm_{0.1}Er_{0.2}Ti_3O_{10}$	5	10	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.5}Tm_{0.1}Er_{0.4}Ti_3O_{10}$	5	20	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.4}Tm_{0.1}Er_{0.5}Ti_3O_{10}$	5	25	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.75}Tm_{0.2}Er_{0.05}Ti_3O_{10}$	10	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.7}Tm_{0.2}Er_{0.1}Ti_3O_{10}$	10	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.55}Tm_{0.4}Er_{0.05}Ti_3O_{10}$	20	2,5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.5}Tm_{0.4}Er_{0.1}Ti_3O_{10}$	20	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.4}Tm_{0.5}Er_{0.1}Ti_3O_{10}$	25	5	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat

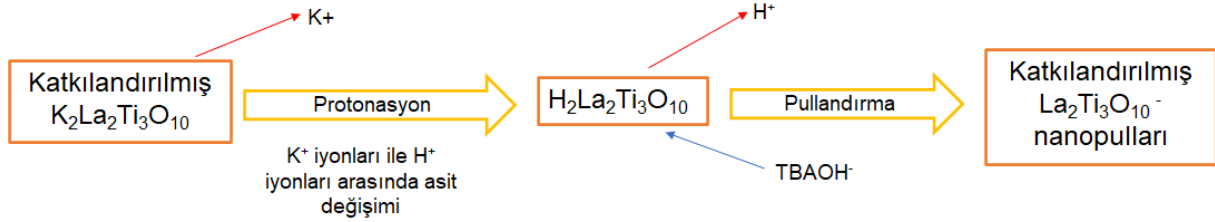
$K_2La_{1.76}Tm_{0.04}Er_{0.2}Ti_3O_{10}$	2	10	900 °C	4 saat	1100 °C	11 saat
$K_2La_{1.85}Tm_{0.05}Er_{0.1}Ti_3O_{10}$	2,5	5	1000 °C	4 saat	1200 °C	11 saat
$K_2La_{1.75}Tm_{0.05}Er_{0.2}Ti_3O_{10}$	2,5	10	1000°C	4 saat	1200 °C	11 saat
$K_2La_{1.55}Tm_{0.05}Er_{0.4}Ti_3O_{10}$	2,5	20	1000 °C	4 saat	1200 °C	11 saat
$K_2La_{1.5}Tm_{0.1}Er_{0.4}Ti_3O_{10}$	5	20	1000 °C	4 saat	1200 °C	11 saat

Bu koşulların dışında projede ilk önerildiği gibi La_2O_3 kullanılmadan proje önerildiği şekilde çeşitli konsantrasyonlar katı-hal yöntemi kullanılarak çalışılmıştır. Örneğin katmanlı $K_2Yb_{2-x}Er_xTi_3O_{10}$ malzemesi için projede belirtildiği $x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; 0,6$ ve 1 olacak şekilde 7 adet ayrı koşulda sentez gerçekleştirilmiş ancak katmanlı yapı elde edilememiştir. Yapılan literatür taraması sonucunda (Taniguchi vd., 2014) katmanlı malzemelerin üretilmemesinin lantanitlerin perovskitin A bölgesine lantanum iyonu olmadan yeterli seviyede yerleşememesi olduğu ve bundan dolayı katmanlı kısmın oluşmamasından kaynaklı olduğu anlaşılmıştır. Bu sebeple, katkılamada La_2O_3 ile diğer lantanitler kullanılarak katı hal yöntemi ile sentezler gerçekleştirilerek katmanlı yapı başarılı şekilde üretilmiştir. Sonu. raporunda lantanum iyonu olmadan üretilmeye çalışılan malzemelerin sonuçlarına yer verilmemiştir. Raporun bundan sonraki kısmında, Tablo 1' de belirtilen ve 900°C/1100 °C sıcaklıklarında yapılan tavlama koşulu "(i) koşulu", 1000°C/1200 °C sıcaklıklarında yapılan tavlama koşulu ise "(ii) koşulu" olarak geçmektedir.

3.1.3. Katmanlı perovskitlerin proton değişimi işlemi

Nanopul sentezi için ilk olarak katmanlı malzemeler protonasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu işlem ile tabakalar arasındaki potasyum katyonlarının hidrojenle değişimi sağlanmaktadır. Bunun için numuneler, belirli konsantrasyonlardaki asit çözeltileri ile çalkalayıcıda karıştırılmıştır. İlk etapta, proton değişim işlemi için toz malzeme ile HCl çözeltisi hergün asit değişimi yapılarak çalkalanmıştır. Asit ile işlem gören örnekler daha sonra 4000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Bu işlemden sonra vakum filtrasyon yöntemi ile numuneler suyla

yıkanarak asit çözeltisi ortamdan uzaklaştırılmıştır. Şekil 4' de proton değiştirme ve pullandırma işlemlerinin süreci gösterilmektedir.



Şekil 4. Katmanlı malzemelerin proton ile iyon değişimi ile pullandırma işlemlerini gösteren şema

Proton değişiminin başarılı şekilde yapılabilmesi için farklı 0,5M; 1M; 3M; 5M HCl konsantrasyonlarındaki asit çözeltileri kullanılarak numuneler yapısal ve morfolojik açıdan analiz edilmiştir.

3.1.3. Pullandırma işlemi

Protone işlemi tamamlanan malzemelerin nanopul formuna dönüştürülmesi için tetrabutil amonyum hidroksit (TBAOH) çözeltisi ile malzemeler karıştırılmıştır. Pullandırma için $H^+/TBAOH^-$ oranı çalışılarak nanopullar tekli katman olarak elde edilmesi hedeflenmiştir. Burada H^+ miktarı proton işleminden sonra katmanlı malzemedeki potasyum iyonu yerine geçen hidrojen atomunun mol miktarını ifade etmektedir. Buna göre, ilk olarak farklı konsantrasyonlarda TBAOH çözeltisi ile 7 gün boyunca 120 rpm' de çalkalanarak pullandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. 1,5M $TBAOH^-$ (çözeltinin seyreltilmemiş satın alınan hali) çözeltisi kullanıldığında protone örnek ile mol oranı $H^+/TBAOH^-$ (n/n):112 kat olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca numuneler, Tablo 2' de gösterildiği üzere EA çözeltisi, TMAOH çözeltisi ve TBAOH çözeltisi ile toplamda 21 gün süren üç basamaklı işleme de tabi tutulmuş ancak başarılı şekilde nanopul elde edilememiştir. Bu sebeple sonuçlar rapor kapsamında gösterilmemiştir.

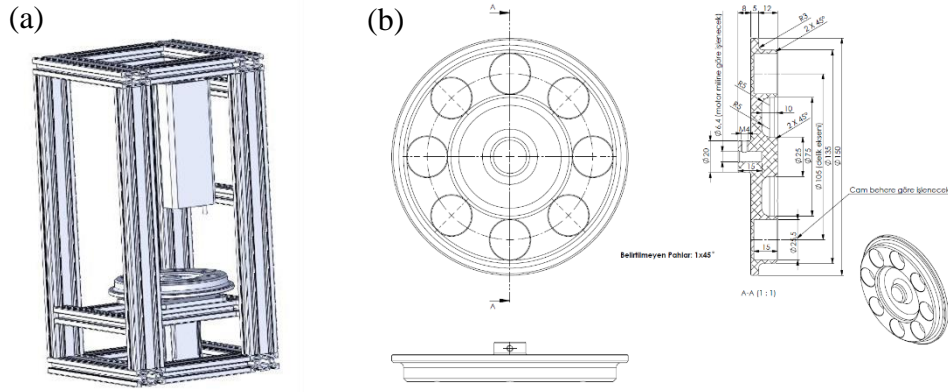
Tablo 2. Katkılandırılmış $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln : lantanit) malzemesinin pullandırma koşulları

Proton ile iyon değiştirilmiş malzeme miktarı / TBA çözeltisi hacmi	Pullandırma işlemi için kullanılan çözeltiler	Çalkalama süresi ve hızı
0,4 gr / 100 mL	TBAOH/H = 112/1 (n/n)	7 gün - 120 rpm
0,4 gr / 100 mL	TBAOH/H = 74/1 (n/n)	7 gün - 120 rpm
0,4 gr / 50 mL	EA/H = 4/1 (n/n) TMAOH/H = 2/1 (n/n) TBAOH /H = 2/1(n/n)	7 gün - 80 rpm 7 gün - 80 rpm 7 gün - 80 rpm
0,1 gr / 20 mL	TBAOH/H = 8/1 (n/n)	1 gün - 120 rpm

3.2. Nanopullardan nanofilm üretimi

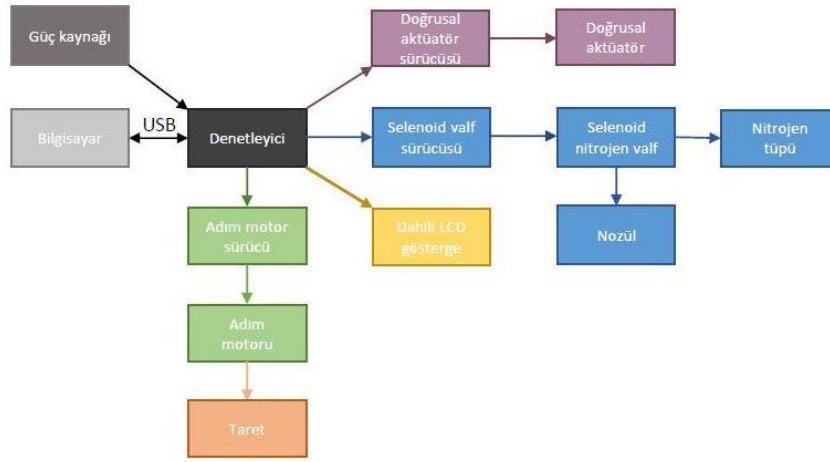
3.2.1. Daldırmalı Kaplama Sistemi

Nanofilmlerin üretilmesi için nanopulların negatif yüklerinden faydalanarak bir polikasyon yardımı ile katman-katman yöntemi uygulanmıştır. Bunun için hem manuel üretimle kişiye bağlı oluşacak farklılıkları elimine edebilmek hem de işlemi standart hale getirebilmek için bir kaplama sistemi de proje kapsamında tasarlanmıştır. Böylece çözeltiliye daldırma, çözeltide bekletme sonrasında azot gazı ile kurutma işlemleri sistematik şekilde araştırılarak yeni tipte üretilen nanofilme özel işlem reçetesi geliştirilebilmiştir. Öncelikle sistemin mekanik tasarımı için Solidworks programı kullanılarak katı hal modeli oluşturulmuştur (Bkz. Şekil 5 Şekil 5(a)). Daha sonra ise geliştirilen katı modeller üzerinden teknik resimlerin (Bkz. Şekil 5(b)) alınması ile talaşlı imalata geçilerek beherlerin yerleştirildiği taret üretilmiştir. Taşıyıcı iskelet ise sigma profillerin kullanılması ile oluşturularak tarete monte edilmiştir.



Şekil 5. (a) Sistemin katı hal modeli (b) taretin teknik çizimi (Sağlam 2020a)

Sistemi genel yapısını tasarlarken ise genel bileşenleri gösteren Şekil 6' daki şema çizilmiştir. Şematik gösterimden de anlaşılacağı üzere sistem, bir adet denetleyici (ing. controller) ile çevre bileşenleri olarak alttaşın kurutulması için kullanılan yüksek saflıkta azot gazının açış süresinin kontrolünü sağlayan selenoid valf ve denetim sinyallerini valfin çalışması için yükselten selenoid valf sürücüsü, taretı açısız olarak döndüren adım motoru ile adım motorunu denetleyici iletişimini sağlayan adım motor sürücüsü, alttaşın çözeltiye daldırılmasında kullanılan lineer aktüatör ve aynı şekilde sürücüsü, sistemin anlık olarak kullanıcıyı bilgilendiren LCD gösterge ekranı ve çevre bileşenlerinin ihtiyaç duyduğu voltaj akım değerlerini sağlayan 25W' lık bir güç kaynağından meydana gelmektedir. Nanofilm üretimi sırasında izlenilen reçete, yazılım penceresi yardımı ile komutlar şeklinde girilerek taretin, lineer aktüatörün ve selenoid valfin denetimi sağlanmış ve işlem ardışık olarak tekrarlanmıştır.



Şekil 6. Daldırmalı kaplama sisteminin bileşenleri (Sağlam 2020a)

3.2.2. Katman-katman yöntemi ile nanofilm üretimi

Proje kapsamında nanofilm üretimi için daldırmalı kaplama sistemi kullanılmıştır. Böylelikle tabaka-tabaka yöntemi ile nanopulların yüzeyde kaplanması hedeflenmiştir. İlk olarak optimizasyon amaçlı iki tarafı parlatılmış ve 1cm x 2cm ebatlarında kesilmiş kuartz alttaşlarda da nanofilm kaplama çalışmaları yapılmıştır (Bkz. Tablo 3). Daldırmalı kaplama metodu ile izlenen yöntem şu şekildedir.

1. İlk olarak 2 wt % PDDA çözeltisine daldırılarak 3 dak. bekletilmiştir. Bu çözeltinin kullanılmasının nedeni kuartz alttaşın yüzeyinin pozitif yüklü hale getirmektir.
2. Daha sonra üç kez su ile yıkanan alttaş yüksek saflıkta azot gazı ile otomatik olarak 30 saniye kurutulmuştur.
3. Kurutulan ve yüzeyi pozitif hale getirilen alttaşlar hazırlanan nanopul çözeltisine daldırılmıştır. Nanopullar negatif yüklü olduğu için alttaşın yüzeyinde birikmesi sağlanmıştır. Bu daldırma işlemi 15 dak. sürmüştür.
4. 15 dak. sonunda kuartz alttaş, bir kez su ile yıkanıp 30 sn yüksek saflıkta azot gazı ile kurutulmuştur. Su ile daha az yıkanmasının nedeni yüzeyde tutunan nanopulların su ile kaybını minimuma indirmek içindir.

Tablo 3. Kuartz alttaş üzerine kaplanan nanopullardan nanofilm elde edilme koşulları

Nanopul çözeltisi	PDDA çözeltisi oranı	PDDA çözeltisi içinde bekleme süresi	Nanopul çözeltisi içinde bekleme süresi
$La_{1,4}Tm_{0,05}Er_{0,4}Ti_3O_{10}$	2 wt %	3 dak.	15 dak.
$La_{1,85}Er_{0,05}Yb_{0,1}Ti_3O_{10}$	2 wt %	3 dak.	15 dak.
$La_{1,55}Tm_{0,05}Yb_{0,4}Ti_3O_{10}$	2 wt %	3 dak.	15 dak.

Frekans yükseltme ölçümlerinden önce nanofilmler 254 nm dalga boyundaki UV ışık altında 3 saat tutularak PDDA ortamdan uzaklaştırılmıştır.

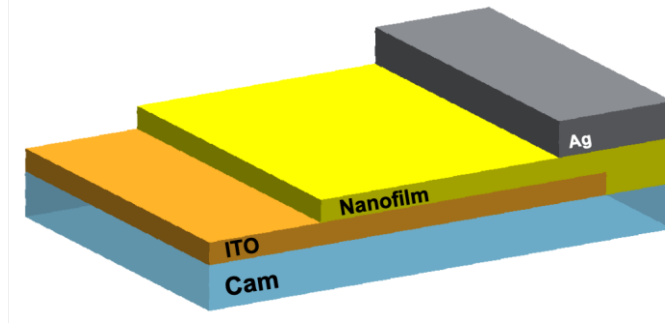
3.3 Aygıt üretimi ve testleri

Optimizasyon çalışmaları sonrasında ITO ile kaplanmış cam alttaşların üzerine nanofilm kaplama çalışmaları başlamıştır. ITO ($R_s < 15W/A$) kaplanmış cam alttaşlar 1 cm x 2cm ebatlarında kesilerek her basamak 10 dak. olacak şekilde aseton, etanol ve ultra saf su ile temizlenmiştir. Nanopulların ITO kaplı cam alttaş üzerine kaplandığını tespit etmek için UV/VIS/NIR spektrofotometrede her kaplama sonucu 250-800 nm dalga boyu aralığında analiz edilerek katman sayısına bağlı absorpsiyon artışının olup olmadığı tespit edilmiştir. ITO kaplı cam alttaşlar nanofilm kaplama öncesi 2,5g/100mL PEI çözeltisinde 20 dak. bekletilmiştir. Bunun amacı malzemeyi nanofilm kaplamaya hazırlamak için yüzeyi pozitif yüklü hale getirmektir. Yüzeyi pozitif yüklü olan alttaş yüksek saflıkta azot gazı ile kurutulduktan sonra nanopul çözeltisinin içine daldırılıp 20 dak. bekletilmiştir. Daldırılmalı kaplama sistemiyle ilk yapılan kaplama yöntemi gibi bu yöntemde de sırasıyla nanopul çözeltisi, ultra saf su, PDDA çözeltisi, ultra saf su olarak işlem yapılmıştır. Nanopul çözeltisine daldırılıp 20 dak. bekletilen alttaş, ultra saf su ile yüzeyindeki fazla birikintilerden temizlendikten sonra PDDA çözeltisinde 20 dak. bekletilip tekrar yüzeyi pozitif yüklü hale getirilmiştir. Yine alttaşta biriken kalıntılar su ile uzaklaştırılıp negatif yüklü nanopul çözeltisine daldırılmıştır. Böylelikle pozitif-negatif yüklü elektrostatik etkileşimden faydalanılarak kaynaklı tabaka-tabaka kaplama gerçekleştirilmiştir (Sasaki vd. 2001). Frekans yükseltme ölçümlerinden önce nanofilmler 254 nm dalga boyundaki UV ışık altında yaklaşık 7 saat tutularak PDDA ortamdan uzaklaştırılmıştır.

Tablo 4. ITO/cam alttaş üzerinde nanofilm biriktirme koşulları

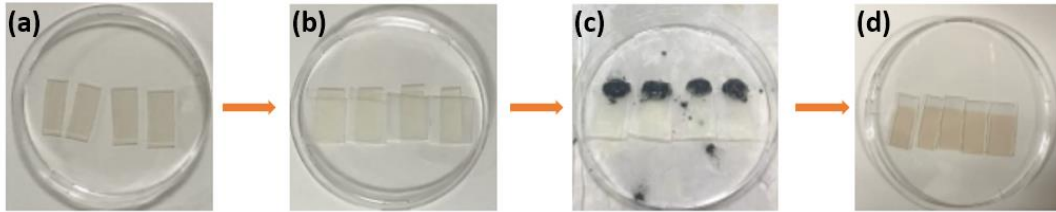
Nanopul Çözeltisi	Kaplama sayısı	PDDA çözeltisi oranı
$\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	1 kat	2 gr/ 100 mL
$\text{La}_{1.55},\text{Tm}_{0.05}\text{Er}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	1 kat	2 gr/ 100 mL
$\text{La}_{1.55},\text{Tm}_{0.05}\text{Yb}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	1 kat	2 gr/ 100 mL
$\text{La}_{1.55},\text{Tm}_{0.05}\text{Er}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	3 kat	2 gr/ 100 mL
$\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	5 kat	2 gr/ 100 mL
$\text{La}_{1.55},\text{Tm}_{0.05}\text{Er}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	5 kat	2 gr/ 100 mL
$\text{La}_{1.55},\text{Tm}_{0.05}\text{Yb}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	5 kat	2 gr/ 100 mL
$\text{La}_{1.55},\text{Tm}_{0.05}\text{Yb}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	10 kat	2 gr/ 100 mL
$\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	10 kat	1 gr/100 mL
$\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	10 kat	1,5 gr/100 mL
$\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	10 kat	2 gr/100 mL
$\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	10 kat	2,5 gr/100 mL
$\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	20 kat	2 gr/ 100 mL
$\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Er}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	20 kat	2 gr/ 100 mL
$\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Yb}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	20 kat	2 gr/ 100 mL

Bu iş paketi kapsamında aygıt üretimi için Şekil 7' de gösterilen şekilde cihaz tasarımı yapılmıştır. Tek Ag iletken yapıştırıcı kullanılmasıyla kontakt yerleştirilerek gerilim farkı uygulanması planlanmıştır. Nanofilm üretimi öncesinde kaçak akım oluşmaması için bir kısım ITO aşağıda belirtilen prosedür kullanılarak aşındırılmıştır.



Şekil 7. ITO/cam alttaş üzerine yerleştirilen nanofilm içerikli aygıt tasarımı

ITO/cam alttaş yüzeyinden aşındırmak için ilk olarak uzaklaştırılması istenen bölge haricinde diğer kısımlar bant ile kapatılmıştır. Bant ile kapatılmayan ITO'nun üzerine bir miktar Zn tozu eklenerek, 5 M HCl ile çözdürülmüştür. Yaklaşık 30 saniye bekledikten sonra tozsuz peçete ile işlem yapılan kısım temizlenmiştir. Böylelikle ITO yüzeyden uzaklaştırılmıştır. İşlem sırası Şekil 8' de gösterilmiştir.



Şekil 8. ITO'nun bir kısmını yüzeyden uzaklaştırmak için (a) ITO kaplı cam alttaşlar (b) Bant yardımı ile yüzeyin bir kısmının kapatılması (c) Zn tozu ve asit ile yüzeyden ITO' nun aşındırılması (d) ITO'nun camın yüzeyinden uzaklaştırılması sonucu görüntüsü

Hazırlanan ITO/cam alttaşlar ile frekans yükseltme özellikleri katmanlı yapısında istenildiği şekilde olan ve Tablo 5' de belirtilen nanopullar kullanılarak, 30 kat kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5. Tabaka-tabaka yöntemi ile ITO/cam alttaş üzerine aygıt tasarımı için hazırlanan tek çeşit nanopul içeren kaplamalar

Nanopul Çözeltilisi	Katman sayısı
$\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	30
$\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Er}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	30
$\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Yb}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	30

Aygıt üretimi için hazırlanan cam alttaşlar yukarıda belirtilen temizleme prosedüründen sonra projede önerilen 100 nm nanofilm kalınlığına ulaşabilmek adına 60 döngülü kaplama gerçekleştirilmiştir. Aygıt üretimi için hazırlanan tasarımlar Tablo 6'da gösterilmektedir.

Tablo 6. Tabaka-tabaka yöntemi ile ITO/cam alttaş üzerine aygıt üretimi için hazırlanan farklı içerikli nanopul içeren kaplamalar

1. Kaplama (20 kat)	2.Kaplama (20 kat)	3. Kaplama (20 kat)
$\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	$\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Er}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	$\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Yb}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$
$\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Er}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	$\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	$\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Yb}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$
$\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Yb}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	$\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Er}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	$\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

3.4. Nanoküre litografisi

Proje kapsamında YZRS ile tekli nanopulların üzerinde elektromanyetik zenginleştirme yapılması hedeflenmiştir. Bunun için nanoküre litografisi ile desenleme yapılması için farklı çaplara sahip polistiren küreler ile tek tabaka oluşturulması sonrasında fiziksel buharlaştırma yapılarak biriktirilen metal yüzeyden kaldırılarak metal desenler elde edilmesi planlanmıştır. İlk etapta polistiren kürelerin kaplanması için döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplamalar

üretilecek metal biriktirme uygulanmıştır. Öte yandan, Langmuir-Blodgett yöntemi de kullanılarak da polistiren küreler ile kaplamalar yapılmıştır.

3.4.1. Döndürmeli kaplama yöntemi ile nanoküre litografisi

İlk olarak 1 cm x 1 cm ebatlarında Si alttaşlar kesilerek pirana çözeltisi ile temizlenmiştir. Bunun için pirana çözeltisi, 75 ml H₂SO₄ üzerine 25 ml H₂O₂ yavaşça eklenerek manyetik karıştırıcı üzerinde, sıcaklık 80°C de sabit tutularak hazırlanmıştır. Daha sonra Si alttaşlar çözeltinin içine konularak 1 saat boyunca bekletilmiştir. Hemen akabinde de alttaşlar propanol ile yıkanarak nitrojen gazıyla kurutulmuştur. Bunun yanında sulu çözeltide 200 nm çapında bulunan polistiren küreler nanoküre litografisinde kullanılmak üzere Triton X/metanol (1:400 hacim oranında) ile seyreltilmiştir. Bu çözelti ile alttaşlar döndürmeli kaplama yöntemi ile Tablo 7' de gösterildiği üzere farklı dakika devir miktarlarında ve kaplama sürelerinde kaplanarak SEM ile görüntülenmiştir

Tablo 7. Farklı parametreler kullanılarak döndürmeli kaplama cihazı ile hazırlanmış örnekler

Örnek	Hacimce Seyreltme Oranları	Çözelti Seyreltme İçeriği	Kaplama için Dönme Hızı (rpm)	Dönme Süresi
1 (a)	1:1	PS:TritonX/Metanol	5000	20 sn
2 (b)	1:2	PS:TritonX/Metanol	5000	20 sn
3 (c)	1:3	PS:TritonX/Metanol	5000	20 sn
4 (d)	1:5	PS:TritonX/Metanol	5000	20 sn
5 (e)	1:3	PS:TritonX/Metanol	9500	10 dak.
6 (f)	1:4	PS:TritonX/Metanol	9500	10 dak.
7 (g)	1:5	PS:TritonX/Metanol	9500	10 dak.
8 (h)	1:7	PS:TritonX/Metanol	9500	10 dak.
9 (i)	1:10	PS:TritonX/Metanol	9500	10 dak.
10 (j)	1:12	PS:TritonX/Metanol	9500	10 dak.
11 (k)	1:15	PS:TritonX/Metanol	9500	10 dak.
12 (l)	1:7	PS:TritonX/Metanol	5000	10 dak.
13 (m)	1:10	PS:TritonX/Metanol	5000	10 dak.
14 (n)	1:12	PS:TritonX/Metanol	5000	10 dak.
15 (o)	1:15	PS:TritonX/Metanol	5000	10 dak.

16 (p)	1:20	PS:TritonX/Metanol	5000	10 dak.
17 (r)	1:7	PS:TritonX/Metanol	5000	50 sn
18 (s)	1:7	PS:TritonX/Metanol	5000	100 sn
19 (t)	1:7	PS:TritonX/Metanol	5000	200 sn
20 (u)	1:7	PS:TritonX/Metanol	5000	300 sn

Tablo 7' de belirtilen yapılan çalışmalardaki sonuçlar neticesinde Tablo 8' de koşulları verilen nanoküre kaplama işleminden sonra elektron borbardımanlı buharlaştırma yöntemi kullanılarak Ti/Au altın kaplamalar yapılarak kaldırma işlemi uygulanmıştır. Kaldırma işlemi diklorometan çözeltisi ile yapıldıktan sonra alttaşların yüzey yapısı AKM ile görüntülenmiştir.

Tablo 8. Nanoküre kaplama ile sonrasında metal biriktirme ve kaldırma işlemi sırasında kullanılan parametre değerleri

Örnek	Hacimce Seyreltme Oranları	Çözelti Seyreltme İçeriği	Kaplama için Dönme Hızı (rpm)	Dönme Süresi	Kaplama Kalınlığı	Kaldırma Süresi
1	1:7	PS:TritonX/ Metanol	6000	100 sn	5 nm Ti / 35nm Au	5 saat
2	1:7	PS:TritonX/ Metanol	6000	150 sn	3 nm Ti / 35nm Au	45 dak.
3	1:7	PS:TritonX/ Metanol	7000	120 sn	5 nm Ti / 35nm Au	30 dak.
4	1:9	PS:TritonX/ Metanol	6000	5 dak.	3 nm Ti / 15nm Au	30 dak.
5	1:9	PS:TritonX/ Metanol	6000	10 dak.	5 nm Ti / 15nm Au	8 dak.
6	1:9	PS:TritonX/ Metanol	6000	10 dak.	5 nm Ti / 15nm Au	15 dak.
7	1:9	PS:TritonX/ Metanol	6000	10 dak.	3 nm Ti / 15nm Au	2 dak.

3.4.2. Langmuir-Blodgett yöntemi ile nanoküre litografisi

Polistiren (PS) kürelerin çözelti hazırlama aşaması Langmuir-Blodgett (LB) yönteminin düzgün uygulanabilmesi için önemli bir adımdır. Bu nedenle 3 µm çaplı polistiren kürelerin süspansiyonunda bulunan suda çözünür yüzey aktif molekülleri ve tuzları uzaklaştırmak için bir durulama yöntemi ile kürelere uygulanmıştır. 200 µL PS çözeltisi bir eppendorf tüpüne pipetlenerek, 800 µL etanol ile karıştırılmıştır. Bu karışım 6000 rpm' de ve 4 °C' de 15 dak. santrifüjlenmiş ve ardından üstte kalan sıvı boşaltılmıştır. PS küreleri yeniden dağıtmak için tüpün altında kalan PS kürelerin üzerine 1000 µL daha etanol eklenerek 2 dak. ultrasonik banyo işlemi uygulanmıştır. Bu işlem üç kez tekrarlandıktan sonra son aşamada üstte kalan sıvı yine dökülerek nanoküreler, 1:1 hacim oranında saf su-etanol çözeltisi içerisinde yeniden dağıtılmıştır (200 µL PS : 300 µL Etanol :300 µL Saf su). PS' in molekül ağırlığı 1050 mg/mL' dir. Deneyde kullanılacak polistirenin etanol-saf su ile hazırlanan çözeltisinin konsantrasyonu 0,032 mg/mL olarak belirlenmiştir.

LB yöntemi ile ilk olarak 3 µm çaplı PS küreler Si alttaşa kaplanmıştır. Bunun için ilk olarak LB küveti ve bariyerlerin temizliği etanol ve saf su ile yapılmıştır. Daha sonra bariyerler tamamen açık halde iken küvet saf su ile doldurulmuştur. Wilhelmy plaka sırasıyla hekzan, aseton ve saf sudan geçirildikten sonra kor haline gelene kadar pürmüz ile yakılarak sterilize edilmiştir. Temizlenen Wilhelmy plaka saf su ile ıslatılarak LB' ye yerleştirilmiştir. Kaplama yapılacak Si alttaş da LB sistemine yerleştirilerek yazılım ile kontrol edilen mekanizma ile suya daldırıldıktan sonra, su yüzeyine hazırlanan polistiren çözeltisinden 250 µL her yarım saatte 50 µL olacak şekilde damlatılmıştır. PS kürelerin su yüzeyinde toparlanabilmeleri için son damladan sonra 1 saat beklenmiştir. Daha sonra yazılım ile kontrol edilen bariyerlerin birbirine yavaşça yaklaştırılmasıyla yüzeydeki PS kürelerin birbirlerine yaklaşarak düzenli bir tabaka oluşturmaları sağlanmıştır. İki bariyer arasındaki yüzey basıncından, yüzeydeki malzemenin sıkışma durumunu anlayabilmek için izoterm grafiğine bakılmıştır. Yüzeydeki tüm PS kürelerin birbirine tamamen yaklaştıktan sonra fazla sıkışma etkisiyle tabakada kırılma meydana gelerek yüzey basıncına karşılık alan grafiğinde bir eğilme gerçekleşmiştir. Bu kırılma gerçekleşmeden kaplamanın yapılması için maksimum basınç değeri sabit tutularak kaplama yapılmıştır. Hazırlanan PS çözeltiden 250 µL kullanılarak yapılan bu çalışmada 3 µm PS kürelerin için kaplama yüzey basıncı değeri 23 mN/dak. olarak ölçülmüştür. Yüzey basıncı değeri sabit tutulurken yazılım ile kontrol edilen mekanizma ile alttaş yavaşça yukarı doğru çekilmiştir. Adezyon kuvvetleri ile PS küre tabakası alttaşa tutunarak kaplama gerçekleştirilmiştir. Bariyer hızı 5 mm/dak. iken dipper hızı 5 mm/dak. olarak belirlenmiştir. Yüzey basıncı değeri sabit tutulurken yazılım ile kontrol edilen mekanizma ile alttaş yavaşça yukarı doğru çekilmiştir. Adezyon kuvvetleri ile PS küre tabakası alttaşa tutunarak kaplama gerçekleştirilmiştir. LB

küvetine daldırılmadan önce Si alttaşlar ise pirana çözeltisi (hacimce 3:1 oranında H_2SO_4 ve H_2O_2 ile hazırlanmış) içerisinde $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat bekletildikten sonra sırasıyla aseton ve propanol içerisinde 15'er dk ultrasonik banyo kullanılarak hazırlanmıştır. Bariyer hızı 5 mm/dak. iken alttaşı yukarı çıkarma hızı 5 mm/dak. olarak belirlenmiştir. Kaplama bu parametreler kullanılarak yapılmıştır. Farklı boyutlarda polistren nanokürelerin LB ile kaplama, gümüş biriktirme ve yüzeyden kaldırma parametreleri Tablo 9' da verilmiştir.

200 nm PS nanoküreleri, süspansiyonda bulunan suda çözünür yüzey aktif cismini ve tuzları uzaklaştırmak için bir durulama yöntemi kullanılarak yıkanmıştır. 500 μL PS çözeltisi bir eppendorf tüpüne pipetlenerek, 800 μL etanol ile karıştırılmıştır. Bu karışım 10000 rpm'de ve $4\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 35 dakika santrifüjlenmiş ve ardından üstte kalan sıvı boşaltılmıştır. PS nanoküreleri yeniden dağıtmak için tüpün altında kalan PS' lerin üzerine 1000 μL daha etanol eklenerek 20 dak. ultrasonik banyo işlemi uygulanmıştır. Dağıtma işlemi yetersiz geldiği için 10 dak. vorteks cihazı ile homojenizasyon sağlandıktan sonra tekrar santrifüj aşamasına geçilmiştir. Bu işlem üç kez tekrarlandıktan sonra son aşamada üstte kalan yine alınarak nanoküreler, 1:1 hacim oranında saf su-etanol çözeltisi içerisinde yeniden dağıtılmıştır (500 μL PS : 200 μL Etanol :200 μL Saf su).

Tablo 9'da çalışma koşulları verilen 0,055 mg /mL konsantrasyonda hazırlanmış 200 nm PS nanoküreleri her kullanım öncesi 5 dak. ultrasonik banyo ve 5 dak. vorteks cihazında homojenleştirilmiştir. PS çözeltisi Su ile doldurulan LB küvetindeki su yüzeyine her yarım saatte 50 μL damlatılması suretiyle toplamda 150 μL kullanılmıştır. Çözeltinin yüzeye aktarılma aşaması bittikten sonra yarım saat PS nanokürelerin yüzeye çıkması beklenmiştir ve alınan izoterm grafiğinde kaplama yüzey basıncı 23 mN/dak. tespit edilmiştir. Bariyer hızı 5 mm/dak. iken alttaşı yukarı çıkarma hızı 3 mm/dak olarak belirlenmiştir. Kaplama bu parametreler kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 9'da çalışma koşulları verilen 0,016 mg /mL konsantrasyonda hazırlanmış 460 nm PS nanoküreleri her kullanım öncesi 5 dak. ultrasonik banyo ve 5 dak. vorteks cihazında homojenleştirilmiştir ve su ile doldurulan LB küvetindeki su yüzeyine her yarım saatte 50 μL damlatılması suretiyle toplam 150 μL kullanılmıştır. Çözeltinin yüzeye aktarılma aşaması bittikten sonra yarım saat PS nanokürelerin yüzeye çıkması beklenmiştir. Alınan izoterm grafiğinde kaplama yüzey basıncı 31 mN/dk olarak belirlenmiştir. Bariyer hızı 5 mm/dk iken alttaşı yukarı çıkarma hızı 3 mm/dk olarak şekilde kaplamalar üretilmiştir. Aynı parametrelerle hazırlanan (200 μL PS:300 μL Etanol:300 μL Saf su) 3 μm çaplı PS küreler kullanılarak silikon alttaşa 21 mN/dk yüzey basıncı elde edilerek üretilen kaplamanın metal kaplama deneyleri yapılmamıştır. Bu koşullarda iki örnek hazırlandığı için başarılı olan bir örnekten metal kaplama

deneyleri devam ettirilmiş, diğer örnek yedek olarak ayrılmıştır. 200 nm PS küreler kullanılarak hazırlanan (500 µL PS:200 µL Etanol:200 µL Saf su) 23 mN/dk yüzey basıncın ile üretilen kaplamaların birinde gümüşün yüzeyden kaldırılamadığı için kaldırma süresi tabloda verilmemiştir.

Tablo 9. Farklı boyutlarda PS küreler ile LB sistemi kullanılarak kaplama, gümüş biriktirme ve yüzeyden kaldırma koşulları

Polistren Boyutu	PS: Etanol: Saf su Bileşim Oranı (µL)	Çözültiden Kullanılan Miktar (µL)	Yüzey Basıncı (mN/dak.)	Alttaş	Kaplanan Metal	Kaplama Kalınlığı (nm)	Kaldırma Süresi (dak.)
3 µm	200:300:300	250	23	SiO ₂	Ag	30	90
3 µm	200:300:300	250	23	SiO ₂	Ag	80	90
3 µm	200:300:300	300	21	Si	Ag	20	90
3 µm	200:300:300	300	21	Si	Metal kaplama deneyleri yapılmamıştır.		
3 µm	200:300:300	300	21	Si	Ag	80	90
3 µm	200:300:300	300	21	Si	Ag	80	90
200 nm	500:200:200	150	23	Si	Ag	40	90
200 nm	500:200:200	150	23	Si	Ag	40	-
460 nm	100:300:300	150	31	Si	Ag	40	60
460 nm	100:300:300	150	31	Si	Ag	40	40

3.5 Nanoküre litografisi ile üretilen desenlerin üzerine nanofilm kaplanması

Proje kapsamında LB cihazı kullanılarak nanopulların genel ve geniş alanlı kaplamaları yapılabildiği için proje önerisinde belirtilen 10 µm hizalama çizgilerinin yerleştirilmesine gerek kalmamıştır. Bu basamak atlanarak elde edilen Ag desenlerin üzerine LB yöntemi ile nanofilm kaplamalara geçilmiştir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda istenilen desenlere en yakın sonuçlara 3 µm PS küreler kullanılarak ulaşılmıştır. Bu nedenle Örnek 5'in üzerine LB cihazı ile 1:16 oranında TBA ile pullandırılan $\text{HCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ malzemesi ile ilk nanofilm kaplamalar yapılmıştır. Bunun için seyreltilmiş nanopul çözeltisinden 10 mL alınarak 90 mL saf su ile karıştırılmıştır. Çözelti bir gün dinlendirildikten sonra çözeltiden 75 mL pipetleterek hassas bir şekilde LB küvetine aktarılmış ve Örnek 5 çözeltiye daldırılmıştır. Nanopulların yüzeye çıkması için 1 saat beklendikten sonra birkaç kez izoterm grafiği çıkarılmıştır. Elde edilen yüzey basıncı değerinin her denemede aynı sonuç verdiği saptanmıştır (19 mN/dk). Bu yüzey basıncı değeri kullanılarak nanofilm kaplama yapılmıştır. Bariyer hızı 5 mm/dk iken alttaşı yukarı çıkarma hızı 3 mm/dk olarak ayarlanmıştır.

Örnek 6 üzerine ise proje kapsamında çalışılan $\text{La}_2\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ nanopul çözeltisi (1:8 oranında TBA ile seyreltilmiş) ile LB cihazında kaplama yapılmıştır. $\text{La}_2\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ nanopul çözeltisi 1:10 oranında saf su ile seyreltilerek bir gün dinlendirildikten sonra LB küvetine hassas bir şekilde aktarılmıştır. Yazılım ile kontrol edilen mekanizma kullanılarak Örnek 6 çözeltiye daldırılmıştır. 1 saat boyunca nanopulların su yüzeyine toplanması beklenmiştir. Nanopulların bir araya gelerek sıkıştırılabilmesi ve stabil bir yüzey basıncı değeri oluşabilmesi için bir kaç kez izoterm grafiği alınmıştır. Elde edilen yüzey basıncı değeri (22 mN/dak.) kullanılarak kaplama yapılmıştır. Bariyer hızı 5 mm/dak. iken alttaşı yukarı çıkarma hızı 3 mm/dak. olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.6 Karakterizasyon Yöntemleri

Katmanlı malzemenin kristal yapısı, X-ray difraktometresi ile analiz edildi. Bunun için Cu K α radyasyonlu Philips X'Pert Pro X-Ray difraktometresi ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ve Cu K α radyasyonlu Bruker/D8 Advance difraktometresi ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) kullanıldı. Nanofilmlerin katman sayısına bağlı absorpsiyon değerleri, Perkin Elmer Lambda 750 UV/vis/NIR spektrofotometre ile ölçüldü. Carl Zeiss 300VP model taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) kullanılmıştır. Nanopulların tabaka kalınlığını, nanofilm morfolojisini ve nanoküre litografisi ile elde edilen desenlerin yapısını belirlemek için Hitachi marka AFM5100N model Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ve Multi 75Al-G tip kullanılmıştır. Frekans yükseltme



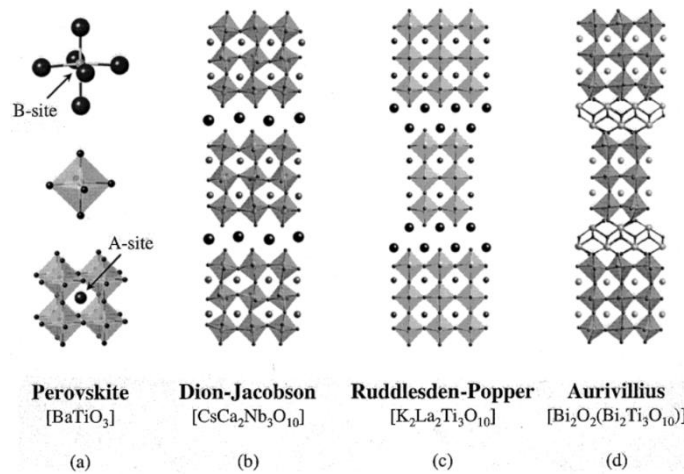
ölçümleri, Cornerstone 130 1/8 marka monokromatör, Thorlabs PDF 10A/M dedektör ve 8W gücünde 980 nm' lik diyot lazer kaynağı ile gerçekleştirildi. Lazer diyotun gücü, Thorlabs 4A lazer diyot sürücüsü ile kontrol edildi. Numune üzerindeki lazer gücü, bir optik güç ölçer ve bir Si fotodiyot güç sensörü ile ölçüldü. Monokromatör kalibrasyonu, kalibre edilmiş bir ışık kaynağı ile kontrol edildi. Dedektörden gelen spektral yanıt, uygulanan bir LabVIEW yazılımı ile kaydedildi. Ayrıca, katmanlı malzemelerin Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) koordinatlarını belirlemek için OSRAM renk hesaplayıcı yazılımı kullanıldı. Nanopulların fonon modları Renishaw marka Centrus 2945K7 model RAMAN spektroskopisi cihazı ile 532 nm dalga boyunda 100x objektif ile haritalanarak incelendi. Gümüş buharlaştırılması için Leybold Univex 300 marka fiziksel buharlaştırma sistemi ile 10^{-6} Torr vakumda 0,7 Å/s hızı ile biriktirme yapılmıştır. Au ve Ti buharlaştırma için ise Leybold LH 560 marka elektron borbardımanlı buharlaştırma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. LB işlemlerinde KSV NIMA L marka sistem kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Katmanlı perovskit yapısal ve optiksel karakterizasyonu

4.1.1. Katmanlı perovskit oksitlerin yapısal karakterizasyonu

Katmanlı perovskitler, oktahedral BO_6 birimlerinden oluşan ABO_3 kristal yapısına sahiptir. Katmanlı perovskitlerin üç farklı sınıfı bulunmaktadır. Bunlar (a) Dion-Jacobson, $A[A'_{x-1}B_xO_{3x+1}]$, (b) Ruddlesden-Popper (RP), $A_2[A'_{x-1}B_xO_{3x+1}]$, (c) Aurivillius, $(Bi_2O_2)[A_{x-1}B_xO_{3x+1}]$ fazları (Schaak ve Mallouk 2002) fazlarıdır (Bkz. Şekil 9) A, oktahedral BO_6 birimleri iken A' arasındaki boşluklarda bulunan ara alkali metal katyon, toprak alkali metal veya lantanit atomu olabilir. B ise oktahedralin merkezinde bulunan Ti, Nb, Ta, Mn veya W geçiş metallerini belirtir. Buradaki x değeri, z eksenini boyunca perovskit katmanları olan BO_6 oktahedral birimlerinin sayısını verir. Katmanlı perovskitlerin ana katmanlarındaki negatif bir yük sayesinde ara alkali metal katyonları ile bir arada tutulur. Katmanlı $K_2La_2Ti_3O_{10}$ RP-tipi perovskitlerin kafes parametreleri, $a = b = 3.8767 \text{ \AA}$, $c = 29.824 \text{ \AA}$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ olup $I4/mmm$ (No. 139) simetri grubundadır. Üç katmanlı perovskit bloklardan meydana gelen bu yapının konak kısmı $[La_2Ti_3O_{10}]^{2-}$ iken ara katman alanında K^+ alkali iyonları bulunur. Perovskit yapılar, A bölgelerinde malzemeye farklı fiziksel özellikler veren çeşitli lantanit iyonlarını (Ln) barındırabilir (Gopalakrishnan ve Bhat 1987). Dahası, A bölgelerindeki La^{3+} iyonlarının diğer Ln iyonları ile ikame edilmesi, bu iyonların yakın iyonik yarıçapları nedeniyle kolayca sağlanabilir. $K_2La_2Ti_3O_{10} \cdot 1.6H_2O$ fazını oluşturan perovskitler ise, $a = b = 3.8585 \text{ \AA}$, $c = 16.814 \text{ \AA}$ kafes parametrelerine sahip olup $P4/mmm$ simetri grubundadır. Bu yapının ara katmanları su moleküllerini kolayca barındırabilir (Toda vd.1996; Takata vd. 1997).



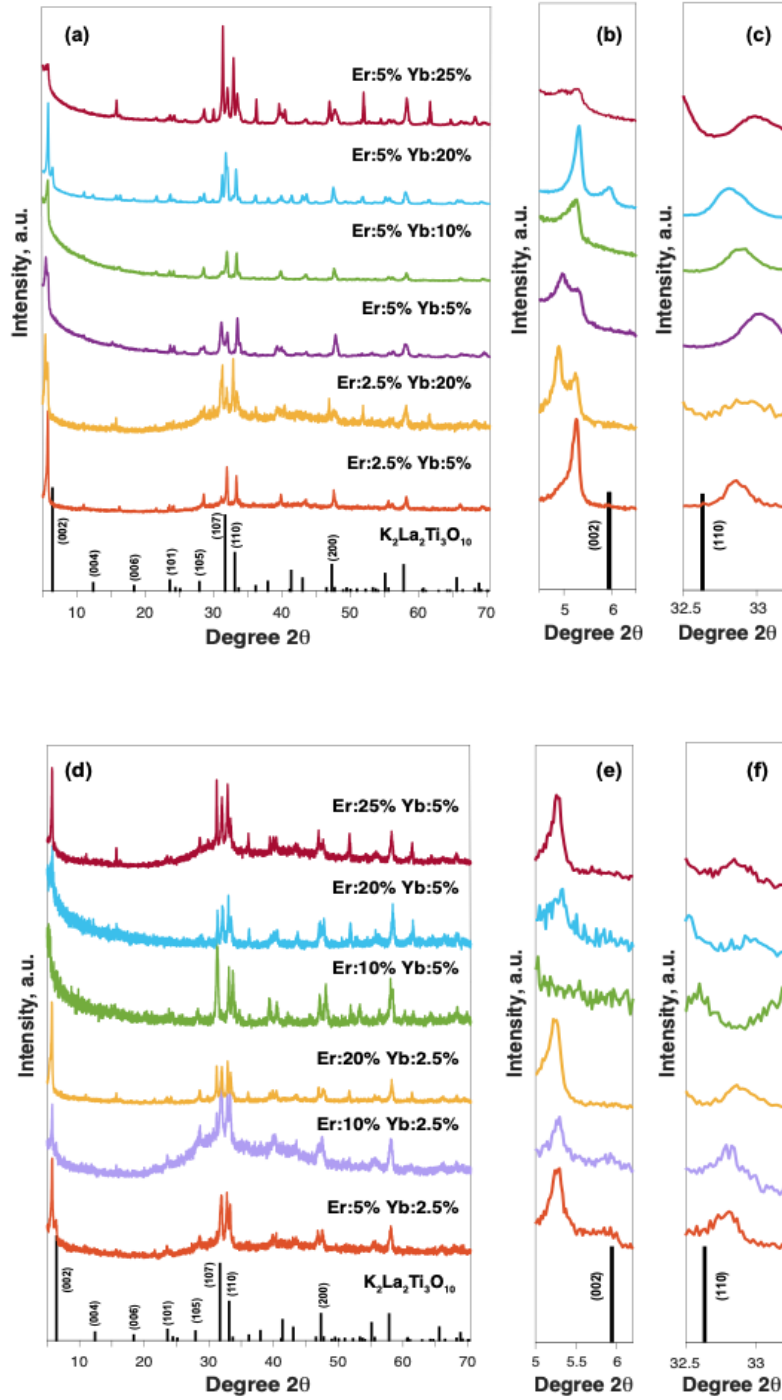
Şekil 9. Katmanlı perovskitlerin şematik olarak gösterimi (a) oktahedral birim ve BO_6 oktahedral birimlerini köşe paylaşımları ile birleşmesi (b) katmanlı Dion-Jacobson perovskit (c)

katmanlı Ruddlesden-Popper perovskit (d) katmanlı Aurivillius perovskit. Küçük siyah yuvarlaklar oksijen atomlarını, büyük siyah yuvarlaklar alkali katyonlarını, küçük açık renk yuvarlaklar B konumu katyonlarını, (a) kısmındaki gölgelenmiş yuvarlaklar A konumundaki katyonları ve (c) kısmındaki açık renkli gölgelendirilmiş yuvarlaklar Bi iyonlarını temsil eder. (Shaack vd., 2002'den adapte edilmiştir)

Şekil 10, (i) koşulunda sentezlenen ve farklı $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ konsantrasyonlarında çalışılmış katmanlı malzemelerin XRD desenlerini göstermektedir. Bu malzemeler higroskopik yapıya sahip olmaları sebebiyle $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ fazı her bileşikte ortaya çıkmıştır (Takata vd. 1997; Rodionov vd. 2012). % 2,5 Er^{3+} + % 5 Yb^{3+} katkılı numune yüksek kristal yapıda olup (001) düzlemleri arasında bu hidratlı yapıyı içerdiği için (Bkz. Şekil 10(b)) kafes yapının c-ekseni uzunluğu 16.78 Å'ya çıkmıştır. Kafes parametreleri (a,b) ise 3.86 Å olarak hesaplanmış malzemenin simetrisi P4/mmm ile uyuşmaktadır. $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ile $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ kristal yapılarının aynı anda oluşması Kawashima vd. (2017) tarafından da rapor edilmiştir. İlgili çalışmada, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ kristallerinin görünür ışık altında fotokatalitik su oksidasyonunu araştırmak için malzemeye nitrüleme işlemi yapılmış ve bunun sonucunda da hidratlı bileşik oluşmuştur. Ancak proje kapsamında üretilen numunelere NH_3 akışı uygulanmamasına rağmen, hidratlı yapı %2,5 Er^{3+} + %5 Yb^{3+} katkılı numunede de görülmüştür. Bunun yanında Yb^{3+} konsantrasyonunun % 20'ye yükseltilmesi, XRD desenlerinde $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ fazı ile başka bir sulu faz ile sonuçlanmıştır. İlave sulu fazın en düşük 2θ açısı is 4.899° olup bu da konak yapılar arasındaki mesafenin $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 1.6 \text{H}_2\text{O}$ 'dan 1.17 Å kadar daha yüksek olduğunu göstermektedir. Kafesteki su moleküllerinin miktarının, önceki sulu faza kıyasla yeni fazda daha yüksek olması nedeniyle (001) düzleminin daha düşük açılara doğru kaydığı gözlemlenmiştir. İlave sulu faz $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ olarak adlandırılmıştır.

Er^{3+} iyonunun katmanlı yapının frekans yükseltmeye olan etkilerini incelemek için Er^{3+} konsantrasyonu %2,5' ten %5' e çıkarıldığında, farklı Yb^{3+} konsantrasyonların da katmanlı malzemeler sentezlenmiştir. Şekil 10' da gösterilen XRD desenleri, birim hücrede Yb^{3+} ile daha fazla Er^{3+} iyonu katkılı olduğunda, %2,5 Er^{3+} katkılı kristal yapılara göre piklerin yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Piklerin yoğunluğundaki bu artış, katkı maddesi konsantrasyonları dikkatli bir şekilde optimize edildiğinde katkılı yapının daha organize, yani daha kristal seviyeye yüksek tabakalı bileşiklerin sentezlenebileceğini göstermiştir. Toplam katkılama konsantrasyonu % 30' a (% 5 Er^{3+} + % 25 Yb^{3+}) çıktığında ise kafes yapının c eksenini boyunca artışının durduğu ve yukarıda bahsedilen iki farklı sulu fazın oluşumuna da yol açtığı anlaşılmıştır. Ayrıca % 5 Er^{3+} + % 25 Yb^{3+} katkılanan örnek için iki sulu fazın (001) piki pozisyonları, % 2,5 Er^{3+} + % 20 Yb^{3+} numunesi ile de tutarlı olup yüksek Yb^{3+} dopant

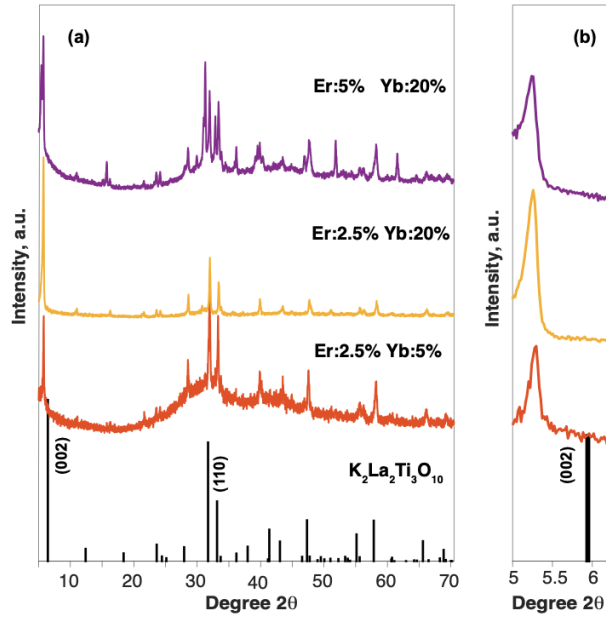
konsantrasyonunun muhtemelen su moleküllerini içeren bu iki fazın oluşumuna neden olabileceği düşünülmektedir.



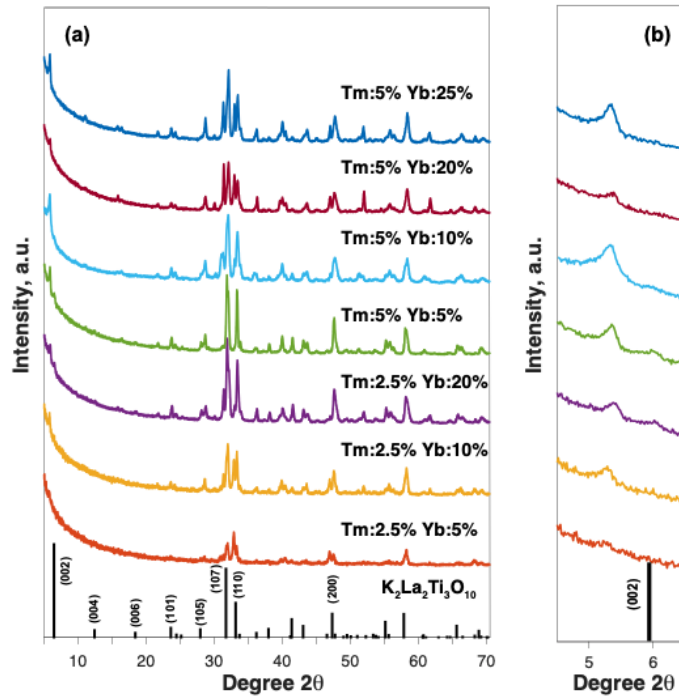
Şekil 10. (i) koşulunda hazırlanan $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ katkılı numunelerin X-ışını kırınım desenleri, (a) artan Yb^{3+} konsantrasyonu (b) 5-6° aralığında (c) 32.5-33° aralığında (d) artan Er^{3+} konsantrasyonu (e) 32.5-33° aralığında (f) 5-6° aralığında (Sağlam 2020b).

Er^{3+} iyonunun aktivatör ve Yb^{3+} iyonunun duyarlaştırıcı (ing. sensitizer) olarak görev aldığı frekans yükseltme mekanizmasındaki etkisini analiz etmek için, Yb^{3+} konsantrasyonu % 2,5 ve % 5' te tutulurken, konak katmanlara Er^{3+} iyonlarının katkısı yapılarak malzemeler tekrar sentezlenmiştir. Şekil 10(d), %5 - %25 Er^{3+} ve %2,5 -%5 Yb^{3+} arasında katkılamaya sahip tabakalı perovskitlerin XRD grafiklerini göstermektedir. $K_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot 1.6 H_2O$ fazı, % 10 Er^{3+} + % 5 Yb^{3+} içeren örnek haricinde tüm durumlarda ortaya çıkmıştır (Bkz. Şekil 10(e)). İlgili numune ise, örnekler arasındaki en düşük kristalliğe sahip ancak (001) düzlemleri arasındaki en yüksek aralığı olan (18.69 Å) ve tek sadece $K_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot xH_2O$ fazı içeren numunedir. Öte yandan, bu faz %5 Er^{3+} + % 2,5 Yb^{3+} ortak katkılı numunede de ortaya çıkmıştır. Fazın varlığı (110) düzlem kırınımına ait $32,64^\circ$ açısındaki pik ile de doğrulanmıştır (Bkz. Şekil 10 (f)). Yb^{3+} konsantrasyonu % 2,5' da tutulurken Er^{3+} konsantrasyonu artırıldığında $K_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot 1.6 H_2O$ fazı için $32,80^\circ$ de bulunan ve $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ fazı için ise $32,64^\circ$ de bulunan (110) düzlemlerinde yüksek açılara doğru bir kayma gözlemlenmiştir. Sulu ve susuz fazların (110) piklerindeki bu kayma bize dopant konsantrasyonuna bağlı perovskitlerin A bölgelerinde meydana gelen distorsiyonu göstermiştir.

Yb^{3+} ve Er^{3+} ortak katkılı $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ katmanlarının kristalliğini iyileştirmek için, iki aşamalı tavlama sıcaklıkları sabit bir soğutma oranıyla $900-1100^\circ C$ ' den $1000-1200^\circ C$ ' ye artırılmıştır. Böylece ikinci sentez koşulunda katmanlı malzemeler yeniden sentezlenmiştir. Şekil 11 (a), (ii) koşullarında sentezlenen Er^{3+} ve Yb^{3+} konsantrasyonlarına bağlı katmanlı yapıların XRD grafiklerini göstermektedir. Düşük Yb^{3+} ve Er^{3+} konsantrasyonları olan %5 Er^{3+} + %5 Yb^{3+} katkılamasında, (i) koşulunda sentezlenen numuneye kıyasla kristallik açısından bir fark görülmemiştir. Bununla birlikte, Er^{3+} miktarı % 2,5' te tutulduğunda ve Yb^{3+} konsantrasyonu ise %20' ye çıkarıldığında, (001) pikinin yoğunluğunda gözle görülür bir artış meydana gelmiştir. Ayrıca, daha yüksek açılarda görülen susuz faz (Bkz. Şekil 11(b)) daha yüksek tavlama sıcaklıklarında tamamen ortadan kalkmıştır. Er^{3+} konsantrasyonundaki daha fazla artış ise $K_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot 1.6H_2O$ fazına karşılık gelen (001) pik yoğunluğunun artmasıyla sonuçlanmıştır. Ancak (i) koşuluna göre üretilen toz örneklerde baskın faz $K_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot xH_2O$ iken koşul (ii) 'de sentezlenen numuneler, tavlama sıcaklığındaki artışa rağmen bu tip susuz fazlara sahip değildir.

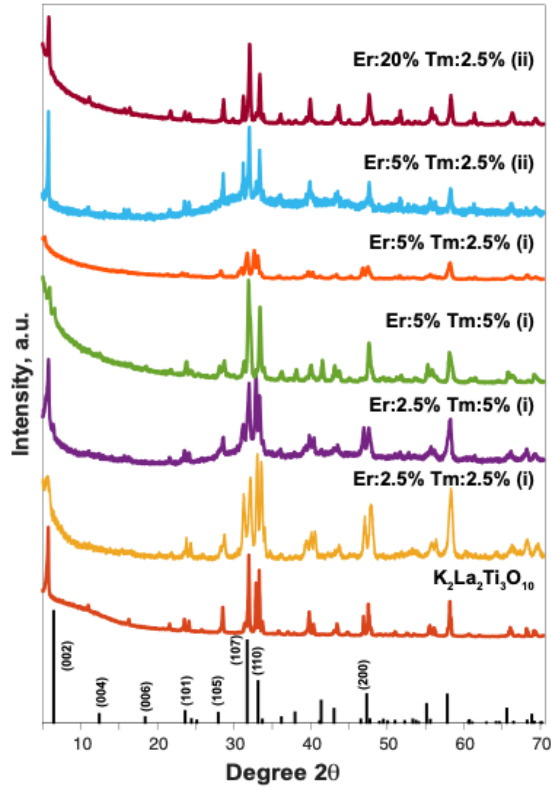


Şekil 11. (a) (ii) koşulunda hazırlanan Yb³⁺/Er³⁺ katkılı numunelerin X-ışını kırınım desenleri (b) 5-6° aralığında (Sağlam 2020b)



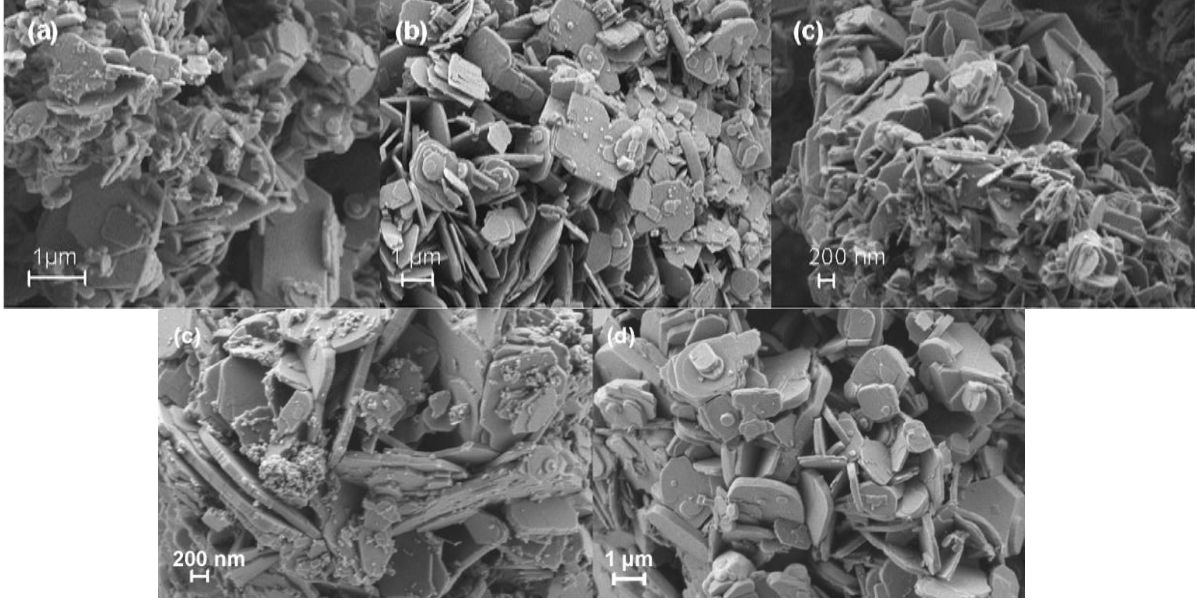
Şekil 12. (a) (i) koşulunda hazırlanan Tm³⁺ + / Yb³⁺ katkılı numunelerin X-ışını kırınım desenleri (b) 5-6° aralığında (Sağlam 2020b)

Şekil 12, (i) koşuluna göre sentezlenen aktivatör ve duyarlaştırıcı çifti olan $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ katkılı tabakalı perovskitlerin XRD grafiklerini göstermektedir. $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ katkılı malzemelerden farklı olarak, örnek %2,5 Tm^{3+} + %5 Yb^{3+} gibi düşük bir konsantrasyon ile katkılandığında, katmanlı yapı düşük kristallikte elde edilebilmiştir. $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ susuz fazı ise %2,5 Tm^{3+} + %20 Yb^{3+} ve %5 Tm^{3+} + %5 Yb^{3+} katkı koşullarında üretilmiştir. Yb^{3+} konsantrasyonundaki (%5 Tm^{3+} konsantrasyonunda iken) %10' dan %20' ye artırıldığında, $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ fazı için c parametresinde küçük bir düşüşe neden olmuş ve bu durum (001) düzleminin daha yüksek açılara yer değiştirmesi ile anlaşılmıştır (Bkz. Şekil 12 (b)). Katmanlar arasında mesafede meydana gelen bu daralma, La^{3+} (1.14 Å) iyonlarının daha küçük bir iyonik yarıçapa sahip olan Yb^{3+} (1.01 Å) iyonları ile yer değiştirmesi nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Daha yüksek bir tavlama sıcaklığı olan (ii) koşulu da kristalliği arttırmak için $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ katkılı tabakalı perovskitlerin sentezinde kullanılmıştır. Ancak yapılan XRD analizlerine (raporda gösterilmemiştir) göre, perovskitler yüksek sıcaklık koşullarında üretilmemiştir.



Şekil 13. (i) koşulunda hazırlanan $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ katkılı numunelerin X-ışını kırınım desenleri (Gunay vd., 2021)

Şekil 13, katmanlı perovskitlerin çeşitli Er^{3+}/Tm^{3+} konsantrasyonları ile katkılanarak iki farklı koşulda üretilen malzemelerin XRD desenlerini göstermektedir. %2,5 Er^{3+} + %5 Tm^{3+} ve %5 Er^{3+} + %5 Tm^{3+} konsantrasyonları, baskın sulu faz ile az miktarda susuz $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ fazı ile sonuçlanan tek katkı kombinasyonudur. Ancak bilinmelidir ki sadece perovskitlerin A bölgesinde La^{3+} iyonları olması durumunda dahi atmosferik nem nedeniyle susuz faz tek başına üretilemez (Chamarro ve Cases 1998). Ayrıca, aktivatör (Er^{3+}) konsantrasyonu % 2,5'ten %5'e yükseltildiğinde, duyarlılaştırıcı (Tm^{3+}) konsantrasyonu ise % 2,5 iken, (00l) pikleri daha düşük açılara kaymıştır, bu da ara katman mesafesinin daha az katkı konsantrasyonuna sahip örneklerde daha fazla su molekülüne sahip olduğunu göstermektedir. Aktivatör konsantrasyonunun malzemenin frekans yükseltme kabiliyetine olan etkisini belirlemek için, Tm^{3+} konsantrasyonu %2,5 iken farklı Er^{3+} konsantrasyonlarında, yüksek ısı işlem koşulu olan (ii) uygulanarak malzemeler tekrar sentezlenmiştir. İlgili malzemelerin XRD desenleri, tavlama sıcaklığı arttırıldığında (00l) piklerinin şiddetinde gözle görülür bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, konak yapının kristalliğinin, tavlama sıcaklığı ile arttırabildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda katkılanan malzemelerde susuz fazlar yerine sulu faz baskın faz haline gelmiştir. Katkısız koşullarda $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ve $K_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot 1.6H_2O$ fazları için sırasıyla 32.64° ve 32.80° de bulunan (110) pikleri katkılamaadan kaynaklı süperpozisyondan ötürü daha yüksek açılara kaymıştır (Auzel 2004). Bu malzemelere ek olarak, %2,5 Er^{3+} + %10; 20 Tm^{3+} , %5 Er^{3+} + %10; 20; 25 Tm^{3+} , %10 Er^{3+} + %2,5;5 Tm^{3+} , %20 Er^{3+} + %2,5;5 Tm^{3+} gibi farklı konsantrasyonlar kullanılarak tabakalı perovskitlerin (i) koşulunda üretilerek karakterizasyonları yapılmış ve katmanlı morfolojiyi başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Ancak bu malzemelerin frekans yükseltme ile türetilen fotoluminesans yoğunluğu düşük olduğu için bu malzemelere raporda yer verilmemiştir.



Şekil 14. (a) %5 Er³⁺+%10 Yb³⁺ katkı-(i) koşulunda (b) %5 Er³⁺+%20 Yb³⁺ katkı-(ii) koşulunda (c) %2,5 Tm³⁺+%20 Yb³⁺ katkı-(i) koşulunda (d) %2,5 Er³⁺+%5 Tm³⁺ katkı-(i) koşulunda (e) %20 Er³⁺+%2,5 Tm³⁺ katkı-(ii) koşulunda sentezlenen katmanlı perovskit (Sağlam 2020b; Gunay vd., 2021)

Şekil 14, en yoğun frekans yükseltme emisyonuna sahip Yb³⁺ / Er³⁺, Yb³⁺ / Tm³⁺ ve Er³⁺ / Tm³⁺ ile katkı ve iki farklı koşulda hazırlanan numunelerin SEM görüntülerini içermektedir. Şekil (a) ve (b)' de gösterilen SEM görüntülerine göre Yb³⁺ / Er³⁺ ortak katkıli katmanlı malzemeler, 300 nm-3 µm aralığında değişen yanal boyutlara sahip olup, keskin kenarlı ve yuvarlak şekilli yapılarda plaka benzeri bir morfolojiye sahiptir. Öte yandan, Yb³⁺/Tm³⁺ katkıli tabakalı malzemenin yanal boyutu Yb³⁺ / Er³⁺ katkıli tabakalı perovskitlerden daha küçük olduğu görülmüştür (Bkz. Şekil 14 (c)). %2,5 mol Er³⁺ + %5 mol Tm³⁺ katkıli numunelerde ise, katmanlı morfolojiye sahip yapılarla birlikte, küçük partiküllere sahip olan yapılarda mevcuttur (Bkz. Şekil 14, (d)). Tavlama sıcaklığındaki artış ise katmanlı yapının 300 nm' den 2,5 µm' ye kadar değişen yanal boyutlara sahip bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir (Bkz. Şekil 14 (e)).

Sentezlenen katmanlı malzemelerin elementlerin dağılımlarını incelemek için SEM/EDS cihazı ile haritalanmaları yapılmıştır.

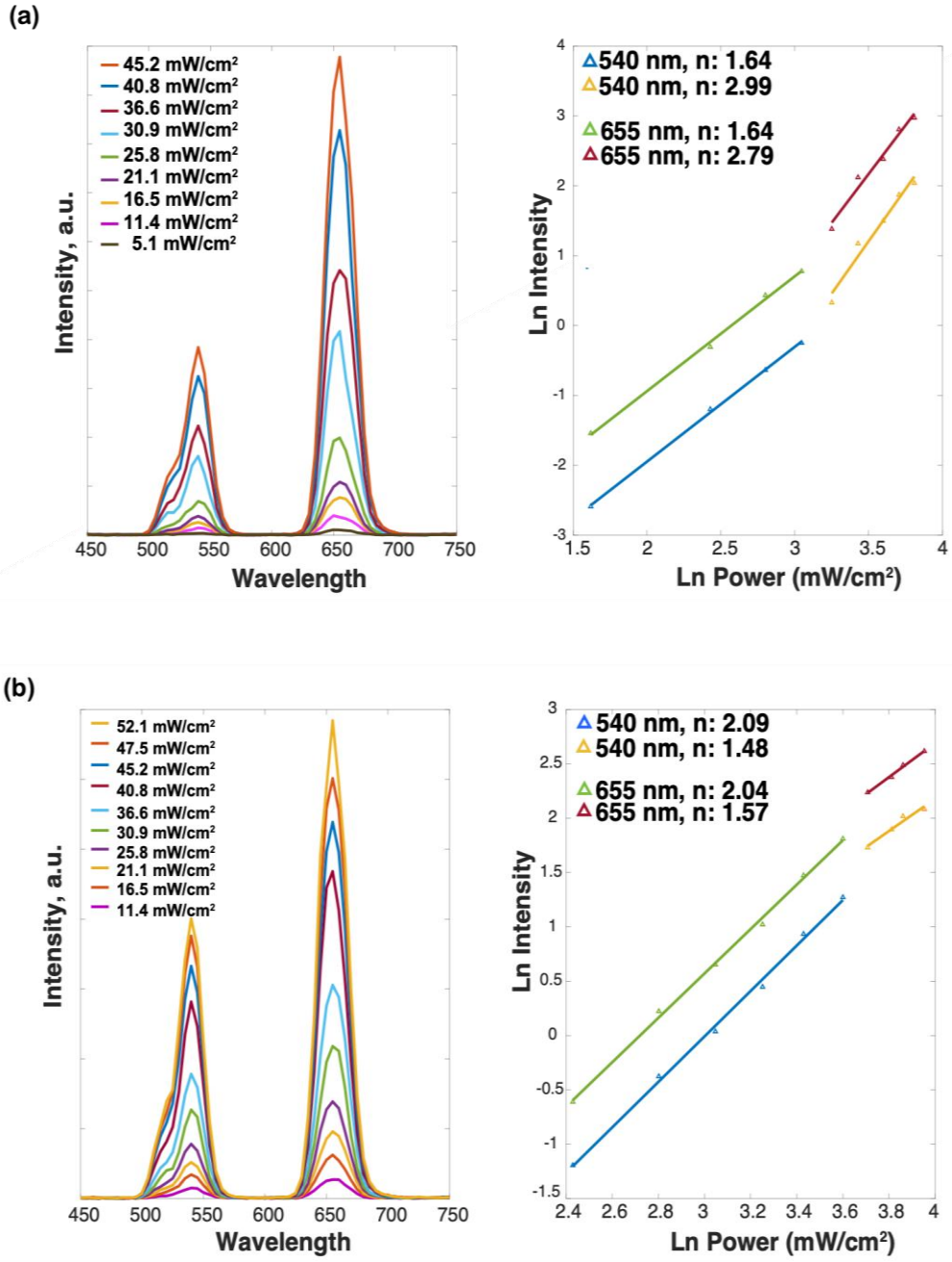
Tablo 10. Sırasıyla 5% Yb³⁺- 2,5% Er³⁺, 2,5% Tm³⁺- 20% Yb³⁺ ve 20% Er³⁺- 2,5% Tm³⁺ katkıli tabakalı perovskitlerinin EDS analizi sonucu oranları

1.	Ağırlık % Sigma	Atomik %	2.	Ağırlık % Sigma	Atomik %	3.	Ağırlık % Sigma	Atomik %
K	0,1	5,3	K	0,1	3,8	K	0,1	8,4
La	0,7	57,4	La	0,5	36,5	La	0,4	39,9
Ti	0,3	14,5	Ti	0,3	27,2	Ti	0,3	25,5
O	0,5	20,5	O	0,4	22,6	O	0,4	20,9
Yb	0,8	0,8	Tm	0,5	0,8	Tm	0,4	1,4
Er	0,6	1,4	Yb	0,6	10,8	Er	0,4	2,1
Total		100,00	Total		100,00	Total		100,00

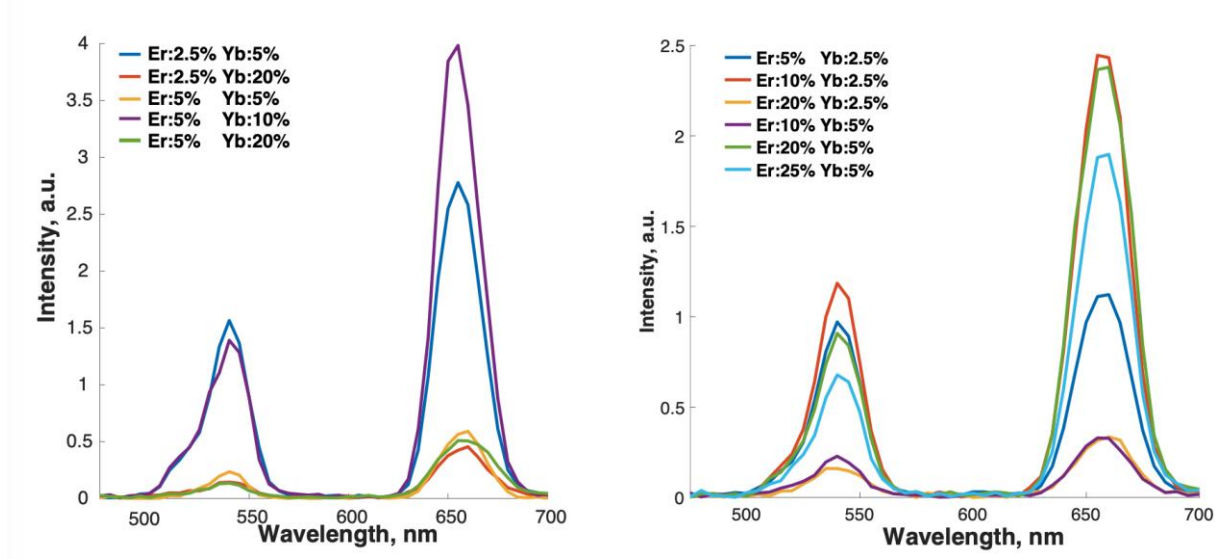
Sentezlenen katmanlı malzemelerin içerikleri EDS ile incelenmiş yüzdeler dağılımları Tablo 10' da verilmiştir. Buna göre katmanlı malzemelerin içeriğinin kullanılan malzeme oranlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca katmanlı yapıda, Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ katkılama miktarları arttıkça kafes yapıda lantan oranı azaldığı tespit edilmiştir.

4.1.2. Katmanlı perovskitlerin frekans yükseltme özelliği

Katmanlı perovskit oksitlerin frekans yükseltme mekanizmasını anlamak için, emisyon yoğunluğunun, katkı konsantrasyonuna göre 980 nm dalga boyuna sahip lazerin gücüne bağlı değişimi araştırılmıştır. Frekans yükseltmenin (I_E) emisyon yoğunluğunun, uyarma gücüne (P) ve floresans için gerekli foton sayısına (n) bağlı olduğu iyi bilinen bir olgudur. Bu ilişki $I_E \propto P^n$ olarak ifade edilmektedir (Chamarro ve Cases 1988). Buna göre, frekans yükseltme emisyonunda yer alan fotonların tam sayısı tahmin edilememekle birlikte, frekans yükseltme lüminesans mekanizmasının iki veya üç foton uyarımına bağlı olup olmadığına aydınlatılabilir.



Şekil 15. Numunelerin frekans yükseltme emisyonlarının şiddetinin lazer gücüne bağlı değişimi ve bu değişimin log-log grafiği (a) %5 Er³⁺ + %10 Yb³⁺ katkılı (b) %2,5 Er³⁺ +%5 Yb³⁺ katkılı (Sağlam 2020b)

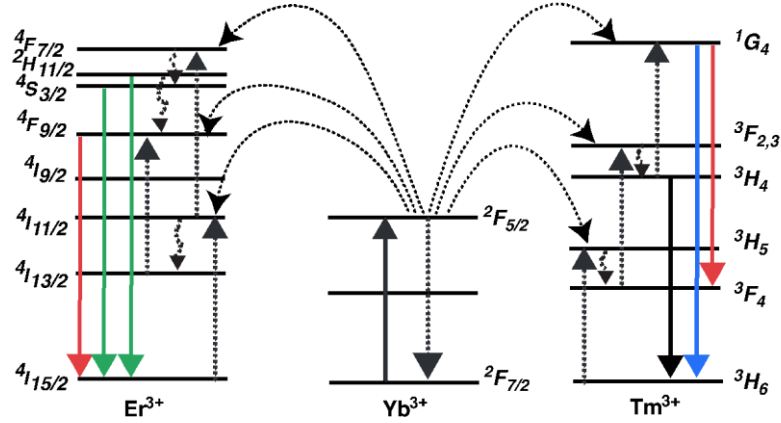


Şekil 16. 980 nm uyarım altında duyarlaştırıcı (sol) ve aktivatörün (sağda) yoğunluğuna bağlı Yb³⁺ ve Er³⁺ katkılı numunelerin frekans yükseltme emisyon spektrumları.

%2,5 mol Er³⁺ + %5 mol Yb³⁺ katkılama içeren malzeme sentezi ve frekans yükseltme lüminesansı, $I_E \propto P^n$ ilişkisi gösterilmeden başka bir çalışmada rapor edilmiştir (Taniguchi vd. 2014). Projede ise lantanitlerin konsantrasyonları, hem aktivatörün ve hem de duyarlaştırıcının sönmüleme (ing. quenching) konsantrasyonlarını belirlemek ve ayrıca emisyon renginin ayarlanabilirliğini anlamak için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Şekil 15' te %5 mol Er³⁺ + %10 mol Yb³⁺ katkılı tabakalı perovskitlerin frekans yükseltme emisyon spektrumlarını ve emisyon değişiminin lazer gücüne bağımlı olarak göstermektedir. Örnek, Şekil 16' te gösterilen frekans yükseltme spektrumlarına göre, tüm örnekler arasında en yoğun yeşil ve kırmızı parlaklığa sahip numunedir. Düşük uyarma güçlerinde kırmızı ve yeşil emisyonun eğimi 1,64' e eşittir. Bu da kırmızı ve yeşil ışımının frekans yükseltme mekanizmasında iki fotonun yer aldığını göstermektedir (Auzel 2004). İki foton işlemi, spektrumdaki 500-575 nm ve 625-700 nm arasında yer alan ışımalarda sırasıyla $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ile $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ geçişleri görev almaktadır (Wei vd. 2014).

Tabakalı perovskitler için Yb³⁺-Er³⁺ ve Yb³⁺-Tm³⁺ arasında önerilen enerji transfer geçişlerinin şematik gösterimi Şekil 17' de verilmiştir. İki fotonun görev aldığı yeşil ışımaya, Yb³⁺/Er³⁺ katkılı malzemelerde, $^2H_{11/2}$ seviyesinin popülasyonu ile mümkündür. Bunun için Yb³⁺ iyonunun $^2F_{5/2}$ ' den $2F_{7/2}$ ' ye ışınımsal olmayan gevşemesinden (ing. nonradiative decay) sonra Yb³⁺ iyonunun $^2F_{5/2}$ seviyesinden Er³⁺ iyonunun $^4I_{11/2}$ ve $^4F_{7/2}$ enerji geçişleri gerekmektedir. Sonuç olarak, Er³⁺ iyonunun $^2H_{11/2}$ veya $^4S_{3/2}$ seviyelerinden gelen ışınımsal bozulma (ing. radiative decay), yeşil ışımaya neden olmaktadır. Öte yandan, iki foton sürecinin iki olası yolla ilişkili olduğu kırmızı ışımaya için Er³⁺ iyonunun $^4F_{9/2}$ seviyesinin popülasyonu gerekmektedir: (a)

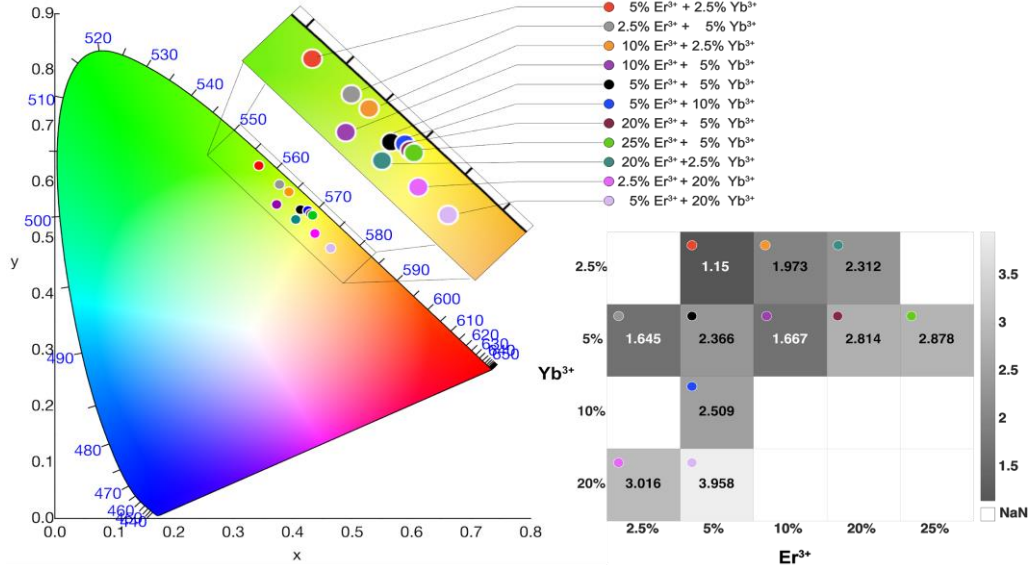
Yb³⁺ iyonunun ²F_{5/2} seviyesinden Er³⁺ iyonunun ⁴I_{11/2} seviyesine enerji geçişi, sonrasında ⁴I_{11/2}'den ⁴I_{13/2} seviyesine çoklu fonon gevşemesi ve ⁴I_{13/2}'den ⁴F_{9/2}'ye ışınımsal olmayan enerji aktarımı (b) Er³⁺ iyonunun ⁴F_{7/2} seviyesinden ²H_{11/2} veya ⁴S_{3/2} seviyelerine çoklu fonon gevşemesi ve bunu takip eden aynı zamanda Yb³⁺ iyonunun ²F_{5/2} seviyesinden ⁴I_{11/2} ve ⁴F_{7/2} geçişleri ile desteklenen Er³⁺ iyonunun ⁴F_{9/2} seviyesine kadar gerçekleşen başka bir çoklu fonon gevşemesi. Öte yandan, frekans yükseltme emisyon yoğunluğu daha yüksek lazer gücü uygulandığında kırmızı ve yeşil emisyonun eğimi değişerek sırasıyla 2,99 ve 2,79' a çıkmaktadır. Bu da bize frekans yükseltme mekanizmasında iki foton yerine üç foton işleminin meydana geldiğini göstermektedir (Pandozzi vd. 2005; Berry ve May 2015). Kırmızı ve yeşil emisyonunda üç fotonun yer aldığı süreç Er³⁺ iyonlarının ⁴F_{9/2} seviyesinden ⁴G_{11/2} seviyesine ışınımsal olmayan enerji transferi ile başlamaktadır. Er³⁺ iyonlarının ⁴G_{11/2} seviyesinden ⁴F_{9/2} seviyesine çoklu fonon gevşemesi sonucu kırmızı ışımaya ile ²H_{11/2} veya ⁴S_{3/2} seviyelerine gevşemesi ile ise yeşil ışımaya elde edilmektedir (Shi vd. 2014). Ayrıca, Yb³⁺/ Er³⁺ ara seviyelerinin frekans yükseltme mekanizması ile Er³⁺ iyonlarının lineer bozunması arasındaki rekabet sonucunda, Şekil 16(b) 'de gösterildiği üzere R/G emisyonunun eğimleri azalabilmektedir.



Şekil 17. Yb³⁺ / Er³⁺ ve Yb³⁺ / Tm³⁺ katkıli numunelerin frekans yükseltme mekanizması için önerilen enerji diyagramı. Noktalı, kıvrımlı ve içi dolu oklar, sırasıyla, ışınımsal olmayan enerji transferini, çoklu fonon gevşemesi ve ışınımsal enerji transferini temsil eder (Sağlam 2020b).

Şekil 16, aktivatörün bir fonksiyonu olarak hazırlanan numunelerin frekans yükseltme spektrumlarını göstermekte olup en yoğun yeşil ve kırmızı emisyonu sağlayan numune, %5 Er³⁺ + %10 Yb³⁺ katkıli örnek olduğu tespit edilmiştir. Yb³⁺ iyonlarının konsantrasyonu %20' ye ayarlandığında ise kırmızı ve yeşil ışımada da sönümlenme meydana gelmiştir. Er³⁺ iyonlarının yoğun katkısı ile lüminesansın sönümlenmesi daha düşük Er³⁺ iyonlarına sahip örneklerle göre

%25 Er³⁺ + %5 Yb³⁺ katkı ve %20 Er³⁺ + %5 Yb³⁺ yüksek katkı örneklerde de görülmüştür. Bu durum, Er³⁺ ve Yb³⁺ iyonlarının La³⁺ iyonlarından daha az iyonik yarıçapına sahip olmaları sebebiyle oluşan kristal kafesin büzülmesinden kaynaklı katkı iyonlarının arasındaki çapraz gevşemeden meydana geldiği düşünülmektedir.



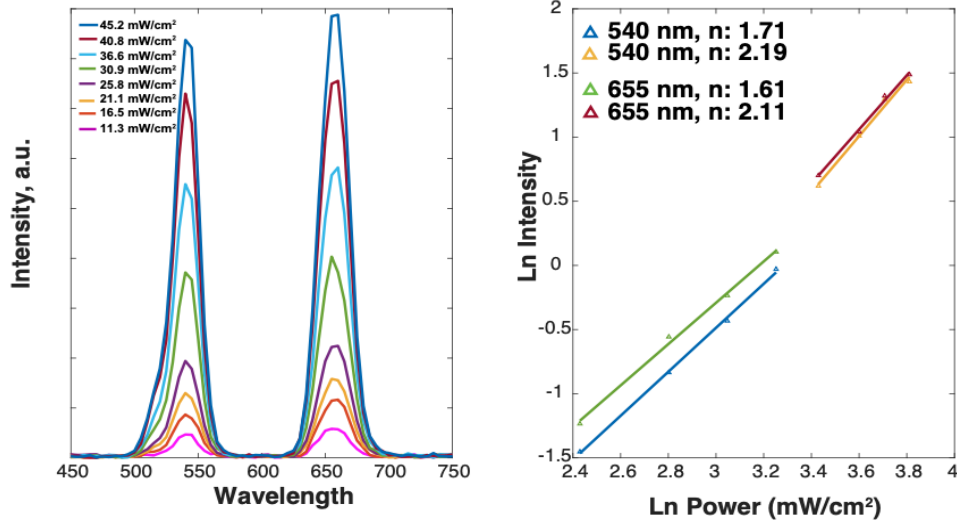
Şekil 18. Yb³⁺ ve Er³⁺ katkıli numunelerin lantanit- konsantrasyon bağlı olarak CIE diyagramı ve R/G oranının tümleşik yoğunluklarının ısı haritası (sağ altta) (Sağlam 2020b).

Şekil 18 farklı aktivatör ve duyarlaştırıcı konsantrasyonlarına bağlı olarak, katkılanan malzemelerin kırmızıya yeşil (R/G) oranının tümleşik yoğunluklarının ısı haritasını göstermektedir. Aktivatör ve duyarlaştırıcının daha düşük olduğu konsantrasyonlarda (% 2,5-5), kırmızı ve yeşil emisyonun tümleşik yoğunluklarının nispeten daha küçük oranlarda olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, %10 mol Er³⁺ ve %5 mol Yb³⁺ katkıli malzeme, malzemenin katmanlı kristalliliğinin tam olarak oluşmaması nedeniyle bu örnek için bir tutarsızlık söz konusudur. Er³⁺ ve Yb³⁺ iyonlarının artan konsantrasyonuna bağlı olarak R/G yoğunluk oranı ise artmaktadır. Yüksek katkılama nedeniyle Yb³⁺ ve Er³⁺ iyonlarının mesafesinin azalmasından kaynaklı Yb³⁺ iyonlarının ²F_{5/2} seviyesinden Er³⁺ iyonlarının ⁴F_{9/2} ve ²I_{13/2} seviyelerine enerji transfer oranının artması nedeniyle, kırmızı emisyonun yoğunluk oranının değiştiği anlaşılmaktadır. Shi vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada, emisyonun Er/Yb: LiTaO₃ polikristalleri için Yb³⁺ iyonlarının artan konsantrasyonuna bağlı olarak ışımının yeşil bölgeden kırmızı bölgeye kaydığını gösterilmiştir. Khodabakhsh vd. (2018) tarafından

gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise $B_2SrTa_2O_9$ bazlı Aurivillius katmanlı perovskitler için R/G oranını incelenmiştir. Sabit aktivatör konsantrasyonunda duyarlaştırıcı konsantrasyonu artırıldığında, Yb^{3+} iyonunun $^2F_{5/2}$ seviyesinden $^4I_{11/2}$ seviyesine enerji transferi kaynaklı yüksek popülasyon sebebiyle ve $^2F_{11/2}$ seviyesinden çapraz gevşeme yoluyla yeşil ışımının sönümlendiği anlaşılmıştır. Öte yandan, Yb^{3+}/Er^{3+} katkılı Dion-Jacobson tipi $KCa_2Nb_3O_{10}$ katmanlı perovskit malzemesi ise $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ geçişlerinden kaynaklı baskın bir yeşil renge sahip olup, duyarlaştırıcı miktarının değişimi ile R/G oranında bir değişiklik gözlenmemiştir (Vendruscolo vd. 2020). Buna karşılık, Taniguchi vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada Yb^{3+} konsantrasyonu değiştirildiğinde $K_2La_2Ti_3O_{10}$ tabakalı perovskitler için kırmızı emisyonun arttığı belirtilmiş olup yeşilden kırmızıya renk değişiminin ara tabakada bulunan iyon çeşidine bağlı olduğu da anlaşılmıştır.

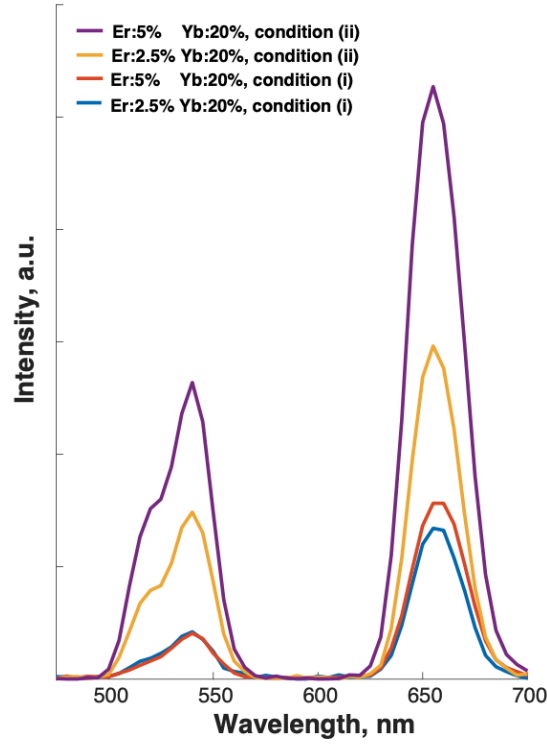
Şekil 18' de verilen Commission International de L'Eclairage (CIE) renkliliği diyagramı, farklı duyarlaştırıcı ve aktivatör konsantrasyonlarında sentezlenen malzemelerin ışımaya rengini göstermektedir. Nispeten düşük katkı konsantrasyonlarına sahip numuneler, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ geçişlerine göre daha baskın olan $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ geçişine bağlı olarak hem aktivatör hem de duyarlaştırıcı konsantrasyonları artırıldığında yeşil renkten kırmızı bölgeye bir kayma sahiptir.

Emisyon renginin değişimini ve ayarlanabilirliğini belirlemek için sadece duyarlaştırıcı konsantrasyonunun frekans yükselme mekanizması üzerindeki etkisi değil, aynı zamanda aktivatör konsantrasyonunun etkisi de proje kapsamında araştırılmıştır. Bunun için, Yb^{3+} miktarı sabit ve Er^{3+} iyonlarının miktarından daha az tutulurken, Er^{3+} konsantrasyonu yoğun bir şekilde artırılmıştır. Literatürde, tabakalı perovskitler için yoğun aktivatör katkılanmasını kapsayan herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Genel olarak, aktivatör olarak kullanılan Er^{3+} iyonlarının çapraz gevşemesi olumsuz kabul edilerek Er^{3+} iyonlarının kırmızı emisyon üzerindeki etkisi kapsamlı bir şekilde ele alınmamaktadır. Bu çalışmada ise aktivatör konsantrasyonunun kırmızı ışımaya üzerindeki etkisini belirlemek için sistematik bir araştırma yapılmıştır. Bu bağlamda, Şekil 19 lazer gücüne bağlı %5 Er^{3+} +% 2,5 Yb^{3+} katkılı malzeme için frekans yükseltme fotoluminesans spektrumlarını göstermek olup emisyonunun iki foton uyarımından kaynaklandığını anlaşılmaktadır. Numune, R/G emisyon oranının en düşük tümleşik yoğunluk oranına sahip olup tüm numuneler arasında ise en saf yeşil emisyonuna sahiptir. Bu da, konak yapıya aktivatörün yoğun katkılanmasının, katmanlı perovskitlerin frekans yükseltme emisyonunun ayarlanmasına da yardımcı olabileceğini göstermektedir.



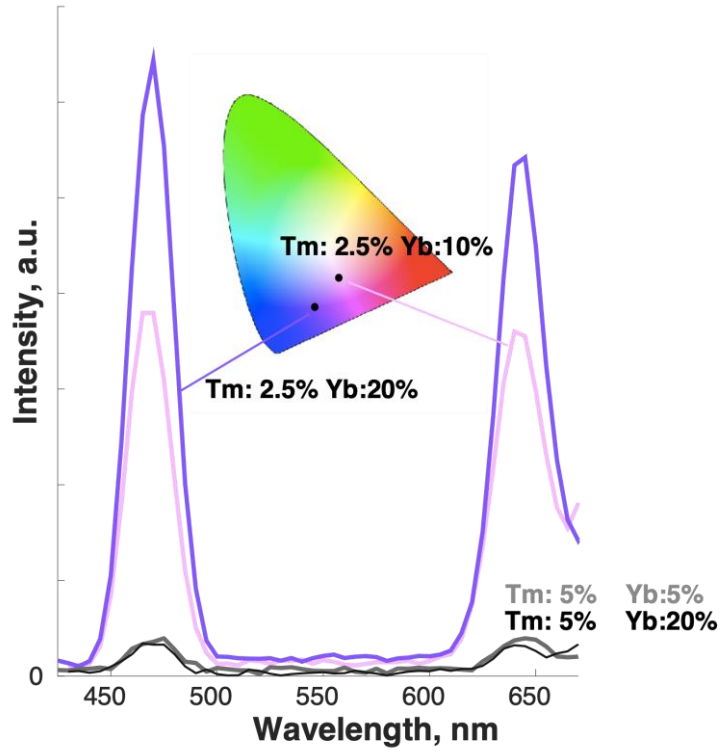
Şekil 19. Perovskitlerin UC emisyon spektrumları ve yoğunluk değişiminin lazer gücüne bağımlılığı ve bağımlılığın log-log grafiği 980 nm eksitasyon altında %5 Er³⁺ + %2,5 Yb³⁺ ile birlikte katılmıştır.

Tavlama sıcaklığı, bahsedildiği üzere lantanit katkılı malzemelerde kristallenme derecesini artırarak emisyon yoğunluğunun iyileştirmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu sebeple, nispeten daha düşük yeşil ve kırmızı ışımaya sahip numuneler, (ii) koşulunda bir kez daha sentezlenerek frekans yükseltme özelliklerine bakılmıştır. Şekil 20, her biri iki farklı tavlama koşulunda üretilen iki farklı katkılama konsantrasyonunda hazırlanan malzemelerin frekans yükseltme spektrumlarını göstermektedir. Daha önceden de gösterildiği üzere %2,5 Er³⁺ + %20 Yb³⁺ ve %5 Er³⁺ + %20 Yb³⁺ ile katkılı numuneler daha yüksek tavlama sıcaklıklarında hazırlandıklarında daha iyi kristallik elde edilmiştir. Koşul (ii) 'de hazırlanan numuneler, birinci koşulda hazırlananlara göre daha yüksek frekans yükselme emisyonuna sahip olup, bu sonuç malzemelerin kristallenme derecesinin frekans yükseltmeye bağlı emisyon yoğunluğunda etkisini doğrulamaktadır. Daha önce belirtildiği gibi, aktivatörün katkısı da daha yüksek tavlama sıcaklıklarında hazırlanan malzemeler için yeşil ve kırmızı emisyonların artmasında rol oynamaktadır.

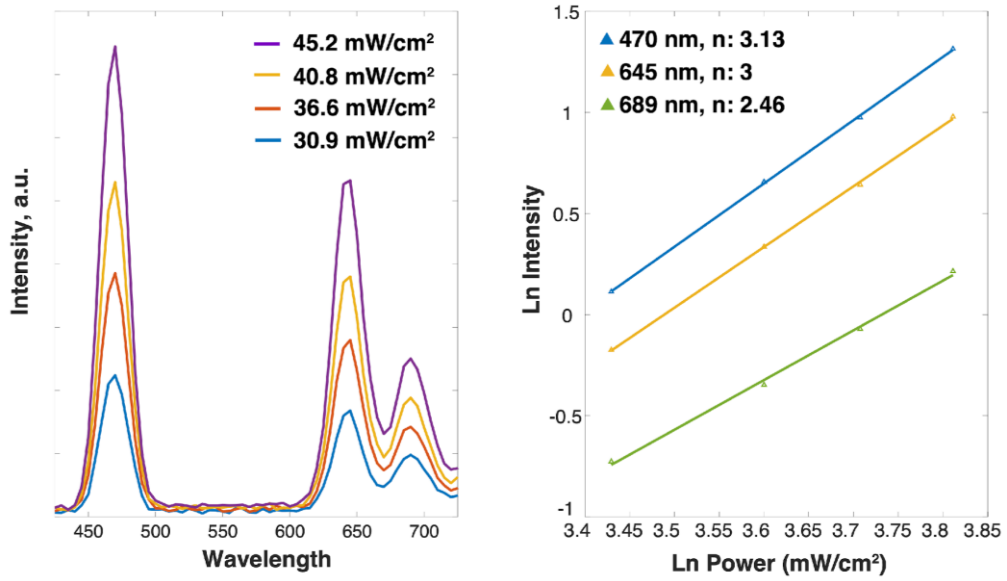


Şekil 20. (i) ve (ii) koşullarında sentezlenen Er³⁺ ve Yb³⁺ katkılı numunelerin 980 nm uyarım altında frekans yükseltme emisyon spektrumları.

Proje kapsamında Yb³⁺/Tm³⁺ ortak katkılı katmanlı perovskitlerin de frekans yükseltme özellikleri de çalışılmış olup bağıl yoğunluk ve emisyon rengi de araştırılmıştır. Bununla birlikte, Yb³⁺/Er³⁺ ortak katkılı perovskitlerden farklı olarak, Yb³⁺/Tm³⁺ katkılı perovskitlerin görünür bölgedeki frekans yükseltme kapasitesi düşüktür. Bu sebeple, Tablo 1 'de gösterildiği üzere birçok farklı konsantrasyonda Yb³⁺/Tm³⁺ katkılı malzeme sentezlememize rağmen sadece emisyon yoğunluğu yüksek belirli konsantrasyonlara sahip örneklerin spektrumları proje sonuç raporu kapsamında gösterilmiştir. Şekil 21' de verilen CIE diyagramına göre mavi ışımının %2,5 Er³⁺ + %20 Yb³⁺ katkılı numuneden elde edildiği anlaşılmaktadır. Numunenin emisyon yoğunluğunun lazer gücünün artmasıyla olan değişimi Şekil 22' de gösterilmiştir. Bu malzeme için de oluşan 470 nm, 645 nm ve 689 nm piklerinin şiddetinin log değerinin kullanılan lazerin gücünün log değeri ile lineer olarak değiştiği görülmüştür. Bu ilişkinin eğimine bakılarak foton sayıları da hesaplanmıştır. Buna göre, mavi ve kırmızı emisyonların eğimine göre frekans yükseltme mekanizmasının üç foton içerdiği anlaşılmaktadır.



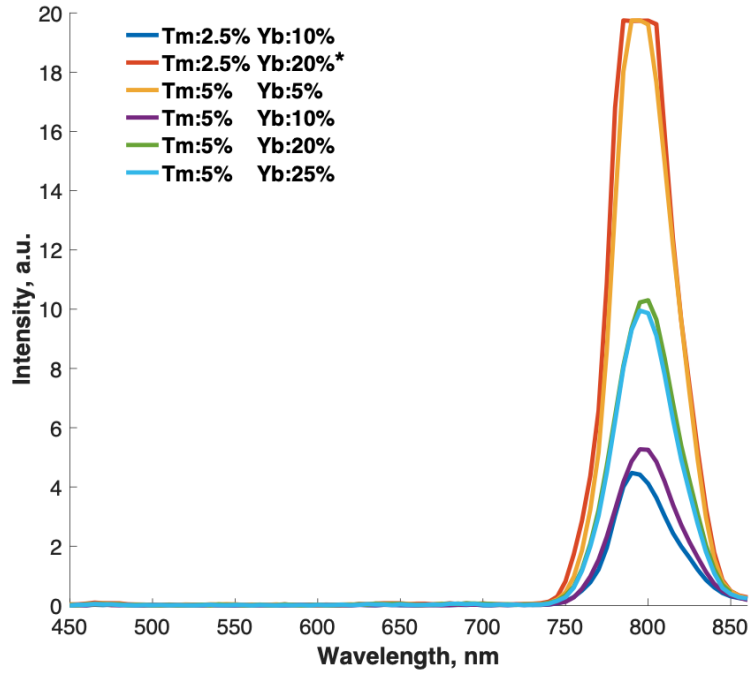
Şekil 21. Farklı Tm^{3+} ve Yb^{3+} konsantrasyonları ile katkılanmış numunelerin frekans yükseltme emisyon spektrumları ve numunelerin CIE diyagramı (ortada) (Sağlam 2020b)



Şekil 22. %2.5 Tm^{3+} +%20 Yb^{3+} katkılı numunelerin frekans yükseltme emisyon spektrumlarının lazer gücüne bağlı değişimi ve bu değişimin log-log grafiği (Sağlam 2020b)

Bu malzemenin, frekans yükseltme mekanizmasına bağlı mavi ve kırmızı emisyon Şekil 17' de gösterildiği gibi şu şekilde olduğu düşünülmektedir: Yb^{3+} iyonlarının $^2\text{F}_{7/2}$ temel seviyesinden $^2\text{F}_{5/2}$ seviyesine uyarılmasının ardından $^2\text{F}_{5/2}$ seviyesinden Tm^{3+} iyonlarının $^3\text{H}_5$ seviyesine bir enerji geçişi meydana gelir. Bu da Tm^{3+} iyonlarının $^3\text{H}_6$ seviyesinin ışınımsal olmayan enerji aktarımına neden olur. $^3\text{H}_5$ seviyesinin kararsız hali nedeniyle, $^3\text{F}_4$ seviyesine çoklu fonon gevşemesi ve bunu takiben $^2\text{F}_{2,3}$ seviyesilerine enerji transferi gerçekleşir. $^2\text{F}_{2,3}$ seviyelerinden $^3\text{H}_4$ seviyesine çoklu fonon gevşemesinden sonra, Yb^{3+} iyonlarının $^2\text{F}_{5/2}$ seviyesinden kaynaklı üçüncü enerji transferi ile Tm^{3+} iyonlarının $^3\text{H}_4$ seviyesinden $^1\text{G}_4$ seviyesine ışınımsal olmayan enerji aktarımı gerçekleşir. Sonuç olarak, $^1\text{G}_4$ seviyesinin $^3\text{H}_6$ durumuna gevşemesiyle de üç foton uyarımı yoluyla mavi ışımaya meydana gelir. Ayrıca, gevşeme $^1\text{G}_4$ seviyesinden $^3\text{F}_4$ seviyesine gelmesi nedeniyle kırmızı ışımaya da elde edilir.

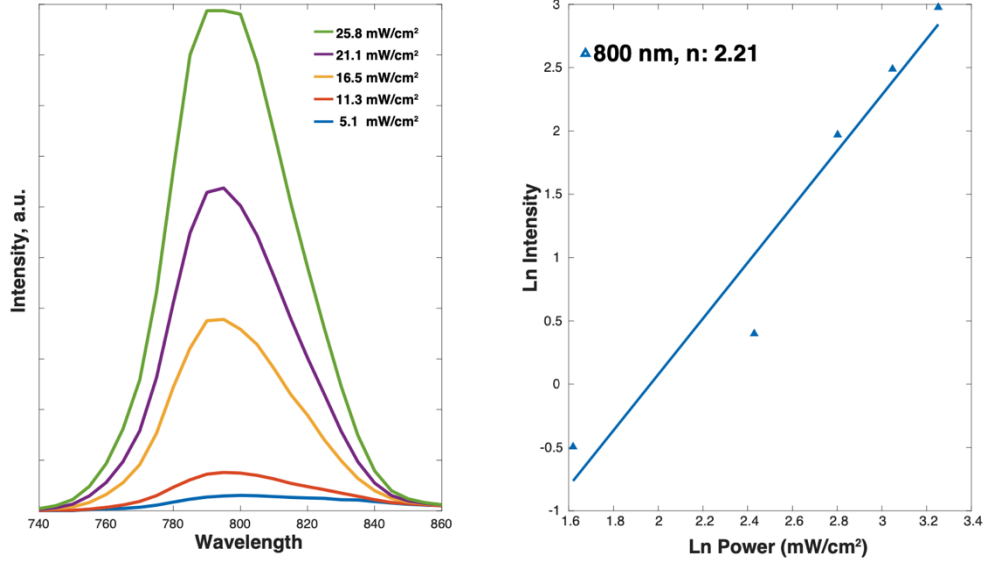
Yb^{3+} iyonlarının katkılama konsantrasyonu %20' de sabit tutulduğunda ve Tm^{3+} iyonlarının konsantrasyonu %2,5' ten %5' e yükseltildiğinde, görünür bölgede ışımaya sönümlenmesine neden olmasından ötürü Tm^{3+} iyonlarının % 2,5' ten fazla olmaması gerektiği anlaşılmıştır. Diğer ışımaya yapan katkılama sistemi ise, CIE diyagramında görünür bölgede ışımaya gösteren %2,5 Tm^{3+} +% 10 Yb^{3+} katkıları yapıldığı belirlenmiştir. Literatürde gösterilen $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ortak katkıları nanopartiküller hakkında yapılan çalışmalara göre, 980 nm dalga boyu foton kullanılarak ışımaya dalga boyunun görünür bölgeden kızıl ötesine kadar değiştirilmesi mümkündür (Wong vd. 2010). Bu sebeple de konsantrasyona bağlı frekans yükseltme işleminin kızıl ötesi bölgesinde ışımaya optimizasyonun çalışılması da çok yaygın bir tekniktir (Wang vd. 2010).



Şekil 23. (i) koşulunda sentezlenmiş Tm^{3+} ve Yb^{3+} katkılı numunelerin NIR bölgesindeki frekans yükseltme emisyon spektrumları, $25,8 \text{ mW/cm}^2$ lazer gücü ile 980 nm altında, *lazer gücü $11,4 \text{ mW/cm}^2$ dir.

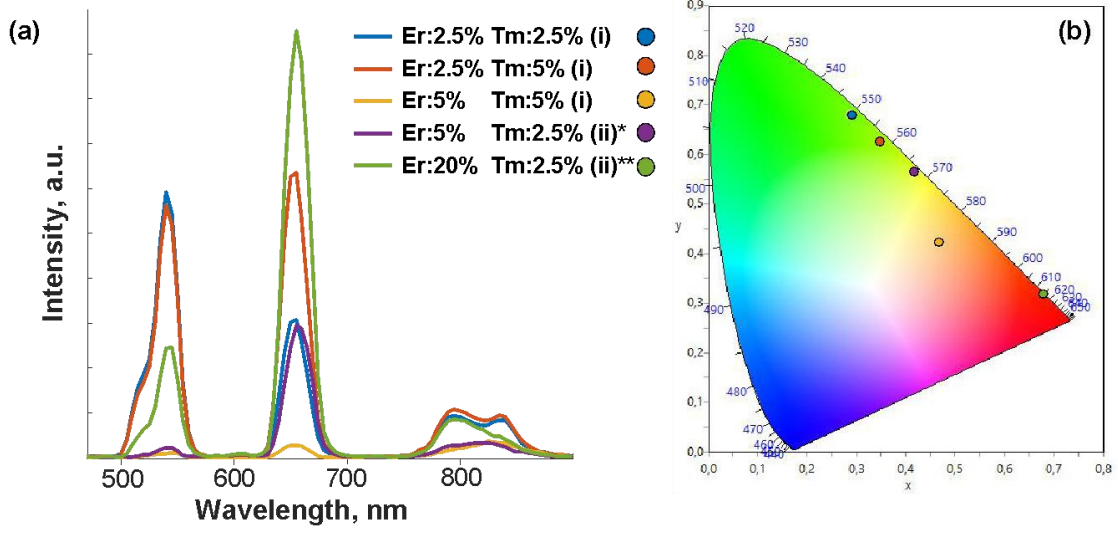
Şekil 23'e göre %2,5 Tm^{3+} + %20 Yb^{3+} ve %5 Tm^{3+} + %5 Yb^{3+} ile ortak katkılı örneklerde oldukça yüksek kızıl ötesi ışımaya meydana gelmektedir. Bu örnekler XRD desenlerine göre sadece susuz faza sahip örnekler olması sebebiyle sulu fazın frekans yükseltme işleminde hem görünür hem de kızıl ötesi ışımada sönmüleme etkisinin olduğu düşünülmektedir. Daha da önemlisi, kızıl ötesi ($730\text{-}880 \text{ nm}$) ile görünür bölge ($450\text{-}600 \text{ nm}$) arasındaki tümleşik yoğunluk oranı, %2,5 Tm^{3+} + %20 Yb^{3+} ortak katkılı malzemede 220'den fazladır. Öte yandan kızıl ötesi ışımının 800 nm dalga boyunda gerçekleşmesinin nedeni ise ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ ve ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$ ışınımsal olmayan enerji transferleri sonrasında meydana gelen Tm^{3+} iyonlarının ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ geçişlerinden kaynaklıdır. Ayrıca bu geçiş Yb^{3+} iyonlarının ${}^2F_{5/2}$ seviyesinden Tm^{3+} iyonlarına enerji transferi ile desteklenmektedir. Şekil 24, kızıl ötesi emisyonun lazer gücüne bağlı log-log grafiğini vermekte olup meydana gelen lineer doğrunun eğimi 2,21 olduğu hesaplanmıştır. Bu da ışımaya mekanizmasında iki fotonun görev aldığını göstermektedir. Tm^{3+} iyonun konsantrasyonu %5' te tutulurken Yb^{3+} konsantrasyonu arttırıldığında, kızıl ötesi ışımaya, aktivatör ve duyarlılaştırıcının arasındaki mesafenin kısalması nedeniyle azalmıştır. Sonuç olarak, $Yb^{3+}\text{-}Tm^{3+}$ yukarıdan aşağıya yöntemlerle üretilen nanopullar, minimum foto hasara neden olarak yoğun kızıl ötesi ışınları sayesinde in-vitro ve in-vivo biyo-görüntüleme için

umut vaat eden adaylar olduğu düşünülmektedir (Rahmandoust ve Ayatollahi 2019; Dong vd. 2011).

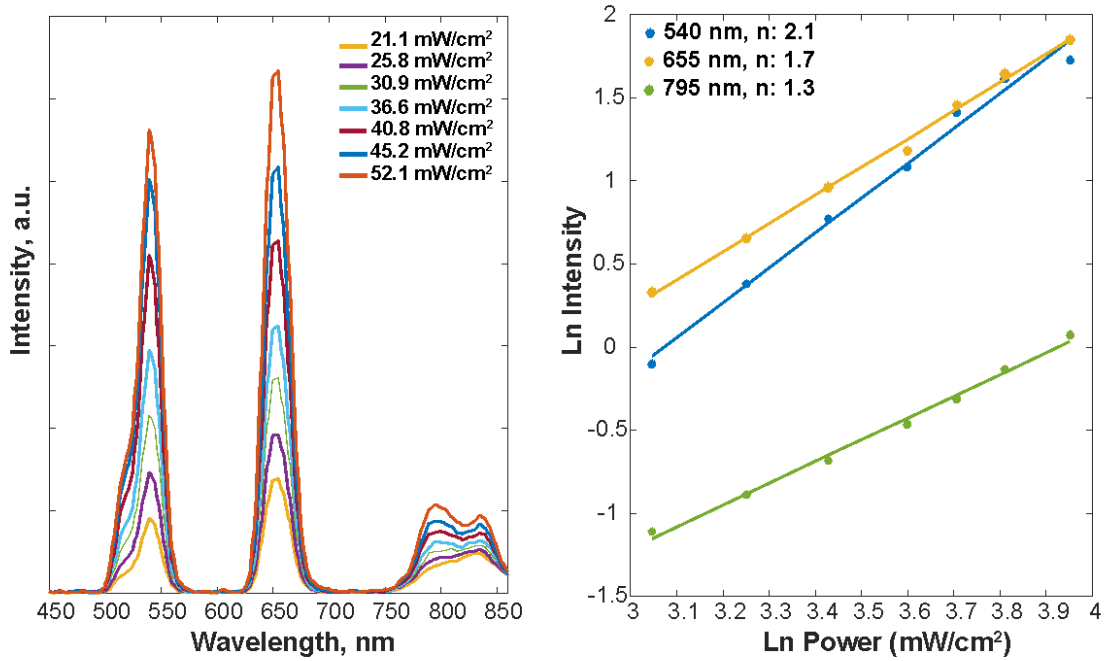


Şekil 24. %5 Tm³⁺+%5 Yb³⁺ katkılı numunelerin 980 nm lazer altında frekans yükseltme şiddetinin lazer gücüyle değişimi ve bu değişimin log-log grafiği

Proje kapsamında Er³⁺/Tm³⁺ ortak katkılı katmanlı perovskitlerin de frekans yükseltme özellikleri de çalışılmış olup bağıl yoğunlukları ile emisyon rengi de araştırılmıştır. Yeşil ve kırmızı ışımaya için, numuneler yüksek konsantrasyonda aktivatör ile birlikte katkılanarak sentezlenmiştir. Şekil 25 (a), 980 nm lazer uyarımı altında farklı aktivatör ve duyarlaştırıcı konsantrasyonları ile birlikte katkılanan K₂Ln₂Ti₃O₁₀ tozlarının frekans yükseltme spektrumlarını göstermektedir. Genel olarak, numuneler yeşil bölgede 495-580 nm arasında ve kırmızı bölgede 620-700 nm arasında meydana gelen ışımalar sergilemiştir. Er³⁺ ve Tm³⁺ iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak malzemelerin kırmızı / yeşil oranındaki emisyon yoğunluğu artmıştır. Şekil 25 (b), farklı konsantrasyonlara sahip numunelerin CIE diyagramını göstermektedir. Örneklerin arasında % 20 Er³⁺+% 2.5 Tm³⁺ ile ortak katkılı numune, CIE diyagramına göre en saf kırmızı renge sahip örnek olduğu tespit edilmiştir.

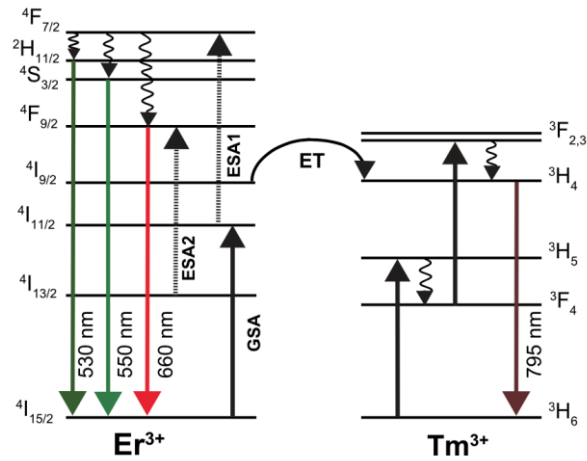


Şekil 25. (a) Er³⁺/Tm³⁺ ortak katkılı numunelerin oda sıcaklığındaki 980 nm dalga boyunda, 52,1 mW/cm² gücünde lazer altında frekans yükseltme emisyon spektrumları, *25,8 mW / cm², ** 5,1 mW / cm² (b) katmanlı malzemelerin CIE diyagramı (Gunay vd., 2021)



Şekil 26. %2,5 Er³⁺ +%5 Tm³⁺ ile katkılı numuneler için (a) frekans yükseltme emisyon şiddetinin lazer gücüne bağlı değişimi (b) uyarma gücüne göre görünür bölge ve NIR emisyon şiddetinin log-log grafiği (Gunay vd., 2021)

Katmanlı perovskitler için uyarma gücüne göre görünür bölge ve NIR emisyon yoğunluğunun log-log grafiğine bakıldığında, kırmızı, yeşil ışımalarının ve NIR emisyonun eğimi sırasıyla 2,1; 1,7 ve 1,3 olarak hesaplanmıştır. Bu da iki foton içeren sürecin frekans yükseltmede görev aldığını göstermektedir. Buna göre Er^{3+} ile Tm^{3+} arasında önerilen enerji transfer mekanizması Şekil 27' de verilmiştir. Yeşil ve kırmızı ışımalar sırasıyla Er^{3+} iyonundaki $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ile $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ve $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ geçişlere bağlıdır (Chai vd. 2012). Görünür bölge ışımaları için $^4\text{I}_{11/2}$ seviyesine temel durum absorpsiyonu (ing. ground state absorption, GSA) prosesi ile popülasyon sağlanarak sonrasında ise $^4\text{F}_{7/2}$ durumuna enerji durumu absorpsiyonu (ing. energy state absorption, ESA1) prosesi ile iki foton prosesi mümkün olmaktadır. $^4\text{F}_{7/2}$ seviyesinden ışınımsal olmayan gevşemeden sonra görünür yeşil ve kırmızı ışımaları, $^4\text{I}_{11/2}$ seviyesinden $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, and $^4\text{F}_{9/2}$ seviyelerine geçişler ile meydana gelmektedir (Tian vd. 2012). Bununla beraber kırmızı emisyon yoğunluğu yeşil emisyon yoğunluğundan daha yüksektir. Bunun nedeni ise $^4\text{F}_{9/2}$ seviyesinin $^4\text{I}_{13/2}$ seviyesinden ESA2 süreciyle popülasyonunu arttırabilmesidir. Öte yandan, NIR emisyonu ise $^3\text{H}_4$ seviyesinin popülasyonundan kaynaklı olup Tm^{3+} iyonlarında meydana $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ gelen GSA geçişinden sonra $^3\text{F}_4$ seviyesine ışınımsal olmayan gevşeme, ardından $^3\text{F}_4$ ten $^3\text{F}_{2/3}$ 'e uyarılmış durum absorpsiyonu (ing. excited state absorption) sonrasında $^3\text{H}_4$ seviyesine hızlı bir gevşeme (Trindade vd. 2017) neticesinde elde edilmiştir. NIR emisyonu, Er^{3+} ve Tm^{3+} ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^3\text{H}_4$) arasındaki enerji transferi (ET) yoluyla $^3\text{H}_4$ seviyesinin popülasyonu ile de artmaktadır (Jeong vd. 2003).



Şekil 27. Er^{3+} / Tm^{3+} katkılı numunelerin ve nanopullar için frekans yükseltme lüminesansının önerilen enerji transfer diyagramı (Gunay vd., 2021)

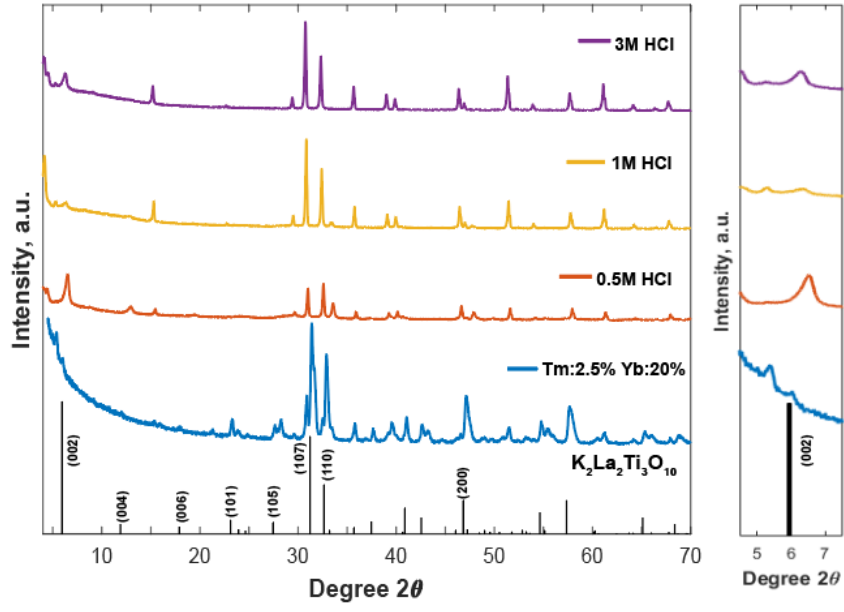
4.2. Nanopul sentezi ve karakterizasyonu

Proje kapsamında yapılan bütün çalışmaların frekans yükseltme özellikleri, XRD desenleri ve renk skalasındaki karşılıkları incelendiğinde yeşil, mavi ve kırmızı renk ışması için en uygun $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ katmanlı malzemeleri belirlenmiştir. Tablo 11’ de gösterilen katmanlı malzemeler, nanopul ve nanofilm üretimi için kullanılmaya başlanmıştır.

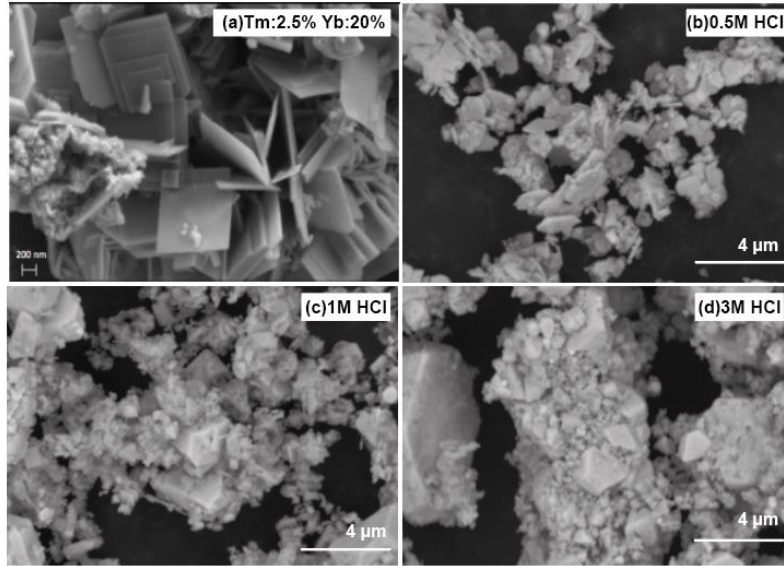
Tablo 11. Yeşil, mavi ve kırmızı renk ışması için belirlenen $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ katmanlı malzemeleri

Katkılandırma içeriği	Numune	Sentez Koşulları
Er:2.5% Yb:5%	$K_2La_{1.85}Tm_{0.05}Er_{0.1}Ti_3O_{10}$	900-1100 °C
Tm:2.5% Yb:20%	$K_2La_{1.55}Tm_{0.05}Yb_{0.4}Ti_3O_{10}$	900-1100 °C
Tm:2.5% Er:20%	$K_2La_{1.55}Tm_{0.05}Er_{0.4}Ti_3O_{10}$	1000-1200 °C

Proton değişiminin başarılı şekilde yapılabilmesi için farklı 0,5M; 1M; 3M; 5M HCl konsantrasyonlarındaki asit çözeltileri kullanılarak numuneler yapısal ve morfolojik açıdan analiz edilmiştir. Farklı molarite oranlarında HCl kullanılarak gerçekleştirilen proton değiştirme işlemi sonucunda XRD desenleri Şekil 28’ de gösterilmiştir. Katmanlı malzemenin ve proton edilmiş formlarının XRD desenleri incelendiğinde, örneklerin arasındaki mesafeyi ifade eden ve 6° de bulunan (002) pikinde sağa doğru kayma tespit edilmiştir. Bu da bütün asit konsantrasyonlarında proton değiştirme işleminin başarıyla yapılabildiğini göstermektedir.



Şekil 28. %2,5 Tm^{3+} %20 Yb^{3+} katkılı $K_2La_2Ti_3O_{10}$ katmanlı malzemesinin proton işlemi optimizasyonu sonucu elde edilen XRD desenleri



Şekil 29. Proton değişimi yapılmış malzemelerin asit yoğunluğuna bağlı morfolojik yapılarının SEM görüntüleri

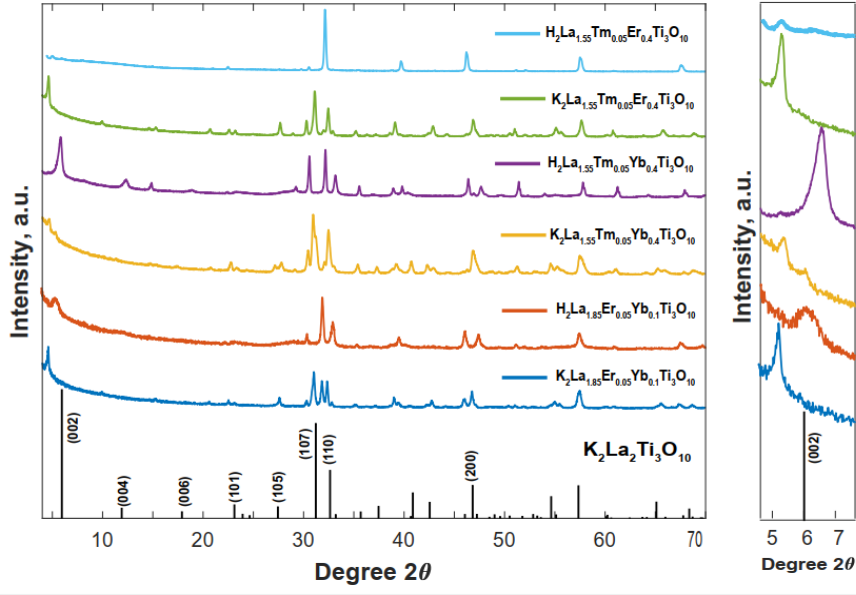
Ancak Şekil 29' da SEM görüntüleri verilen proton değiştirme işlemi sonrası katmanlı malzemelerin morfolojik yapısı kıyaslandığında 1M ve 3M HCl ile yapılan iyon değişimi sonunda katmanlı yapının deforme olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan, 0,5 M HCl ile gerçekleştirilen iyon değişimi, malzemenin yapısına zarar verilmemiştir.

Tablo 12. Katmanlı malzeme, 0.5M-1M-3M proton değişimi sonrası element oranlarının incelenmesi

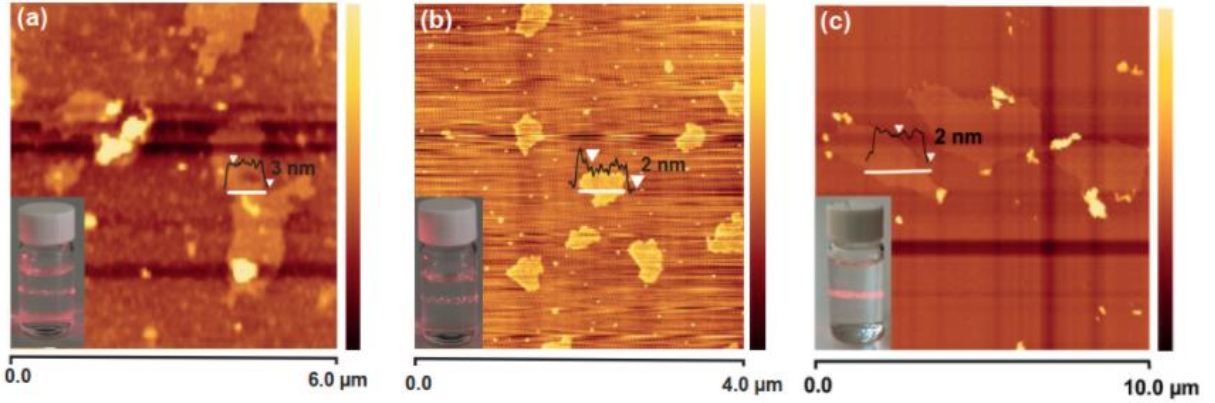
Element	Atomik % (Katmanlı malzeme)	Atomik % (0.5M Proton Değişimi)	Atomik % (1M Proton Değişimi)	Atomik % (3M Proton Değişimi)
K	3,8	-	-	-
La	36,5	37,9	30,9	23,2
Ti	27,2	27	25,1	21,5
O	22,6	21,4	25	31,9
Tm	0,8	1,2	1,7	1,8
Yb	10,8	12,4	17,3	21,5

Bunun yanı sıra, Tm^{3+}/Yb^{3+} katkılı katmanlı malzeme farklı konsantrasyonlarda proton değişimi sonucu element oranlarındaki değişiklikler EDS analizinde incelenerek Tablo 12'de verilmiştir. Buna göre 0,5 M HCl konsantrasyonu ile gerçekleşen işlem sonucu malzemenin stokiometrik oranlarında değişiklik az miktarda olurken, yüksek asit konsantrasyonlarında malzemenin içeriğinde çok fazla değişim olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre proton değişim işlemi için en iyi koşulun 0.5M HCl olduğu anlaşılmıştır.

Sonraki proton değiştirme işlemleri bu sonuçlar neticesinde 0.5M HCl asit ile çalışılarak gerçekleştirilmiştir. Bahsedildiği gibi belirlenen lantanit katkılı katmanlı malzemelerin asit değişimi sonucu (002) piklerinin sağa doğru kayması Şekil 30' da görülmektedir. Sadece Tm^{3+}/Er^{3+} katkılı $K_2La_2Ti_3O_{10}$ malzemedeki bu durum kısmen meydana gelmiştir. Bunun da katmanlar arasında fazlaca bulunan su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



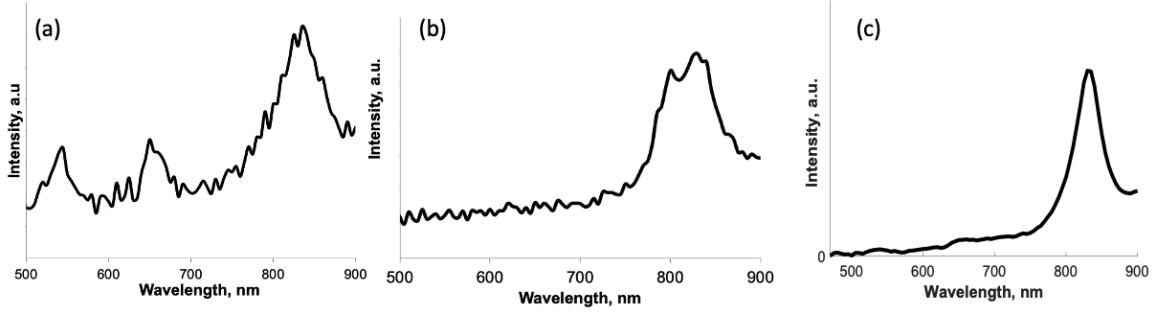
Şekil 30. Er³⁺/Yb³⁺, Tm³⁺/ Yb³⁺ ve Tm³⁺/Er³⁺ katkılı K₂La₂Ti₃O₁₀ katmanlı malzemelerin ve proton değişimi sonucu H₂La₂Ti₃O₁₀ malzemelerinin XRD desenleri



Şekil 31. (a) %2,5 Er³⁺ +%5 Yb³⁺ (b) %2,5 Tm³⁺ +%20 Yb³⁺ (c) %2,5 Tm³⁺ +%20 Er³⁺ katkılı La₂Ti₃O₁₀ nanopulların AFM görüntüsü ve çözeltilerin Tyndall etkisini gösteren fotoğraflar

Şekil 31' de AFM görüntüsü verilen nanopulların hazırlık sürecinde 1,5M TBAOH çözeltisi kullanılmıştır. Er³⁺/ Yb³⁺, Tm³⁺/Yb³⁺ ve Tm³⁺/Er³⁺ ile katkılı katmanlı malzemelerden elde edilen nanopulların görüntüleri incelendiğinde kalınlıklarının 2-3 nm olduğu yanal

alanlarının ise yaklaşık olarak 500 nm' den 2 μm ' ye kadar olduğu anlaşılmıştır. Bu da nanopulların üretimi başarıyla üretildiğini göstermektedir. TBA solüsyonu içinde 2B formda olmalarından dolayı askıda kalan nanopulları belirlemek için lazer yardımı ile Tyndall etkisi tespit edilmiştir.



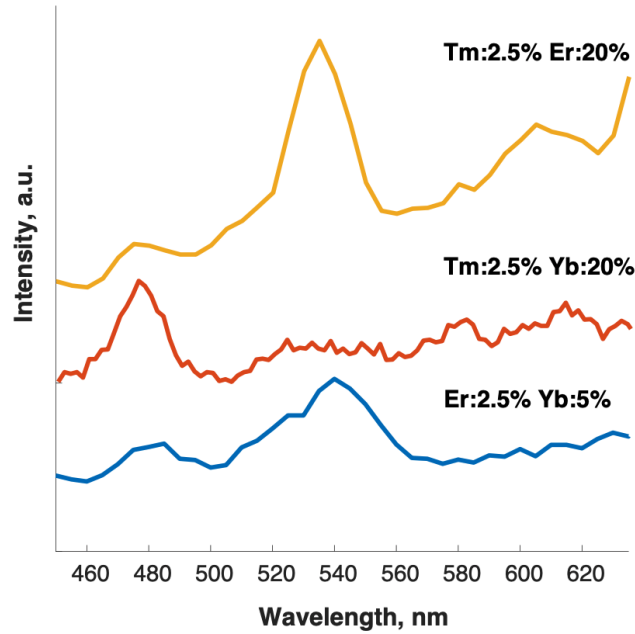
Şekil 32. (a) %2,5 Er^{3+} +%5 Yb^{3+} (b) %2,5 Tm^{3+} +%20 Yb^{3+} (c) %2,5 Tm^{3+} +%20 Er^{3+} katkılı $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ nanopulların oda sıcaklığındaki 980 nm dalga boyunda, 52,1 mW/cm^2 gücünde lazer altında frekans yükseltme emisyon spektrumları

Nanopulların 980 nm dalga boyunda ışık ile uyarılmaları sonucu frekans yükseltme özelliklerinin gösteren Şekil 32'ye bakıldığında %2,5 Er^{3+} +%5 Yb^{3+} katkılı malzemelde katmanlı haliyle tutarlı şekilde $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ geçişlerinden kaynaklı kırmızı ve $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ geçişlerinden kaynaklı yeşil ışımaya ile NIR ışımaya tespit edilmiştir. $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ve $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ katkılı malzemelerde görünür bölge ışımaya rastlanmamıştır. $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ katkılı malzemelerde Tm^{3+} iyonlarının $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ geçişine dayalı NIR emisyonu, katmanlı yapının ayrılması için kullanılan asit ve çözücü işlemlerine rağmen korunmuştur.

4.3. Nanofilm üretimi ve karakterizasyonu

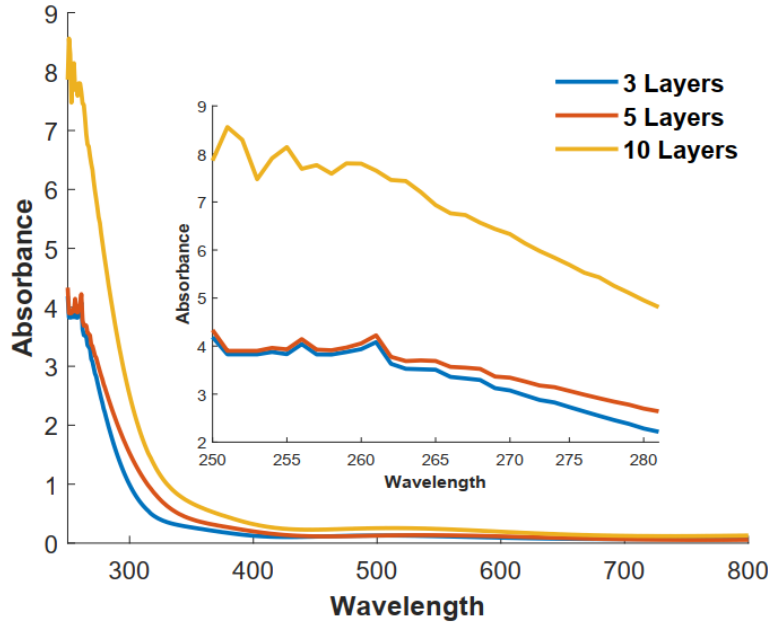
Kaplama süresi, yıkama ve kurutma süresi, PDDA oranları nanofilmlerin kalitesini arttırmak için değişiklik yapılması gereken parametrelerdir. Bu bağlamda bu proje kapsamında hazırlanan nanopulların kaplama koşulları Tablo 3'de gösterilmiştir. Bu çalışmaların frekans yükseltme özellikleri incelendiğinde Tablo 3'de belirtilen nanopullardan hazırlanan 20 döngülü nanofilmde görünür bölgede ışımalar tespit edilmiştir. %2,5 Er^{3+} +%5 Yb^{3+} , %2,5 Tm^{3+} +%20 Yb^{3+} , %2,5 Tm^{3+} +%20 Er^{3+} ile katkılandırılmış malzemenin nanopulları kullanılarak yapılan 20 kat kaplamanın frekans yükseltme grafiği Şekil 33'de verilmiştir. %2,5 Er^{3+} +%5 Yb^{3+} katkılı nanopullar ile yapılan nanofilmin frekans yükseltme özellikleri görünür bölgede incelendiğinde

500-565 nm dalga boyu aralığında ışımaya yaptığı tespit edilmiştir. Nanopul çözeltisinde belirlenemeyen ışımaya, nanomalzemeler film haline gelmesiyle tespit edilebilmiş olup yeşil renge karşılık gelmektedir. %2,5 Tm^{3+} +%20 Yb^{3+} ile katkılı malzemenin nanopullarından yapılan nanofilmin ise istenildiği şekilde mavi bölge olan 465-490 nm dalga aralığında ışımaya yaptığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde bu malzemenin de çözeltisinde bulunmayan görünür bölge ışımaya nanofilm formunda belirgin hale gelmiştir. %2,5 Tm^{3+} +%20 Er^{3+} katkılı nanopullar kullanılarak 20 kat kaplanan nanofilmin frekans yükseltme özellikleri incelendiğinde yeşil ve kırmızı ışımaya birlikte meydana gelmiştir.

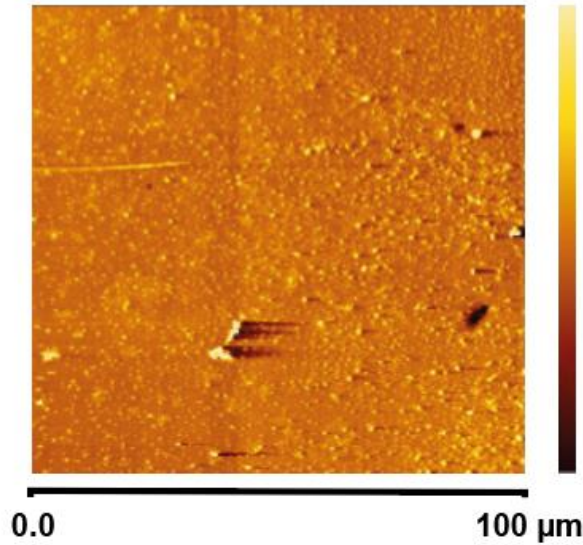


Şekil 33. Tabaka-tabaka yöntemi ile Tablo 7' de belirtilen koşullar kullanılarak %2,5 Er^{3+} +%5 Yb^{3+} , %2,5 Tm^{3+} +%20 Yb^{3+} , %2,5 Tm^{3+} +%20 Er^{3+} katkılı $La_2Ti_3O_{10}$ nanopullardan elde edilen nanofilmlerin frekans yükseltme spektrumları

ITO/cam alttaş üzerinde nanofilm kaplama çalışmaları ile Tablo 4' de belirtilen koşullar çalışılarak %2,5 Er^{3+} +%5 Yb^{3+} katkılı $La_2Ti_3O_{10}$ nanopullar ile UV/VIS/NIR spektrofotometrede 250-800 nm dalga boyu arasında kaplamaların tarama yapılmıştır. Şekil 34' de görüldüğü üzere sonuçlara göre, kaplama sayısı arttıkça absorpsiyon değeri artmaktadır. Bu da bize kaplamaların başarılı şekilde üretilebildiğini göstermektedir. Bu bağlamda Şekil 35'de gösterilen AKM görüntüsü incelenmiştir. %2,5 Tm^{3+} +%20 Yb^{3+} katkılı nanopullar ile 20 kat hazırlanmış nanofilm kaplamanın homojen bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 34. %2,5 Er³⁺+%5 Yb³⁺ katkılı La₂Ti₃O₁₀ nanopullarıyla hazırlanan ITO/cam alttaşlar üzerine kaplanan nanofilm tabakalarının spektrofotometrede absorpsiyon değerleri

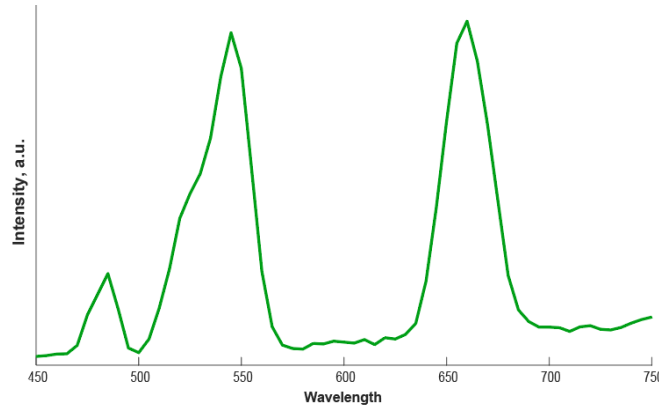


Şekil 35. %2,5 Tm³⁺+%20 Yb³⁺ katkılı nanopullar ile 20 kat hazırlanmış nanofilmin AFM görüntüsü

4.4. Nanofilm içerikli aygıt üretimi ve karakterizasyonu

Nanofilm içerikli aygıt üretimi için Şekil 7' de gösterilen yapı tasarlanmıştır. Tek taraflı Ag iletken yapııştırıcı kullanılmasıyla kontakt yerleştirilerek gerilim farkı uygulanması

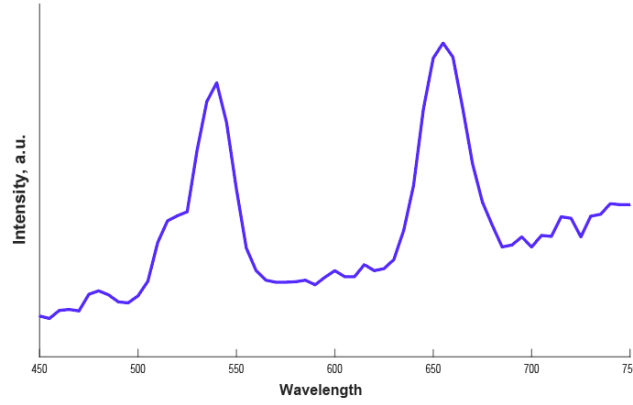
planlanmıştır. Nanofilm üretimi öncesinde kaçak akım oluşmaması için bir kısım ITO yukarıda belirtilen şekilde aşındırılmıştır. Tablo 5' de belirtilen koşullarda nanofilm üretildiğinde sadece $\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ nanopullardan üretilen nanofilmlerde frekans yükseltme özelliğine rastlanmıştır. Katmanlı haline benzer karakteristikte ışımaya yapan 30 katlı yapıda 450-500 nm aralığında ekstra bir pik görülmüş olup kontaminasyon kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Diğer kaplamalar en kısa zamanda tekralanarak üretilecek ve frekans yükseltme özellikleri incelenecektir.



Şekil 36. $\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ nanopulları ile gerçekleştirilen kaplamanın 980 nm lazer ışık altında görünür bölgede frekans yükseltme spektrumu

Aygıt üretimi için hazırlanan ITO/cam alttaşlar projede önerilen 100 nm nanofilm kalınlığına ulaşabilmek adına 60 döngülü kaplama gerçekleştirilmiştir. Aygıt üretimi için hazırlanan tasarımlar Tablo 6'da verilmiştir. Sadece ilk tasarıma ait nanofilmlerde frekans yükseltme özelliği görülmüştür (Bkz. Şekil 37). Bu da Yb/Er katkılı nanopullar ile kaplamaya başlanılan filmlere aittir. Bu üretim tekrarlanarak sonuçtan tasarım sonucunda emin olunması planmaktadır.

Aygıt tasarımının elektrik alanın şiddetindeki değişiklikten dolayı meydana gelen ışımaların verimlilik tespiti yapılamamıştır. Koç Üniversitesi Kimya Bölümü'nde frekans yükseltme cihazlarının bulunduğu laboratuvarları Covid-19 pandemisinden kaynaklı kullanamadığımız için hedeflediğimiz kapsamlı çalışmalarını üzülerken bitiremedik. Ancak ilgili laboratuvarlarının kullanımı bizlere açılması ile en kısa zamanda yaptığımız kaplamalarla planlanan çalışmalar tamamlanacaktır.



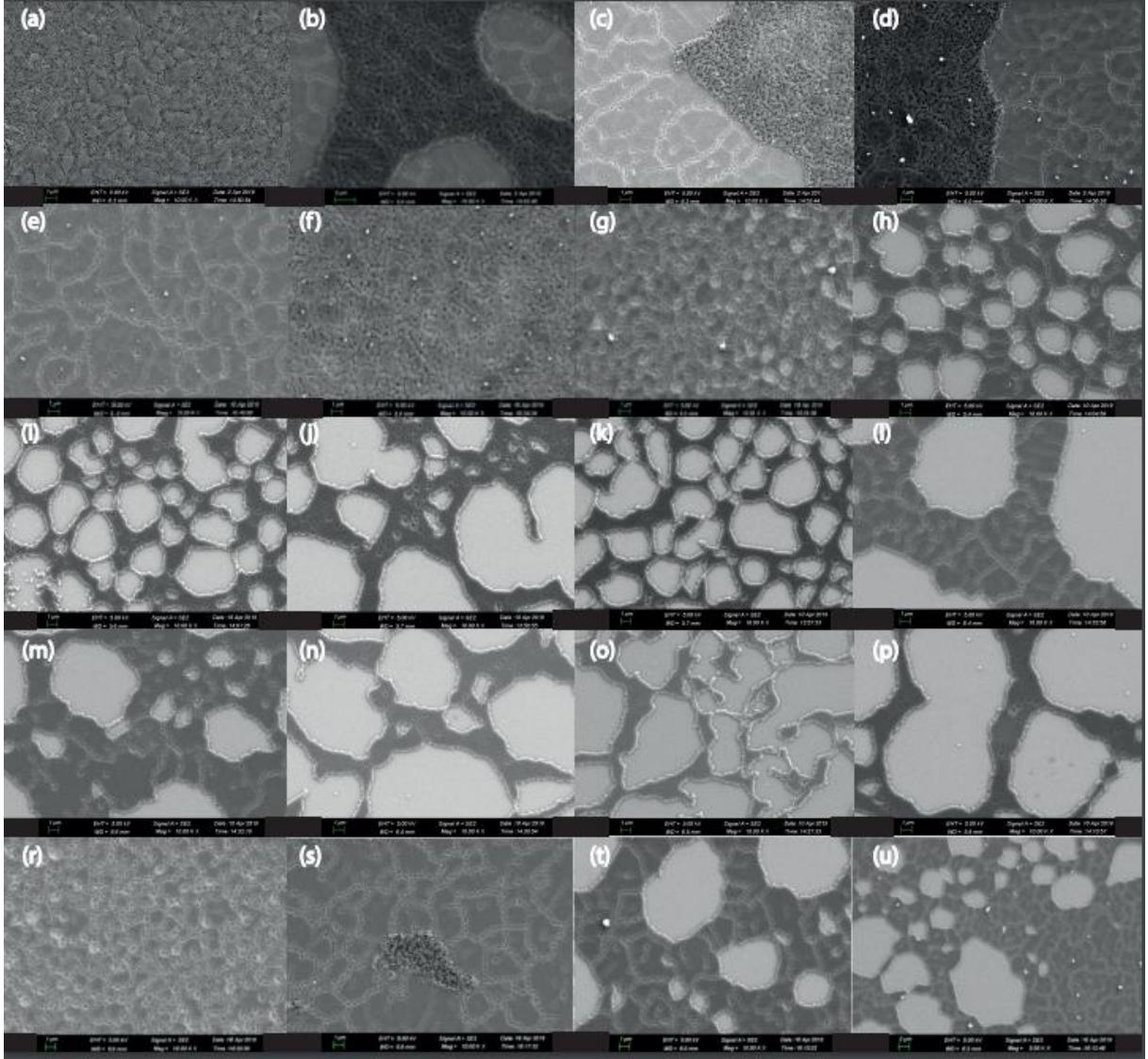
Şekil 37. Aygıt tasarımı için sırasıyla 20 kat $\text{La}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 20 kat $\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Er}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ve $\text{La}_{1.55}\text{Tm}_{0.05}\text{Yb}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ nanopulları kullanılarak hazırlanan 60 kat nanofilm 980 nm lazer ışık altında görünür bölgede frekans yükseltme spektrumu

4.5. YZRS ile nanopulların karakterizasyonu

4.5.1. Döndürmeli kaplama yöntemi ile nanoküre litografisi

Tablo 7' de gösterilen koşullar kullanılarak 200 nm çapındaki polistiren (PS) nanoküreler ile kaplamalar yapıldığında Şekil 38' de verilen SEM görüntüleri elde edilmiştir. Buna göre dakikadaki devir sayısı (5000 rpm) ve kaplama süresi (20 sn.) sabit tutularak polistiren çözeltisi ve Triton X/metanol oranları değiştirildiğinde kaplamaların çok katmanlıdan iki katmanlı hale geçtiği görülmüştür (Bkz. Şekil 38(a)-(d)). Ancak tek katmanlı yapı elde edilemediği için devir sayısı ve kaplama süreleri arttırılmıştır. Dakikadaki devir sayısı 9500 rpm' e kaplama süresi ise 10 dk' ya çıkartılarak çözelti oranları (polistiren çözeltisi ve Triton X/metanol çözeltisi oranı) hacimsel olarak 1:3 ve 1:4 olduğunda tek katmanlı ve iki katmanlı yapılar birlikte oluşmuştur (Bkz. Şekil 38(e),(f)). Çözelti oranı hacimsel olarak 1:5' e çıkarıldığında ise polistiren nanoküreler ile kaplanmamış bölgeler ortaya çıkmıştır (Bkz. Şekil 38 (g)). Daha yüksek oranlarda ise kaplanmamış bölgeler daha da artmıştır (Bkz. Şekil 38 (h)-(k)). Elde edilen bu sonuçlar üzerine, kaplama süresi sabit tutularak dakikadaki devir sayısı düşürülerek farklı çözelti oranlarında kaplamalar yapılmıştır. Dakikadaki devir sayısı 5000 rpm, kaplama süresi 10 dk. tutularak farklı çözelti oranlarında kaplamalar yapıldığında, 1:7 oran ve üstündeki polistiren nanoküreler kaplanmamış bölgeler oluşmaya devam etmiştir (Bkz. Şekil 38 (l)-(p)). Çözelti oranı 1:7 iken dakikadaki devir sayısı 5000 rpm' de sabit tutularak farklı kaplama sürelerinde yapılan çalışmalarda kaplama süresi 50 sn. olduğunda (Bkz. Şekil 38

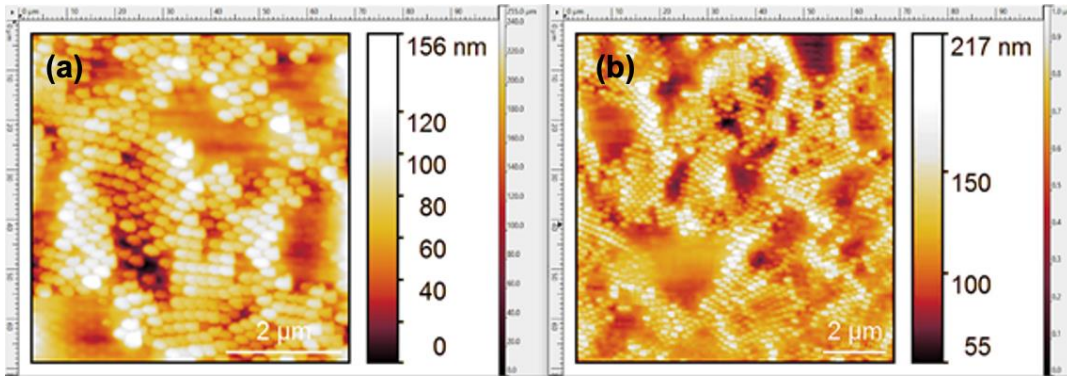
(r) çoğunlukla tek katmanlı ve az boşluklu yapılar elde edilmiştir. Süre 100 sn'ye çıkarıldığında ise (Bkz. Şekil 38 (s)) aynı yapı devam etmiş ancak süre 200 sn ve üzeri olduğunda nanokürelerin yer yer kaplanmadığı bölgeler oluşmuştur (Bkz. Şekil 38 (t)-(u)).



Şekil 38. Tablo 7' de gösterilen koşullara göre yapılan kaplamaların SEM görüntüleri

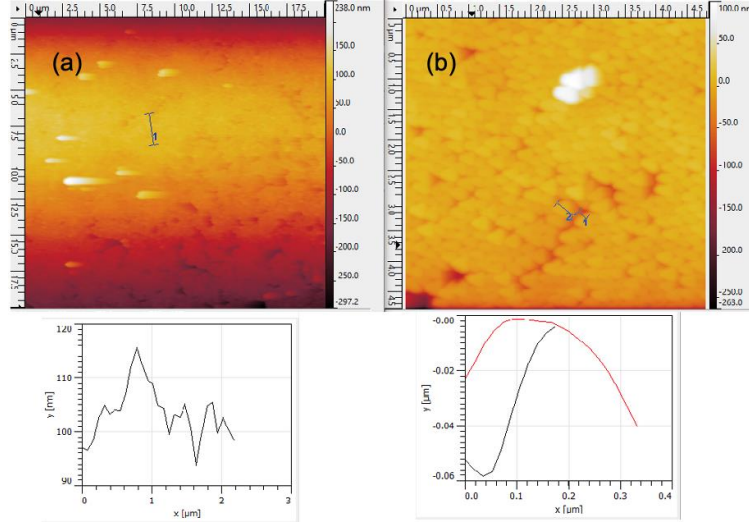
Yukarıda bahsedilen kaplama sonuçları neticesinde koşullar biraz daha iyileştirilerek Tablo 8' de verilen çalışma koşulları ile kaplamalar yapılmıştır. Bu örnekler üzerine farklı kalınlıklarda Ti/Au biriktirilerek, kimyasal olarak farklı süreler boyunca polistirenleri aşındırma çalışmaları yapılmıştır.

Elektron borbardımanlı buharlaştırma yöntemi ile Au ve Ti kaplama yapılan bir dizi örnek AKM'de incelenmiştir. Kaldırma işleminde diklorometan çözeltisi kullanılmıştır. Kaldırma işlemi sonrasında örneklerde düzenli altıgen desen elde edilememiştir. PS nanokürelerinin çapının nanometre seviyesinde olması nedeniyle Au kaplamasının altında kalan nanokürelerin kaldırılmasında sorunlar yaşanmıştır. Bunun sonucunda düzensiz desenler elde edilmiştir. 5 saatlik kaldırma işlemi sonrasında, Au kaplamanın hala nanokürelerin üzerinde yer aldığı ve nanokürelerin ortamdaki uzaklaştırılmadığı, bu nedenle Şekil 39'da gösterildiği gibi istenen altın deseninin elde edilemediği görülmüştür.



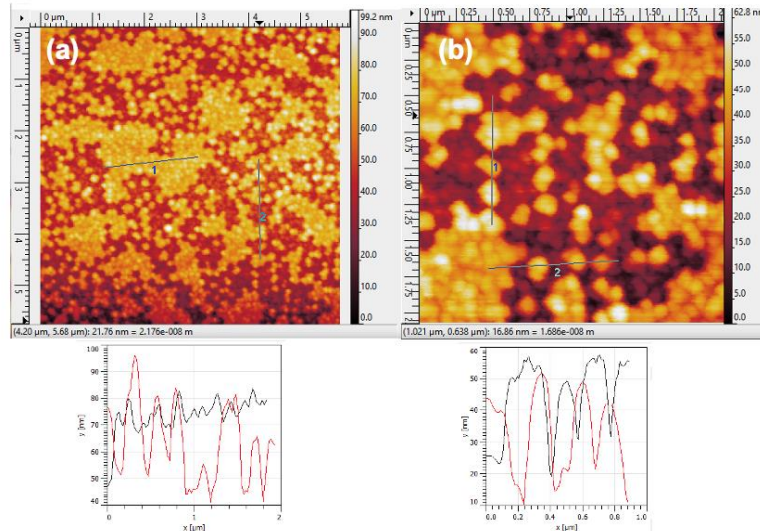
Şekil 39. (a)1:7 (PS: Triton X /Metanol) seyreltme oranında 6000 rpm'de 100 sn kaplanan polistiren nanokürelerin altın biriktirme ve 5 saat kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü (b) aynı örnek yüzeyinde başka bir alanın AKM görüntüsü

Şekil 40' da 1:7 (PS: Triton X/Metanol) seyreltme oranında 6000 rpm'de 150 sn kaplanmış PS nanokürelerin Au biriktirme öncesi alınan AKM görüntüsü verilmiştir Buna göre PS küreler tek tabakalı olarak kaplanmıştır. Yükseklik profili de bu sonucu doğrulamaktadır. Aşındırma işlemi 2 dk olarak uygulandığında ise PS nanoküreler uzaklaştırılmamıştır.



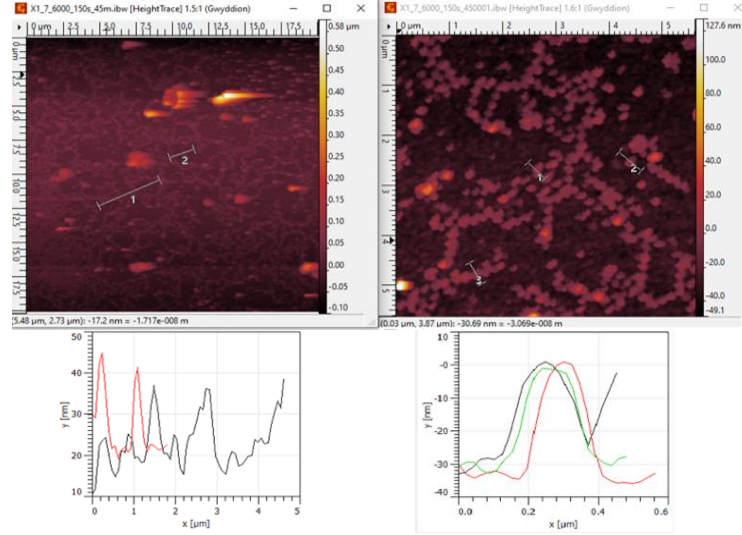
Şekil 40. a) 1:7 (PS: Triton X/Metanol) seyreltme oranında 6000 rpm'de 150 sn kaplanmış polistiren nanokürelerin Au biriktirme öncesi alınan AKM görüntüsü b) Au biriktirme ve 2 dak. kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü.

Daha sonra aynı örneğe uygulanan 10 dakikalık kaldırma işlemi sonucunda PS nanokürelerin yüzeyden bir miktar ayrılması ile düzensiz altın desenler gözlenmiştir. Ancak Şekil 41'de görüldüğü üzere Au kaplamaların altındaki nanoküreler kaldırılamamıştır.



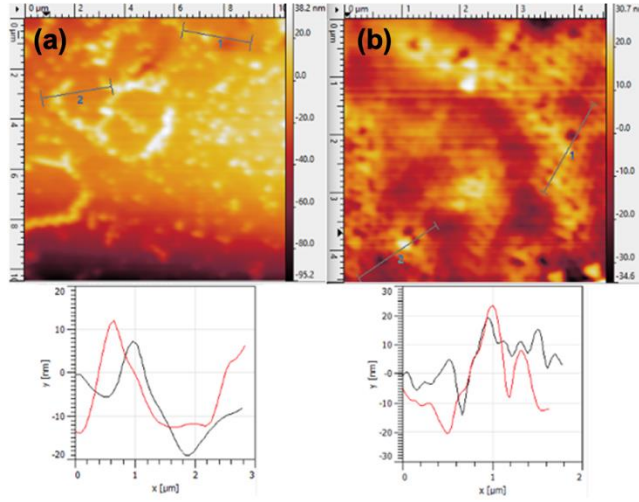
Şekil 41. (a)1:7 (PS: Triton X/Metanol) seyreltme oranında 6000 rpm'de 150 sn kaplanmış ve Au biriktirilmiş PS nanokürelerin 10 dak. kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü (b) aynı örnek yüzeyinde başka bir alanın AKM görüntüsü

10 dk'lık kaldırma işleminin Au kaplanmış nanokürelerin yüzeyden kaldırılması için yeterli olmaması sebebiyle 45 dk'lık bir aşındırma işlemi daha yapılmıştır. Şekil 42'de 45 dakika boyunca işlem gören örnekte PS kaplamalar nispeten daha çok aşındırılrsa da Au partiküllerin altındaki nanokürelerin hala yüzeyden kalkmadığı anlaşılmıştır.



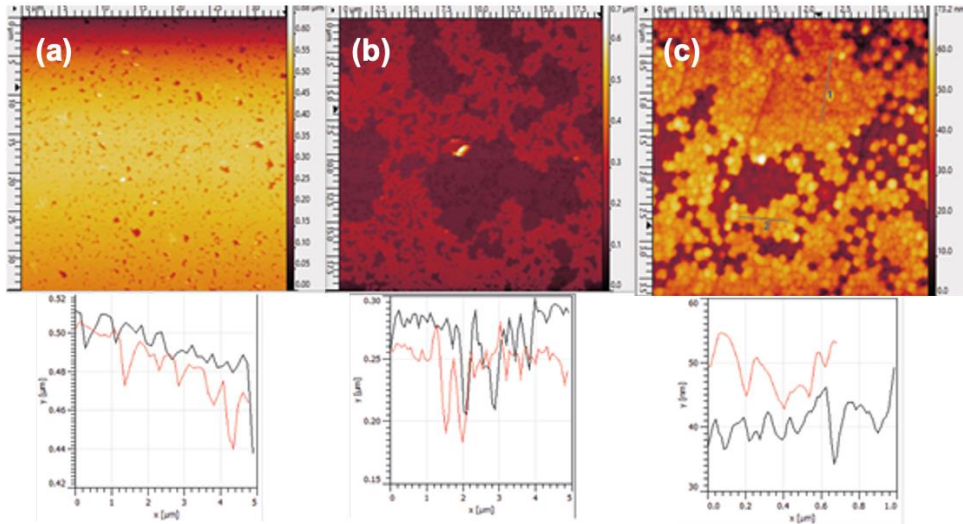
Şekil 42. 1:7 (PS: Triton X/Metanol) seyreltme oranında 6000 rpm'de 150 sn kaplanmış ve altın biriktirilmiş polistiren nanokürelerin 45 dak. kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü

6000 rpm-150sn koşullarında hazırlanmış olan örnekte Au kaplama sonrası nanoküreler yüzeyde kalın tabakalar oluşturduğu için kaldırma işlemi sırasında yüzeyden kaldırılamamıştır (Bkz. Şekil 42) Bu duruma PS nanokürelerin kaplama hızının yeterli seviyede olmamasından kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle kaplama hızı artırılarak 7000 rpm'e yükseltilmiştir. 7000 rpm'de 120 sn kaplanan örnek üzerine Au biriktirildikten sonra 6 dakika boyunca kaldırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 43'de görüldüğü üzere, nanokürelerin yüzeye yayıldığı ve nanokürelerin üstündeki Au partiküllerinin düzgün bir şekilde çıkarılmadığı görülmüştür.



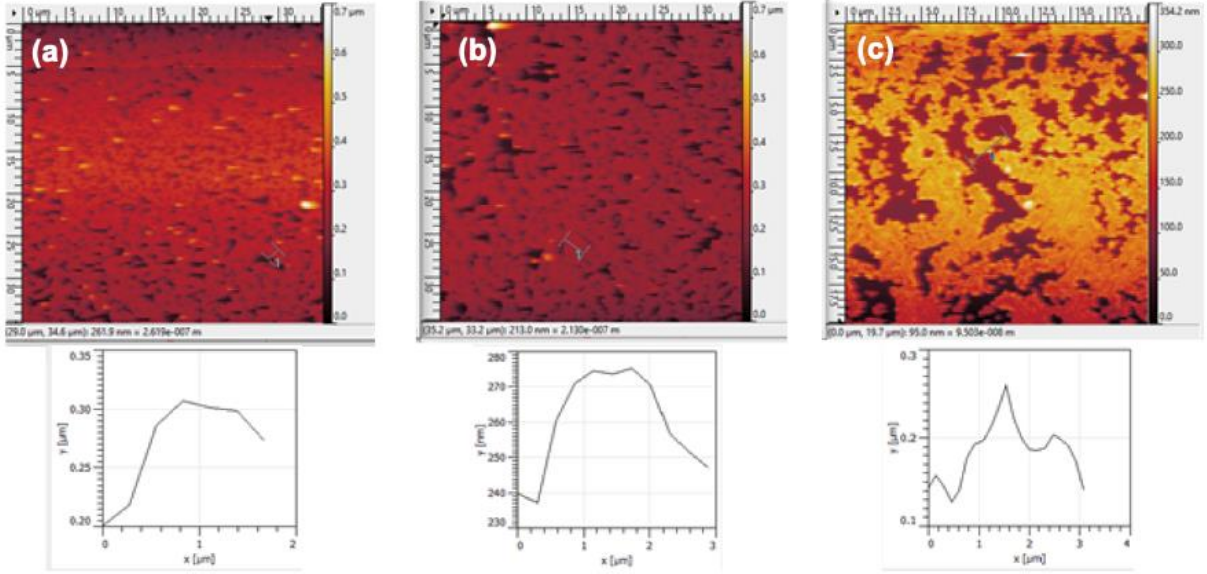
Şekil 43. (a)1:7 (PS: Triton X/Metanol) seyreltme oranında 7000 rpm'de 120 sn boyunca kaplanmış ve Au biriktirilmiş PS nanokürelerin 6 dk kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü (b) aynı örnek yüzeyinde başka bir alanın AKM görüntüsü.

1:9 (PS: Triton X/Metanol) seyreltme oranı ile 6000 rpm' de 300 sn boyunca kaplanan örneğe Au kaplama işleminden sonra kaldırma işlemi gerçekleştirilmiştir. PS nanoküreler Şekil 44(a)' da görüldüğü üzere tek katman olarak yüzeye kaplanmıştır. Ancak Au kaplanmış yüzeyde aşındırma işleminden sonra hala nanokürelerin bulunduğu ve altın altıgen desenlerin düzgün bir şekilde oluşturulmadığı Şekil 44'de görülmektedir.



Şekil 44. 1:9 (PS: Triton X/Metanol) 6000 rpm'de 300 sn kaplanmış PS nanokürelerin (a) Au biriktirmeden önce AKM görüntüsü (b) Au biriktirme ve 30 dak. kaldırma işlemi sonrası (c) Au desenlerin yakından incelenmesi

1:9 (PS: Triton X/Metanol) seyreltme oranı ile 6000 rpm' de 600 sn boyunca kaplanan ve Au biriktirilen numunenin AKM görüntülerinden anlaşıldığı üzere PS nanoküreler yüzeyden kalkmadığı için bir maske görevi göremediği için düzenli altın altıgen desenler oluşturulamamıştır (Bkz. Şekil 45).

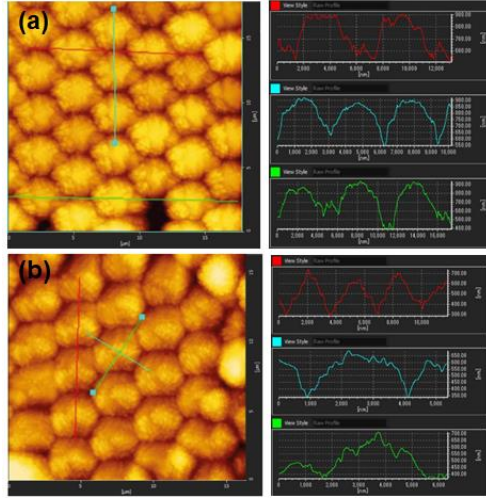


Şekil 45. 1:9 (PS: Triton X /Metanol) a) 6000 rpm'de 600 sn kaplanmış PS nanokürelerin AKM görüntüsü (b) örnek yüzeyinden görüntülenen başka bir alan (c) Au biriktirme ve 15 dak. kaldırma işlemi sonrası

Bu sonuçlara göre döndürmeli kaplama metodu ile kaplanmış 200 nm çapındaki PS nanoküreler tek katmanlı düzende elde edilse de fiziksel buhar biriktirme işleminden sonra, altın kaplamaların PS nanokürelerin üzerinde bir kafes görevi görerek aşındırma işlemi engellediği sonucuna varılmıştır. Sonraki kaplama işlemleri için yarıçapı daha büyük PS küreler ile döndürmeli kaplama yönteminin yanında Langmuir-Blodgett kaplama yöntemi ile çalışılmasına karar verilmiştir.

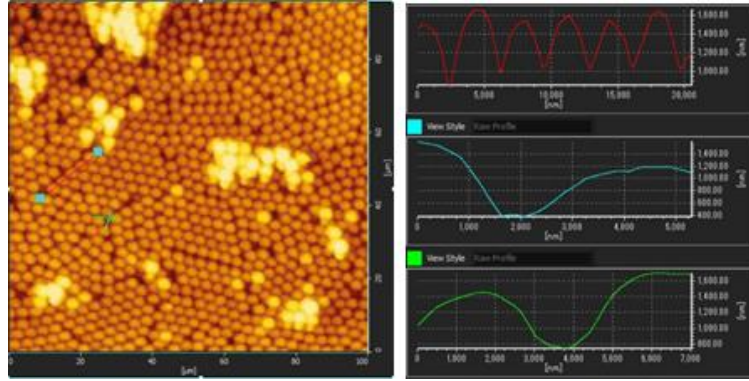
4.5.2 Langmuir-Blodgett yöntemi ile nanoküre litografi çalışmaları

Tablo 9' da belirtilen koşullarda LB yöntemi kullanılarak PS küreler kaplanan Örnek 1 ve Örnek 2, Şekil 46' daki AKM sonucunda görüldüğü üzere tek tabakalı olarak yüzeye dağıtılmıştır.



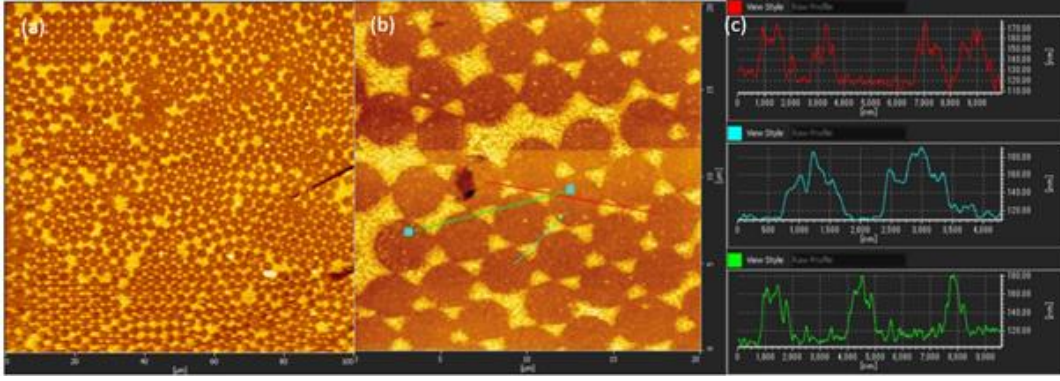
Şekil 46. Tablo 6' da belirtilen koşullarda 3µm PS küreler kullanılarak LB yöntemi ile kaplanan (a) Örnek 1 ve (b) Örnek 2'nin AKM görüntüleri

Örnek 1 üzerine Ag kaplama işleminin neticesinde PS kürelerin boyut ve morfolojisinde bir değişiklik oluşturmadığı gözlenirken kaplamadan kaynaklı kalınlıklarında bir artış görülmüştür (Bkz. Şekil 47). Ag kaplanan örneklere 90 dak. ultrasonik banyoda diklorometan ile kaldırma işlemi uygulanmıştır.



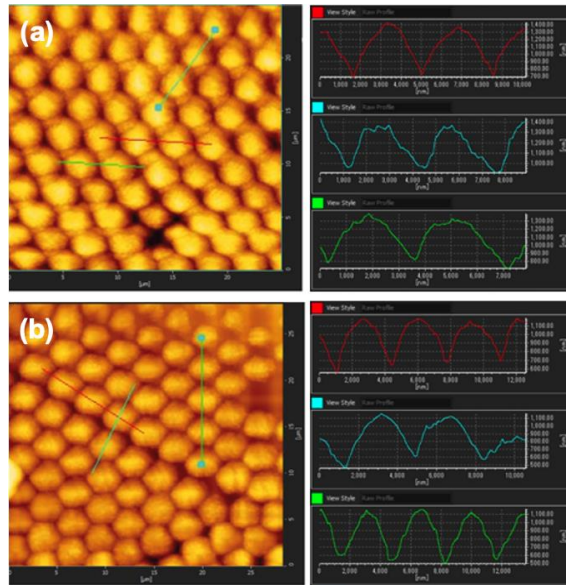
Şekil 47. 30 nm gümüş kaplanan Örnek 1' in AKM görüntüsü

Örnek 1 üzerine Ag kaplama işleminin neticesinde PS kürelerin boyut ve morfolojisinde bir değişiklik oluşturmadığı gözlenirken kaplamadan kaynaklı kalınlıklarında bir artış görülmüştür (Bkz. Şekil 47).



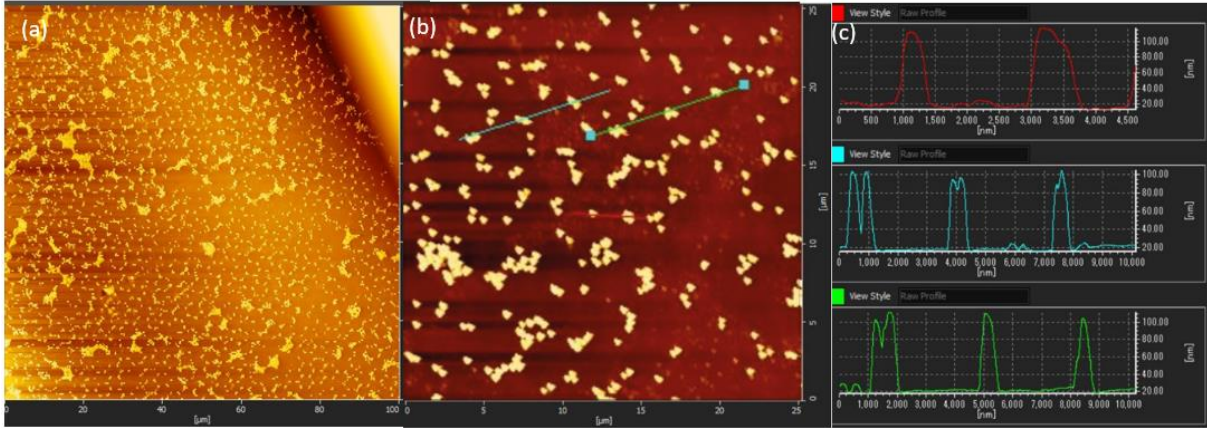
Şekil 48. 30 nm gümüş kaplanan Örnek 1'in 90 dk süre boyunca kaldırma işlemi sonrası AKM ölçümleri (a) 100 µm alan görüntüsü (b) 20 µm alan görüntüsü ve (c) yükseklik profili

Şekil 48' de görüldüğü üzere kaldırma işlemi sonrasında istenilen desenlerin elde edildiği AKM ölçümleri sonucunda anlaşılmıştır. 3 µm PS küreyle kaplanan SiO₂ alttaş üzerine 30 nm gümüş biriktirme işlemi sonrası diklorometan ile 90 dak boyunca yapılan kaldırma işlemi başarılı sonuç vermiştir. Desenlerin kalınlıklarının 60 nm, desenler arası mesafelerin 3 µm olduğu görülmektedir. Daha sonra bu denemeler Si alttaş ile devam etmiştir. 80 nm gümüş kaplanan Örnek 2 diklorometan ile kaldırma işlemi sırasında dört parçaya ayrılmıştır, ultrasonik banyonun sıcaklık değerinin yükselmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebepten örnekten görüntü alınamamıştır.



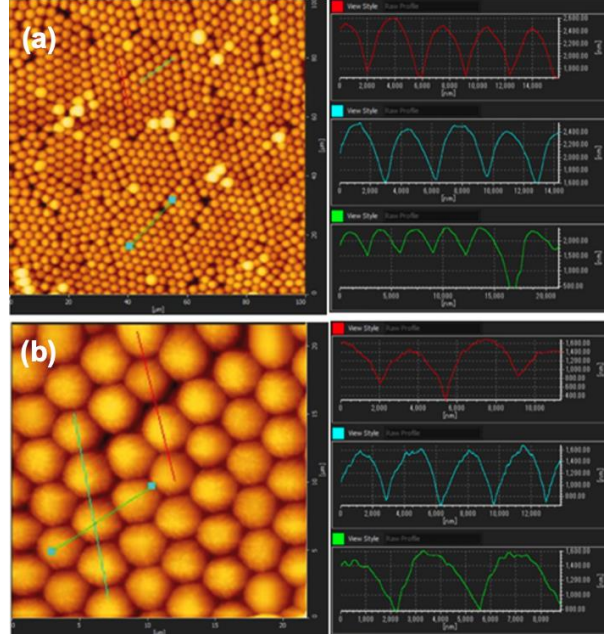
Şekil 49. Tablo 9' da belirtilen koşullarda 3µm PS küreler kullanılarak LB yöntemi ile kaplanan (a) Örnek 3 ve (b) Örnek 4'ün AKM ölçümleri

Tablo 9’ da belirtilen koşullarda 3 μm PS küreler ile Si alttaş üzerine LB yöntemi ile yapılan kaplamalarda tek katmanlı morfoloji AKM ölçüleriyle görüntülenmiştir. AKM cihazında kullanılan tipten kaynaklı düşük çözünürlüğe sahip görüntüler elde edilse de örneklerin morfolojisine bakılarak kaplamanın verimli sonuç verdiği anlaşılmaktadır (Bkz. Şekil 49). LB kaplaması sonrası Şekil 49(a)’da görüntülenen Örnek 3 üzerine 20 nm Ag kaplanmıştır. PS kürelerin yüzeyden kaldırılması için 20 nm gümüş kaplamanın daha kısa süre kaldırma işlemi gerektirdiği düşünülerek her 15 dak.’da bir kontrol edilmek suretiyle 45 dak. yüzeyden kaldırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

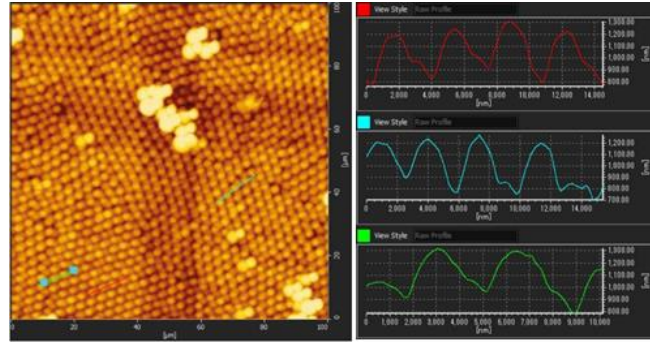


Şekil 50. 20 nm gümüş kaplanan Örnek 3’ün 45 dk süre boyunca kaldırma işlemi sonrası AKM ölçümleri: (a)100 μm alan görüntüsü (b)25 μm alan görüntüsü ve (c)yükseklik profili

Şekil 50 (a)’ da verilen AKM görüntüsü incelendiğinde düzenli desenler oluştuğu anlaşılmıştır. Desenlerin 80 nm kalınlıkta olup desenler arası mesafeler 1,5-3 μm arası değiştiği görülmektedir. Ancak Şekil 50(b) incelendiğinde kaldırma işleminin süresinden kaynaklı olarak oluşan desenlerin de diklorometan ile birlikte yüzeyden aşınmaya başlamış olduğu anlaşılmıştır. Bu sebepten gümüş kaplama kalınlığının daha kalın olmasına karar verilmiştir.

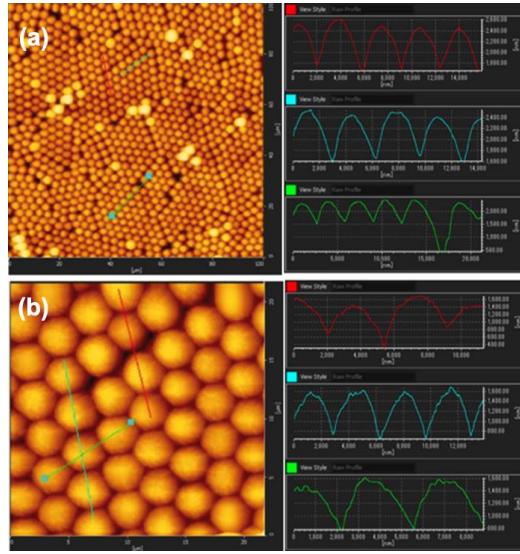


Şekil 51. Örnek 5'in LB kaplama işlemi sonrası AKM ölçümleri

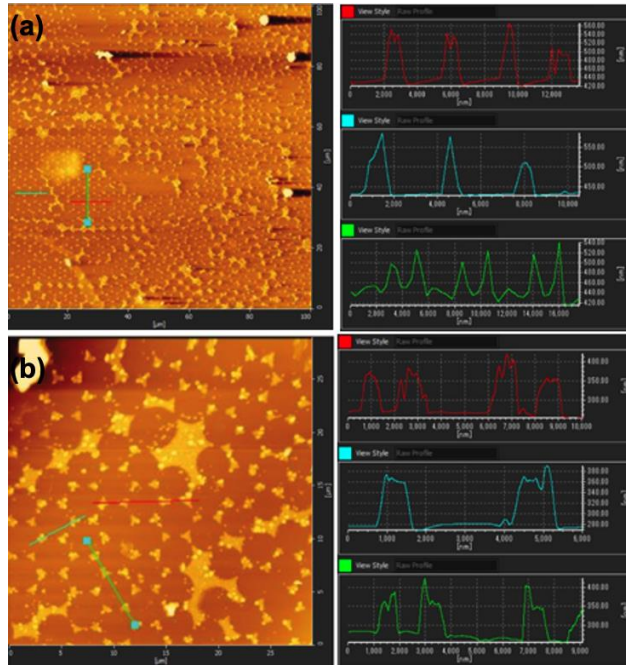


Şekil 52. Örnek 6' nın LB kaplama işlemi sonrası AKM ölçümü

Şekil 51 ve 52' de Tablo 6'daki parametreler kullanılarak LB ile kaplanmış örnekler in AKM görüntüleri verilmiştir. Örneklerin 100 µm alana sahip AKM görüntülerine bakıldığında bölgesel olarak yüzeyde kümelenen PS kürelere rastlanmıştır. Ancak genel olarak tek katmanlı morfolojinin elde edildiği görülmektedir. Şekil 52' de AKM cihazından kaynaklanan çözünürlük ve görüntü kaymalarına rağmen istenilen tek katmanlı morfolojinin elde edildiği anlaşılmaktadır. Daha sonra yapılan Ag biriktirme ve kaldırma işlemlerinden sonra elde edilen AKM ölçümleri de bu sonucu doğrulamaktadır (Bkz. Şekil 53). Gümüş biriktirme işlemi sonrasında numunelere 90 dak boyunca diklorometan ile ultrasonik banyoda kaldırma işlemi uygulanmıştır..



Şekil 53. 80 nm Ag kaplanan (a) Örnek 5 (b) Örnek 6'nın AKM ölçümleri

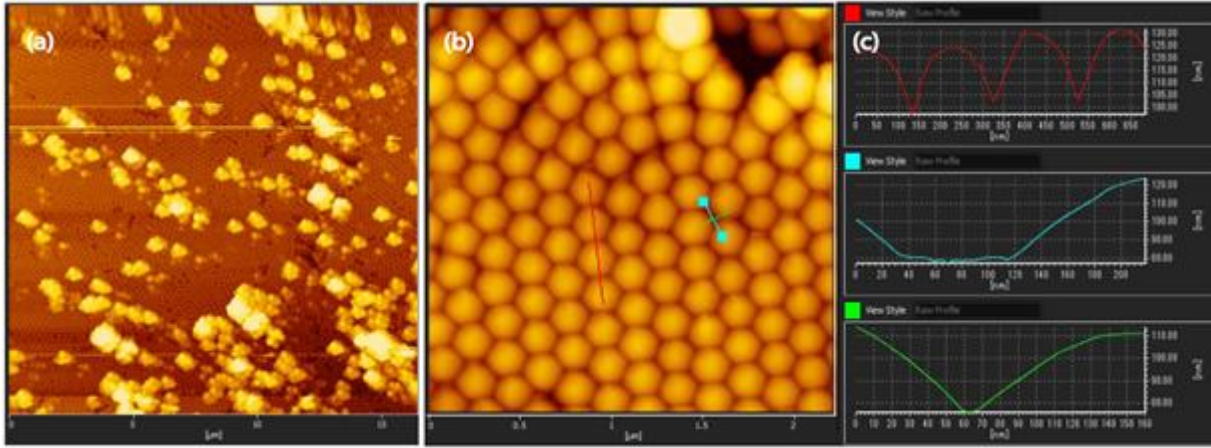


Şekil 54. 80 nm Ag kaplanan (a) Örnek 5 (b) Örnek 6'nın 90 dk süre boyunca kaldırma işlemi sonrası AKM ölçümleri

Kaldırma işlemi sonrasında altıgen düzenli desenler edilmiştir (Bkz. Şekil 54). 3 µm PS küreler kullanıldığı için desenler arası mesafelerin yaklaşık olarak 2-3 µm arasında değiştiği

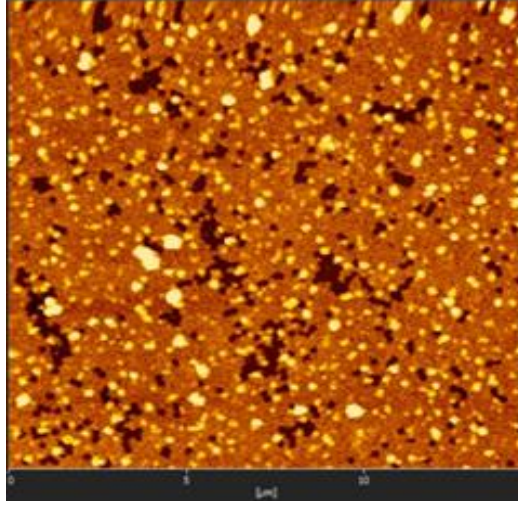
görülmüştür. 80 nm Ag kaplama ile yaklaşık 100-120 nm kalınlıklarda desenler elde edilmiştir. Bu da kaplamaların altında aşındırılmayan PS yapıların olduğunu göstermektedir. Ag kaplama kalınlığı azaltılarak daha ince desenler elde edilmesine karar verilmiştir.

Desenler arası mesafelerin daha kısa olması ve projede ilk önerildiği gibi PS boyutunun çalışılması adına döndürmeli kaplama yönteminden sonra LB yöntemi ile de denenmesi amacıyla 200 nm polistren nanoküreler ile çalışılmıştır.



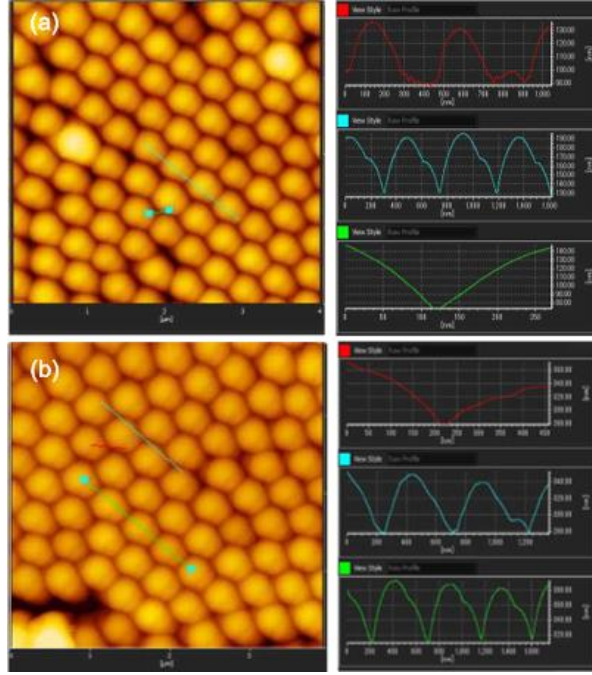
Şekil 55. Örnek 7'nin LB kaplama işlemi sonrası AKM ölçümleri (a)100 μm alan görüntüsü (b)22 μm alan görüntüsü

200 nm çapındaki PS nanoküreler LB cihazı ile Tablo 6' da belirtilen deney koşulları kullanılarak kaplanmış ve Şekil 55'de verilen yüzey yapısı elde edilmiştir. Nanokürelerin boyutları sebebiyle kümelenmeye daha eğilimli olduğu anlaşılmıştır. 200 nm nanokürelerin LB cihazı ile silikon alttaşa kaplanması çalışmalarında bölgesel olarak tek katmanlı morfoloji elde edilse de genel olarak verimli bir kaplama gerçekleştirilememiştir.



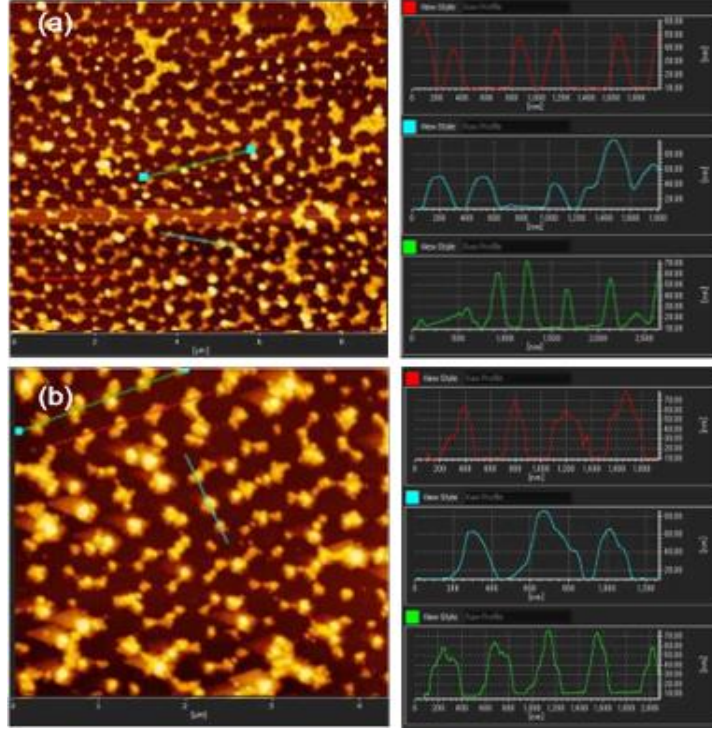
Şekil 56. 40 nm Ag kaplanan Örnek 7'nin 90 dak boyunca kaldırma işlemi sonrası AKM görüntüsü

40 nm Ag kaplanan 200 nm çapında PS kaplı örnekler 90 dk kaldırma işlemi uygulanmıştır. Şekil 56' da görüldüğü üzere PS nanoküreler, 90 dak. kaldırma işlemine rağmen kısmi miktarda nanoküre yüzeyden ayrılmış olup yüzeyden kalkan nanoküreler de düzensiz şekiller oluşturmuştur. Diklorometan ile kaldırma işlemi 90 dak. süreden fazla sürdüğünde gümüşün aşınarak desen oluşturamadığı görülmüştür. PS nanokürelerin çapının nanometre seviyede olması nedeniyle Ag malzemenin altından nanokürelerin kaldırılması sorunu tekrar yaşanmıştır. Bu nedenle 460 nm PS nanoküreler ile çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 57. LB kaplama işlemi sonrası (a) Örnek 8 ve (b) Örnek 9'un AFM ölçümleri

Tablo 9'da verilen parametrelerle 460 nm polistren nanoküreler kullanılarak yapılan kaplama ile Şekil 57' de görüldüğü üzere tek tabakalı morfolojiye ulaşılmıştır. Kaplama yapılan örneklerin üzerine 40 nm Ag kaplanmıştır. Örnek 8'e 60 dk, Örnek 9'a 40 dk aşındırma işlemi uygulanmıştır.

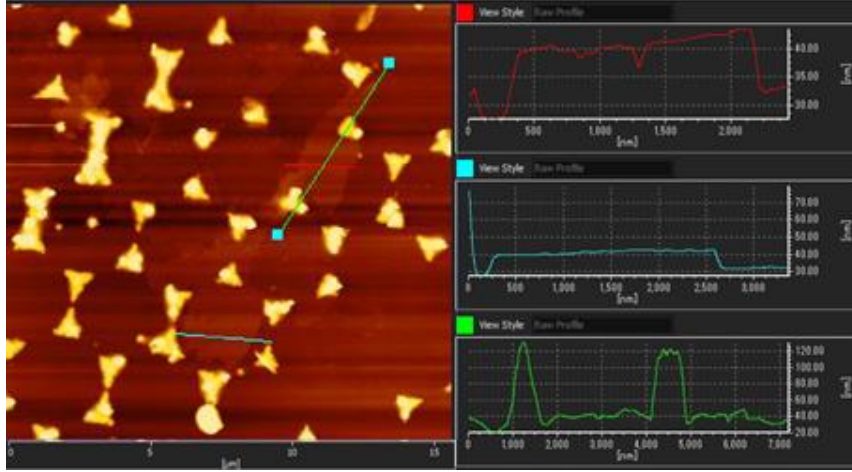


Şekil 58. 40 nm Ag kaplanan (a) Örnek 8'in 60 dak. (b) Örnek 9'un 40 dak. boyunca kaldırma işlemi sonrası AKM ölçümleri

60 dak. kaldırma işlemi sonucunda Örnek 8'in yüzeyindeki PS nanokürelerin tamamen kalktığı görülmüştür. Üretilen nispeten düzenli desenlerin kalınlıklarının yaklaşık 40 nm olup, desenler arası mesafelerin 400 nm olduğu tespit edilmiştir. Ancak gümüşün bir miktar aşınarak desenlerin şeklinde kusurlar meydana gelmiştir (Bkz. Şekil 58(a)). Bu nedenle Örnek 9' a 60 dk yerine 40 dak. kaldırma işlemi uygulanmıştır. Bu örnekte desenlerin kalınlıklarının 60 nm, desenler arası mesafelerin 200 nm olduğu görülmüştür. Ancak 460 nm polistren nanoküreler ile elde edilen desenlerin 3 µm polistren nanokürelerle yapılan çalışmalarda elde edilen desenlere kıyasla daha düzensiz olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

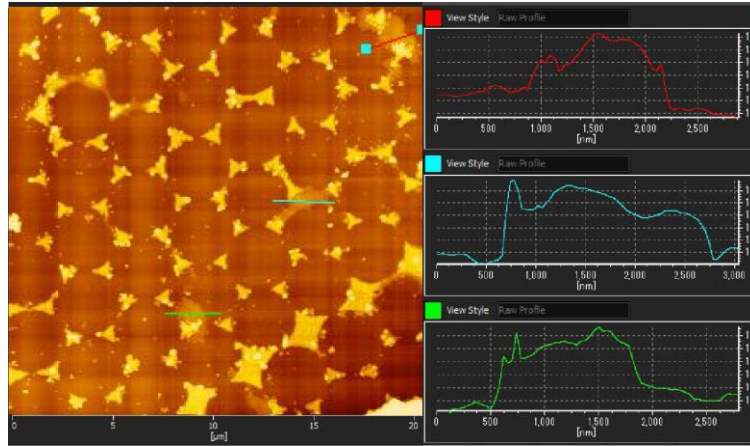
4.2.2. Nanoküre litografi sonrasında nanofilm kaplanması ve analizi

Proje kapsamında LB cihazı kullanılarak nanopulların genel ve geniş alanlı kaplaması yapılabildiği için proje önerisinde belirtilen 10 µm hizalama çizgilerinin yerleştirilmesine gerek kalmamıştır. Bu basamak atlanarak elde edilen Ag desenlerin üzerine LB yöntemi ile nanofilm kaplamalara geçilmiştir.



Şekil 59. $\text{Ca}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ nanopul çözeltisi ile kaplanan Örnek 5' in AKM ölçümleri

Örnek 5' in üzerine LB yöntemi ile 1:16 oranında TBA ile pullandırılan $\text{H}\text{Ca}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ malzemesi ile ilk nanofilm kaplamalar yapılmıştır. Ag desenler üzerine kaplanan nanofilmlerin kalınlıkları ve morfolojileri AKM cihazı ile ölçülmüştür (Bkz. Şekil 59). Nanofilmlerin yaklaşık olarak 10 nm kalınlıklara sahip olduğu görülmüştür.

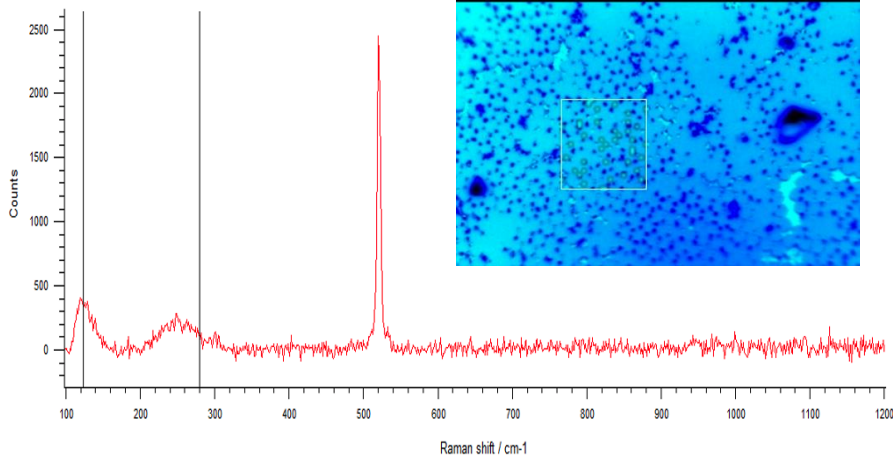


Şekil 60. $\text{La}_2\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ nanopul çözeltisi ile kaplanan Örnek 6'nın AKM ölçümleri

Örnek 6 üzerine ise proje kapsamında çalışılan $\text{La}_2\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ nanopul çözeltisi (1:8 oranında TBA ile seyreltilmiş) ile LB yöntemi ile kaplama yapılmıştır. Şekil 60' da $\text{La}_2\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ nanopul çözeltisi ile kaplanan Örnek 6'daki nanofilm kalınlıklarının 50 nm civarında olduğu görülmektedir. Nanofilm kaplamaları örneklerinde bölgesel olarak kaplanmış

görünse de bir kaç kez kaplama yapılarak kaplanan bölgenin alanı ileriki çalışmalarımızda arttırılacaktır.

Nanoküre litografisinin nanofilm kaplaması üzerindeki etkisini kıyaslayabilmek için öncelikle sadece $\text{Ca}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ nanopul çözeltisi içerikli nanofilm kaplanan bir silikon alttaşın Raman spektroskopisi yapılmıştır. Ancak Si pikinden kaynaklı olarak 500 cm^{-1} altında herhangi pik görüntülenememiştir. Örnek 5' in üzerinde kaplanan $\text{Ca}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ nanofilm üzerinde ise AKM ile yerlerini tespit edilen nanopulların üzerinde ölçüm sonucu Şekil 61' de gösterilmiştir. Bu ölçümle literatürde metal desenler üzerine biriktirilen katmanlı malzemelerden elde edilen inorganik perovskit nanopullar üzerinde ilk YZRS çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar öncül çalışmalar olup kapsamlı haritama ölçümleri en kısa zamanda gerçekleştirilecektir. Örnek 6'nın üzerinde biriktirilen nanopullar üzerinde ise Covid-19 pandemisinden kaynaklı cihaza ulaşım problemlerimiz sebebiyle ölçümler henüz alınamamıştır.



Şekil 61. $\text{Ca}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ nanopul çözeltisi ile kaplanan Örnek 5' in Raman spektroskopisi ile ölçümü

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Proje kapsamında Ruddlesden-Popper tipi katmanlı perovskitler farklı konsantrasyonlarda $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ve $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ çiftleri katkılandırılarak malzemelerin yapısal ve frekans yükseltme özellikleri incelenmiştir. Bunun yanında katmanlı malzemeler kimyasal olarak pullandırılarak tek tabakalı nanopullar elde edilmiş ve bu nanopullardan çok tabakalı nanofilmler üretilmiştir.

Katmanlı hallerinde $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ile $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}\cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ kristal yapılar birlikte oluşmuştur. Kafes yapıdaki su moleküllerinin miktarının, susuz faza kıyasla sulu fazda daha yüksek olması nedeniyle (001) düzleminin daha düşük açılara doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Katmanlı yapıların kristallenme dereceleri ise tavlama sıcaklığı ile genel olarak artış göstermiştir. Yüksek ısı işlem yapılan malzemelerde frekans yükselterek meydana gelen görünür bölge ışımalarının da arttığı tespit edilmiştir.

$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ katkılı malzemelerde iki fotonun görev aldığı yeşil ışımaya, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ katkılı malzemelerde, $^2\text{H}_{11/2}$ seviyesinin popülasyonu ile mümkün olmuştur. Bu sürecin olası basamakları incelendiği iki farklı mekanizmanın olabileceği anlaşılmıştır. Öte yandan, UC emisyon yoğunluğu daha yüksek lazer gücü uygulandığında kırmızı ve yeşil emisyonun eğimi değişerek frekans yükseltme mekanizmasında iki foton yerine üç fotonun görev aldığı tespit edilmiştir. Ayrıca Er^{3+} ve Yb^{3+} iyonlarının artan konsantrasyonuna bağlı olarak R/G yoğunluk oranı ise artmaktadır. Bunun nedenin yüksek oranda katkılama nedeniyle Yb^{3+} ve Er^{3+} iyonlarının mesafesinin azalmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ortak katkılı katmanlı perovskitlerin de frekans yükseltme özellikleri de çalışılmış olup bağıl yoğunluk ve emisyon rengi de tespit edilmiştir. Ancak bu malzemeler $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ katkılı malzemelere göre görünür bölgedeki frekans yükseltme kapasitesi düşük kalmıştır. CIE diyagramına göre ise en yüksek mavi ışımının %2,5 Er^{3+} + %20 Yb^{3+} katkılı numuneden elde edildiği anlaşılmıştır. İlgili malzemede mavi ve kırmızı emisyonların frekans yükseltme mekanizmasının üç foton içerdiği anlaşılmıştır.

$\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ortak katkılı katmanlı perovskitlerin katmanlı hali başarılı şekilde üretilirken yeşil bölgede 495-580 nm arasında ve kırmızı bölgede 620-700 nm arasında görünür bölge ışımları tespit edilmiştir. Er^{3+} ve Tm^{3+} iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak malzemelerin kırmızı / yeşil oranındaki emisyon yoğunluğu ise artış göstermiştir. Bu malzemeler için uyarma gücüne göre görünür bölge ve NIR emisyon yoğunluğunun log-log grafiğine bakıldığında bu ışımların iki foton içerdiği anlaşılmıştır.

Frekans yükseltme özellikleri, XRD desenleri ve renk skalasındaki karşılıkları incelendiğinde yeşil, mavi ve kırmızı renk ışınması için en uygun katmanlı malzemelerin, $K_2La_{1.85}Tm_{0.05}Er_{0.1}Ti_3O_{10}$, $K_2La_{1.55}Tm_{0.05}Yb_{0.4}Ti_3O_{10}$ ve $K_2La_{1.55}Tm_{0.05}Er_{0.4}Ti_3O_{10}$ içerikli numuneler olduğu tespit edilerek proton değiştirme ve pullandırma işlemlerine geçilmiştir. Proton değiştirme işlemi için en uygun asit konsantrasyonunun malzemelerin hem XRD desenlerine hem de SEM görüntülerine bakıldığında 0,5 M HCl konsantrasyonu olduğu anlaşılmıştır.

TBAOH çözeltisi ile pullandırılan proton değiştirme işlemi sonrasında üç malzemede pullandırma işlemi uygulanmış ve bununda sonucunda kalınlıklarının 2-3 nm olduğu yanal alanlarının ise yaklaşık olarak 500 nm' den 2 μ m' ye kadar değişen 2B yapılar elde edilmiştir. Nanopulların 980 nm dalga boyunda ışık ile uyarılmaları sonucu frekans yükseltme özelliklerinin de olduğu tespit edilmiştir. Nanopullardan tabaka-tabaka biriktirme yöntemi ile elde edilen nanofilmlerde ise panopul çözeltisinde belirlenemeyen görünür bölge ışınlarına rastlanmıştır. ITO/cam alttaşı üzerinde nanofilm kaplama çalışmalarında ise kaplama sayısı arttıkça absorpsiyon değerinin de arttığı tespit edilmiştir. Yapının AKM görüntüsünde ise nanofilm kaplamanın homojen bir yapıda olduğu anlaşılmıştır.

Nanofilm içerikli aygıt üretimi için ise ITO alttaşlar aşındırılarak 30 katlı nanofilmler yerleştirilmiştir. $La_{1.85}Er_{0.05}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$ nanopullardan üretilen nanofilmlerde yüksek yoğunlukta frekans yükseltme özelliğine rastlanmıştır. Farklı nanopulların biraraya gelmesi ile üretilen nanofilmlerde ise (sırasıyla 20 kat $La_{1.85}Er_{0.05}Yb_{0.1}Ti_3O_{10}$ + 20 kat $La_{1.55}Tm_{0.05}Er_{0.4}Ti_3O_{10}$ + $La_{1.55}Tm_{0.05}Yb_{0.4}Ti_3O_{10}$) yoğun kırmızı ve yeşil ışınma ile düşük yoğunlukta mavi ışınma görülmüştür.

Proje kapsamında ayrıca YZRS ile tekli nanopulların fonon modlarını karakterize etmek için nanoküre litografisi çalışmaları yapılarak elde edilen desenlerin üzerine nanopullar yerleştirilmiştir. Yapılan nanoküre litografisi çalışmaları doğrultusunda 200 nm PS nanokürelerin kullanıldığı her iki yöntemle geniş alanlı tek katmanlı bir tabaka elde edilemese de bölgesel olarak mono katman elde edilme oranı döndürmeli kaplamalı yönteminde LB yöntemine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. 200 nm PS nanokürelerin birbirine yapışması ve kümelenme eğilimi boyutlarından kaynaklı olarak daha yüksektir. Bu nedenle döndürmeli kaplamalı yönteminde kullanılan kimyasallar ile seyreltme oranlarında daha yüksek başarı yakalanmıştır. LB yöntemi ile yapılan çalışmalarda 200 nm PS nanokürelerin çözelti içerisindeki yüzey aktif molekülleri uzaklaştırma aşaması daha uzun ve daha düşük başarı oranı olan bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 200 nm polistren nanoküreler ile kaplanan örnekler üzerine biriktirilen Ti/Au ve Ag malzemenin PS boyutları önemli oranda küçük olduğu için PS

nanoküreleri alttaş üzerine yapıştırdığı ve kaldırma işlemleri ile yüzeyden ayırma aşamasında sorun yaşandığı görülmüştür. Polistren nanoküreleri yüzeyden ayırabilmek için kaldırma işleminin süresi uzatıldığında Ti/Au ve Ag kaplamaların da yüzeyden ayrıldığı anlaşılmıştır. Bu nedenle daha büyük PS boyutları ile çalışmalar sürdürülmüştür.

3 µm PS küreler kullanılarak LB yöntemi ile yapılan çalışmalar sonucunda tek katmanlı morfolojinin yüksek oranda elde edildiği saptanmıştır. PS boyutu büyük olduğu için döndürmeli kaplama yöntemi ile yapılan kaplamalarda, merkezkaç kuvvetin etkisiyle PS küreler dağılmış ve başarılı kaplamalar yapılamamıştır. Ancak raporda bahsedilen metot kullanılarak LB yöntemi ile yapılan her çalışmada başarılı sonuçlar elde edilmiştir. LB yöntemi ile 3 µm PS küreler kullanılarak kaplanan örnekler üzerine Ag biriktirilmiş ve farklı sürelerde kaldırma işlemleri yapılmıştır. Her örnekte Ag desenler elde edilmiştir. Ancak desenlerin yıldız ve bal peteği şeklinde beklenen yapısına, kaplanan Ag miktarı ile kaldırma süresinin oranının ayarlanması ile ulaşılabileceği anlaşılmıştır. İstenilen desenler, 60 nm ve 110-120 nm kalınlıklarında üretilirken desenler arası mesafeler ise yaklaşık olarak 2,5-3 µm arasında oluşmuştur.

Desenler arası mesafeleri azaltmak ve nanopul kaplamanın daha yakın mesafede bulunan desenler için daha verimli bir sonuç vereceği düşünülerek 460 nm PS nanoküreler ile de çalışılmıştır. Ancak 200 nm PS nanoküreler ile yapılan çalışmalarda karşılaşılan PS boyutunun küçük olmasından kaynaklı kümelenme sorunları 460 nm PS nanoküreler ile yapılan çalışmalarda da ortaya çıkmıştır. 460 nm PS nanokürelerin yüzey aktif moleküllerden uzaklaştırma aşaması 200 nm PS nanoküreler kadar uzun olmasa da alttaş üzerine genel olarak tek katmanlı kaplanma açısından düşük başarı oranı vermiştir. Bölgesel olarak tek katmanlı morfoloji elde edilme oranı 200 nm PS nanokürelere oranla daha yüksektir. 460 nm polistren nanoküreler üzerine fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle 40 nm gümüş kaplanmıştır. Kaldırma işlemleri sonrasında kusurlu desenler elde edilmiştir. Desen kalınlıklarının 40-60 nm arasında olduğu ve desenler arası mesafelerin 200-400 nm arasında olduğu görülmüştür. Ancak gümüş kaplama miktarı ve kaldırma işlemleri arasında optimizasyon sağlanamadığı için kaldırma işlemleri sonrasında elde edilen desenlerin 3 µm PS küreler ile elde edilen desenlere kıyasla daha düzensiz olduğu anlaşılmıştır. Gümüş biriktirme ve kaldırma işlemleri arasındaki optimizasyon yakalandığı takdirde daha kısa mesafelerle konumlandırılmış istenilen desenlerin elde edilebileceği görülmüştür.

Desenlerin üzerine $Ca_2NaNb_4O_{13}$ nanofilmler kaplanarak AKM ile yerlerini tespit edilen nanopulların üzerinde Raman spektroskopisi de öncül çalışmalar olarak gerçekleştirilmiştir.



Covid-19 pandemisinden kaynaklı cihaza ulaşım problemlerimiz sebebiyle ölçümler kapsamlı şekilde alınamasa da sonuçlar umut vaat etmektedir.

Yürütücünün kariyer gelişiminin katkı sağlayan proje, projede görev alan yüksek lisans öğrencilerinin kariyerlerine de katkı sağlamıştır. Bu bağlamda, öğrenciler katı-hal yöntemi, iyon değişimi, pullandırma işlemi gibi kimyasal sentez yöntemleri ile nanolitografi, nanomalzeme sentez ve karakterizasyonu, nano fabrikasyon ve vakum teknolojileri gibi hem çok çeşitli hem de disiplinlerarası alanlarda bilgi ve tecrübe kazanmıştır. Projede elde edilen nanomalzemeler biyomühendislik alanında faaliyet gösteren gruplar için de ilgi çekici olmuş yeni işbirlikleri geliştirilmiştir. Öte yandan, yürütücünün proje kapsamında yaptığı çalışmalar da uluslararası olarak ilgi çekmiş ve yürütücü Münih Teknik Üniversitesi Laboratuvarı Fizik Bölümü, Molecular Nanoscience and Chemical Physics of Interfaces laboratuvarı "Visiting Professor Programı" kapsamında seçilerek bir ay boyunca proje çalışmalarını Münih' te gerçekleştirmiştir. Öte yandan, Japonya'nın Kumamoto Üniversitesi'nde gerçekleştirilen 2B malzemeler üzerine düzenlenen '2D Workshop' adlı çalışmaya da konuşmacı olarak davet edilmiştir. Böylece proje yürütücünün ikili işbirliklerini geliştirmesin de yürütücüye katkı sağlamıştır. Ayrıca ulusal ve uluslararası konferanslarda toplam beş adet bildiri yayınlanmıştır. Projeden elde edilen çıktılar ile iki adet SCI indeksli ve bir adet ULAKBİM indeksli makale yayınlamıştır. Bir adet makale ise SCI indeksli dergilere gönderilmek üzere hazırlık aşamasındadır.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. Öğr. Üyesi ÖZGE SAĞLAM
Proje No:	117M512
Proje Başlığı:	Oksit Nanopul Yapılı Frekans Yükseltici Nanofilmlerin Çok Fonksiyonlu Aygıt Uygulaması
Proje Türü:	3501 - Kariyer
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	LÜTFİ ÖZYÜZER
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR EKONOMİ Ü. MÜHENDİSLİK F.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2017 - 01/02/2021
Onaylanan Bütçe:	355690.0
Harcanan Bütçe:	333964.09
Öz:	<p>Proje kapsamında Ruddlesden-Popper tipi katmanlı perovskitler olan $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ farklı konsantrasyonlarda Yb^{3+}/Er^{3+}, Yb^{3+}/Tm^{3+} ve Er^{3+}/Tm^{3+} çiftleri katkılandırılarak malzemelere frekans yükseltme özelliği kazandırılmıştır. Böylece malzemelerin 980 nm lazer ışığı farklı dalga boylarında ışmaları renksel olarak kontrol edilmiştir. Aktivatör/duyarlaştırıcı çiftleri olarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan toz malzemeler perovskitlerin konak katmanına lantanum iyonlarının ikamesi ile katı hal yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Yb^{3+}/Er^{3+} katkılı perovskitlerde nispeten daha düşük konsantrasyon aralığı kullanıldığında, hem aktivatör hem de duyarlaştırıcı miktarı diğer sabit tutulurken artırıldığında ışımaya kırmızı bölgeye doğru kayma göstermiştir. Bunun nedeni ise katkılandırma oranı ile $4F9/2 - 4I15/2$ enerji geçişinin $2H11/2, 4S3/2 - 4I15/2$ geçişlerine göre daha baskın hale gelmesidir. Yb^{3+}/Tm^{3+} ile katkılanan perovskitlerde ise frekans yükseltme özelliği çok farklı lantanit konsantrasyonları çalışılmış ancak katmanlı şekilde üretilmiş olmalarına rağmen Yb^{3+}/Er^{3+} çiftine kıyasla görünür bölgede ışmaları sınırlı kalmıştır. Öte yandan, $3H4-3H6$ gevşemesine bağlı olarak Yb^{3+}/Tm^{3+} ile katkılı tabakalı perovskitler için ilk kez yoğun NIR emisyonu elde edilmiştir. Er^{3+}/Tm^{3+} katkılı malzemelerde ise NIR emisyonu ile birlikte Er^{3+} iyonlarının $4S3/2 - 4I15/2$ ile $2H11/2 - 4I15/2$ geçişleri sayesinde yeşil ışımaya ile $4F9/2 - 4I15/2$ geçişi sayesinde kırmızı ışımaya gözlemlenmiştir. Bunun yanında katmanlı malzemeler kimyasal pullandırma yöntemiyle katman katman ayrılarak kalınlıkları 2-3 nm arasında değişen ve yanal alan 2 μm'ye kadar varan tek tabakalı nanopullar sentezlenmiş ve literatüre ile frekans yükseltme özelliği gösteren 2B malzemeler kazandırılmıştır. Nanopulların 2B hali katmanlı haline göre daha zayıf kalsa da örneğin Er^{3+}/Tm^{3+} katkılı malzemelerde Tm^{3+} iyonlarının $3H4-3H6$ geçişine dayalı NIR emisyonu, katmanlı yapının ayrılması için kullanılan asit ve çözücü işlemlerine rağmen korunmuştur. Elde edilen nanopullar ile katman-katman yöntemi kullanılarak nanofilm edilerek film ışmaları da çalışılmıştır. Ayrıca nanoküre litografisi kullanılarak elde edilen desenler üzerine nanopullar ile kaplama yapılarak yüzeyde zenginleştirilmiş RAMAN saçılmasının öncül çalışmaları da ilk kez bu malzemeler için uygulanmıştır.</p>

Abstract:	In this project, Ruddlesden-Popper type $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ layered perovskites were investigated by co-doping of Yb^{3+}/Er^{3+} , Yb^{3+}/Tm^{3+} ve Er^{3+}/Tm^{3+} ions to characterize their upconversion performance and their crystallinity. The layered materials prepared in different concentrations of activator/sensitizer pairs were synthesized using the solid-state procedure by substituting lanthanum ions of the host layers. When the relatively lower concentration of Yb^{3+}/Er^{3+} was co-doped to the material, the material had the green color which can be shifted to the red region due to heavy concentration of activator and sensitizer. Because $4F_9/2 - 4I_{15/2}$ energy transitions became more dominant than the $2H_{11/2}$, $4S_3/2 - 4I_{15/2}$ transitions due to the heavy doping. Although the tunability of upconversion ability with respect to doping concentration was limited in the visible region for Yb^{3+}/Tm^{3+} co-doped materials, intense NIR emission was obtained for the first time for layered perovskites due to the relaxation of $3H_4 - 3H_6$ transition. On the other hand, Er^{3+}/Tm^{3+} co-doped materials depicted 980 nm driven NIR emission, two-photon excited green emission due to the $4S_3/2 - 4I_{15/2}$ with $2H_{11/2} - 4I_{15/2}$ transitions, and red emission due to the $4F_9/2 - 4I_{15/2}$ transition of Er^{3+} ions. Moreover, the layered materials were exfoliated by chemical delamination resulting in single nanosheets with a thickness varying from 2 to 3 nm and a lateral size up to 2 μ m. These monolayers showed weaker upconversion behavior compared to their bulk form. NIR emission based on the $3H_4 - 3H_6$ transition of Tm^{3+} ions for the Er^{3+}/Tm^{3+} co-doped nanosheets has been preserved despite the acid and solvent treatment during the chemical exfoliation. Upconversion properties of the nanosheets structured nanofilms were also studied using the layer-by-layer method. In addition, preliminary studies of surface RAMAN spectroscopy measurements were conducted for the single nanosheets for the first time by coating the nanosheets via Langmuir-Blodgett method on the patterns obtained by nanosphere lithography.
Anahtar Kelimeler:	2B malzemler , nanofilm, frekans yükseltme, katmanlı perovskitler
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Evet
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Upconversion properties of Tm^{3+} - Er^{3+} co-doped layered perovskites and in-vitro cytotoxicity of their exfoliated nanomaterials (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- DALDIRMALI KAPLAMA SİSTEMİ İLE 2B MALZEMELERİN KAPLANMASI (Makale - Diğer Hakemli Makale), 3- Concentration based multicolor upconversion emission of lanthanides Co -doped Ruddlesden-Popper type layered perovskites (Makale - Diğer Hakemli Makale), 4- Layer-By-Layer System for 2D Materials (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),