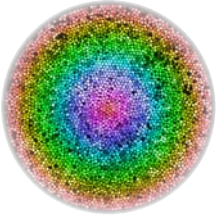


Nanokristaller

Yoğun madde fiziği derslerinde ideal kristalin tanımında kullanılan ölçütlerden biri de kristalin sonsuz büyüklüklerde olmasıdır. Oysa, gerçek kristaller sonlu büyüklüklerdedir. Kristallerin büyüklükleri milimetrikten, gözle görülürden, elle tutulurdan ancak özel mikroskoplarda görülebilecekleri nanometrik büyüklüklere indirildiğinde, büyük iken gözlenemeyen bazı yeni özellikler kendini gösterir. Bu özellikler, çoğu zaman kuantum mekaniği kullanılarak hesaplanabilir ve öngörülebilir. Nanometrik büyüklükteki kristallere birçok örnek verilebilir. Bunlardan belki de en eskiden beri bilinen ve en çok kullanılanı altındır. Uzun öğütme süreçleri sonucu elde edilen nanometrik büyüklükteki altın nanoparçacıklar, büyükken sahip oldukları rengin yerine daha farklı renkler gösterdiklerinden, Ortaçağ Avrupasında kilise pencerelerinin ve kâselerin renklendirilmesinde kullanılmıştı. Günümüzde hemen her çeşit nanokristal üretimi ve kullanımı yaygınlaşıyor. Kaplama teknolojilerinden güneş pillerine, flaş belleklerden biyosensörlere kadar geniş bir yelpazede uygulama alanı bulan nanokristallerle kanserli hücrelerin manyetik olarak yok edilmesi bile düşünülüyor.

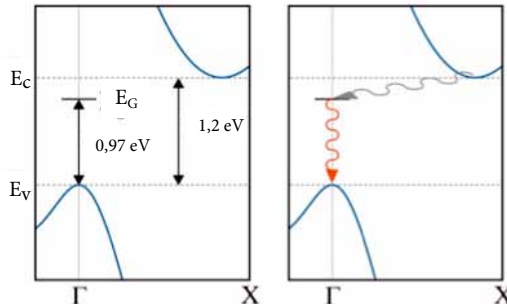


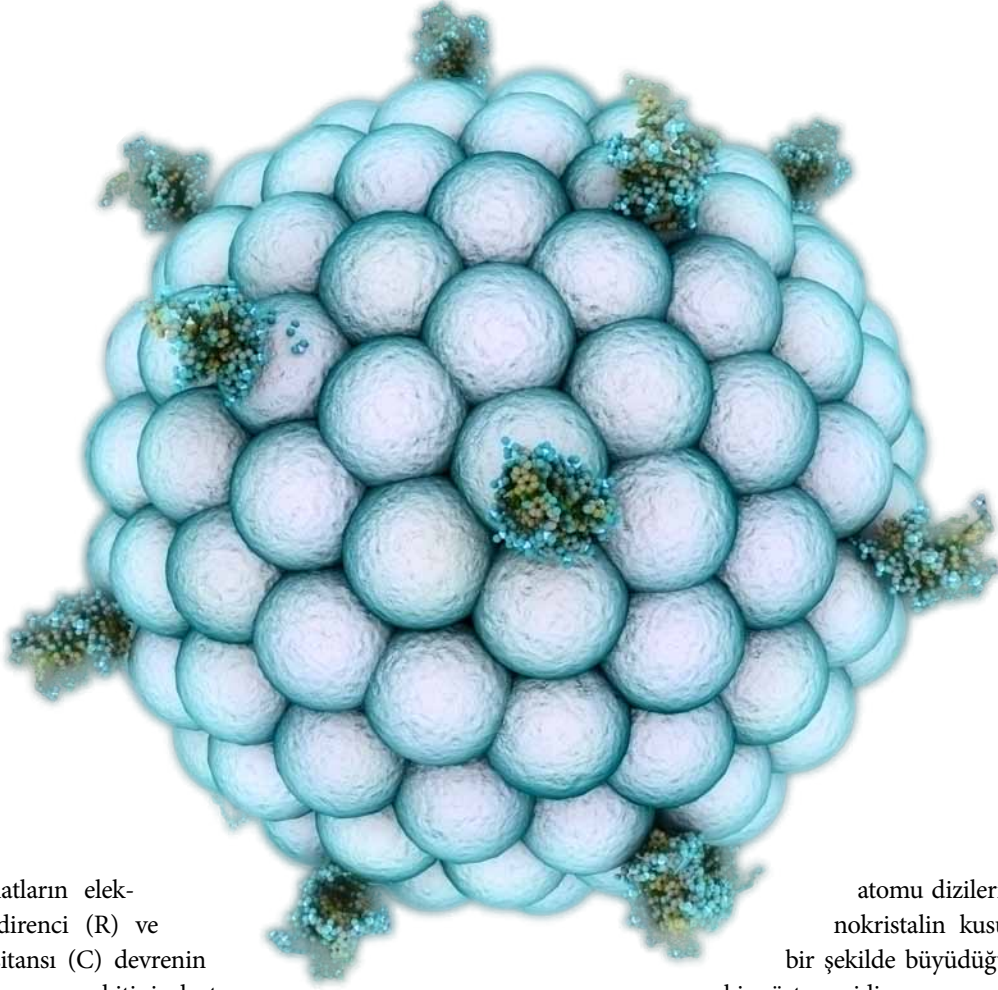
Mikroelektronik dünyasının vazgeçilmez elementi silisyum (Si) başta olmak üzere, birçok yarı iletken malzemeden nanokristaller elde edilebilir. Nanometrik büyüklükte ortaya çıkan yeni özelliklere en çarpıcı örneklerden biri silisyumdur. Yarı iletkenlerde, iletkenlik elektronlarının alabileceği en küçük enerji değeri ile değerlik elektronlarının alabileceği en büyük enerji değeri arasında hiç bir elektronun alamayacağı enerjilerin bulunduğu yasak enerji bölgesi vardır. Bu bölgenin genişliği silisyum kristalleri için oda sıcaklığında 1,12 eV'tur (elektronVolt). Silisyumda iletkenlik elektronlarının alabileceği en küçük enerji değerine karşılık gelen elektron momentumu ile değerlik elektronlarının alabileceği en büyük enerji değerine karşılık gelen elektron momentumu birbirinden çok farklıdır. (Şekil 1).

Elektronların iletkenlik bandından değerlik bandına geçişleri sırasında hem enerjinin hem de momentumun korunması gerekir. İletkenlik bandındaki en küçük enerji durumundaki elektron, değerlik bandındaki en büyük enerji durumuna geçmek ister. Ancak her iki durumun momentum değeri çok farklıdır. Bu durumda, iletkenlik bandındaki elektron değerlik bandına geçerken aradaki farkı kristalin örgü titreşimlerini uyararak karşılar. Bu nedenle geçişler yavaştır ve geçiş sırasında enerjinin korunumu gereği ortaya çıkan kızılötesi ışımaya da çok zayıftır. Öte yandan, silisyumun büyüklüğü birkaç nanometreye indiğinde, elektronların enerji dağılımları değişir, elektron geçişleri sırasında momentum farkının karşılanmasına gerek kalmadığından elektron geçişleri daha kolay olur ve silisyum nanokristalleri elektromanyetik tayfın görünür bölgesinde çok daha kuvvetli ışımaya gösterir. Silisyumun kuvvetli ışınması teknolojik olarak çok önemlidir. Mikroelektronik devrelerin vazgeçilmez malzemesi olan silisyumun kuvvetli olarak ışınması halinde sadece elektronik fonksiyonlar için değil optik fonksiyonlar için de bir malzeme elde edilmiş olur.

Günümüz mikroişlemcilerinde hızı sınırlayan en önemli faktörlerden biri transistörlerin hızı değil transistörler arası iletimi sağlayan iletken hatlardır.

Şekil 1.
Silisyum kristalinde iletkenlik bandındaki elektronun değerlik bandına geçişi. Düşey eksen elektron enerjisine, yatay eksen elektron momentumuna karşılık gelir.





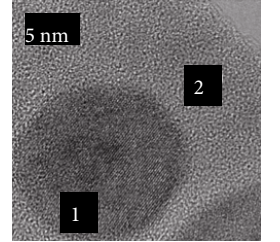
Bu hatların elektrik direnci (R) ve kapasitansı (C) devrenin (RC) zaman sabitini oluşturur, uzun zaman sabitleri de iletişimi boğar.

Uzun iletim hatları devrelerin yavaşlaması demektir. Mikroelektronik devreler arası iletişimin ışıkla yapılması bu ve benzer sorunlara bir çözümdür. Bu amaçla silisyum nanokristallere dayalı ışık saçan diyotların (LED) geliştirilmesi için yoğun çaba gösterilmektedir. Çeşitli dielektrik ortamlarda büyütülen nanokristaller kullanılarak yapılan LED'lerin ışık verimleri hâlâ istenenden daha düşüktür, ancak silisyum nanokristallere dayalı lazerlerin üretilmesi umudu vardır. Elektrik güç kaynağı kullanılarak yapılacak silisyum lazeri şüphesiz bilim ve teknoloji dünyasında büyük yankı yapacaktır. Yüksek güçte ışık saçan silisyum LED'lerin ve daha da iyisi lazerlerin geliştirilmesi halinde mikroişlemci devrelerinde hız artışı sağlanmasının yanı sıra birçok başka ihtiyacın da karşılanacağı şüphesizdir. Bir silisyum nanokristalinin elektron mikroskopisi ile elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir. Bu şekilde, silisyum nanokristal, amorf silisyumoksit bir matris içindedir. Şekle dikkatli bakıldığında 1 ile gösterilen koyu dairesel bölgede gözlemlenen düzenli silisyum

atomu dizileri, nanokristalin kusursuz bir şekilde büyüdüğü bir göstergesidir.

Günümüz bilgisayar ve cep telefonu teknolojisinde önemli elemanlardan biri de bellek kapasitesidir. Mevcut teknolojilerin sınırlarını zorlamak ve daha küçük hacimlere daha büyük bellek kapasitesi sığdırmak için düşünülen yöntemlerden biri de nanokristallere dayalı flaş belleklerdir. Üst üste koyulan metal-oksit-yarı iletken tabakalardan oluşan MOS kapasitörler elektronik devrelerde de çok sık kullanılır. Bu şekilde tasarlanan bellek elemanlarında silisyum nanokristaller oksit tabakasının içine gömülür. Kapı geriliminin değerine göre, nanokristallere elektronlar yüklenir (yazma işlemi) veya deşarj edilir (silme işlemi) (Şekil 3). Bu tip belleklerin geliştirilmesinde sorun, bütün nanokristallerin aynı büyüklükte yapılması koşuludur.

Silisyum nanokristallerin üretilmesinde kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan biri plazma ile hızlandırılmış gaz fazından kimyasal depolama (PECVD) yöntemidir. Silisyum nanokristalleri için uygun oranlarda karıştırılan SiH_4 (silisyum hidrür) ve N_2O (diazot monoksit) gazlarının, 13,5 MHz rf alanında iyonize edilmesi ile 250°C 'ye ısıtılan si-



Şekil 2. Silisyumoksit içindeki silisyum nanokristalin geçirgen elektron mikroskobu ile elde edilmiş görüntüsü. 1 nanokristalin olduğu bölgeyi, 2 amorf silisyumoksit matrisi gösteriyor.



Prof. Atilla Aydınli doktorasını Virginia Üniversitesi'nden 1981'de aldı. 1984'de doçent, 1991'de profesör oldu. Halen Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi olan Dr. Aydınli, tümleşik optik aygıtlar, yüzey plazmonları ve plazmon kovukları, nanokristallerin fiziği ve uygulamaları, ultrahızlı lazer madde etkileşimleri konuları ile ilgileniyor. Avrupa Birliği 7. Çerçeve Programı'nda araştırma ve altyapı projeleri yürüttü. Halen TÜBİTAK tarafından desteklenen Gökkuşluğu Enerji adlı, nanokristallerin güneş pillerine uygulamaları ve plazmonik lazerler projelerini yürütmektedir.

lisyum kristal dilimlerinin üzerine, silisyum zengin silisyumoksit ince filmi büyütülür (Şekil 4) ve daha sonra asal gaz ortamında 1000°C civarındaki yüksek sıcaklıklarda tavllanır. Oluşan nanokristaller, başta elektron mikroskopisi olmak üzere çeşitli analitik yöntemlerle büyüklük, kristal kalitesi gibi özelliklerinin anlaşılması için incelenir.

Nanokristallerin büyüklükleri birçok özelliklerini etkilediğinden mümkün olduğu kadar bütün nanokristallerin aynı büyüklükte olmasına çalışılır. Periyodik cetvelin IV kolonundaki metaller, örneğin germanyum (Ge) ve silisyum (Si) yarı iletkenlerdir. Elektron geçişleri silisyum gibi olan germanyumda yasak enerji aralığı 0,67 eV'tur. Nano büyüklüklerde üretildiğinde silisyum nanokristallere benzer ve yeni özellikler gösterir. GeH₄ (germanyum hidrür), SiH₄ ve N₂O gazlarının karıştırılması ile elde edilen germanyum katkılı silisyumoksit tabakalar yüksek sıcaklıklarda tavlандıklarında, silisyumoksit matris içine dağılmış olan germanyum atomları bir araya gelerek germanyum nanokristalleri oluşturur. Germanyum nanokristaller elektron mikroskopisinin yanı sıra Raman saçılması ile de gözlemlenebilir. Bu tip Raman saçılmasında örnek üzerine düşürülen ışık, katının titreşim kiplerini uyarır ve enerji kaybeder. Geri saçılan daha düşük enerjili ışığın dalga boyu dolayısıyla da enerjisi ölçülerek, bu titreşim kiplerini uyarmak için gereken enerji bulunur. Her yarı iletkenin titreşim kiplerinin enerjisi farklı olduğundan, ölçülen enerjinin büyüklüğünden malzeme tanımlanabilir. Bu tip ölçümlere bir örnek Şekil 5'te verilmiştir. Şekilde farklı sıcaklıklarda tavlanan farklı örneklerde, Raman saçılması sırasında elde edilen germanyum nanokristal titreşim kiplerine karşılık gelen tayflar gösterilmiştir. Düşey eksen geri saçılan düşük enerjili ışığın şiddetini, yatay eksen ise gönderilen ve geri saçılan ışıkların enerji farkını vermektedir. Bu fark titreşim kiplinin enerjisidir.

625°C'den 1000°C'ye kadar farklı sıcaklıklarda tavlanan germanyum katkılı silisyum dioksit filmlerde, germanyum nanokristal oluşumu, germanyumun 300 cm⁻¹ dalga sayısındaki titreşim kiplinin (optik fonon) saçılması ile izlenebilir. 650°C'de başlayan nanokristal oluşumu, artan sıcaklıkla artar

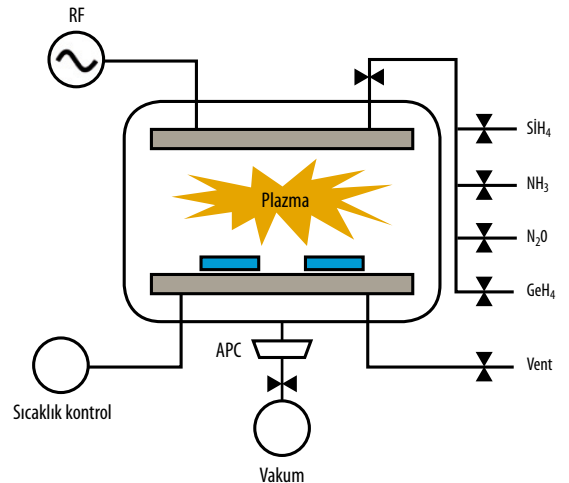
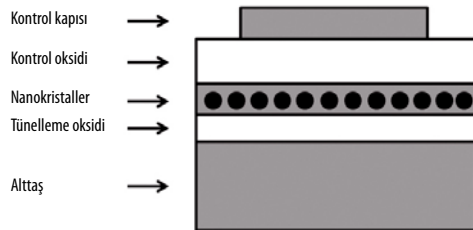
ve nanokristaller büyür. 875°C tavlama sıcaklığında oluşan kusursuz nanokristal, daha yüksek sıcaklıklarda bir kısım germanyumun atomlarının difüzyonla alttaş silisyuma ulaşması ile germanyum nanokristallerin yanı sıra silisyum ile alaşım da oluşturur. Bu durumda birbirine çok yakın iki farklı tepe noktası ortaya çıkar ve bu durum tepe noktasının genişlemesine yol açar.

Başta silisyum olmak üzere, çeşitli yarı iletkenlerden yapılan nanokristallerin olası kullanım alanları gün geçtikçe artıyor. Bu olası kullanım alanlarından biri de güneş pilleridir. Mevcut güneş pili teknolojileri güneş ışığının değişik dalga boylarını yeterince kullanamaz. Güneş 6000 K'de ışyan bir siyah cisim gibi düşünüldüğünde kızılötesinden morötesine kadar çok geniş bir tayfta ışıyır. Hiç bir güneş pili bütün bu dalga boylarındaki bu ışımamın tamamını elektrik enerjisine çeviremez. Farklı yarı iletken malzemeler farklı dalga boylarındaki enerjiyi elektrik enerjisine çevirir. Bu duruma bir çözüm olarak, farklı yarı iletkenlerden yapılan güneş pillerinin üst üste bindirilerek, üstteki pilde soğurulamayan ışığın alttaki güneş pili tarafından elektrige çevrilmesidir. Ancak bu son derece karmaşık ve bir o kadar pahalı bir işlemdir. Son yıllarda ortaya atılan önerilerden biri hem Güneş'in ışıma tayfından daha fazla faydalanmak hem de ortaya çıkan elektronların akıma katkısını artırmak için güneş pillerini oluşturan tabakaların içine nanokristaller yerleştirilmesidir (Şekil 6). Bu tip yapıların tamamen farklı çaplardaki silisyum nanokristallerden oluşturulması kadar, farklı malzemelerden yapılan nanokristallerden oluşturulması da olasıdır.

İlginç bir başka nanokristal sistemi çekirdek-kabuk ikilisi olarak adlandırılan yapılarıdır. Bu tip nanokristallerde çekirdek adı verilen nanometrik büyüklüklerdeki küresel yarı iletken parçacıkların üzeri farklı bir malzeme ile kaplanır. Bir portakalı andıran bu yapıda çekirdek malzemesi, örneğin çinkosülfür

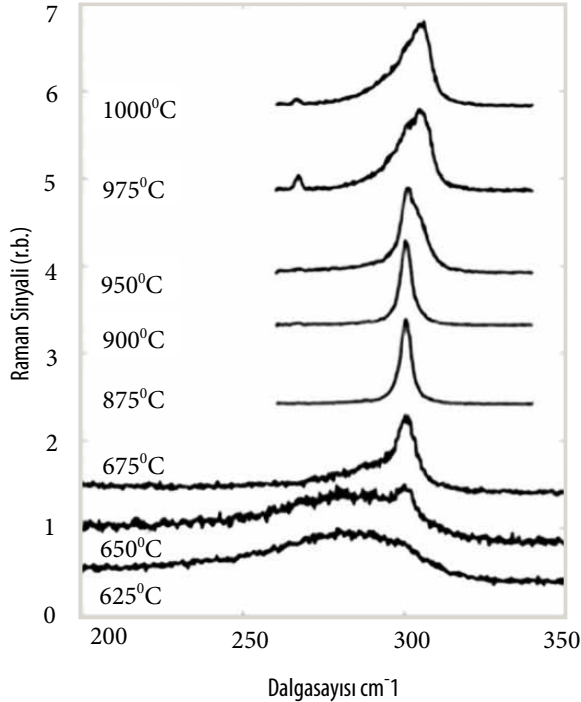
Şekil 3. Flaş belleklerde kullanılan nanokristal tabanlı MOS elemanların yapısı. (Solda)

Şekil 4. Silisyum zengin silisyumoksit tabakalarının büyütüldüğü PECVD reaktörü. (Sağda)



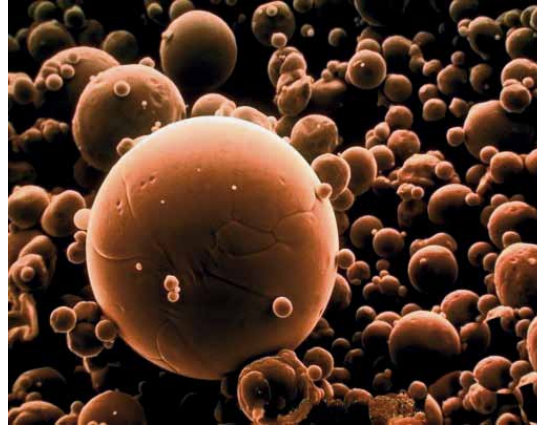
(ZnS), kabuk ise kadmiyum selenürden (CdSe) oluşabilir. Bu tip nanokristallerin çapları değiştirildiğinde ışınım dalga boyları, yani renkleri değişir (Şekil 7). Bu tip kristallerin bir çok uygulama alanı olabilir. Örneğin bu tip çekirdek-kabuk nanokristalleri metal yüzeylerindeki elektronlarla etkileşerek nanometrik büyüklüklerde lazerlerin yapımına olanak sağlayabilir.

Amorf ve kristal nanoparçacıklar biyomedikal alanında da kullanım sahası buldu. Nano büyüklüklerde üretilen ilaçlar, etkin yüzey alanı arttığı için daha etkili ve hızlı etki eder, bu da hastaya verilen ilaç miktarının birkaç kat kadar azalmasını sağlar. Piyasada bulunan ve nanoteknoloji kullanılarak üretilen 5 ilacın satışı yıllık 1,8 milyar dolara ulaşmıştır. Öte yandan nanoparçacıkların tıbbi tedavilerde kullanılması konusunda 1000'den fazla patent başvurusu yapılmıştır. Nanoparçacıkların kanserli hücrelerin teşhisi ve tedavisinde kullanımı konusunda elde edilen umut verici sonuçlar modern tıp için heyecan vericidir. Nitekim, bu amaçla altın nanoparçacıkların kanserli hücrelerin teşhisinde ve tedavisinde kullanılması düşünülüyor. Kanserli hücrelerin teşhisi konusunda yapılan çalışmalarda, farklı moleküllerle kaplı nanoparçacıkların, kızılötesi ışık altında kanser işaretleyicilerle (marker) karşılaştıklarında onları tanıdıkları ve farklı şekilde ışın yaydıkları gözlemlenmiştir. Böylece, kanser teşhisinin bir damla kan ile küçük bir çip üzerinde yapılabilmesi mümkündür.



Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda tavlınmış örneklerde germanyum nanokristallerden Raman sağılması. 300 cm^{-1} deki belirgin tepe noktası germanyum nanokristalinin titreşim kipiştir.

Altın nanoparçacıkların yakın kızılötesi ışık altında ısınması da kanser tedavisinde kullanılabilecek bir özelliktir. Altın nanoparçacıklar 1 watt civarı ışığa maruz kaldıklarında yüzey sıcaklıkları birkaç yüz dereceye kadar çıkabilir. Bu durum kanserli hücrenin buharlaşarak yok olması için yeterli bir sıcaklıktır. Üzerleri özel moleküllerle kaplanan altın nanoparçacıklar vücuda verilerek kanserli hücrelerde birikmeleri sağlanır. Bu şekilde kanserli hücrelere kilitlenen altın nanoparçacıklar sayesinde, yakın kızılötesi ışık kullanılarak çevreleri ısınmadan altın nanoparçacıklar ısıtılabilir ve kanserli hücreler yok edilebilir. Burada önemli olan özellik bu sıcaklık artışının sadece altın nanoparçacıkların bulunduğu kanserli hücrelerde gerçekleşmesi ve kanserli olmayan diğer hücrelerin bu artıştan etkilenmemesidir. En önemli teknik problem, altın nanoparçacıkların sadece kanserli hücrelere yöneltilmesidir. Bu iki şekilde sağlanabilir. Altın nanoparçacıklar yüzey yapıları bozulmuş olan kanserli hücrelerin içine girebilir, ama kanserli olmayan hücrelerin içine giremez. Daha etkili bir yöntem ise altın nanoparçacıkların üzerlerinin özel bir protein ile kaplanması ve bu protein kaplı altın parçacıkların doğrudan kanserli hücrelere yöneltilmesidir. Altın nanoparçacıklar ile kanser tedavisi deney hayvanları üzerinde başarılı sonuçlar vermiştir, ancak tedavi amaçlı kullanılmaya başlanmasının daha 10 yıl kadar sürebileceği tahmin ediliyor.



Nanoparçacığın elektron mikroskop görüntüsü

Bu yazı AB 7. ÇP tarafından desteklenen Unam_Regpot projesi (No: 203953) çerçevesinde yazılmıştır.

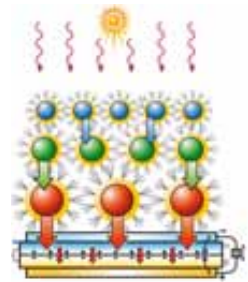
Kaynaklar

Bhattacharya, K. ve Das, D., "Nanocrystalline silicon films prepared from silane plasma in RF-PECVD, using helium dilution without hydrogen: structural and optical characterization", *Nanotechnology*, Sayı 18, s. 415-704, 2007.
Choi, W. K. ve Chim, W. K., Heng, C. L. ve L. W. Teo, Ho, V. ve Ng, V. Antoniadis, D. A. ve Fitzgerald, E. A., "Observation of memory effect in germanium nanocrystals embedded in an amorphous silicon oxide matrix of a metal-insulator-semiconductor structure", *APPLIED PHYSICS LETTERS*, Sayı 80, 2002.

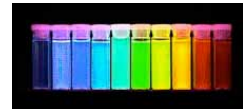
Takeoka, S., Fujii, M., Hayashi, S. ve Yamamoto, K., "Size-dependent near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in SiO₂ matrices", *PHYSICAL REVIEW B*, Sayı 58, 1998.
Xiaohua Huang, Prashant K. Jain, Ivan H. El-Sayed and Mostafa A. El-Sayed, "Determination of the Minimum Temperature Required for Selective Photothermal Destruction of Cancer Cells with the Use of Immunotargeted Gold Nanoparticles", *Photochemistry and Photobiology*, Sayı 82, 2006.
Yezhelyev, Maksym V., Gao, X., Xing, Y., Al-Haji, A., Nie, S., O'Regan, R. M., "Emerging use of nanoparticles in diagnosis and treatment of breast cancer", *Lancet Oncology*, Sayı 7, 2006.



Ömer Salihoglu
2001 yılında ODTÜ Fizik Bölümü'nde lisans programını tamamladı. 2009 yılında Temple Üniversitesi (PA/USA) Fizik Bölümü'nde doktorasını tamamladı. Şu anda Bilkent Üniversitesi'nde doktora sonrası araştırmacı olarak çalışıyor. Süperörgü kızılötesi fotodetektörler başta olmak üzere nanokristaller, grafen ve tümleşik optik konularında çalışmalarını sürdürüyor.



Şekil 6. Çok katlı nanokristal güneş pillerinin şematik gösterimi



Şekil 7. Farklı çaplardaki nanokristallerin ışınım sonucu ortaya çıkan renkler