

# Plazmonik Uygulamaları İçin Geniş Alanlı Dielektrik Yüzeylerin Kontrollü Asimetrik Metal Nanoyapılarla Donatımları

Program Kodu: 1001

Proje No: 115F167

Proje Yöneticisi: **Doç. Dr. Alpan Bek** 

> KASIM 2018 ANKARA



#### Önsöz

Projemiz dielektrik yüzeylerin üzerinde şekilleri kontrollü bir şekilde asimetrik geometride bulunan plazmonik metal nano yapıların geniş alanlarda ucuza ve hızlı bir şekilde üretilebilmesi amacıyla deşik maske litografisi (DML) adı verilen tekniğin geliştirilmesi üzerinedir. Plazmonik nano yapılar fotonik uygulamalarda ışık ile numune arasındaki etkileşimi güçlendiren ve yönlendiren bir arayüz görevindedir. Plazmonik aygıtlar Optik sensörlerde, fotovoltaik aygıtlarda, optik iletişimde ve optik spektroskopide alan artırıcı birer optik anten işlevi görürler. Bu aygıtların özellikleri şekil ve boyutlarına son derece bağlı olduğundan geleneksel olarak elektron demet litografisi gibi oldukça pahalı ve dar alanlarda üretime uygun tekniklerin yardımıyla üretilmektedirler. Projede elde ettiğimiz ilerlemeler sonucu yalnızca simetrik olmayan asimetrik geometrilerde bile nano boyutlarda plazmonik yapıları geniş alanlarda hızlı ve ucuza üretmiş bulunuyoruz. Proje çerçevesinde bu aygıtların üretim, karakterizasyon ve bir kaç alanda uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Projemiz TÜBİTAK ARDEB 1001 programı çerçevesinde desteklenmiştir.



# İçindekiler

Önsöz			ii
İçindekiler			iii
Tablo ve Şekil Listesi			v
Özet			х
Abstract			xi
1. GİRİŞ			1
2. L	İTERATI	ÜR ÖZETİ	4
3. G	BEREÇ V	'E YÖNTEM	12
3.1 DML için deşiklerin oluşturulması			12
3.2 Deşik maskelerin hazırlanması			
3.3	3.3 Deşiklerden malzeme buharlaştırılması ile yüzey nano şekillendirme		
3.4	Diğer üretim gereçleri		
	3.4.1	Oksijen Plazma Deşme yöntemi ile alt oyukların oluşturulması	19
	3.4.2	Arayüz Kaplama Sistemi	19
3.5	Karakte	erizasyon ve görüntüleme gereçleri	20
4. BULGULAR			22
4.1	Rastgele Dağılmış Deşik Maske Litografisi		22
	4.1.1	Nano küre kaplama çalışmaları	22
	4.1.2	Altoyukların oluşturulması	23
	4.1.3	Deşik küçültme çalışmaları	27
	4.1.4	Plazmonik yapıların üretimi ve karakterizasyonu	30
	4.1	1.4.1 Nano disklerin DML ile üretimi, optik karakterizasyon ve numer	ik
		hesaplamalar ile karşılaştırmalı analizler	30
	4.1	1.4.2 İki eksen örnek tutucu hassas motor kontrolü ile karmaşık yapıl	arın
		üretilmesi ve karakterizastonu	34
	4.1	1.4.3 Plazmonik ikili disk dimerlar, üretim ve karakterizasyonu	39
4.2	Periyoo	lik Deşiklerin oluşturulması	43
	4.2.1	Nano kürelerin Ardışık Kaplanması	43
	4.2	2.1.1 Kontrollü buharlaştırma ile kaplama	43
	4.2.1.2 Dönü kaplama		
	4.2	2.1.3 Nanoküre litografisi ile şekillendirilmiş yüzeyler üzerinde yüzey	artırımlı
		Raman Ölçümleri	46
	4.2.2	Ardışık kaplanan Nano kürelerin küçültülmesi	47
	4.2.3	6 gen birim göze yapısında plazmonik yüzey dekorasyonu	50
	4.2.4	Arayüz periyodik nanoküre kaplama	52



4.2.5 Nano küre Fotolitografisi	53	
4.2.6 İki pozlama holografik litografi	56	
4.2.6.1 Pozitif foto direnç		
4.2.6.2 Negatif foto direnç		
4.2.6.3 Pozlama testleri		
4.2.7 Deşik maske katmanının belirlenmesi ve aşındırılması	66	
5. TARTIŞMA/SONUÇ		
5.1 İş Paketleri Sonuçlarının Analizi ve Başarı Kriterleriyle Karşılaştırmaları	68	
Proje Çıktıları		



#### Şekil Listesi

**Şekil 1.** (a) Altı oyuk deşiklerden değişebilir açı ile madde kaplanması, (b) İki eksen etrafında dönebilen örnek tutucu motorize örnek tutucu şematik gösterimi

**Şekil 2.** Plazmonik (mavi) ve metamateryal (sarı) alanlarında her yıl basılan makale sayısı. İç resimlerde dönüm noktası niteliğinde gösterilen önemli çalışmalar gösterilmektedir

**Şekil 3.** Sağ: Sabit açılı buharlaştırma ile üretilmiş çeşitli metal yapılar Sol: Motorize örnet tutucu ile buharlaştırılmış DML'nin geometrik çeşitliliğini göstermek için üretilmiş çeşitli nano yapılar

**Şekil 4.** DML ile üretilmiş farklı nano geometrilerin Raman artırımının incelenmesi. Sol: Üretilen yapıların AFM görüntüleri, Sağ: Raman artırımlarının karşılaştırılmalı gösterimi

**Şekil 5.** DML ile bölgesel maruz bırakılan dönebilen örnek yönteminin birleştirilmesi ile üretilmiş çeşitli yapılar ve karakterizasyonları.

**Şekil 6.** Nano küre fotolitografisi işlem basamakları, kürenin 365nm ile ışıtılması sonucu oluşan odak simülasyonu Sağ: Negatif ve pozitif foto direnç kullanılmasıyla oluşturulmuş paralelkenar birim göz yapısında nano deşik ve adacıklar

**Şekil 7.** Ardışık nano kürelerin aralarındaki deşiklerin kontrol edilmesi ve polar ve azimut açılarla oynanarak 6gen bitim göze yapısında üretilmiş periyodik nano geometrilerin SEM görüntüleri.

**Şekil 8.** Nano hilal yapıların nano küre dekore edilmiş yüzeylere açılı buharlaştırma ile üretimi.

**Şekil 9.** Nano küre litografisinin gölgeleme özelliklerinin kullanılması ile üretilmiş 6gen birim göze yapısında karmaşık geometrilerde nano yapılar

**Şekil 10.** Sol: DML'nin uygulanmasında önerilmiş ve kullanılmış deşik oluşturma yöntemlerinin şematik gösterimi (a) Aralıklı kolloid kaplama (b) Ardışık kolloid kaplama ve kolloid küçültme (c) İki pozlamalı holografik litografi (d) Ardışık nano kürelerin genişletilmesi yöntemlerini göstermektedir. Sağ: Kullanılan yöntemlerle elde edilecek 1 periyodik olmayan ve 3 farklı periyodik örgüdeki deşiklerin yüzeyde görünümü ve hangi yöntemle elde edildiği

**Şekil 11:** Çift pozlama holografik litografi ve nano küre fotolitografisi kullanılarak kare ve paralelkenar birim göze yapısında periyodik deşikler oluşturmada kullanılacak yöntem basamakları

**Şekil 12.** Sol: Lazer girişim litografisi deney düzeneğinin şematik görüntüsü, sağ: çift pozlama ile oluşturulan deşikli periyodik yüzey görüntüsü

Şekil 13. Proje kapsamında satın alımı yapılmış termal buharlaştırma sistemi

**Şekil 14.** a) Termal buharlaştırma kazanı içindeki buharlaştırma kaynakları b) Termal buharlaştırma sistemi bilgisayarı ve kullanıcı ara yüzü c) ve d) Kazan içerisindeki yazılım kontrollü motorlu iki eksen etrafında dönebilen örnek tutucu



**Şekil 15.** Alt oyuk bölgesinde a) Sabit eğiklikte örneğin kendi etrafında döndürülmesi ile b) örneğin ileri ve geri yönde eğiminin değiştirilmesiyle elde edilen yapı geometrileri

**Şekil 16.** a) 5x10<sup>-5</sup> torr b) 2x10<sup>-6</sup> torr vakum basıncında DML ile oluşturulmuş ikili yapıların SEM görüntüsü

Şekil 17. Laboratuvarlarımızdaki oksijen plazma aşındırma sistemi

Şekil 18. Makine atölyemizde ürettiğimiz Langmuir tipi kaldıraç sistemi

**Şekil 19.** Sol: Karanlık alan spektroskopisinin şematik gösterimi, Sag:Laboratuvarımıza kurduğumuz karanlık alan yoğuşturuculu geçirim mikroskopu

**Şekil 20.** PDDA derişiminin yüzey doluluğuna etkisinin incelendiği SEM görüntüsü a) kütlece %0.05lik solüsyonla kaplanmış yüzey b) kütlece %0.2lik solüsyonla kaplanmış yüzey

**Şekil 21.** Parçacık süspansiyon derişiminin yüzey doluluğuna etkisinin incelendiği SEM görüntüsü a) kütlece %0.013lük süspansiyon ile kaplanmış yüzey b) kütlece %0.026lık solüsyonla kaplanmış yüzey c) kütlece %0.052lik süspansiyonla kaplanmış yüzey

**Şekil 22.** Sol: AZ5214 ve PMMA dirençlerin 5 sccm gaz akısında oksijen plazma altında aşınma derinliği grafikleri Sağ: Oksijen plazma cihazının gaz akısına göre AZ5214 foto direnci aşındırma miktarı

**Şekil 23.** Oksijen plazma oyma işleminden önce deşiklendirilmiş 30 nm Au kaplı örneğin AFM görüntüsü ve çizgi üzerinden alınmış pürüzlülük grafiği

**Şekil 24.** 45 dakika %100 RF gücünde oksijen plazma oyma işleminden sonra 30 nm Au kaplı örneğin AFM görüntüsü ve çizgi üzerinden alınmış pürüzlülük grafiği

**Şekil 25.** 45 dakika %50 RF gücünde oksijen plazma oyma işleminden sonra 30 nm Au kaplı örneğin AFM görüntüsü ve çizgi üzerinden alınmış pürüzlülük grafiği

**Şekil 26.** Üst: Sırasıyla 40 dakika ve 20 dakika oksijen plazma ile deşiklerin altlarının oyulmasıyla üretilen disk ve dimer yapıların SEM görüntüleri. Alt: alt oyuk genişliklerinin yüksek yakınlaştırma altında incelenmesi

**Şekil 27.** Alt oyukların S1805 foto direncin deşiklerden UV radyasyona maruz bırakılıp geliştirilmesi ile elde edildiği öreklerin Sol: dimer; Sağ: ard arda 3'lu kaplama sonrasında oluşturulan trimer yapıların SEM görüntüleri.

**Şekil 28.** 170 nm silika kürelerin yüzey dağılımı (sol) ve 20<sup>o</sup> açılı buharlaştırmadan sonra oluşan deşikli maske

**Şekil 29.** Açı verilerek dönümlü kaplama ile oluşan deşik boyutunun küçültülme çalışmaları (a) 0<sup>°</sup> deşik çapı 500nm (b) 10<sup>°</sup> deşik çapı 435nm (c) 20<sup>°</sup> deşik çapı 400nm (d) 30<sup>°</sup> deşik çapı 330nm

**Şekil 30.** Kürelerin oksijen plazma yöntemi ile küçültülmesi (a) küçültülmemiş 500nm küreler (b) 5 dk oksijen plazmaya bırakılmış küreler, çap:435nm (c) 10 dk oksijen plazmaya bırakılmış küreler, çap:395nm (d) 20 dk oksijen plazmaya bırakılmış küreler, çap:255nm

**Şekil 31.** Üst: 500nm nanoküreler küçültülmeden Au kaplama ile deşik maske oluşturulmuş yüzey AFM görüntüsü ve çizgi üzerinden yüzey kesiti. Alt: 20 dakika oksijen plazma işlemi sonrasında deşik maskesi kaplanmış PMMA yüzeyi AFM görüntüsü ve yüzey kesiti



Şekil 32. Üst: 150nm Alt: 220nm çapında Au nano diskler.

**Şekil 33.** Sırasıyla 150nm ve 220nm çaplarında ölçülmüş nano disklerin sönümlenme spektrumları

**Şekil 34.** Sırasıyla 150nm ve 220nm nano diskler için numerik olarak hesaplanmış sönümlenme spektrumları

**Şekil 35.** Sırasıyla 150 ve 220 nm çapında nano disklerin SEM görüntüleri ve karanlık alan optik mikroskobu görüntüleri

**Şekil 36.** Soldan sağa sırasıyla 150nm ve 220nm disklerden oluşan örneklerden alınan karanlık alan spektrokopi grafikleri

**Şekil 37.** Üst: Soldan sağa sırasıyla 150nm ve 220nm diklerden oluşan örneklerden alınan karanlık alan spektrokopi grafikleri, Alt: Soldan sağa 150nm ve 220nm çapında diskin cam tarafından 32° ve 40° açı ile aydınlatıldığında saçılım eğrileri

**Şekil 38:** Farklı yüzey ağları ile yapılandırılmış 150nm nano-disklerin sınır elemanı yöntemi ile hesaplanan saçılım spektrumlarının karşılaştırılması

**Şekil 39.** Ürettiğimiz ayrık çember çınlayıcı yapıların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, soldan sağa yakınlaştırma miktarları artmaktadır.

**Şekil 40.** Çift eksenli motor kontrollerini efektif kullanarak DML ile üretilmiş karmaşık geometride nano yapılar

Şekil 41. Üretilmiş asimetrik yapıların SEM görüntüleri ve üretim detayları

**Şekil 42.** sırasıyla 1,2 ve 5nolu örneklerin üst: tavlanmamış alt: 200°C de 10 dk. tavlandıktan sonraki SEM görüntüleri

**Şekil 43.** sırasıyla 2, 3, 4 ve 5 nolu yapılardan toplanan saçılım spektrumları

**Şekil 44.** 1 numaralı yapının sol: üretim sonrası sağ: 200°C de 10 dk tavlandıktan sonra toplanmış saçılım grafikleri. Altta gaussian tepe fit analizi gösterilmiştir. Mavi ve kırmızı eğri kümülatif toplandıklarında yeşil eğriyi vermektedir

Şekil 45. Sırasıyla dimer1 ve dimer2 SEM görüntüleri

**Şekil 46.** İkili dimer yapıların dimer eksenine dik ve parallel aydınlatma kullanılarak elde edilmiş şaçılım çınlama grafikleri. Sağ: dimer1 Sol: dimer2

**Şekil 47.** Paralel ve dik polarizasyon aydınlatma için etkileşen diskler arasındaki mesafeye bağlı simülasyon çalışması. Hesaplamalarda diskler arası uzaklıklar 10nm, 20nm ve 30nm olarak seçilmiştir.

Şekil 48. Polarize olmayan lazer BCB kaplı yüzeylerin Raman spektrum sinyali

**Şekil 49.** Polarize lazer ile dimer2 üzerinden dimer eksenine paralel ve dik olarak toplanmış SERS sinyali

**Şekil 50.** a) Cam üzerine uygun olmayan derişimde kaplanmış nano küre kaplaması b) Cam üzerine optimizasyonu yapılmış nano küre kaplaması SEM görüntüleri



**Şekil 51.** Cam yüzeyine ardışık kaplanmış nano kürelerin oksijen plazma ile küçültülmesi ile oluşturulmuş paralelkenar birim göze yapısında periyodik yapı

Şekil 52. Kontrollü kurutma yöntemi ile üretilmiş ardışık nano kürelerin SEM görüntüsü

**Şekil 53.** Ardışık nanokürelerin gümüşle kaplanıp aseton içerisinde kürelerin kaldırılmasından sonra kalan yüzey. Sol: tek katman ardışık kürelerin ardında kalan nanoparçacıklar, Sağ: Çift katman ardışık yapının ardında kalan nanoparçacıklar

Şekil 54. Nano küre litografisi ile elde edilmiş yüzeyden alınan sönümlenme grafiği

**Şekil 55.** Dönü kaplama yöntemi ile oluşturulmuş tek katman nanoküre yüzeyi SEM görüntüsü.

**Şekil 56.** Polistiren tek katman nano parçacıkların Ag kaplandıktan sonra yüzeylerinden alınan SERS sinyali

**Şekil 57.** (a) Ardışık tek katman kaplanmış nano küreler, (b) Oksijen plazması ile boyut küçültme işleminden sonra yüzeyin SEM görüntüsü

**Şekil 58.** Sodium Dodecyl Sulfate çözeltisi kullanılarak hazırlanmış alttas üzerinde nanoküre boyut küçültme deneyi sonrası yüzeyin SEM görüntüsü

**Şekil 59**. 105C de 15 dk pişirildikten sonra oksijen plazma ile küçültülmüş ardışık nano küreler

**Şekil 60.** 1000 nm çapında nano kürelerin ardışık kaplanıp (a) ısıl işlem uygulanmamış (b) 105 °C 10 dakika (c)105 °C 16 dakika (d) 105 °C 20 dakika ısıtıldıktan sonraki SEM görüntüleri

**Şekil 61.** Açılı kaplama ile ardışık nano küre deşik maskelerden kullanılarak üretilmiş altıgen birim göze düzenliliğinde nano yapılar

**Şekil 62.** Çeşitli Lanmuir-Blodgett arayüz kaplama denemelerinden sonra PMMA yüzey görüntüleri (a)dan (c) ye kullanılan süspansiyonda nanoküre yoğunluğu artırılmıştır

**Şekil 63.** 1.5 µm nano küre kaplı foto direnç yüzeyinin sol: 5sn sağ:10 sn pozlanması ve geliştirilmesi sonucu elde edilmiş deşikler

Şekil 64. Nano küre fotolitografisinin DML ile kullanımı için planlanan işlem basamakları

**Şekil 65.** sol:Krom üzeri nano küre litografisi ile üretilmiş deşikli yapı. Sağ: krom aşındırması ve alt katman geliştirilmesi sonrası yüzeyin SEM görüntüleri

Şekil 66. Kaplama sonrası krom ince film yüzeyi çatlakları

**Şekil 67.** Holografik litografi 90 derece çift pozlama ile üretilmiş kare birim göze yapısında foto direnç a) 160 saniye pozlama süresi b) 140 saniye pozlama süresi

**Şekil 68.** Üst: Tek holografik litografi pozlaması ile oluşturulmuş grating yapısında örneğin AFM görüntüsü. Alt sol: oksijen plazma öncesi yüzeyin kesit görüntüsü. Alt sağ: oksijen plazmaya maruz bırakıldıktan sonra yüzey kesit görüntüsü

**Şekil 69.** Çift pozlama holografik litografi sonrası Su-8 örnek yüzeyinin SEM ve AFM görüntüleri



**Şekil 70.** Sırasıyla; 20s, 25s, 25s ve 27.5s surelerle pozlanmış Su-8 yüzeyinden alınmış AFM görüntüleri

**Şekil 71.** 27.5s pozlanmış ve geliştirilmiş Su-8 yüzeyin sırasıyla 0 dk, 6 dk, 10 dk ve 20dk oksijen plazmaya maruz bırakıldıktan sonra alınmış AFM görüntüleri ve 3eksen kesit analizleri.

**Şekil 72.** Uv lazer beam profili, sol: pinhole ve kollimasyon lensi kullanılmamış sağ: 20 µm çaplı delik ile temizlenmiş

Şekil 73. Holografik litografi çift pozlama ile pozlanmış Su-8 yüzeylerin SEM görüntüleri

**Şekil 74.** Si yüzeye 200nm kalınlığında Su-8 yüzeyinin farklı holografik çift pozlama surelerinde AFM görüntüsü

**Şekil 75.** sol: 15saniye pozlanmış örneğin geliştirme sonrası, orta: 2 dakila oksijen plazmaya maruz bırakılmış, sağ: 4 dakika oksijen plazmasın maruz bırakılmış örneklerin AFM görüntüleri

**Şekil 76.** DML için deşik maske katmanı üzerinde sırasıyla 45, 60, 75 ve 90 saniye pozlanmış foto direnç SEM görüntüsü

**Şekil 77.** Holografik litografi simülasyonları, farlkı Lloyd's ayna açılarında aydınlatıldığında ışık yoğunluğu dağılımı

**Şekil 78**. 40nm Su-8 katmanı üzerinde oluşturulan girişim deseni, örnekler sırasıyla 30, 40 ve 50 saniye iki kere holografik pozlanmıştır.

Şekil 79. cam alttaş üzerinde Su-8 foto direnç ile yapılmış pozlama simülasyonları

**Şekil 80.** PMMA üzerine SiO<sub>2</sub> ve üzerine 1:40 oranında seyreltilmiş Su-8 kaplanması sonucu yüzeyde oluşan çatlaklar



#### Özet

Aygıt boyutlarının gitgide küçüldüğü günümüzde nano üretimin giderek önem kazanması kaçınılmaz bir sonuçtur. Ancak araştırmalarda yaygın olarak kullanılan nano üretim teknikleri giderek sınırlarına ulaşmaya başlamıştır. Geniş uygulama alanıyla her gecen gün biraz daha hayatımıza giren plazmonik teknolojileri geliştirilmesi bu sınırı zorlayan arastırmaların basını çekmektedir. Metal nanoyapıların yüksek çözünürlükle geniş alanlarda üretimini sağlayan vöntemler sınırlıdır. Bu vöntemler hem yüksek maliyetleri hem de her geometride nano yapı üretimine izin vermemeleri gibi olumsuzlukları taşır. Desik maske litografisi (DML) nano üretime yeni bir soluk getirebilecek gelişmiş bir yöntemdir. Bu yöntem ile geniş alanlara, yüksek çözünürlükte ve karmaşık veya basit geometrilerde nanoyapıların düşük maliyetle üretebilmesine olanak tanır. Yüksek uygulanabilirliğe sahip bir temel araştırma projesi olarak nitelendirebileceğimiz bu projede amacımız nano üretim konusunda büyük potansiyele sahip olan deşik maske litografisini daha da geliştirerek gerçek potansiyeline yaklaştırmaktır. Bu yöntemin laboratuvarımızda uygulanması ile plazmonik alanındaki teorik ve deneysel çalışmalarımızı ivmelendirmesi, geniş alan üretim desteği sayesinde incelenen yapıların olumlu analiz sonuçları vermesi halinde hemen nihai uygulama alanlarında kullanılması beklenmektedir. DML kaplanacak yüzeyden belli bir uzaklığa yerleştirilen altı oyuk deşikten örneğe açılı bir şekilde metal buharlaştırılması sonucunda metalin deşik altında tam olarak nereye kaplanabileceğinin bilinebileceği, örneğin açısının kaplama sırasında değiştirilmesiyle de ceşitli geometrilerin üretilebileceği fikrine dayanır. Kaplanacak yüzey üzerindeki deşikler yüzeye ne şekilde yerleştirildiyse deşiklerin altlarında kalan örnek yüzeyinde üretilen nano yapılar da aynı şekilde yerleşecektir. DML geliştirme önerimiz deşiklerin yerleşiminin ve çaplarını kontrol edilerek farklı periyodlarda, ayarlanabilir yüzey kapsamaları ve özellik boyutları ile üretilmesini sağlamaktır. Bunun yapılabilmesi için koloidal nanoküre kaplama ve holografik litografi teknikleri kullanılmıştır. Yaptığımız çalışmaların çıktıları DML ile üretilebilecek yapı spektrumunu genişletmiştir. DML'nin öneminin önümüzdeki dönemde daha cok arastırmacı tarafından fark edilmesiyle özellikle plazmonik arastırmalarında ve uygulamalarında yaygın kullanılan bir nano üretim yöntemi olacağını öngörüyoruz.

Anahtar kelimeler: plazmon, metal nanoyapı, deşik maske litografisi



#### Abstract

As the size of the devices is becoming smaller, nanoscale fabrication is becoming increasingly important. However, nanoscale fabrication techniques that are widely used in research have begun to reach their limits. The development of plasmonic technologies, which are becoming more and more important in our lives with its wide application field, is leading the research that pushes this limit. The methods of production of metal nanostructures in large areas with high resolution are limited. These methods have the disadvantages of both high costs and the fact that they do not allow the production of nano structures in every geometry. Hole mask lithography (HML) is an advanced method that can bring a breath of fresh air to nano fabrication. HML allows production of nanostructures on large areas, at a high resolution and with complex or simple geometries at low cost. In this project, which can be described as a basic research project with high potential in applied research, our aim is to develop a more advanced HML which has great potential in nano fabrication and bring it closer to its real potential. It is expected that HML will accelerate our theoretical and empirical studies in the field of plasmonics in our laboratory, and it is expected to be used in the final application areas as the examined structures produce promising results thanks to wide area fabrication capability. HML is a technique in which multi-angled metal evaporation results in deposited metal islands to take complex forms through a mask layer bearing nanoscale holes under which a sufficiently large cavity is fabricated by deliberate undercut of photoresist. By changing or fixing the tilt angle and rotation degrees of freedom of a movable sample holder, a variety of precisely designed nanoscale metal structures can be produced everywhere where a hole exists in the mask. Our proposal for improvement of HML is for enabling HML to produce not only random complex metal structures but to fabricate them in a periodic lattice with adjustable surface coverage, size and symmetry. For this purpose, various nanosphere coating techniques and holographic lithography are used. The output of this work will increase the structural spectrum of HML. As the importance of HML continue to be realized by many researchers, we foresee that the use of the technique will increase rapidly especially in the research field of plasmonics.

Keywords: plasmon, metal nanostructure, hole-mask litography



#### 1. GİRİŞ

Nano yapılandırma günümüz optik cihazlarının performansının arttırılmasında büyük önem taşımaktadır. Geçtiğimiz yıllarda bu yönde hızlanarak çoğalan araştırmalar yeni uygulama alanları yaratmasının yanı sıra nano yapılandırmanın önemini de arttırmıştır. Nano yapılarla performansı arttırılmış detektörler ve güneş gözeleri üzerine yoğun çalışmalar sürerken, yine nano şekillendirmenin büyük önem taşıdığı negatif indeks malzemeler bilim dünyasında büyük ilgi görmüştür. Nano yapılarla geliştirilmiş cihazların geleceğin teknolojisinde büyük önem arz edeceği şüphesizdir. Hızlanarak ilerleyen nano teknoloji araştırmaları nano yapılandırma tekniklerinin de gelişmesini sağlamıştır. Bu doğrultuda foto litografi, elektron demet litografisi ve koloit litografisi gibi uzun zamandır kullanımda olan tekniklerin yanı sıra nano baskılama litografisi, holografik litografi gibi nispeten az bilinen teknikler de hem çözünürlük hem de üretilebilen yapı çeşitliliğinde büyük gelişme göstermiştir.

Alternatif bir nano şekillendirme tekniği olan deşik maske litografisi (DML), kendine özgü özellikleri ile nano sekillendirme konusunda üstün bir litografi tekniğidir. DML yüzeyde hazırlanmış altı oyuk deşikleri kullanarak yüksek çözünürlüklere erişebilir ve karmaşık geometrilerde yapıların üretiminde kullanılabilir. Bu deşiklerin üretiminde geniş alan şekillendirmeye izin veren düşük maliyetli litografi teknikleri (koloit litografisi gibi) kullanılarak DML ile karmaşık nano yapılar bile geniş alanlarda hızlı bir şekilde üretilebilir. DML'ye özgün üretim özellikleri, üretilecek yapının yüzey üzerinden belirli bir uzaklıkta durmakta olan delikten içeriye doğru buharlaşmasıdır. Termal kaplama haznesinde örneğin normal vektörü ile kaynaktan örneğe yol alan maddenin yolu arasına bir açı verildiği zaman delikten geçen maddenin deliğe göre tam olarak nereye kaplanacağı bilinebilir. Yöntemin doğru çalışmasını sağlayan en önemli özellik buharlaştırma yönteminin yönlü bir kaplama yöntemi olması yani buharlaştırılan maddenin kaynaktan ayrıldıktan sonra vakum haznesi içerisinde düz bir yol almasıdır. Örneğe verilen açı motorize bir örnek tutucu ile kaplama esnasında kontrol edilerek, eş zamanlı kaplama hız kontrolü ile birlikte istenilen nano yapının istenilen kalınlıkta örnek yüzeyine kaplanması sağlanabilir (Şekil 1a). Maksimum üretim çeşitliliğini iki motorlu bir örnek tutucu sağlamaktadır, bu sistem ile örnek tutucu iki eksen etrafında döndürülebilir ve deliklerin altındaki alanda yüksek kontrol sağlanır (Şekil 1b).





**Şekil 1** (a) Altı oyuk deşiklerden değişebilir açı ile madde kaplanması, (b) İki eksen etrafında dönebilen örnek tutucu motorize örnek tutucu şematik gösterimi

Deşik maske litografisinin en önemli ve özgün iki özelliğinden bahsedebiliriz. Bunlardan birisi üretilen yapının farklı bölgelerinin farklı kalınlıklarda üretilebilir olması yani üretilen yapıda 3. Boyutta kontrol imkânı sağlaması. Kalınlık kontrolü sayesinde daha karmaşık yapılar üretilebilirken yapı kalınlıkları ve asimetrik yapıların özellikleri de kapsamlı şekilde incelenebilir. İkinci olarak ise deşiklerin kaplama sırasında küçülmesi böylece deşik boyutundan da küçük hassasiyette yapıların oluşturulabilmesi olarak sıralanabilir.

Bu projenin temel amacı geniş alan aygıt uygulamaları için düzenli ya da düzensiz kontrollü yapılandırılmış metal nano yapılı arayüz üretim tekniği olarak deşik maske litografisinin (DML) geliştirilmesidir. Proje süresince beklenildiği üzere DML'nin çeşitli nano üretim teknikleri ile birleştirilmesiyle periyodik veya periyodik olmayan özgün metal nano yapılar geniş alanlarda üretilmiştir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarla çok yüksek potansiyele sahip bir üretim tekniği olan DML ile üretim çeşitliliği arttırılarak tekniğin gerçek potansiyelinin ortaya çıkarılması amaçlanmaktadır. Projenin başarıya ulaşması ile nano üretim konusunda önemli bir ilerleme sağlanmış olup bu gelişmiş teknik laboratuvarlarımızda uygulanabilir hale gelmiştir. Projenin tamamlanmasıyla nano üretim konusunda uzmanlaşmış doktora öğrencileri yetişmiş olup edinilen deneyim proje sonrasındaki dönemde de araştırmalarımıza ivme kazandıracaktır.

Proje kapsamında deşik maske litografisinin 4 farklı yöntemle uygulanıp periyodik ve periyodik olmayan karmaşık geometrilerdeki nano yapıların üretilmesi ve optik özelliklerinin incelenmesi planlanmıştır. Proje planı 4 iş paketinden oluşmaktadır.

İP1: Ayrık koloit nano kürelerin rastgele kaplanması ile rastgele yerleşmiş deşiklerin oluşturulması (ilk 18 ay)

İP2: Nano kürelerin ardışık kaplanması ile paralelkenar ve altıgen yapıda periyodik deşiklerin oluşturulması (3-30 Aylar arası)



İP3: İki pozlama holografik litografi yöntemi ile kare periyodiklikte deşiklerin oluşturulması (ilk 30 ay)

İP4: Plazmonik tabanlı nano yapıların üretilip optik karakterize edilmesi (12. Aydan proje bitimine)

Proje süresince bütün iş paketleri içerisinde yoğun çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar kronolojik sıra ile bulgular alt başlığında detaylandırılmıştır.



# 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Plazmonik araştırmalar konusunda geçtiğimiz yıl basılan bir değerlendirme makalesinde plazmonik araştırmalarının son yıllarda üssel artışı gözler önüne serilmiştir, yayından alınan şekil 2. de, plazmonik ve metamazeme alanlarında dönüm noktası niteliğinde çalışmalar gösterilmiştir. Makalede bu araştırma alanlarının bilimsel sonuçlarının gelişmeye devam ederek sıradan hayat cihazlarına bütünleşmiş edilip edilmeyeceği öngörülmeye çalışılmıştır. Yazarlar, plazmonik araştırmalarının ilgili görünmeyen birden fazla araştırma alanlarını buluşturduğunu belitmiş bu tür kesişimlerin plazmonik alanının geleceği konusunda umut vaat edici olduğu kanaatine varmışlardır (Domínguez vd., 2017).





Projemiz nano üretim yöntemlerinin geliştirilmesi üzerine olsa da önerilen yöntemlerle plazmonik ve metamateryal alanına girebilecek yapılar üretilmesi planlanmıştır. Projemizde temel aldığımız deşik maske litografisi 2007 yılında ortaya atılmış ve teknikle üretilebilecek olan çeşitli yapılardan bahsedilmiştir. Deşik oluşturma yöntemi olarak kolloid kürelerin rastgele dağıtılmasını kullanmış olan araştırma grubu DML ile sabit açılı buharlaştırma kullanarak Au-Ag asimetrik dimerler, deşiklerin buharlaştırma ile küçülmesinden faydalanarak Ag piramitler ve yine deşikleri kullanarak alt taş yüzeyinde deşikler oluşturmayı başarmıştır (Şekil 3 sağ) (Fredriksson vd., 2007) 2012 yılında yapılan bir yayında ise motorize örnek tutucu ile geliştirilen DML ile üretilebilecek nano yapı çeşitliliği gözler önüne serilmiştir. Bu çalışmada yine deşik oluşturma yöntemi olarak kolloid kürelerin rastgele kaplanması kullanılmıştır (Şekil



3 sol). Aynı grup tarafından yapılan sonraki çalışmalarında ise DML ile nano Au kiral yapılar üreterek bu yapıların infrared aralığında çınlama ayarlanabilirliğini incelemiştir (Cataldo vd., 2012).



**Şekil 3.** Sağ: Sabit açılı buharlaştırma ile üretilmiş çeşitli metal yapılar Sol: Motorize örnek tutucu ile buharlaştırılmış DML'nin geometrik çeşitliliğini göstermek için üretilmiş çeşitli nano yapılar

Proje başlangıcında sayılı sayıda makalede kullanılmış DML yöntemi ve benzerleri nano şekillendirme yöntemleri proje süresi boyunca pek çok yayında görülmektedir. Proje süresince DML ve benzer nano üretim teknikleri çalışmalar beklenildiği üzere artmıştır. Bu süreçte yayınlanmış birçok makalede proje kapsamında satın aldığımız iki eksenli örnek döndürücülü termal kaplama kazanı benzeri cihazların kullanıldığı görülmektedir.

Plazmonik çınlamaların Raman saçılımına olan etkisini inceleyen bir yayında DML kullanılarak üretilmiş farklı geometrilerin Raman artırımına olan etkisi incelenmiştir (Peksa vd., 2016). Bu çalışmada nano silindir, nano huni ve ikili dimer yapılar üretilmiş ve bu yapıların Raman artırım etkileri incelenmiştir (Sekil 4. sol). Yapılan analizler sonucunda sık kullanılan nano üretim yöntemleri arasında sadece DML yöntemi kullanılarak üretilebilecek nano huni yapılarının en yüksek Raman artırımına yol açtığı gözlemlenmiştir (Şekil 4. Sağ)





**Şekil 4.** DML ile üretilmiş farklı nano geometrilerin Raman artırımının incelenmesi. Sol: Üretilen yapıların AFM görüntüleri, Sağ: Raman artırımlarının karşılaştırılmalı gösterimi

Bir baska yayında PS nano kürelerin yüzeye rastgele dağıtılması ile DML için maskelenmiş örnekler hazırlanmış, buharlaştırma kazanının shutter'ı belirli açılarda kesilerek termal buharlaştırma esnasında kendi etrafında dönebilen örnek tutucunun sadece bir kısmının malzeme buharına maruz kalması sağlanmıştır (Şekil 5.a). Araştırmacılar bu yönteme bölgesel maruz bırakılan dönebilen yüzey (PERS) ismini vermişlerdir. Bu yöntemde kaplama esnasında örneğin azimut açısının ve kendi etrafında açısal hareketinin kontrolü ile tek buharlaştırma basamağında aynı örnek üzerinde devamlı olarak değişen kaplama kalınlığı elde edilebilmiştir. Makalede bu yöntem kullanılarak DML ile üretilmiş metal nano disklerin kalınlığa göre radyasyon azalımı spektrumu haritalanmıştır (Şekil 5.b) aynı analiz yalıtkan kalınlığı değişen metal-yalıtkan-metal diskler üzerinde de yapılmıştır (Sekil 5.c). Yine aynı yöntemle Gümüş üzerinde kalınlığı değişen alümina kaplanmış bu katman üzerinde DML uygulanmış ve Au diskler oluşturularak yüzeyin alümina kalınlığına göre yansıtma spektrumu haritalandırılmıştır (Şekil 2.d). Çalışmada ayrıca eğimli deşik maskeleri oluşturulmuş, bu deşiklerden ikili buharlastırma dimer yapıları kaplanmıştır. Deşik-örnek uzaklığı eğimli yapıldığından yine aynı örnek üzerinde birbirleri arası uzaklık değişen dimer diskler elde edilerek saçılım özellikleri incelenmiştir (Şekil 5.e). Ayrıca aynı araştırmacılar yarım daire ayrık çember çınlayıcılar aynı örnek üzerinde açıklıkları farklı yönlere bakabilir sekilde üretmiş, bu yapıların polarizasyon dönüştürme özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 5.f)) (Ogier vd., 2016). Termal kaplama kazanımız bu kapsamlı çalışmada kullanılan elektron hüzme kazanı ile benzer donanımsal kabiliyetlere sahip durumdadır.





**Şekil 5.** DML ile bölgesel maruz bırakılan dönebilen örnek yönteminin birleştirilmesi ile üretilmiş çeşitli yapılar ve karakterizasyonları.



**Şekil 6.** Nano küre fotolitografisi işlem basamakları, kürenin 365nm ile ışıtılması sonucu oluşan odak simülasyonu Sağ: Negatif ve pozitif foto direnç kullanılmasıyla oluşturulmuş paralelkenar birim göz yapısında nano deşik ve adacıklar



Projemize son dönemde dâhil ettiğimiz nano küre fotolitografisinin tanıtıldığı çalışmada 1µm çapında silika küreler kullanılmış, yapılan numerik analizde odak noktasının boyutunun 150nm civarında olduğu hesaplanmıştır. Çalışma ile ilgili görsel Şekil 6. de görülmektedir (Wu vd., 2008).

Projemizde sıklıkla kullandığımız nano küre litografisi ilk defa 1981 yılında ardışık mikro kürelerin kaplama maskesi olarak kullanılması sonucu yapılmıştır (Fischer vd., 1981). Projemizde önerdiğimiz ve kullandığımız nano küre katmanının deşiklerinin açılı kaplama yöntemleri şekillendirilmesi ile ilgili öncü çalışmalardan birinde ardışık kürelerin aralarındaki deşikler polar ve azimut açılı kaplama ile birlikte kullanılmış, bizim de projemizde son dönemlerde benzerlerini oluşturabildiğimiz yapılar üretimi için kullanılmıştır. Bu yapılar Şekil 7. de gösterilmiştir (Haynes vd., 2002).



**Şekil 7.** Ardışık nano kürelerin aralarındaki deşiklerin kontrol edilmesi ve polar ve azimut açılarla oynanarak 6gen bitim göze yapısında üretilmiş periyodik nano geometrilerin SEM görüntüleri.

Nano küre litografisi ve açılı buharlaştırma yöntemlerini kullanan bir başka çok çalışılmış konu ayrık nano küre litografisi sonrası açılı kaplanma ve reaktif iyon aşındırma yöntemleri ile hilal şeklinde nano yapılar oluşturulmasıdır. Bu yapıların ilginç özellikleri incelenmiştir. Üretim yöntemi basamakları ve üretilmiş yapıların SEM görüntüleri şekil 8. de gösterilmiştir (Cooper



vd., 2014) (Bochenkov vd., 2013) (Rochholz vd., 2017) (Fischer vd., 2011) (Vogel vd., 2011) (Retsch vd., 2009) (Choi vd., 2009) (Zhou vd., 2009).



Şekil 8. Nano hilal yapıların nano küre dekore edilmiş yüzeylere açılı buharlaştırma ile üretimi.

Başka bir çalışmada karmaşık nano yapıların nano küre litografisi kullanılarak periyodik üretimi konusunda detaylı ve sistematik araştırmalar yapılmıştır. Bu grup nano kürelerin gölgeleme parametrelerini detaylı olarak incelemiş ve nano kürelerce gölgeleme yöntemi ile çok çeşitli nano yapılar üretmeyi başarmıştır (Şekil 9.) (Nemiroski vd., 2014).





**Şekil 9.** Nano küre litografisinin gölgeleme özelliklerinin kullanılması ile üretilmiş 6gen birim göze yapısında karmaşık geometrilerde nano yapılar.

# KAYNAKÇA

- Domínguez, F. vd., 2017, "Unrelenting plasmons.", Nature Photonics, 11(1), 8-10.
- Fredriksson, H. vd., 2007, "Hole–mask colloidal lithography." Advanced Materials 19.23 :4297-4302.
- Cataldo, S. vd., 2012, "Hole-mask colloidal nanolithography for large-area low-cost metamaterials and antenna-assisted surface-enhanced infrared absorption substrates.", ACS Nano, 6, 79–85.
- Peksa, V. vd., 2016, "Testing gold nanostructures fabricated by hole-mask colloidal lithography as potential substrates for SERS sensors: sensitivity, signal variability, and the aspect of adsorbate deposition." Physical Chemistry Chemical Physics, 18(29), 19613-19620.



- Ogier, R. vd., 2016, "Continuous-Gradient Plasmonic Nanostructures Fabricated by Evaporation on a Partially Exposed Rotating Substrate.", Advanced Materials, 28(23), 4658-4664.
- Wu, W. vd., 2008 "Fabrication of large area periodic nanostructures using nanosphere photolithography." Nanoscale research letters 3.10: 351.
- Fischer, U., vd. 1981. "Submicroscopic Pattern Replication with Visible Light", J Vacuum Sci Technol, 19, 1–5.
- Haynes, CL., vd. 2001. "Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle", J Phys Chem B, 5,27.
- Cooper, CT., vd. 2014. "Polarization anisotropy of multiple localized plasmon resonance modes in noble metal nanocrescents.", J Phys Chem C, 11, 67–73.
- Rochholz, H., vd. 2007. "Tuning resonances on crescent-shaped noble-metal nanoparticles", New J Phys, 9,53.
- Fischer, J., vd. 2011. "Plasmon hybridization and strong near-field enhancements in opposing nanocrescent dimers with tunable resonances.", Nano Lett, 3, 88–97.
- Vogel, N., vd. 2011. "Plasmon hybridization in stacked double crescents arrays fabricated by colloidal lithography.", Nano Lett, 11, 46–54.
- Retsch, M., vd. 2009. "Parallel preparation of densely packed arrays of 150-nm goldnanocrescent resonators in three dimensions", Nano Lett, 5, 5–10.
- Choi, Y., vd. 2009. "Shadow overlap ion-beam lithography for nanoarchitectures", Nano Lett, 9, 26–31.
- Zhou, XD., vd. 2009. "Profile calculation of gold nanostructures by dispersednanosphere lithography through oblique etching for LSPR applications", Nanopart Res, 11, 65–74.
- Bochenkov, VE., vd. 2013. "From rings to crescents: a novel fabrication technique uncovers the transition details.", Nano Lett, 13, 16–20.
- Nemiroski, A., vd. 2014. "Engineering Shadows to fabricate optical metasurfaces.", ACS Nano, 8, 61–70.
- Geng, C., vd. 2017. "3D nanohole arrays generated by spherical-lens photolithography", Materials Letters, 209, 178–181.



# 3. GEREÇ VE YÖNTEM

### 3.1 DML için deşiklerin oluşturulması

Proje kapsamında deşik maske litografisi ile periyodik olmayan ve paralelkenar, kare ve altıgen birim göze yapılarında periyodik nano yapılar üretilmesi amaçlanmaktadır. DML ile nano yapı üretiminde yapıların periyodikliği, yüzey kapsamı ve boyutları deşik oluşturmada kullanılan litografik yöntem tarafından belirlenmektedir. Bu sebeple üretilecek olan 4 periyodik örgü için deşik üretiminde 4 farklı yöntem uygulanacaktır. Bu yöntemlerin basamakları ve hangi yöntemle nasıl periyodik örgüler elde edilmesinin planlandığı genel hatlarıyla şekil 10'de gösterilmiştir.



**Şekil 10.** Sol: DML'nin uygulanmasında önerilmiş ve kullanılmış deşik oluşturma yöntemlerinin şematik gösterimi (a) Aralıklı kolloid kaplama (b) Ardışık kolloid kaplama ve kolloid küçültme (c) İki pozlamalı holografik litografi (d) Ardışık nano kürelerin genişletilmesi yöntemlerini göstermektedir. Sağ: Kullanılan yöntemlerle elde edilecek 1 periyodik olmayan ve 3 farklı periyodik örgüdeki deşiklerin yüzeyde görünümü ve hangi yöntemle elde edildiği



Periyodik olmayan, periyodik paralelkenar ve altıgen birim göze yapılarında periyodik deşiklerin üretiminde koloidal polistiren nano küreler kullanılmıştır. Benzer boyut eşliğini sağlayan silika gibi nano küreler 'den de benzer sonuçlar alınması beklenmektedir. Bu tekniğin en önemli avantajları; kolay üretim, düşük maliyet, geniş alan uygulanabilirliği ve nano kürelerin birkaç nanometre çapından mikrometre çapında olanlarına kadar farklı boyutlarda temin edilebiliyor oluşu olarak sıralanabilir. Kare birim göze yapısında deşikler oluşturmak için ise iki pozlamalı holografik litografi tekniği kullanılmıştır. Bu teknikle ulaşabileceğimiz deşik çapları koloidler kadar geniş aralıklı olmasa da metal yapıların görünür bölgede plazmonik özellikler gösterdikleri aralıktadır.

Kürelerin yüzeye dağıtılması çeşitli ajanlarla sağlanmaktadır, kürelerin rastgele dağıtılması yüzeyin küreleri tutacak şarj dağılımına eriştirilmesinden sonra Paralelkenar birim göze yapısının, periyodik deşik üretimi için polistiren nano kürelerin arayüz kaplama yöntemi ile ayrık kaplanması ya da ardışık kaplandıktan sonra oksijen plazma yöntemi ile küçültülmesi ile olması planlanmıştır. Ayrıca projenin son yılında bu tür periyodikliğin farklı bir yöntemle de elde edilmesi planlanmıştır. Nano küre fotolitografisi dielektrik kürelerin ışığı tabanlarına odaklaması sayesinde altlarında bulunan foto direnç tabakayı pozlaması ile çalışır. Foto direnç yüzeyine kürelerin ardışık kaplanması ile paralelkenar birim göze yapısında deşik ya da adacıkların oluşturulmasına olanak tanır.

Deşik boyutu nano küre çapından kısmen bağımsız olarak kırınım kısıntına yakın değerlerde olabilmektedir. Kırınım kısıtı kürelerin ve PMMA yüzeyinin kırıcılık indisi yaklaşık olarak 1.5 olduğu düşünülürse, ışıtılan dalga boyunun en az 1/3' u kadar olabilir. 360nm dalga boyunda bir kaynak kullanıldığında bu limit deşik çapının en az 120nm olmasına sebep olacaktır, bu deşik çapı; üretmeyi planladığımız plazmonik yapılar için uygun bir değerdedir. Bu yöntem ile oluşturulan deşikler deşik maske litografisinde kullanılabilecektir. Deşik maskelerin nano küre fotolitografi ile oluşturulmasında kullanılacak işlem basamakları çift pozlama girişim litografisi ile kullanmayı planladığımız işlem basamakları ile paralellik göstermektedir. Bu durum paralelkenar ve kare birim göze yapısında deşiklerin benzer basamaklarla oluşturulması açısından kolaylık sağlayacaktır. Şekil 11'de her iki yöntemin kullanılmasında önerdiğimiz işlem basamakları görülmektedir.



**Şekil 11:** Çift pozlama holografik litografi ve nanoküre fotolitografisi kullanılarak kare ve paralelkenar birim göze yapısında periyodik deşikler oluşturmada kullanılacak yöntem basamakları

Kare birim göze periyodiklik elde etmek için, diğer yöntemlerden farklı olarak, deşikler kolloid nano küreler yerine çift pozlama holografik litografi ile yapılacaktır. Bu yöntemde genişletilen UV lazer ışınının bir kısmı direk örnek üstüne bir kısmı ise örneğe dik yerleştirilmiş aynadan yansıyarak örneğin üzerine düşer (Şekil 12). Işının iki parçası arasında oluşan yol farkı örnek üzerinde bir girişim deseni oluşturur. Bu girişim deseni foto direnç üzerine düşürüldüğünde aydınlık bölgelerindeki foto direnç pozlanırken karanlık bölgede kalan direnç pozlanmaz, böylece girişim deseni örnek üzerinde üretilebilir. Çift pozlama metodunda ilk pozlama sonunda örnek 900 döndürülür ve tekrar pozlanır, bunun sonucunda örneğin büyük kısmı pozlanırken, pozlanmamış bölgeler kare birim göze yapısında periyodik çemberler oluşturur.



**Şekil 12.** Sol: Lazer girişim litografisi deney düzeneğinin şematik görüntüsü, sağ: çift pozlama ile oluşturulan deşikli periyodik yüzey görüntüsü

Bu yöntemde deşikler diğer yöntemlerle aynı yöntemlerle oluşturulacak ancak kolloid kaplama basamağı atlanıp polimer film doğrudan metal ile kaplanacaktır. Metal üzerine ince bir negatif foto direnç (Su-8) kaplanacaktır. Çift pozlama ve geliştirme sonrasında pozlanmamış direnç yüzeyden ayrılacak ve deşik maskesi uygun aşındırıcı kullanılarak oyulacaktır. Holografik litografi ile yapı periyotları değiştirilebileceğinden deşik boyutları ve aralıkları değiştirilebilir, bu özellik sayesinde bu yöntem yapı üretimi için bir miktar esneklik sağlayacaktır.



### 3.2 Deşik maskelerin hazırlanması

Proje kapsamında testleri yapılan yöntemler için uygulanarak başarıya ulaşan ve çalışması planlanan, Deşik Maske Litografisi (DML) için uygun altıoyuk deşiklerin oluşturulması için örnek hazırlama ve işlem basamakları genel hatları ile belirlenmiştir. Basamaklarını belirlerken yaptığımız deneylerde bilimselliği korumak gayesiyle, hazırlanan her örnek aynı işlem basamaklarından geçirilerek sadece sınanması istenen kısımlar için farklı işlem basamakları uygulanmaktadır. Proje süresince yaptığımız çalışmalarla belirlenmiş deşiklerin oluşturulmasında uygulanan işlem basamakları genel hatları ile ilintileri aşağıda açıklanmıştır.

<u>1. Alttaş hazırlanışı:</u> Sırasıyla de iyonize su, aseton ve izopropil alkol içinde 10ar dakika ultrasonik banyo. Cam alttaşları organiklerden temizlemek için 15 dakika piranha çözeltisinde (3:1; H2SO4 : H2O2) bekletme. Si alttaşları 10% HF içinde bekletme. Bu basamak Si yüzeyleri yüksek derecede hidrofobik hale getirerek ayrıca üst katmanın yapışmasını arttırmaktadır. <u>2.</u>

2. Geçici Resist film kaplama: Bu katman için PMMA çoğu testimizde tercih edilmiştir. Farklı resist filmlerin (az5214, s1805) de kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu filmin kalınlığı oluşturması planlanan deşik çapının yaklaşık iki katı kadar olmalıdır. Katmanın yüzeye iyi yapışması yapıların başarılı bir şekilde oluşturulması için büyük önem taşımaktadır. Si alttaş yüzeyler HF temizliğinden sonra üzerine kaplanan PMMA katmana yeterince iyi yapışmaktadır ancek cam yüzeyler üzerindeki denemeler yapışma problemleri nedeni ile başarısız olmuştur. Yapılan araştırmalarda cam yüzeylerde daha etkin bir yapışma yüzeyin silanize edilmesi ile sağlanabildiği öğrenilmiş. Laboratuvarlarımızda bulunan Microchem MCC Primer 80/20 Hexamethyldisylane (HMDS) bu amaçla kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Temizlenen alttaşlar dönü-kaplama ile PMMA resist ile kaplanır. Resisti doğrudan kaplayarak yeterli incelikte filmler elde edemediğimiz durumlarda fotorezisti laboratuvarlarımızda bulunan kendine özel inceltici (Anisol) ile belli oranda incelterek elde ediyoruz. Uygun dönü hızında 45 saniyede kaplama gerçekleştirilerek 180C'de kaplı alttaşlar 1 dakika tavlanır.

Geçici film kaplamasından sonra örnekler uygulanacak yönteme göre farklı adımlardan geçirilebilir. Lazer girişim litografisi ve nanoküre litografisi uygulanacak örnekler bu basamaktan sonra deşik maske tabaka kaplamaya götürülür.

#### 3. Nano küre kaplama:

Nano kürelerin yüzeye kaplanmasının düzenli olması bütün deneyler için büyük önem taşımaktadır. Yüzey dağılımının aynı olması kaplama yapılacak yüzeyin ve kaplama yapılan yüzeyin özelliklerine göre değişmektedir. Bu yüzden bu basamak için pek çok çalışma ve araştırma yapılmış, bulgular kısmında detaylandırılmıştır.



<u>6. Deşik maske tabaka kaplama:</u> Yaklaşık 30 nm kalınlığında Au tabaka termal ya da elektron demeti ile örnek yüzeyine buharlaştırılır. Optimum Au tabaka kalınlığını belirlemek için yapılan çalışmalar devam etmektedir.

7. Nano küre kaldırılması: Deşik maske kaplamasından sonra nanoküreler ile şekilledirilmiş örnekler de iyonize su içerisinde fiziksel yöntemler kullanılarak kaldırılır. 10 dakika ultrasonik banyo çoğu nano küre için uygun bir kaldırma yöntemidir.

<u>8. Foto direnç kaplanması:</u> Nano kürelerin alt harcanabilir katman üzerine kaplanmadığı nano küre fotolitografisi ya da girişim litografisi kullanılarak üretilmiş örnekler deşik maske katmanı üzerine foto direnç kaplanması ile pozlamaya hazır hale getirilir.

<u>9. Pozlama banyo ve deşme:</u> Foto direncin pozlanmasıyla deşik oluşturulması planlanan örnekler uygun süreler pozlanarak istenilen deşik boyut ve periyotları elde edilir. Pozlanan foto direnç daha sonra deşik maske katmanının kontrollü aşındırılması için kimyasal aşındırmaya alınır.

<u>10. Alt oyukların oluşturulması:</u> Projede kullanılan neredeyse her yöntemin son basamağı olarak büyük önem taşıyan bu basamakta PMMA veya diğer harcanabilir ilk katman yüzeyinde oluşturulan deşiklerin altı oksijen plazma aşındırma yöntemi ile ya da fazla pozlama ve geliştirme ile aşındırılarak istenilen çaplarda alt oyukların oluşturulması sağlanır.

# 3.3 Deşiklerden malzeme buharlaştırılması ile yüzey nano şekillendirme

Termal kaplama yöntemiyle ince metal kaplamaları projemiz kapsamındaki bütün iş paketlerinde büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden proje kapsamında ikili motor kontrollü örnek tutucuya sahip termal buharlaştırma sistemi satın alınmıştır. Çift eksen motor kontrolü özel olarak tasarlattırılan yüksek vakum termal buharlaştırma sistemimiz Şekil 13. de gösterilmiştir.



Şekil 13. Proje kapsamında satın alımı yapılmış termal buharlaştırma sistemi



Termal film kaplama konusunda sınıfında ileri düzey sayılabilecek bu cihazın teknik özelliklerinden en önemlileri; 10-7 torr seviyelerine inebilen yüksek vakum seviyesi, iki termal buharlaştırma kaynağına sahip oluşu, örnek düzleminde 360° kendi etrafında döndürme sistemi ve bu düzleme dik yönde 45° örnek eğme sistemine sahip olması olarak sıralanabilir. Sistemin kazan içi buharlaştıma kaynakları, kullanıcı arayüzü ve iki eksen dönebilen örnek tutucu sistemi Şekil 14. de görülmektedir.



**Şekil 14.** a) Termal buharlaştırma kazanı içindeki buharlaştırma kaynakları b) Termal buharlaştırma sistemi bilgisayarı ve kullanıcı ara yüzü c) ve d) Kazan içerisindeki yazılım kontrollü motorlu iki eksen etrafında dönebilen örnek tutucu

Kaplama sırasında örnek düzleminde 360° kendi etrafında döndürme ve bu düzleme dik yönde 45° örnek eğme sistemi sayesinde oluşan malzemenin yerleşebileceği bölge konusunda özgürlüğü sırasıyla şekil 15. de görülmektedir. Bu iki geometrik özgürlüğün birleşmesi ile ise alt oyuk bölgesinde herhangi bir bölgeye neredeyse istenen her şekil çizdirilebilecektir. Dolayısıyla alt oyuk bölgesinde arzu edilen 3 boyutlu mikro ve/veya nano yapı üretilebilecektir.



**Şekil 15.** Alt oyuk bölgesinde a) Sabit eğiklikte örneğin kendi etrafında döndürülmesi ile b) örneğin ileri ve geri yönde eğiminin değiştirilmesiyle elde edilen yapı geometrileri



Bunun yanı sıra buharlaştırma sisteminin yüksek taban vakum seviyesinin ön çalışmalarımızda karşılaştığımız önemli sorunlardan biri olan yönlü olmayan kaplanmanın önüne geçtiği gösterilmiştir. Yönlü olmayan kaplanma sorunu, deşiklerden kaplanan malzemenin bir kısmının direk olarak kaynak yönünden gelmek yerine diğer yönlerden de kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 16 da soldaki görüntüde 5x10-5 torr temel basıncında kaplamada yönlü olmayan kaplanma sonucu DML ile oluşturulan ikili yapının etrafında oluşan kirlilik taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünde görülmektedir. Sağda ise yüksek vakum altında (1x10<sup>-6</sup> torr) yapılan benzer bir ikili kaplama sonucu oluşturulan yapı gösterilmiştir. Sağdaki yapının etrafının önemli oranda daha temiz olduğu görülmektedir. Ayrıca kaynağın fiziksel boyutu üretilen yapıların keskinliğini azaltmaktadır, daha küçük malzeme hazneli tungsten kaplama kaynakları kullanılması bu problemi azaltmıştır. Şekil 16. de gösterilen yapıların keskinlik farkının nedeni 4bdeki yapıların daha küçük malzeme hazneli malzeme kaynağı kullanılarak yapılmış olmasıdır.

İlk raporumuzda bahsettiğimiz yüksek temel vakum basıncında oluşturulan yapıların etrafındaki kirlenme problemi; proje kapsamında temin ettiğimiz, termal buharlaştırma kazanımızla 10-7 torr civarında temel vakum basıncı altın yapıldığında, öngördüğümüz üzere çözülmüştür. Şekil 5. de SEM görüntülerinde 5x10-5 torr basınç altında kaplanmış yapının etrafında görülen kirliliğin, 2x10-7 torr temel vakum basıncında yapılmış kaplamada görülmediği gözlenmektedir.



**Şekil 16.** a) 5x10<sup>-5</sup> torr b) 2x10<sup>-6</sup> torr vakum basıncında DML ile oluşturulmuş ikili yapıların SEM görüntüsü



# 3.4 Diğer üretim gereçleri

# 3.4.1 Oksijen Plazma Deşme yöntemi ile alt oyukların oluşturulması

Laboratuvarımıza başka bir proje kapsamında alınan Diener Atto LC PC modeli (Şekil 17.) oksijen plazma aşındırma ve temizleme sistemi üzerine çalışmalarımız sürmektedir. Yaptığımız çalışmalarda bu sistem ile çeşitli fotorezistlerinin aşınma karakteristikleri incelenmiş ardından ip1 ve ip2 kapsamında oluşturulan deşiklerden altoyma denemeleri yapılmıştır.





# 3.4.2 Arayüz Kaplama Sistemi

Nanokürelerin arayüzde kaplanması ile ilgili yapılan çalışmalarımız, kaplamanın başarılı olabilmesi için gereken Langmuir tipi arayüz kaplama cihazı Odtü Fizik bölümü makine atölyesinde üretilmiştir. Ürettiğimiz cihaz ve teknik çizimi Şekil 16. da görülmektedir. Bu cihaz bir motor vasıtası ile önceden sıvıya bandırılmış örneği düşük hızda sıvıdan çıkarabilmesi için tasarlanmıştır ve yüksek kimyasal dayanımlı polipropilen (PP) malzemenden üretilmiştir. Cihazda yüksek redüksiyonlu 3rpm hızında bir motor kullanılmıştır, bu motorun en yüksek hızda dönüşünde örnek yaklaşık 75 µm/saniye hızında sıvıdan çıkar. Doğru parametreler sağlandığında sıvı-sıvı ya da sıvı-gaz arayüzüne hapsedilmiş nanoparçacıklar örnek sıvıdan çıkarken yüzeyine düzenli olarak yapışıp paralelkenar birim hücre yapısında yüksek düzenlilikte ardışık olmayan film oluşturması planlanmıştır.





Şekil 18. Makine atölyemizde ürettiğimiz Langmuir tipi kaldıraç sistemi

# 3.5 Karakterizasyon ve görüntüleme gereçleri

Proje suresince üretilen plazmonik yapıların karakterizasyonunda büyük önem taşıyan optik ölçüm cihazlarımızdan olan karanlık alan mikroskobu ile plazmonik saçılım spektrumları elde edilmiştir. Şekil 19. da karanlık alan spektroskopi sisteminin şematik gösterimi ve laboratuvarımızdaki karanlık alan spektrometresi olarak kullanılan Ziess invert mikroskop görülmektedir.



**Şekil 19.** Sol: Karanlık alan spektroskopisinin şematik gösterimi, Sag:Laboratuvarımıza kurduğumuz karanlık alan yoğuşturuculu geçirim mikroskopu

Proje döneminde ve kapsamında laboratuvarımıza kurduğumuz karanlık alan yoğuşturuculu geçirim mikroskopu (Şekil 19.) ve çıkış portuna bağladığımız 'Maya 2000 Pro' spektrometre ile karanlık alan spektrum ölçümleri yapılabilmektedir. Ayrıca laboratuvarımızda bulunan yansıma



ve geçirgenlik ölçüm sistemleri kullanılarak sönümlenme spektroskopileri plazmonik saçılım ve soğurulma incelemelerinde kullanılmaktadır.

Üretilen plazmonik yapıların karakterizasyonunda sıklıkla Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Raman sinyal artiriminin belirlenmesi plazmonik yapıların yakın bölgesindeki işik yoğunluğu dağılımı hakkında bilgivermektedir.

Proje çalışmalarında görüntüleme araçları olarak taramalı elektron mikroskobu ve atimik kuvvet mikroskobu sıklıkla kullanılmıştır.



# 4. BULGULAR

#### 4.1 Rastgele Dağılmış Deşik Maske Litografisi

#### 4.1.1 Nano küre kaplama çalışmaları

Projemizin 1. İş paketi dâhilinde yaptığımız çalışmalarda nano kürelerin PMMA yüzeyine rastgele kaplanmasında yüzey doluluğunu belirleyen faktörler olan polielektrolit (PDDA: Dimethyldiallylammonium chloride) ve parçacık süspansiyon derişimleri incelenmiş ve uygun parametreler elde edilmiştir. Çalışmalarımızda 250 nm çaplı polistiren (PS), 750 nm çaplı silika ve 500 nm çaplı PS nano parçacıklar kullanılmış her bir parçacık boyutu için bağımsız denemeler yapılmıştır.

Temizliğin ardından foto direnç kaplanan silikon örnekler 2 dakika oksijen plazma işleminden sonra PDDA solüsyonu ile ıslatılmış deiyonize su ile yıkanmanın ardından kurutulmuştur. Akabinde nanoparçacık süspnasiyonu yüzeye damlatılıp 1 dakika beklendikten sonra örnekler yıkanıp tekrar kurutulmuştur. Şekil 20. de bu yöntem kullanılmış örneklerde PDDA solüsyon derişiminin yüzey doluluğuna etkisinin incelendiği SEM görüntüleri görülmektedir. Her iki örnekte de 250 nm çapında kütlece %0.26 derişiminde parçacık süspansiyonu kullanılmıştır. Şekil 21. de ise aynı parçacıklar için PDDA derişimi %0.2 de sabitlenerek parçacık süspansiyon yoğunluğunun yüzey doluluğuna etkisinin incelendiği SEM görüntüleri görülmektedir.



**Şekil 20.** PDDA derişiminin yüzey doluluğuna etkisinin incelendiği SEM görüntüsü a) kütlece %0.05lik solüsyonla kaplanmış yüzey b) kütlece %0.2lik solüsyonla kaplanmış yüzey





**Şekil 21.** Parçacık süspansiyon derişiminin yüzey doluluğuna etkisinin incelendiği SEM görüntüsü a) kütlece %0.013lük süspansiyon ile kaplanmış yüzey b) kütlece %0.026lık solüsyonla kaplanmış yüzey c) kütlece %0.052lik süspansiyonla kaplanmış yüzey

Yapılan analizler sonrası üretilecek yeni örneklerde PDDA derişiminin %0.2, parçacık süspansiyon derişiminin ise kütlece %0.026 tutulmasına karar verdik. Ayrıca 750 nm ve 500 nm çaplarında parçacık süspansiyonlarında yaptığımız benzer deneyler sonrası yüzey dolulukları optik mikroskop ile tayin edilebilmiş, PDDA derişiminin %0.2 ve parçacık süspansiyon derişimlerini sırasıyla %0.125 ve %0.15 olarak belirlenmiştir. İlerideki deneylerimizde ihtiyaca göre yeniden ayarlanabilecek olan belirlediğimiz yüzey dolulukları, karakterizasyon çalışmalarımız için uygun görülmektedir.

#### 4.1.2 Altoyukların oluşturulması

Alt oyukların okisjen plazma ile oluşturulması konusunda Yaptığımız ilk denemelerde sisteme verilen oksijen gaz akış miktarı değiştirilerek en yüksek aşındırma miktarı yaklaşık 5 sccm akış hızında bulunmuştur, daha yüksek akılarda sistemin vakum seviyesini koruyamayıp oluşturulan plazmayı devam ettiremediği ve aşındırmanın başarısız olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 22. Sağ).

Fotorezist aşındırma denemelerinde AZ5214 ve 950 PMMA fotorezistleri test edilmiş, aşındırma hızları PMMA için 25 nm/dakika AZ5214 için is 15 nm/dakika olarak bulunmuştur. Yapılan testler sonucunda daha iyi aşındırma hızı sebebiyle deşik maske litografisinde kullanılacak rezistin PMMA olmasına karar verilmiştir. (Şekil 22. Sol)





**Şekil 22.** Sol: AZ5214 ve PMMA dirençlerin 5 sccm gaz akısında oksijen plazma altında aşınma derinliği grafikleri Sağ: Oksijen plazma cihazının gaz akısına göre AZ5214 foto direnci aşındırma miktarı

ip1 de önerilen yöntemle hazırlanmış 500 nm çapında nano parçacıkların rastgele yerleşmesiyle deşiklendirilmiş örnekler üzerinde deşiklerin altını oyma çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalarda 1 µm kalınlığında PMMA üzerine kaplanarak oksijen plazmaya karşı maske görevi görmesi beklenen 30nm kalınlığında Au filminin plazmadan olumsuz etkilendiği görülmüştür. Şekil 23. de, oksijen plazma işleminden önceki örnek yüzeyinin AFM görüntüsü ve yüzeyin bir çizgi üzerindeki pürüzlülük grafiği görülmektedir. Aynı örnek yüzeyi 45 dakika oksijen plazma işleminden sonra Şekil 24. de tekrar görüntülenmiş ve yüzeyin bozulduğu görülmüştür.



**Şekil 23.** Oksijen plazma oyma işleminden önce deşiklendirilmiş 30 nm Au kaplı örneğin AFM görüntüsü ve çizgi üzerinden alınmış pürüzlülük grafiği





**Şekil 24.** 45 dakika %100 RF gücünde oksijen plazma oyma işleminden sonra 30 nm Au kaplı örneğin AFM görüntüsü ve çizgi üzerinden alınmış pürüzlülük grafiği

Örneklerin yüzey pürüzlülükleri ve AFM resimleri incelendiğinde; işlem öncesinde pürüzsüz olan altın yüzeyin 45 dakika oksijen plazmasına maruz bırakıldıktan sonra topaklaştığı, yüzey pürüzlülük ortalamasının 3 nm den 200 nm ye yükseldiği görülmektedir. Bunun yanı sıra oluşturulan daire şeklinde deşiklerin yapısını koruyamadığı görülmektedir.

Oluşan bu beklenmedik durumun plazma cihazının RF yöntemi ile plazma oluşturmasına bağlı olduğunu tahmin ettik. Plazma odası içerisinde yayılan güçlü RF ışıması ince Au film üzerinde yüksek Eddie akımları oluşturarak filmi ısıtıp eritmesine neden oluyor. Bu tahmin doğrultusunda cihazın RF gücü 50 W dan 25 W a düşürülüp aynı yöntemle hazırlanmış yeni bir örnek 45 dakika plazmaya tabi tutulmuştur. İşlem sonrası örneğin AFM görüntüsü ve yüzey pürüzlülük grafiği Şekil 25. de gösterilmektedir. İşlem sonunda Au yüzeydeki topaklanmanın ve yüzey pürüzlülüğünün azaldığı lakin istenen düzeylere gelmediği görülmektedir.





İlk raporumuzda detaylı bahsettiğimiz, oksijen plazma alt oyma işleminde karşılaştığımız Au maskenin plazma esnasında erimesi sorunu yaptığımız detaylı AFM çalışması ile ilk dönemde incelenmişti ve raporumuzda detaylandırılmıştı. Sorunun sebebinin oksijen plazma cihazımızın RF yöntemiyle plazma oluşturması olduğunu anlamış bulunmaktayız. Au maske katmanının bozulmasının sebebi; Plazma haznesi içerisinde oluşan yüksek şiddette RF radyasyonunun maske içerisinde indüktif akımlara yol açarak katmanı eritmesidir. Bu soruna çözüm olarak alt


oyuk oluşturma çalışmalarımızı ikiye ayırdık bunlar; deşiklerin oluşturulacağı maskenin bir yalıtkan kullanarak oluşturulması ve alt oyukların foto direnç katman içerisinde UV pozlama ve geliştirme ile oluşturması oldu. Yapılan çalışmalar sonucunda her iki yöntemle de başarılı alt oyukların başarı ile oluşturulabildiği sonucuna varılmıştır.

Oksijen plazma ile alt oyukların oluşturulduğu yöntemde 1 µm kalınlığında PMMA katman üzerine 500nm çapında polistiren (PS) nano parçacıklar rastgele yayılmış ve üzerleri Ar+ plazma sputtering yöntemi ile 50nm kalınlığında SiO2 katman ile kaplanmıştır. Kaplanan katmanın oksijen plazma haznesindeki yüksek RF radyasyonuna dayanıklı olduğu başarılı alt oyukların oluşturulması ile gözlemlenmiştir. Şekil 26. da oksijen plazma alt oyma işleminden sonra Ag buharlaştırarak üretilmiş örneklerin SEM görüntüleri görülmektedir. Yüksek yakınlaştırma altında alt oyukların genişliği ölçülmüş ve 40 dk. oksijen plazmaya maruz bırakılan örnekte oyuk genişliği 3 µm, 20 dakika maruz bırakılan örnekte ise 0.9 µm civarı olduğu görülmektedir.



**Şekil 26.** Üst: Sırasıyla 40 dakika ve 20 dakika oksijen plazma ile deşiklerin altlarının oyulmasıyla üretilen disk ve dimer yapıların SEM görüntüleri. Alt: alt oyuk genişliklerinin yüksek yakınlaştırma altında incelenmesi

Oksijen plazma deneyleri ile eş zamanlı yapılan UV pozlama ve geliştirme deneylerinde örnekler, 500nm kalınlığında S1805 foto direnç ile kaplanmış ve aynı prosedürle 500nm çapında PS nano küreler foto direnç yüzeyine yayılmıştır. 30nm kalınlığında Au maske katmanından ve kürelerin kaldırılmasından sonra örnekler 20 saniye boyunca UV kaynak altında pozlanmış ve çeşitli sürelerde geliştirilmiştir. Yaklaşık 20 saniye geliştirme ile başarılı



alt oyukların oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 27. de bu yöntemle oluşturulmuş alt oyuklara gümüş yapıların SEM görüntüleri görülmektedir.



**Şekil 27.** Alt oyukların S1805 fotorezistin deşiklerden UV radyasyona maruz bırakılıp geliştirilmesi ile elde edildiği öreklerin Sol: dimer; Sağ: ard arda 3'lu kaplama sonrasında oluşturulan trimer yapıların SEM görüntüleri.

Deneyler sonucunda pozlama ve geliştirme ile üretilen alt oyukların genişlik kontrolünün daha zor olduğu sonucuna varıldığından ileriki deneylere oksijen plazma alt oyma işlemi ile devam edilmiş olsa da, ihtiyaç olması durumunda ileriki çalışmalarımızda bu yönteme tekrar başvurabiliriz.

## 4.1.3 Deşik küçültme çalışmaları

1. Dönem içerisinde yukarıdaki gelişmelerden sonra ilk raporumuza hakemler tarafından geri dönüş göz önünde bulundurularak optik bölgede çınlama etkileri gösterecek plazmonik yapılar oluşturulması ve optik deneylerin yapılması konusuna ağırlık verilmiştir. Bu bağlamda daha küçük yapıların üretilmesi gerekmektedir. Daha küçük yapıların üretimi ancak daha küçük deşikler oluşturulması ile mümkündür. Çalışmalarımıza bu etapta iki koldan devam etmeye karar verdik, önceden temin ettiğimiz 170nm çapında silika süspansiyonunu kullanmak ve hâlihazırda kullanmakta olduğumuz 500nm PS kürelerle oluşturduğumuz deşiklerin boyutlarını küçültmeye çalışılmak.

170nm çapında silika nano küre süspansiyonunun kütlece %0.25 oranına sulandırılarak yüzeye kaplanması sonrası yüzey dağılım ve 20<sup>o</sup> açılı silikon oksit kaplaması sonucu oluşan deşiklerin SEM görüntüsü şekil 7. de gösterilmiştir. Yapılan ölçümlerde 170nm olması gereken silika nano kürelerin boyut dağılımının beklenenden yüksek olduğu ve yaklaşık 150nm ile 200nm arası değiştiği, 20<sup>o</sup> açılı deşik oluşturma işleminden sonra ise ortalama 150nm çapında deşikler oluşturulabildiği gözlenmiştir.





**Şekil 28.** 170 nm silika kürelerin yüzey dağılımı (sol) ve 20<sup>o</sup> açılı buharlaştırmadan sonra oluşan deşikli maske

Boyut dağılımı çok daha eşdeğer olan 500nm çaplı kürelerle daha küçük deşikler oluşturulabilmesi için, maske katmanının termal kaplama sistemimizde belirli bir açıda kendi etrafında döndürülerek kaplanması (Şekil 29.) ve nano kürelerin maske kaplamasından önce oksijen plazma ile küçültülmesi (Şekil 30.) konuşunda çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar sonucu deşikler her iki yöntemle de farkedilir derecede küçültülebilmiştir.



**Şekil 29.** Açı verilerek dönümlü kaplama ile oluşan deşik boyutunun küçültülme çalışmaları (a) 0<sup>o</sup> deşik çapı 500nm (b) 10<sup>o</sup> deşik çapı 435nm (c) 20<sup>o</sup> deşik çapı 400nm (d) 30<sup>o</sup> deşik çapı 330nm





**Şekil 30.** Kürelerin oksijen plazma yöntemi ile küçültülmesi (a) küçültülmemiş 500nm küreler (b) 5 dk. oksijen plazmaya bırakılmış küreler, çap:435nm (c) 10 dk. oksijen plazmaya bırakılmış küreler, çap:395nm (d) 20 dk. oksijen plazmaya bırakılmış küreler, çap:255nm

Nano kürelerin PMMA yüzeyinde küçültülmesinin yüzey topografisine etkisi atomik kuvvet mikroskobu ile incelenmiş, küçültme işleminin PMMA yüzeyine önemli bir zarar vermediği görülmüştür (Şekil 31.).



**Şekil 31.** Üst: 500nm nano küreler küçültülmeden Au kaplama ile deşik maske oluşturulmuş yüzey AFM görüntüsü ve çizgi üzerinden yüzey kesiti. Alt: 20 dakika oksijen plazma işlemi sonrasında deşik maskesi kaplanmış PMMA yüzeyi AFM görüntüsü ve yüzey kesiti



## 4.1.4 Plazmonik yapıların üretimi ve karakterizasyonu

# 4.1.4.1 Nano disklerin DML ile üretimi, optik karakterizasyon ve numerik hesaplamalar ile karşılaştırmalı analizler

Yaptığımız analizler sonrası optik ölçümler için 500nm nano küreler PMMA yüzeyine kütlece %0.25 oranında yerleştirilmiş 20 dakika oksijen plazma sonrası 20<sup>o</sup> açı ile silikon oksit kullanarak deşik maskeleri oluşturulmuştur. Bu işlemler sonrası oluşan deşik çapı 220nm civarında olmaktadır. Ayrıca 170nm ortalama çapında parçacıklar yine aynı oranda yüzeye yayılmış 20<sup>o</sup> açı ile deşik maskeleri oluşturulmuş ortalama deşik çapı 150nm olarak ölçülmüştür. Daha sonra bu deşiklerden 30 nm kalınlığında Au kaplanarak deşiklerin altında diskler oluşturulmuştur. Bu örnekler karanlık alan spektroskopisi ve geçirgenlik ölçümlerinin yapılabilmesi için cam yüzeyine üretilmiş, aynı yapılar eş basamaklarla silikon yüzeyine SEM görüntülerinin alınabilmesi için üretilmiştir. Bu yapıların SEM görüntüleri Şekil 32. de gösterilmiştir.



Şekil 32. Üst: 150nm Alt: 220nm çapında Au nano diskler.

DML ile üretilmiş Au nanodisk yapılar yansıma ve geçirgenlik spektroskopisi ve karanlık alan saçılım spektroskopileri ile incelenmiş. Deneyleri yapılan nanoyapılar numerik hesaplamalarda kullanılarak deney verileriyle karşılaştırılmak üzere sonuçlar elde edilmiştir. Numerik hesaplamalarda "Matlab" yazılımı altında çalışan "MNPBEM toolbox" paketi kullanılarak 150nm ve 220nm çapında ve 30nm yüksekliğinde tek nano parçacığın sönümlenme ve saçılım eğrileri Maxwell denklemlerinin parçacık sınır şartları ile çözülmesi sonucunda elde edilmiştir.



Bu yapılar raporun ilk kısmında bahsettiğimiz 170nm nano kürelerle elde edilen ve 500 nm nano kürelerin oksijen plazma ile küçültülmesiyle elde edilen deşikler kullanılarak buharlaştırılmış, 30nm kalınlığında ve sırasıyla SEM görüntülerinde 150 ve 220nm çapında ölçülmüş Au nanodisklerdir.



Şekil 33. Sırasıyla 150nm ve 220nm çaplarında ölçülmüş nano disklerin sönümlenme spektrumları



**Şekil 34.** Sırasıyla 150nm ve 220nm nano diskler için numerik olarak hesaplanmış sönümlenme spektrumları

Şekil 33. deki deneysel veriler, Şekil 34.daki numerik verilerle karşılaştırıldığında aralarında benzeşme gözlemlenebilmektedir. 150 nm disk için yapılan numerik çözümün infrared aralığında düşüşü deneysel verilerde gözlemlenmemektedir. Önceki kısımda da bahsettiğimiz gibi 170 nm'lik nanokürelerin boyut dağılımlarının geniş oluşu gözlemlenen farklılığı açıklayabilir. 150 nm değeri örneğin bir bölgesinden alınmış SEM görüntüsündeki 3-4 diskin çap ölçümlerinin ortalanması sonucu elde edilmiştir. Bu değerler örneğin heryerinde aynı olmayabilir ayrıca 250nm çapında nanoküreler dahi bu süspansiyon içinde daha önceki



deneylerde gözlemlenmiştir. İnfrared kısmındaki artırım daha büyük disklerin katkısı sebebiyle deneysel verilerde yüksek çıkmış olabilir. 500nm çapındaki küre solüsyonundaki kürelerin dağılımının daha tekbiçimli olduğu bilinmektedir, bu bilgiyi destekler biçimde 500nmlik kürelerin kullanımıyla oluşturulmuş diskler numerik veriyle daha uyumlu gözükmektedir.



**Şekil 35.** Sırasıyla 150 ve 220 nm çapında nano disklerin SEM görüntüleri ve karanlık alan optik mikroskobu görüntüleri

Şekil 35. de normal optik mikroskop ile çözümlenemeyecek boyutta parçacıkların saçılım özellikleri sayesinde karanlık alan mikroskopisi ile neredeyse 5000x yakınlaştırmadaki bir SEM kadar iyi çözülebildiği gözükmektedir. Bu yapıların spektroskopik saçılım eğrileri Şekil 36. de görülmektedir. Şekil 37. de ise ilgili numerik hesaplamalar ile elde edilen grafikler görülmektedir. Bilindiği üzere ışığın plazmonik yapılara aydınlatma açısı saçılım özelliklerinde bütük önem taşımaktadır bu sebeple numerik hesaplarda 32° ve 40° açı değerleri kullanılmıştır bu değerle karanlık alan mikroskobunun aydınlatma aralığına denk gelmektedir. Yoğuşturucunun numerik açıklık değeri 0.80-0.95 aralığındadır. ışık örneğe cam tarafından vurduğundan bu değerler sırası ile 32°-40° ye denk gelmektedir. Bunun anlamı, ışık geliş açısı aslında bu değerler arası her açıda olmaktadır. Dolayısıyla deneysel veriler bu açılardaki ve arasındaki değerlerde yapılacak çözümlerin toplamını göstermelidir. Bu durum göz önünde



bulundurularak deneysel ölçüm verileri ve numerik saçılım çözümleri incelendiğinde ilk başta farklı gibi gözükseler de aralarındaki benzerlik aşikârdır.

Deney verilerinin hem optik sönümlenme hem de saçılım eğrilerinin numerik çözümlerle birbirini destekler biçimde çıkmasıyla bu ölçümler başarıya ulaşmış olup artık daha karmaşık geometrilerin de üretilip ölçülebileceğini göstermiştir.



**Şekil 36.** Soldan sağa sırasıyla 150nm ve 220nm disklerden oluşan örneklerden alınan karanlık alan spektrokopi grafikleri



**Şekil 37.** Üst: Soldan sağa sırasıyla 150nm ve 220nm diklerden oluşan örneklerden alınan karanlık alan spektrokopi grafikleri, Alt: Soldan sağa 150nm ve 220nm çapında diskin cam tarafından 32° ve 40° açı ile aydınlatıldığında saçılım eğrileri

Ölçüm analizlerini daha etkin yapabilmek için numerik simülasyon çalışmalarımız, yapılan ölçümlerle karşılaştırılması amacıyla bu proje döneminde hız kazanmıştır. Yapılan ölçümler ve hesaplamaların tuttuğu görüldükten sonra, numerik hesaplamalar gelecek üretimler için yol gösterici olarak kullanılacak ve yöntemi destekleyecektir. Bu bağlamda yüksek kalite SEM görüntülerinde yapıların beklenen geometrilerden bir miktar farklı oluştukları görülmüştür. Bu ufak geometrik aykırılıkları numerik simülasyonlarımıza dâhil etme üzerine çalışmalar devam etmiştir. Bu etapta daha hassas yapı geometrisi kontrolü sağlanmak üzere farklı yapı ağ oluşturma teknikleri BEM simülasyonları ile birleştirilmiştir. Şekil 38.'de farklı ağ yoğunlukları ve üçgen sayıları kullanılarak çizimi yapılmış 150nm çapında Ag nano-disklerisin hesaplanmış



saçılım spektrumları görülmektedir. Hesaplamalarda plazmonik çınlama pozisyonunun ve genişliğinin yapının geometrisinin nasıl ağlandığı ile ilintili olduğu görülmektedir. Bu özellik kullanılarak uyguladığımız ağlama algoritmaları ürettiğimiz yapılara göre ayarlanacaktır. BEM yöntemiyle yapılmış benzer hesaplamaların FDTD yöntemi ile de yapılması planlanmaktadır.



**Şekil 38:** Farklı yüzey ağları ile yapılandırılmış 150nm nano-disklerin sınır elemanı yöntemi ile hesaplanan saçılım spektrumlarının karşılaştırılması

# 4.1.4.2 İki eksen örnek tutucu hassas motor kontrolü ile karmaşık yapıların üretilmesi ve karakterizastonu

Alt oyma sorunları çözüldükten sonra, iki eksen dönebilen örnek tutuculu termal buharlaştırma kazanının her iki motorunun da kullanımıyla Şekil 6. da görülen ayrık çember çınlayıcı yapılar azimut açısının sabit tutulup (20°) polar açının 0° ile 300° arasında kaplama boyunca tekrarlı olarak döndürülmesi ile oluşturulmuştur. Bu yapı cihazın örnek tutucu motorlarının yeterli düzeyde çalıştığını göstermektedir. Bahsedilen örneğin hazırlanışında deşikler 500nm çapında nano kürelerden oluşturulup, plazma sputtering yöntemi ile SiO2 maske katmanı kaplanmıştır. Bu şekilde oluşturulan deşik boyutunun 500nm yerine yaklaşık 150nm çapında olduğu şekilde gözlemlenmektedir. Bunun sebebi plazma sputtering kaplamanın, termal buharlaştırma gibi yönsel bir kaplama oluşturmamasıdır, aksine kaplanan malzeme yüzeye çeşitli yönlerden kaplanmaktadır. Bu durum deşik boyutunun küçülmesine sebep olmuştur. Günam laboratuvarlarından izinli kullandığımız plazma sputtering cihazı başka projelerde de kullanıldığından ileriki deneylerde termal buharlaştırma kazanımızda kaplayabildiğimiz silikon oksit katmanı maske olarak kullanılmıştır.Bu yöntem ile üretilmiş karmaşık yapılar şekil 39. Ve şekil 40. da gösterilmiştir.





**Şekil 39.** Ürettiğimiz ayrık çember çınlayıcı yapıların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, soldan sağa yakınlaştırma miktarları artmaktadır.



**Şekil 40.** Çift eksenli motor kontrollerini efektif kullanarak DML ileüretilmiş karmaşık geometride nano yapılar

Dönem içerisinde rastgele yerleşmiş 500nm çapında nano küreler kullanılarak çeşitli asimetrik yapılar üretilmiş karanlık alan saçılım tayfları ölçülmüştür. Bu yapıların üretiminde 500nm nanoküreler hem cam hem Si üzerinde 500nm kalınlığında PMMA yüzeyine yoğun dağlımda yerleştirilmiştir. Sputtering ile 50nm SiO2 ile maske katmanı oluşturulduktan sonra, küreler kaldırılmış, 150nm çapında deşikler oluşturulmuştur. Örnekler 30dk oksijen plazmasına maruz bırakıldıktan sonra yaklaşık 1µm çapında alt oyukların alttaş yüzeyinde oluşması sağlanmıştır. Yapıların üretilmesinde çift dalga boyunda çınlama özelliği göstermesi beklenen geometriler ön planda tutulmuştur. Bu yapılar örnek döndürücü motorların kaplama esnasında sürekli hareket ettirilmesi ile üretilmiştir. Üretilmiş yapıların SEM görüntüleri ve üretim sırasında motorların hareket detayları Şekil 41'da gösterilmiştir. Şekilde gösterilen sıralama sayıları raporun devamındaki analizlerde yapıları ifade etmek için kullanılmıştır.





1. Azimut motor 0°-20° devamlı döndürme sırasında 60nm Ag + azimut motor -15° sabit 25nm Ag

°-20° me Ag + 5°

2. Azimut motor 15° sabit polar motor +15°-15° devamlı döndürme 55nm Ag + polar motor 0° sabit azimut motor +20°- -20° devamlı döndürme 100nm Ag



3. Azimut motor +15°-15° devamlı döndürme 50nm Ag + polar motor 90° sabit azimut motor +15°--15° devamlı döndürme 50nm Ag



Azimut motor 10° 30nm Ag + azimut motor 15° sabit polar motor 360° devamlı döndürme 100nm Ag



Azimut motor 25° sabit polar motor polar motor 360° devamlı döndürme 60nm Ag + polar motor sabit azimut motor 7° sabit 35nm Ag

Şekil 41. Üretilmiş asimetrik yapıların SEM görüntüleri ve üretim detayları

Yapıların geometrik analizi ardından örnek tutucu normali ile kaynak arasında 7°lik bir açı bulunduğu saptanmıştır. 3nolu yapının + şeklinde değil de asimetrik oluşmuş olmasının sebebi bu açı farkıdır.

Gümüş nano yapıların geometrilerinin tavlama ile bir miktar değiştirilebildiği bilinmektedir. Bu etkiyi ürettiğimiz yapılar üzerinde denemek için 1, 2 ve 5nolu yapılar 200°C sıcaklıkta 10dk tavlanmıştır. Şekil 42'de tavlama öncesi ve sonrasında aynı örneklerden alınmış SEM görüntüleri görülmektedir. Bu tavlama parametreleri ile yapıların pek kalın olmayan bölgelerinde dewetting gerçekleştiği görülmüştür, daha kalın bölgeler ise beklendiği gibi yuvarlaklaşmış ve keskin bölgeleri kaybolmuştur. Dewetting gibi kontrolsüz bir şekillenmeyi pek tercih etmiyoruz, gelecek deneylerimizde tavlama yapılacak nano yapılar daha kalın olarak üretilerek dewetting etkisinin bir miktar önüne geçilecektir.



**Şekil 42.** sırasıyla 1,2 ve 5nolu örneklerin üst: tavlanmamış alt: 200°C de 10 dk. tavlandıktan sonraki SEM görüntüleri

Üretilen yapıların plazmonik aktiviteleri karanlık alan spektroskopisi ile ölçülmüştür. Ölçümler sonucu beklendiği gibi görünür bölgede plazmonik çınlamalar tespit edilmiştir. Ölçülen saçılım grafikleri Şekil 43'de gösterilmiştir, Sol üst 2 nolu örnekten, sağ üst 3 nolu örnekten, sağ alt 4 ve sol alt 5 nolu örnekten alınmış saçılım spektrumu grafiğidir. Özellikle 4 ve 5 nolu yapılarda



yapı geometrilerinin yapıların fazla ince oluşundan dolayı istenen düzeyde olmaması analiz yapmayı zorlaştırmaktadır. Ancak alınan sonuçlar aşağıdaki gibi değerlendirilebilir.

2 nolu yapı saçılım spektrumu 615nm ve 1550nm merkezli iki gaussian fit ile elde dilebilmektedir. 1550nm tepenin uzun eksen plazmon çınlamasında 615nm tepenin ise kısa eksen çınlamasında denk gelmesi mümkün gözükmektedir. 3 nolu yapılardan elde edilen saçılım eğrisi 728nm ve 1066nm de iki tepe ile elde edilebilir, bu çınlamalardan 1066nm yapının uzun eksenlerinde oluşan çınlamaları 728nm deki küçük tepe ise ortadaki kalın bölgeden kaynaklanıyor olabilir. Benzer şekilde 4 nolu örneğin saçılım eğrisi sırasıyla 523nm, 830nm ve 1093nm de 3 gaussian fonksiyonu ile elde edilebilir, ancak yapı geometrisi numerik yöntemler kullanmadan yorumlamak için karışıktır. 5 nolu örnek eğrisinde 626 nm deki tepenin sebebinin ortada tek duran disk kaynaklı olduğunu düşünmekteyiz. Bu yapının üretimine karar verme sürecinde, böyle asimetrik bir yapının spektrumda ayrılmaya sebep olması beklenmekteydi, ileriki çalışmalarda bu etkinin daha detaylı incelenmesi planlanmaktadır.



Şekil 43. sırasıyla 2, 3, 4 ve 5 nolu yapılardan toplanan saçılım spektrumları

1 nolu örneğin eğrileri ve analizi yapıyı tavlama etkisi ile de karşılaştırılması açısından Şekil 44'de gösterilmektedir. Şekillin sağ kısmı 1 nolu yapının tavlanmadan önce alınmış saçılımını, sol kısmı ise 200°C de 10dk tavlandıktan sonraki saçılımını göstermektedir. Yapıların SEM



görüntüleri saçılım eğrilerinin içerisinde gösterilmiştir. Tavlanmamış yapının saçılım grafiği incelendiğinde ölçülen eğrinin tepe noktaları 650 ve 970nm de 2 gaussian eğrisi ile elde edilebileceği görülmüştür. 650nm deki tepenin kaynağının yapı içerisindeki disk, 970nm dekinin ise uzun kısmından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu tür çift çınlamalı yapılar geniş tayf aralıklarında etkinlik gösterdikleri için çeşitli plazmonik uygulamaları için çok kullanışlıdırlar.

Tavlanmış yapının çınlama tepesinin büyük oranda maviye kaydığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi SEM görüntüsünde de görülen dewetting toplanma etkisidir. Yapılar bu sıcaklıklarda yarım küreye yaklaşan farklı boyutta iki nano parçacık oluşturmuştur. Bu nano parçacıklardan toplanan spektrum eğrisi, 525 ve 627nm tepelere sahip olan iki eğri ile oluşabilir. Bu tepelerden 525nm dekinin küçük parçacığa, 627nm dekinin büyük parçacığa ait olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 44.** 1 numaralı yapının sol: üretim sonrası sağ: 200°C de 10 dk tavlandıktan sonra toplanmış saçılım grafikleri. Altta gaussian tepe fit analizi gösterilmiştir. Mavi ve kırmızı eğri kümülatif toplandıklarında yeşil eğriyi vermektedir



#### 4.1.4.3 Plazmonik ikili disk dimerlar, üretim ve karakterizasyonu

Dimerlar üzerine yapılan bu çalışmada amaç ikili disklerden oluşmuş sistemlerde diskler arası etkileşimin sadece aydınlatma polarizasyonu yönünde olacağının gösterilmesi olarak özetlenebilir. Optimize edilen DML yöntemi ile 500nm nano kürelerin deşik oluşturulmasında kullanılması ve sabit açılı iki adım buharlaştırma ile ikili dimer yapılar farklı parçacık arası uzaklıklar ile üretilmiştir. RF plazma sputtering yöntemi ile SiO<sub>2</sub> deşik maske katmanı büyütüldüğünden deşik boyutu 150nm olarak ölçülmüştür. Bu üretim sonucunda elde edilan yapılar taramalı elektron mikroskobisi altında analiz edilmiş analiz için seçilen iki üretimin SEM görüntüleri Şekil 45. de gösterilmiştir. Görüntülerinden diskler arası uzaklıklar 20nm (dimer1) ve 10nm (dimer2) olarak ölçülmüştür.



Şekil 45. Sırasıyla dimer1 ve dimer2 SEM görüntüleri

Dimer yapılardan lineer polarize aydınlatma ile toplanan karanlık alan saçılım spektrumları şekil 46. Da gösterilmektedir. Kullanılan aydınlatmanın polarizasyon yönü dimerlerin eksenine parallel ve dik olarak konumlandırılmış ve iki farklı örnekten örneklerden iki farklı ölçüm alınmıştır. Saçılım çınlamalarının her iki eksen için de farklı olması ikili diskler arası etkileşimin varlığını göstermektedir. Dimer diskler arası uzaklıkların daha fazla olduğu yapıda (sağ, dimer1) iki dik polarizasyon arası çınlama frekansı kaymasının daha yakın dimera (sol, dimer2) oranla daha fazla olması, parçacıklar arası etkileşimin disklerin birbirlerine olan uzaklıklarıyla ters orantılı olduğunu göstermektedir.





**Şekil 46.** İkili dimer yapıların dimer eksenine dik ve paralel aydınlatma kullanılarak elde edilmiş saçılım çınlama grafikleri. Sağ: dimer1 Sol: dimer2

Gözlemlenen çınlama kayması bekleniyor olsa da çınlama kaymasının numerik olarak ne kadar beklendiği, sınır elementi yöntemi simülasyonları ile hesaplanmıştır (Şekil 47.). Simülasyonlarda kullanılan aydınlatma yönü, deneyde kullanılmış karanlık alan yoğuşturucusu ile aynı tutularak, deneysel koşullar numerik olarak sağlanmaya çalışılmıştır. Simülasyon sonuçları incelendiğinde diskler arası mesafe azaldıkça dimer eksenine paralel yönde aydınlatmada çınlamada kızıla kayma görülmektedir.



**Şekil 47.** Paralel ve dik polarizasyon aydınlatma için etkileşen diskler arasındaki mesafeye bağlı simülasyon çalışması. Hesaplamalarda diskler arası uzaklıklar 10nm, 20nm ve 30nm olarak seçilmiştir.

Deneysel kayma miktarları ile numerik hesaplar karşılaştırıldığında diskler arası mesafelerin deimer1 için 30nm, dimer 2 için ise 20nm civarı olduğu sonucuna varılabilir. Bu değerler SEM görüntülerinde ölçülen uzaklıklar olan sırasıyla 20 ve 10nm civarı değerlerden daha yüksek



çıkmıştır. Simülasyonlar ile deneysel veri arasında uyumsuzluk; SEM ölçümlerinde aynı parametrelerde üretilmiş Si yüzeyler görüntülenmişken, Saçılım spektrumları cam alttaş yüzeylerinden toplanmış olması olabilir. Önceki çalışmalarda da gözlemlenmiş olan cam ve Si alttaşlar üzerinde üretimlerden kaynaklanan ufak farklılıkların bu uyumsuzluğa sebep olduğu düşünülmektedir.

İkili parçacık etkileşimi sonucu oluşan yüksek yakın alan elektrik alan şiddetleri Yüzey artırımlı Raman spektroskopisi alttaşları olarak kullanılması literatürde sıklıkla görülmektedir. ayrıca Raman ölçümlerinin lineer olarak polarize edilmiş lazer ile yapılması, parçacıklar arası etkileşim ve yakın alan elektrik alan kuvveti hakkında bilgi verebilir. Bu amaçlarla örneklerin SERS özellikleri incelenmiştir.

Silika üzerinde üretilen Ag diskler üzerine etkin bir Raman boyası olan BCB (brilliant cresyl blue) çözeltisi damlatılıp, örnek kurutulmuştur. Raman ölçümleri polarizasyon kontrollü 532nm lazer ile örnekler üzerinde 5 ayrı noktadan ölçülüp ortalaması alınarak Şekil 48. ve 49 daki sonuçlar elde edilmiştir.





Şekil 48. de gösterilen ölçüm ölçüm polarize olmayan lazer ile alınmış böylece her iki eksende çınlama da tetiklenmiştir. Her iki örneğin de boş silikon alttaşa göre fazlasıyla artırıma sebep olduğu görülmektedir. Aralarındaki mesafe küçük olan dimer 2, daha güçlü parçacıklar arası etkileşim sebebiyle, daha yüksek Raman saçılımına sebep olmuştur. Şekil 49. da Dimer 2 örneği üzerinden alınmış polarize SERS sinyali görülmektedir. Polarizasyon yönü dimer



eksenine paralel olduğunda dimeri oluşturan parçacıklar arası etkileşimin artışından kaynaklanan sinyal artışı görülmektedir.



**Şekil 49.** Polarize lazer ile dimer2 üzerinden dimer eksenine paralel ve dik olarak toplanmış SERS sinyali



# 4.2 Periyodik Deşiklerin oluşturulması

# 4.2.1 Nano kürelerin Ardışık Kaplanması

# 4.2.1.1 Kontrollü buharlaştırma ile kaplama

Projenin 3. Ayında başlayan bu iş paketi ile ilintili yaptığımız önceki çalışmalarımıza 750 nm çapında PS nano kürelerle başlanmış, nano kürelerin cam yüzeye ardışık kaplanması sağlanmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalarımızda uyguladığımız yöntem literatürde de sıklıkla aynı amaçla kullanılan kontrollü buharlaştırma yöntemidir.

Bu yöntemde yüzey kaplanacak nano kürelere göre hazırlandıktan sonra ardışık kaplanması istenen nano küre süspansiyonu uygun derişiklikle kaplanacak yüzeye damlatılır ve içinde parçacık bulunan sıvının buharlaşması beklenir. Doğru derişim sağlandığında kuruyan örnek yüzeyi tek katman ardışık nano kürelerle donatılabilir.

Yapılan denemelerde nano kürelerin yüzeylere ardışık kaplandığı derişimi bulmak için farklı derişimlerde denemeler yapılmış (Şekil 50 a), uygun derişimle oldukça düzenli ardışık kaplanmış küreler elde edilmiştir. Şekil 50 b de görülen düzenli yapı 750 nm PS nano küre süspansiyonunun de iyonize su ve etanol ile 1:1:1 oranında seyreltilmiş hali ile elde edilmiştir.



**Şekil 50.** a) Cam üzerine uygun olmayan derişimde kaplanmış nano küre kaplaması b) Cam üzerine optimizasyonu yapılmış nano küre kaplaması SEM görüntüleri

Nano kürelerin cam yüzeyine başarı ile ardışık kaplanmasının ardından oksijen plazmasına maruz bırakılan örneklerde parçacık boyutunun küçülerek paralelkenar periyodikliğinde oluşturulan yapı Şekil 51. deki SEM görüntüsünde gösterilmektedir. Bu yöntemi kullanarak paralelkenar birim göze yapısında periyodikliğe sahip bir yapı oluşturmuş bulunmaktayız. Fakat bu yöntemle yapılan bir boyut küçültmenin deşik maske litografisi için kullanımı için nano



parçacıkları üzerine kaplayacağımız yüzeyin üzerine kaplama ve yapışma çalışmaları gerekmektedir.



**Şekil 51.** Cam yüzeyine ardışık kaplanmış nanokürelerin oksijen plazma ile küçültülmesi ile oluşturulmuş paralelkenar birim göze yapısında periyodik yapı

Projenin ilk dönemi içerisinde ardışık nanoküre kaplama çalışmaları yapılmış yüksek düzenlilikte tek katman ardışık nanoküre kaplamaları Si ve cam yüzeyler üzerinde elde edilebilmiştir. Ardışık kürelerin kaplanmasında, temiz cam ve silikon örnekler pirana çözeltisinde iki saat bekletildikten sonra 5:1:1 oranında *H20: NH40H: H202* içerisinde 30 dakika bekletilmiştir. 500nm nano küre solüsyonu 3:1 oranında etanol: su ile karıştırılarak örnek yüzeyine damlatılmıştır. Örnek kuruduktan sonra uygun nano küre yoğunluğu sağlandığında yüzeyde tek katman ardışık nano kürelerin oluştuğu gözlenmiştir. Sekil 13.de bu yöntemle üretilmiş ardışık nano küreler görülmektedir. Bu basamakta yüzeye damlatılan nano küre miktarı önem taşımaktadır eğer miktar çok az olursa yüzeyde boş bölgeler, fazla ise 1'den fazla katman oluşumu gözlenmektedir. Şekil 52. de nano küre kaplanan örnek gümüş kaplandıktan sonra, nano kürelerin kaldırılmasının ardından yüzeyde kalan metal nano yapılar görülmektedir. Solda tek katman ardışık yapının ardında kalan sağda ise çift katman ardışık kürelerin ardında kalan yapılar görülmektedir.



Şekil 52. Kontrollü kurutma yöntemi ile üretilmiş ardışık nano kürelerin SEM görüntüsü



Tek katman nano küre kaplanmış yüzey üzerine termal kaplama yöntemi ile 50nm gümüş kaplanmıştır. Nano kürelerin kaldırılması ile oluşan nano şekillendirilmiş yüzey görüntüleri şekil 53. de gösterilmiştir. Yüzeyde hem tek hem çift katman ardışık kürelerin bulunduğu tespit edilmiş, çift katman kürelerden paralel kenar birim göze yapısında şekillendirilmiş yüzeyler gözlemlenmiştir. Bu yöntem literatürde en genel nano küre litografisi olarak görülmektedir.



**Şekil 53.** Ardışık nano kürelerin gümüşle kaplanıp aseton içerisinde kürelerin kaldırılmasından sonra kalan yüzey. Sol: tek katman ardışık kürelerin ardında kalan nano parçacıklar, Sağ: Çift katman ardışık yapının ardında kalan nano parçacıklar

Nano küre litografisi ile oluşturulan yüzeylerden toplanmış sönümlenme grafiği şekilde gösterilmiştir. Görünür bölge plazmonik çınlama görülmüştür (Şekil 54).





#### 4.2.1.2 Dönü kaplama

Dönü kaplama yöntemi kullanılarak tek katman nano küre kaplanması daha geniş alanlarda olumlu sonuç verdiğinden tercih edilmektedir. Ancak, doğru optimizasyonu zor olan bir yöntem olduğu bilinmektedir. Parçacıkların yüzeye olan yapışma miktarının yüksek tutulması önemli olduğundan carboksilate edilmiş nano küreler kullanılmıştır. Karboksil asit ile fonksiyonelize



edilmiş nanoküre yüzeyleri fonksiyonelize edilmemiş nanokürelere oranla daha yüksek sarj yoğunluğuna sahiptir. Bu özellik daha güçlü partikül arası itme sağlayacağından tek katmanın oluşması kolaylaşmaktadır. Düşük pH oranı ve sarj yoğunluna sahip nanokürelerin van der Waals kuvvetleri ile birbirlerine yapışmaya daha dayanıksız olduğu bilinmektedir. Partiküller arası kuvetin artması van der Waals kuvvetlerine karşı daha yüksek bir enerji bariyeri oluşturur. Bu artırılmış bariyer dönü kaplama sırasında parçacıkların birbirine yapışma olasılığını azaltarak parçacıkların minimum serbest enerji düzeyi olan ardışık kristal yerleşme düzenine girmesine olanak tanır.

Denemelerimizde Si alttaş yüzeyler sırasıyla aseton ve izopropil alkol içinde ile 15er dakika ultrasonik temizleyici ile temizlenip seiyonize su ile yıkanmıştır. Polistiren nano küreler döndürmeli kaplama yöntemi ile yüzeye kaplanmışlardır. Döndürmeli kaplama ile süspansiyon sıvısıın daha hızlı buharlaşması sağlanmıştır. Dönü hızı, nano küre boyutu ve yüzey kimyasının bu yöntemle oluşturulan ardışık kaplamanın kalitesini etkileyen önemli faktörler olduğu bilinmektedir.

Çalışmalar doğrultusunda 350 nm çapında nanokürele için uygun parametreler bulunmuştur. Kaplama öncesi oxygen plazma 10sccm akıda 3 dakika Silikon yüzeyler hidrofilik hale getirilmiş. Nanoküre süspansiyonu yüzeye aktarildiktan sonra 200rpm hızında 5dakika döndürüldükten sonra 24 saat kurumaya bırakılması sonunda elde edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen tek katman nanoküre yüzeyi şekil 55. de gösterilmiştir.



Şekil 55. Dönü kaplama yöntemi ile oluşturulmuş tek katman nanoküre yüzeyi SEM görüntüsü.

# 4.2.1.3 Nanoküre litografisi ile şekillendirilmiş yüzeyler üzerinde yüzey artırımlı Raman Ölçümleri

Bu çalışmada nanoküre ile kaplanmış yüzeylerin gümüş ile açılı kaplandıktan sonra yerlerinden kaldırılmadan önce ve kaldırıldıktan sonraki SERS sinyalleri incelenmiştir. Tek katman nanoküre litografisi ile 350 nm çapında kürelerkullanılmış ve yüzeyler 50nm gümüş ile farklı sabit azimut açılarda kaplanmıştır. Kaplama açıları 0 derece, 5 derece, 10derece ve 15



derece olarak seçilmiş. Kaplanan örnekler ikiye bölünüp yarısındaki nano küreler kaldırılmış diğer yarısı ise metal kaplı nano küreler ile bırakılmıştır.

SERS ölçümleri nano şekillendirilmiş yüzeylerin 5 farklı bölgesinden alınıp ortalamaları gösterilmektedir. Alınan spektrum ölçümleri sayım/saniye birimine dönüştürülmüştür. Örneklerden alınan Raman sinyali Şekilde gösterilmektedir. En yüksek artırım 5 derece azimut açıda kaplanmış nano küreler kaldırılmamış yüzeyde gözlemlenmiştir. Nano kürelerin kaldırıldığı örneklerde gümüş nano parçacıkların kaldığı bilinmektedir. Ancak kürelerin kaldırılmaması sonucu gözlemlenen artırım, sadece alt yüzeydeki plazmonik yapıların oluşan yüzeyden gelen sinyale göre çok fazla olduğu görülmektedir. Sadece plazmonik kaplı yüzeyden alınan sinyalin, Ag kaplı nano kürelerden bu denli düşük olmasının sebebi, nano küreli alttasın Raman boyası bulaşması için çok fazla yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu çalışma ile nano kürelerin efektif SERS yüzeyleri olarak etkin şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir. En yüksek sinyalin 5 derece azimut açısında kaplanmış örnekten gelmesi, metal kaplamaların o parametrede birbirlerine çok yaklaştığından güçlü etkileşimler oluşturduğu, bu etkileşimlerden kaynaklanan güçlü yerel elektrik alanın yüzeye dağıtılmış CV moleküllerini uyarması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 56. Polistiren tek katman nano parçacıkların Ag kaplandıktan sonra yüzeylerinden alınan SERS sinyali

#### 4.2.2 Ardışık kaplanan Nano kürelerin küçültülmesi

DML ile paralelkenar birim göze yapısında periyodik deşikleri oluşturulması için önerilen yöntemlerden biri nano kürelerin ardışık kaplanmasının ardından küçültülmesidir. Bu amaçlar



yapılmış çalışmalarda öncelikle tek katman ardışık kaplanmış nano küreler belirli sürelerde oksijen plazmaya maruz bırakılmış, ve oluşan yüzeylerin SEM görüntüleri alınmıştır.

2cm x 2cm kesilmiş ve temizlenmiş Si alttaşlar harcanabilir alt katman olarak S1805 foto direnç ile kaplanmıştır. Bu foto direncin kalınlığı kabaca 500nm civarıdır. Yüzeyler ardından 50nm SiO ile kaplanmış ve sonrasında örnekler yüzeyin hidrofilik yapılması için 3 dakika oksijen plazmasına maruz bırakılmıştır. Önceden çalışılmış dönü kaplama parametreleri kullanılmış, 350 nm nano küreler yüzeye yerleştirilip örnekler 5 dakika boyunca 200rpm hızda dönü kaplanmış ve sonrasında 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Hazırlanan örnekler oksijen plazmasına maruz kaldıktan sonra gümüş maske katmanı ile kaplanmıştır. DML için deşik oluşumu nano kürelerin kaldırılmasından sonra SiO2 katmanın Ag film üzerindeki deliklerden aşındırılması ile sağlanması planlanmıştır.



**Şekil 57.** (a) Ardışık tek katman kaplanmış nano küreler, (b) Oksijen plazması ile boyut küçültme işleminden sonra yüzeyin SEM görüntüsü

Küçültme çalışmaları sonucu elde edilmiş görüntüler incelendiğinde nano kürelerin yüzeye yeteri kadar yapışmamasından kaynaklı kaymalar gözlenmiştir. Parçacıkların oksijen plazma işlemi sırasında yerlerinden ayrılıp birbirlerine yapışması buna neden olmaktadır. Çeşitli yöntemlerle bu sorunun aşılabileceği bilinmektedir. Farklı yöntemlerle nano kürelerin daha etkin küçültülebilmesi ve yüzey yapışkanlığının artırımı literatürde çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir. Kürelerin yüzeyde kalması daha etkili bir polielektrolit katman ile sağlanabilmektedir, kürelerin daha etkin küçültülmesi elektron demetine maruz bırakıldıktan sonra kürelerin ısıtılmasıyla da sağlanabilmektedir. Ancak bu yöntemlerin kullanılması için yeterli donanımımızın olmaması ve yapılması gereken ön çalışmalar, farklı fikirlere de yönelmemize sebebiyet vermiştir.

Parçacıkların yüzeye daha etkin yapıştırılması projemizin sonralına doğru başarılmıştır. Yapılan denemelerde nanoküre kaplanacak yüzeyle kaplama öncesi belirli süreler çeşitli yüzey aktif madde (surfactant) çözeltisi içerisinde bekletilmiştir.



Testler yaptığımız çözeltilerden biri %10 Sodium Dodecyl Sulfate çözeltisidir. Örnek nanoküre kaplama adımından önce 24 saat bu çözelti içerisinde hazırlanmıştır. Nano küre kaplama ve oksijen plazma küçültme işlemlerinin ardından alınmış SEM görüntüsü şekil 58. de gösterilmektedir. Parçacıkların oksijen plazma küçültme işlemi sonrasında yerlerinden ayrılmadıkları görülmüştür, ancak yüzeyde kalan kirlilik sonraki aşamalarda sorun teşkil edebileceğinden alternatif yöntemler incelenmeye devam edilmiştir.



**Şekil 58.** Sodium Dodecyl Sulfate çözeltisi kullanılarak hazırlanmış alttas üzerinde nanoküre boyut küçültme deneyi sonrası yüzeyin SEM görüntüsü

Bu yönteme alternatif olarak başka bir yüzey aktif madde çözeltisi olan tritron x benzer şartlar altında test edilmiştir. Oksijen plazma küçültme işlemi sonrasında bu çözeltini yüzey yapışmasına olumlu bir etkisi gözlemlenmemiştir.

Küçültme sırasında parçacıkların kaymasını önlemek üzere yapılan son denemede nano küre kaplamanın ardından 105 C sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiş ardından Si alttaş yüksek vakum yağına konularak oksijen plazma işlemi sırasında termal iletim özellikleri artırılmaya çalışılmıştır, çünkü kürelerin oksijen plazma sırasında yüzeyde kaymalarının sebebin örneğin ısınması olabileceği tahmin edilmiştir. Memnun edici şekilde bu yöntem kullanılarak yapılan parçacık küçültme testleri başarılı olmuş kürelerin yerlerinden ayrılmadan küçültülmesi başarılmıştır. Bu yöntemle küçültülmüş test örneği yüzeyinin SEM görüntüsü şekil 59. da gösterilmiştir.





Şekil 59. 105C de 15 dk pişirildikten sonra oksijen plazma ile küçültülmüş ardışık nano küreler

## 4.2.3 6 gen birim göze yapısında plazmonik yüzey dekorasyonu

6gen birim göze yapısında plazmonik yüzey dekorasyonu nano kürelerin ısıtılarak deforme edilmesi ile kürelerin arasındaki boşlukların, DML için altı oyuk deşiklere benzer bir yapıda olacağı düşünülerek önerilmiştir.

Şekil 60. da 500nm çapında küreler kullanılarak ısıtılmamış örnek ve sırasıyla 105°C ısıya 10, 16 ve 20 dakika maruz bırakılmış yüzeylerin SEM görüntüleri görülmektedir. 16 dakika isiya maruz bırakılmış örnek üzerindeki deşiklerin neredeyse kapanmaya başladığı 20 dakika sonunda ise deşiklerin tamamen kapanmış olduğu görülmektedir.



**Şekil 60.** 1000 nm çapında nano kürelerin ardışık kaplanıp (a) ısıl işlem uygulanmamış (b) 105 °C 10 dakika (c)105 °C 16 dakika (d) 105 °C 20 dakika ısıtıldıktan sonraki SEM görüntüleri



Deşiklerin kontrollü küçültülmesi kullanılarak deşik altlarının DML için elverişliliğini incelemek üzere çeşitli kaplamalar yapılmış, üretilen periyodik yapılar teramalı elektron mikroskobu altında incelenmiştir. Yapılan kaplamaların SEM görüntüleri şekil 61. de gösterilmiştir. (a) hafif küçültülmüş deşiklerden açısız kaplama sonucu oluşan yapı, (b) küçültülmüş deşiklerden -+20 derece azimut hareketi ile kaplanmış yapı, (c) hafif küçültülmüş deşiklerden -+20 derece azimut hareketi ile kaplanmış yapı, (c) hafif küçültülmüş deşiklerden -+20 derece azimut hareketi ile kaplanmış yapı, (d) hafif küçültülmüş deşiklerden 20 derecede sabit azimut devamlı 0-180 polar hareketi ile oluşturulmuş yapı. Görüntülerde nano kürelerin oturdukları bölge büyüklüğü de görülmektedir, bu büyüklük ısıtma basamağının etkisini göstermektedir. Deşikleri daha küçük olan (b) örneğinde kürenin kalktığı bölgedeki izinin diğer örneklere göre büyük olduğu görülmektedir.



**Şekil 61.** Açılı kaplama ile ardışık nano küre deşik maskelerden kullanılarak üretilmiş altıgengen birim göze düzenliliğinde nano yapılar

Yapılan bu çalışmalarda bu derece basit bir şekilde üretilmiş bir yapının DML için mask katmanı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Ancak yöntemin bu hali ile üretim çeşitliliği konusunda eksik kalacağını rasgele dekorasyon yöntemine kıyasla eksik kalacağı aşikardır. Bu yöntemi basit birkaç ek basamakla DML için daha kullanışlı hale getirmek mümkün gözükmektedir.



#### 4.2.4 Arayüz periyodik nanoküre kaplama

Proje kapsamında dizayn edilip üretile arayüz kapmala cihazı kullanılarak priyodik nano küre ile yüzey dekorasyonu konusunda proje süresince çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

İlk deneylerde 500 nm çapında nanoküreler su-hexane ara yüzüne şırınga pompası kullanılarak düşük hızlarda enjekte edilmiş, PMMA ve üzerinde PDDA kaplı örnekler önceden bandırılmış ve 75 µm/saniye hızında sıvıdan çıkarılmıştır. Kurutulan örnekler incelendiğinde beklenen periyodik yapıların oluşamadığı gözlemlenmiştir.

DML için yüksek düzenliklikte paralel kenar birim göze yapısında nano kürelerin oluşturulması proje hedeflerimiz arasında yer almaktadır. Bu amaçla 1. raporda bahsettiğimiz Langmuir-Blodget tipi arayüz kaplama calısmalarımız 2. proje dönemi icerisinde hız kazanmıstır. Bu dönemde kendi imkanlarımızla ürettiğimiz arayüz kaldıraç sistemi için motor hız kontrol devresi tasarlanıp kurulmuş, 20µm/sn ile 80µm/sn arasında hız kontrolü sağlanmıştır. Literatürdeki verilere göre bu hızların yeterli olması gerekmektedir. Yaptığımız ön araştırmalarda yüksek düzenlilikte kaplamanın en başarılı sekilde su-hexane arayüzünde 10° acı verilmiş örnek tutucu ile gerçekleştiği öğrenilmiştir. Bu deneylerde deiyonize su ile doldurulan beher içerisine kaplanacak örnek indirilmiş, daha sonra hexane katman su yüzeyine dökülerek oluşturulmuştur. Önceden oksijen plazma işlemi görmüş cam lam arayüze 45° açıda yerleştirilmiş, şırınga pompası vasıtasıyla 50:50 su;ethanol ile seyreltilmiş nanoküre solüsyonu 0.1 ml/dk hızla lam üzerinden arayüze pompalanmıştır. Karışıma etanol eklenmesi ile sıvının akışkanlığı arttırılması amaçlanmaktadır, böylelikle daha yumuşak bir akış sağlanmaktadır. Bu deneylerde karakterizasyon kolaylığı sağlaması için 1µm çapında PS nanoküreler kullanılmıştır. Bu küreler optik mikroskop vasıtası ile rahatlıkla gözlenebilmektedir. Örnek yüzeyleri daha sonra DML için kullanılabilmesi için PMMA ile kaplanmış, kaplama işlemine başlamadan önce 1 dakika oksijen plazması sonrası %10 PDDA ile kaplanmıştır. PDDA oksijen plazmasında negatif yüklenen PMMA yüzeyine yapışarak yüzey şarjını pozitif hale getirir böylece negatif yüklü nano küreler yüzeye Coulomb etkileşimleri ile yapışırlar.

Yaptığımız çalışmalarda yüksek düzenlilik için küreler arası uzaklık 1µm hedeflenerek yapılan hesaptan çıkan sonuç miktarı parçacık arayüze pompalanmış, örnek 20µm/sn hızla arayüzden kaldırılmıştır. İşlem sonrasında kürelerin bölgesel olarak topaklandığı gözlemlenmiştir (Şekil 12a). Yapılan sonraki çalışmalarda nano küre yoğunluğu artırılmış ve Şekil 62. (c) kısmında görülen neredeyse ardışık yapı ortaya çıkmıştır. Bu yapı hedeflenen olmamasına rağmen, yoğun yüzey kaplamalarında DML için kullanışlı bir yöntem olabilir.





**Şekil 62.** Çeşitli Lanmuir-Blodgett arayüz kaplama denemelerinden sonra PMMA yüzey görüntüleri (a) dan (c) ye kullanılan süspansiyonda nano küre yoğunluğu artırılmıştır.

Bu deneylerde nano kürelerin seyreltik olduğu durumda neden başarılı ardışık olmayan periyodik yapıda kristaller oluşmadığı tarafımızca henüz çözümlenememiş bir sorundur. Literatürde birçok yayında su-hexane arayüzünde periyodik yapıların oluştuğu bildirilmektedir.

Ön çalışmaların yeterli sonuç vermemesi üzerine olası sebepler incelenmiştir. Bu olası sebepler; deney düzeneğinde oluşan titreşim gibi sebeplerle periyodik yapıların su-hexane yüzeyinde oluşmaması, arayüzde periyodik oluşturulan yapının örnek yüzeyine yeterli yapışma sağlanamamasından düzenliliğin örneğe aktarılamaması olarak sıralanabilir.

Son dönemde bu yöntem üzerine yapılan çalışmalarda yeni tedarik edilen 500nm sülfat yüzey grupları ile fonksiyonelize edilmiş nano küreler kullanılmıştır. Bu kürelerin yüzey şarj yoğunluklarının önceki denemelerde kullanılmış yüzey fonksiyonel grupları bulundurmaya kürelere göre fazla olduğu bilinmektedir. Böylece kürelerin birbirlerine yapışma ihtimali azaltılmış, aksi yükle yüklenmiş olan örnek yüzeyine ise yapışma oranını artırması beklenmiştir. Ancak yapılan testler herhangi bir düzelme göstermemiştir. Sonraki denemelerde parçacık süspansiyonun baz sıvısının etanol ile değiştirilmesi de olumlu sonuçlar elde etmemizi sağlayamamıştır. Alternatif deşik oluşturma yöntemleri üzerine yoğunlaşırmış. Bu yöntem ile periyodik deşikle oluşturulamamıştır.

#### 4.2.5 Nano küre Fotolitografisi

Dönem içerisinde nanoküre fotolitografisi ile paralel kenar birim göze yapısında periyodik deşikler oluşturma konusunda yaptığımız çalışmalarda S1805 foto direnç üzerine nanoküreleri ardışık kaplama ve çeşitli parametrelerle pozlama üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Ardışık kaplama için hem damlatıp kurutma yöntemi hem de önceden çalıştığımız ara yüz kaplama yöntemi incelenmiştir. Damlatıp kurutma yöntemi foto direnç yüzeyinin kısa bir oksijen plazma



ile su sever hale getirilmesinden sonra PDDA solüsyonu damlatılmasıyla nanokürelerin aksi yüke sahip olmasını sağlanmaktadır. Daha sonra uygun yoğunlukta hazırlanmış nanoküre süspansiyonu yüzeyi kaplayacak şekilde damlatılıp kendiliğinden kuruması beklenmektedir. Ara yüz yönteminde ise nano küreler Su-hava ya da su-hexane ara yüzüne hapsedilerek tek katman küre kristalinin örneğin yavaşça kaldırılması yüzeye geçirilmesi sağlanabilmektedir. Yapılan çalışmalarda ara yüz kaplama yöntemi yavaş olması sebebiyle askıya alınmış, damlatıp kurutma yöntemine ağırlık verilmiştir. Süspansiyon yoğunlukları incelenerek, geniş sayılabilecek bölgelerde tek katman ardışık küreler, %10 su ile seyreltilmiş 1.5 µm çapında küre süspansiyonunun yüzeye damlatılıp, kuruması beklenerek elde edilmiştir.

Çalışmalarımızda foto direnç kaplı silika alttaşlar, nanoküre yerleşimi ardından, laboratuvarımızdaki fotolitografi sisteminde kısa süreler pozlanmış, geliştirme sonrası oluşan deşikler SEM altında incelenmiştir. Şekil 63.'de 5 ve 10 saniye pozlanmış 1.5 µm nanokürelerin, geliştirme ardından yüzeydeki deşikler görülmektedir. Pozlama süresinin deşik çapını etkilediği şekilde açıkça görülmektedir. Deşik maske yapımında bu yöntem kullanılarak oluşturulan deşiklerin çapları pozlama süresinin değiştirilmesi ile ayarlanabilecektir. Bu konuda çalışmalarımız projemizin son döneminde de devam etmiştir.



**Şekil 63.** 1.5 µm nano küre kaplı foto direnç yüzeyinin sol: 5sn sağ:10 sn. pozlanması ve geliştirilmesi sonucu elde edilmiş deşikler

Bu yöntem kullanılarak Si alttaşlar üzerinde başarılı sayılacak sonuçlar elde edilmiş yöntemin deşik maske litografisi ile kullanımı için Si yüzeylere kaplanan foto direnç tabakasının üzerine 50-100nm Cr termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Üzerine kaplanacak kinci foto direnç katmanı üzerine nano kürelerin kaplanarak nano küre fotolitografisi ile deşikler oluşturulması planlanmıştır. Bu deşikler Cr aşındırıcı ile krom maske tabakasına işlenmesi daha sonra bu deşiklerden DML için uygun altoyukların oluşturulması amaçlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan işlem basamakları ve yöntem Şekil 64. de gösterilmiştir





Şekil 64. Nanoküre forolitografisinin DML ile kullanımı için planlanan işlem basamakları

Termal büyütülen krom tabaka üzerine daha ince bir s1805 fotodirenç katmanı dönü kaplama ile kaplanmış. Oksijen plazma uygulanmasının ardından yüzeyler 0.27 wt% polistiren küre suspensiyonu ile ışlatılıp dönü kaplama yöntemi ile tek katman ardışık kapli yüzeyler elde edilmiştir.

Örnekler 27 saniye boyunca genişletilmiş ulatraviyole lazer (355nm) ile 19mW çıkış gücünde (1.45 mW/cm<sup>2</sup>) pozlaması yapılmıştır. Toplamda 40 mJ/cm<sup>2</sup> ile pozlanmıştır. Geliştirme adımı öncesinde ultrasonik su banyosu ile küreler yüzeyden temizlenmiş ve pozlanmış foto dirençli yüzey geliştirme banyosunda 1 dakika bekletilip su ile yıkanmıştır.

Oluşan deşiklerden krom katmanının aşındırılması hazır satın alınmış krom aşındırıcı ile yapılmıştır. Yaklaşık 40 Angstrom/saniye aşındırma hızı beklenmektedir. Krom üzerinde deşiklerin oluşturulmasından sonra örnek tekrar pozlanmış ve geliştirilmiştir. Bu işlem sonrası altı oyuk deşiklerin oluşması planlanmıştır.



**Şekil 65.** sol:Krom üzeri nano küre litografisi ile üretilmiş deşikli yapı. Sağ: krom aşındırması ve alt katman geliştirilmesi sonrası yüzeyin SEM görüntüleri



Şekil 65. de pozlama ve geliştirme sonrası foto direnç yüzey (sol) ve Cr aşındırma işleminden sonraki yüzey SEM görüntüleri gösterilmiştir. Cr katmanı aşındırması sonrası yüzeyin büyük oranda bozulduğu gözlemlenmiştir. Bu bozulmanın en büyük sebebinin termal olarak kaplanmış krom yüzeyindeki çatlaklar olduğu anlaşılmıştır. Termal kaplama sonrası yüzey görüntüsü şekilde gösterilmiştir. Bu çatlakların alt foto direnç katmanı ile üste kaplanan krom katmanı arasında uyumsuz genleşme ve esneme özelliklerinin sebep olduğu düşünülmektedir.





Önerilen ve uygulanan yöntemin uyumsuzluğu nano küre litografisi ile periyodik deşiklerin oluşturulmasının proje süresinde tamamlanamamasına neden olmuştur. Buna rağmen yapılan deneylerden öğrenilenler doğru malzeme ve uygulama parametreleri ile bu yöntemin çalışabileceğini göstermektedir.

# 4.2.6 İki pozlama holografik litografi

Projemizin 3. İş paketinde amaç kare periyodikliğe sahip deşikler oluşturulması, bu deşiklerin HML yöntemi ile birlikte kullanılması ile kare periyodiklikte yüzey yerleşimine sahip karmaşık nano geometrilerin açılı buharlaştırma yöntemi ile geniş yüzeylere uygulanmasıdır. Özellikle projenin son dönemlerinde bu iş paketi konusunda yoğun çalışmalar yürütülmüş ve değişebilen boyutlarda deşikler başarı ile elde edilmiştir. Proje süresince bu konuda yapılan önemli bulduğumuz çalışmalar ve bu çalışmalar sonucu elde edilen bulgular bu kısımda anlatılmıştır.

## 4.2.6.1 Pozitif foto direnç

Proje ön çalışmalarımızda pozitif foto direncin yetersiz pozlanması ile DML için deşik oluşturulabileceği planlanmış, bu amaçlar pozlama süresi testleri yapılmıştır. Bu amaçla cam yüzeyler ince HMDS katmanı üzerine 100 nm kalınlığında S1805 pozitif foto direnç ile kaplanmış, holografik litografi düzeneğimizde uygun pozlama süreleri araştırılmıştır. Çift pozlama, örneğin 1 kez pozlandıktan sonra 90 derece döndürülüp aynı süre pozlanmasi ile yapılmıştır. Şekil 67. de uygun pozlama ile üretilmiş periyodik adacıklar (sol) ve yetersiz



pozlama ile üretilmiş periyodik deşikler (sağ) görülmektedir. Yetersiz pozlama sonucu oluşan deşiklerin istenilen benzerlikten oldukça uzak olduğu görülmektedir. Bu durum yerel ışık şiddeti değişimlerinin kullanılan foto direncin pozlanmışlık durumuna ani geçişi nedeniyle gözlendiği tahmin edilmektedir. Bu sebeple pozitif bir foto direnç yerine negatif bir foto direncin kullanılması bu çalışma sonrasında tercih edilmiştir.



**Şekil 67.** Holografik litografi 90 derece çift pozlama ile üretilmiş kare birim göze yapısında foto direnç a) 160 saniye pozlama süresi b) 140 saniye pozlama süresi

## 4.2.6.2 Negatif foto direnç

Kare periyodiklikte deşikler elde edilmesi üzerine yapılmış diğer tüm çalışmalarda SU-8 negatif foto direncin ikili pozlanması ile foto direnç yüzeyinde deşikler ilde edilmesi amaçlanacaktır. Daha sonra bu deşikler DML' de kullanılacaktır.

Bu proje döneminde holografik litografinin negatif foto direnç SU-8 kullanarak ikili pozlama ile periyodik deşikler oluşumu çalışılmıştır. PMMA ile kaplanan örnekler doğrudan silikon oksitle kaplanmış ikili pozlama sonrası oluşturulacak deşiklerde HF benzeri bir ıslık aşındırma yöntemi ile deşikler oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalarda ikili pozlama sonrası geliştirilmiş fakat deşiklerin oluşmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebi pozlanmamış olarak kalması beklenen bölgenin de bir miktar pozlanması bu sebeple yüzeye inilememesi olduğu yapılan incelemeler sonucunda anlaşılmıştır. Bu sorunu çözmek için holografik pozlanan örnekler geliştirme basamağından sonra bir süre oksijen plazmaya maruz bırakılmış, yüzeyde kalan foto direncin yok edilmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonrası alınan AFM görüntüleri şekil 68. de gösterilmiştir. Şeklin alt sol kısmındaki pozlama sonrası geliştirilmiş örneklerde alt kısımla alttaşa kadar inmemektedir. Alt sağdaki kesit görüntüsünde ise kesitin alt kısımlarının düzleşmiş olması görülen bölgenin alttaş olduğunu göstermektedir. Bu durumu ilk başta sorun gibi görmüş olsak da aslında oluşturulacak deşik çapının hassas kontrolünü sağlayabileceğinden olumlu bir sonuç olarak düşünmekteyiz.



**Şekil 68.** Üst: Tek holografik litografi pozlaması ile oluşturulmuş grating yapısında örneğin AFM görüntüsü. Alt sol: oksijen plazma öncesi yüzeyin kesit görüntüsü. Alt sağ: oksijen plazmaya maruz bırakıldıktan sonra yüzey kesit görüntüsü

Benzer bir çalışma çift pozlama holografik litografi ile de yapılmıştır. Bu çalışmada silika yüzeyler negatif bir foto direnç olan Su-8 ile kaplanmış ve girişim litografisi ile pozlanmışlardır. Pozlama basamağı Lloyd's aynalı 355nm lazer düzeneğimizde aynı sürede ard arda yapılmış, ilk pozlamadan sonra örnek kendi etrafında 90 derece çevrilmiştir. Şekil 69.'da 20 saniye 69W lazer çıkış gücünde çift pozlama ve geliştirme sonrası Su-8 foto direnç yüzeyinin SEM ve AFM görüntüleri görülmektedir. Görüldüğü üzere foto direnç üzerinde yüksek düzenlilikte periyodik deşikler oluşturulmuştur.



**Şekil 69.** Çift pozlama holografik litografi sonrası Su-8 örnek yüzeyinin SEM ve AFM görüntüleri



Pozlama süresinin ayarlanması ile oluşan deşik çapının değiştirilesi konusunda bu dönemde çalışmalar yapılmış olup, artırılan pozlama sürelerinin deşikleri küçülttüğü gözlemlenmiştir. Şekil 70. 'de sırasıyla 20s, 25s, 25s ve 27.5s çift pozlama ve geliştirme sonrası foto direnç yüzeylerinin AFM görüntüsü görülmektedir. Oluşan deşik çapının artan pozlama süresiyle küçüldüğü görülmektedir. Bu özellik kullanılarak bu yöntemle birkaç 10 nm'den birkaç yüz nm'ye kadar ayarlanabilir çaplarda deşikler oluşturulabileceğimizi öngörmekteyiz.



**Şekil 70.** Sırasıyla; 20s, 25s, 25s ve 27.5s surelerle pozlanmış Su-8 yüzeyinden alınmış AFM görüntüleri

Deşik boyutunun pozlama süresi ile kontrolünün yanı sıra yüksek pozlama sürelerinde deşiklerin küçük açılıp oksijen plazma oyma ile büyütülmesi üzerinde çalışmalar da yapılmıştır. Deşik boyutunun bu şekilde ayarlanması ile deşik bölgelerinin alttaşa ulaştığından emin olunabilir ve yöntem deşik maske litografisi için kullanıldığında deşik maske katmanının kimyasal oyulması basamağında daha iyi çalışacağı düşünülmektedir. Yapılan çalışmada, 27.5s pozlama ile hazırlanmış Su-8 kaplı silika yüzeyi farklı sürelerle oksijen plazmaya maruz bırakılmış ve deşiklerin boyutları AFM altında incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Şekil 71.'de gösterilmiştir.



**Şekil 71.** 27.5s pozlanmış ve geliştirilmiş Su-8 yüzeyin sırasıyla 0 dk, 6 dk, 10 dk ve 20dk oksijen plazmaya maruz bırakıldıktan sonra alınmış AFM görüntüleri ve 3eksen kesit analizleri.



Su-8 ile silika yüzeylerde yapılan ön çalışmalarda sıklıkla örnek yüzeyinin farklı bölgelerinin farklı yapılarda olduğu görülmüştür. Şekil 71. de aynı örnek üzerinde farklı bölgelerden alınmış AFM görüntüsü görülmektedir, ilk resimde iki pozlamanın birinin yetersiz kalması sebebiyle başarısız olmuş kare örgü yapısı o bölgeye düşen lazer ışığının düşük şiddette kalması sebebiyle oluşmuştur. Bu durum yöntemin güvenilirliğini büyük oranda düşürmüştür. Yapılan incelemeler sonrası sorunun genişletilen lazer ışınının şiddet dağılımının yeterli düzenlilikte olmamasından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Şekil 72 sağ kısımda genişletilen lazer ışınının beyaz kâğıt üzerinde çekilmiş fotoğrafında şiddet dağılımları görülebilmektedir. Bu durum deneyler sırasında beklenmedik hatalara sebep vermiştir. Sebebin lazerin beam profili olduğunun anlaşılmasının ardından bu sorunun lazer ışınının odak noktasına dairesel bir yarık konularak konularak çözülmüştür, lazerin pozlama bölgesindeki beam profil grüntüleri Şeki 72. de gösterilmiştir. 20 µm çapında yarık beam genişletici düzeneğine ilk lensin hemen ardından tam odak noktasına yerleştirilmiştir. İrradiance değerleri ölçülmüş pinhole temizliği öncesi ve sonrası irradiance 1.2mW/cm<sup>2</sup> den 6mW/cm<sup>2</sup> ye çıkmıştır. Temizlik sonrası üretimi yapılan örneklerin yüzer topografik dağılımları öncesine göre cok daha düzenli olduğu görülmüştür.



Şekil 71: Aynı örnek üzerinde farklı bölgelerden alınmış AFM görüntüleri



**Şekil 72.** Uv lazer beam profili, sol: pinhole ve kollimasyon lensi kullanılmamış sağ: 20 µm çaplı delik ile temizlenmiş



Silika üzerinde özel çalışmaların yanı sıra girişim litografisi ve nano küre litografisinin DML ile uyumluluğunu incelemek için tüm işlem basamakları tekrar ve detaylı incelenmiş, Karşılaşılan sorunlar basamakları değiştirerek çözülmeye çalışılmıştır. En önemli problem PMMA üzerindeki maske katmanının üzeri farklı bir foto dirençle kaplanırken PMMA yeterince korumaması olmuştur. Bu bağlamda yapılan deneylerde her bir işlem basamağı için uygulanan maske katmanı belirlenmeye çalışılmış testler aşağıda detaylandırılmıştır.

#### 4.2.6.3 Pozlama testleri

Silikon alttaş, SiO<sub>2</sub> biriktirilmiş Si ve PMMA üzerine SiO<sub>2</sub> biriktirilmiş örnekler üzerinde detaylı pozlama çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda lloyds ayna açısı 15 derecede kullanılmıştır. Bu açı ile 1cm x 1cm den büyük örnekler tek seferde pozlanabilirken, holografi periodu yaklaşık 700nm olmaktadır. Daha küçük periyodlar yöntem oturdukça kullanılabilir de olsa ilk etapta olabildiğince yüksek tutulmaya çalışılmıştır.

Üretilen ilk setlerde Silikon alttaş üzerine su-8 2000.5 fotodirenci 1:1 oranında inceltilerek kullanılmıştır. İnceltme sonucu dönü kaplama kalınlığı 200nm civarındadır. İlk testlerde pozlama süresi srasıyla 15 saniye, 25 saniye ve 35 saniye test edilmiştir. Bu örneklerin SEM görüntüleri şekil 73. de gösterilmiştir. 25 ve 35 saniye pozlanmış ornekte resistin alt katmana inmediği düşük çözünürlükten anlaşılabilir. Bu örneklerden sonra daha detaylı bir pozlama tarama yapılmıştır.



Şekil 73. Holografik litografi çift pozlama ile pozlanmış Su-8 yüzeylerin SEM görüntüleri


Şekilde srasıyla 5, 10, 15 ve 20 saniye 1.45mW/cm<sup>2</sup> akı altında pozlanmış pozlanmış Su-8 yüzeyi AFM görüntüleri görülmektedir. 5 saniye çift pozlanan örnek üzerinde fotodirenç adacıklar kaldığı görülmektedir. 10 saniye pozlama sonunda büyük boyutlu deşikler oluturulmuştur. 15 ve 20 saniye pozlama fazla gelöiş olduğu AFM topografilerindeki maksimum derinliğin kaplanan fotodirenç derinliğinden daha az oluşundan anlaşılabilir. 5 saniye pozlanan örnek maksimum derinlik az pozlamadan ötürü 116nm iken, 10 saniye pozlanan örnekte görülen maksimum derinlik üzerine kaplanmış fotodirenç kalınlığı kadardır. 15 ve 20 saniye orneklerinde derinlik sırasıyla 130 ve 100 nm olması deşiklerin fotodirencin altına kadar uzanmadığını göstermektedir.



**Şekil 74.** Si yüzeye 200nm kalınlığında Su-8 yüzeyinin farklı holografik çift pozlama surelerinde AFM görüntüsü

Gözlemlenen durum fazla pozlamanın deşikleri küçültmesi yerine en alta kadar ulaşmamasına sebep olduğu anlaşılmıştır. Bu durumun çözümü için önerilen oksijen plazma deşme çalışmaları incelenmiştir Şekil 75. de 15 saniye pozlanmış örneğin 2 dakika ve 4 dakika oksijen plazma aşındırma işlemi sonrasında alınmış AFM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler kısa süreli oksijen plazmanın bile Su-8 yüzeyini fazla etkilediğini göstermektedir. Yaklaşık 50nm deşik çapı oluşturulması amaçlanın bu yöntemle deşiklerin kontrollü alt katmana ulaştırılmasın



oksijen plazmanın kullanılması tekrarlanabilirlik sorunları yaratabileceğinden pek tercih edilmeyecektir.



**Şekil 75.** sol: 15saniye pozlanmış örneğin geliştirme sonrası, orta: 2 dakila oksijen plazmaya maruz bırakılmış, sağ: 4 dakika oksijen plazmasın maruz bırakılmış örneklerin AFM görüntüleri

Yeni test örnekleri bu sefer 200nm PMMA kaplı silikon üzerine 50nm SiO<sub>2</sub> kaplanması ve ardından Su-8 1:1 foto dirençle kaplanması ile oluşturulmuştur. Yapılan denemelerde silikon yüzeyinde kullanılana yakın pozlama süreleri kullanıldığında yüzeyde hic pozlanmış foto direnç bulunmadığını göstermiştir. Pozlama süreleri ancak ciddi bir miktar arttırıldığında girişim deseni oluşmaya başlamıştır. Sekil 76. da sırasıyla 45, 60, 75 ve 90 saniye pozlanmış fotodirenç yüzeyi görülmektedir.



**Şekil 76.** DML için deşik maske katmanı üzerinde sırasıyla 45, 60, 75 ve 90 saniye pozlanmış foto direnç SEM görüntüsü



Birkaç deneyden PMMA üzerine yapılan çalışmalarda beklenmedik sonuçlar alınmış bunu üzerine pozlama özelliklerinin daha iyi anlaşılması amacı ile simülasyonlar yapılmıştır. Şekil 77.da Lloyd aynasının farklı açılarda tutulması ile örnek etrafında oluşan ışık yoğunluğu simülasyonları gösterilmiştir. Y ekseni girişim periyotları beklendiği üzere farklı Llyod's aynası açılarında değişmektedir.



**Şekil 77.** Holografik litografi simülasyonları, farlkı Lloyd's ayna açılarında aydınlatıldığında ışık yoğunluğu dağılımı

Silikon attaşın yüksek refractive indisi dolayısıyla örnek yüzeyinde güçlü yansımalar örneğin normal yönünde de bir girişim deseni oluşturduğu görülmüştür. Bu desendan fazla etkilenmemesi için çok ince kaplanması planlanan Su-8 1:10 oranında seyreltilmiş ve Si üstüne SiO<sub>2</sub> yüzeylere kaplanmıştır. Yapılan ölçümler sonrası direnç kalınlığının 40nm olduğu bulunmuştur. Bu örnekler üzerine yapılan pozlama testleri sonrası topogradik AFM görüntüleri Şekil 78.de gösterilmektedir. Ornekler sırasıyla 30, 40 ve 50 saniye pozlamıştır (işık yoğunluğu 1.45 mW/cm<sup>2</sup>). Bu örneklerde de resistin alt yüzeye erişmemesi sorunu görülmektedir. Optimize edilmiş oksit etch solüsyonunda bekletile örnekler aşındırma işlemden sonra oksijen



plazmasunda fotodirenç kadırılmış. Altındaki SiO<sub>2</sub> katmanında oluşması beklenen deşikler gözlemlenemeiştir.



**Şekil 78**. 40nm Su-8 katmanı üzerinde oluşturulan girişim deseni, örnekler sırasıyla 30, 40 ve 50 saniye iki kere holografik pozlanmıştır.

Simülasyonlarda görünen örnek normal yönünde oluşan yaklaşık 175 nm periyodu ölçülen (dalga boyunun yarısı) girişim deseni silikonun yüksek kırıcılık indisi sebebiyle oluşan yansımadan kaynaklanmaktadır. DML için önerdiğimiz yöntemde farklı kalınlıkta ara katmanlar üzerine kaplanan Su-8 her bağımsız deneyde silikon yüzeyinden az da olsa bir miktar farklı bir yükseklikte olacağından Si yüzeylerde tekrarlanabilir pozlama sonuçları almanın çok zor olduğu kanaatine varılmıştır. Cam alttaş örnek kullanılan simülasyon çalışması şekil 80. de gösterilmiştir. Su-8, PMMA ve SiO<sub>2</sub> ara katmanlarınında kırıcılık indisleri cam ile aynı veya çok yakındır bunun sonucunda su-8 üzerindeki ışık şiddeti dağılımı örnek normali yönünde değişmeyen bir hal aldığı alacaktır. Simülasyonda görülen girişim deneni bu savı desteklemektedir.



Şekil 79. cam alttaş üzerinde Su-8 fotodirenç ile yapılmış pozlama simulasyonları



Proje süresinin bitimesi dolayısıyla cam alttaşlar üzerinde kare birim yapısında plazmonik yapılar üretilmesi deneyleri yetişmemiştir. Ancak proje bitiminden sonra da bu konuda çalışmalar devam edecektir.

#### 4.2.6.4 Deşik maske katmanının belirlenmesi ve aşındırılması

Örnek üretim ve pozlama testlerinin yansıra resist altı deşiklerin oyulması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Su-8 altındaki SiO<sub>2</sub> katmanının aşındırılması ve üzerindeki Su-8 resistin bu asındırmaya dayanıklı olması beklenmektedir. Bu testler için Su-8 kaplı tamamı pozlanmış örnekler be Si üzerine kaplanmıs SiO<sub>2</sub> katmanları cesitli yoğunluklarda HF ve buffered HF (buffered oxide etch) kimyasallarında bekletilmiştir. Ön Çalışmalarda PMMA katmanının HF ve türevlerine dayanımı test edilmiş, PMMA katmanının kullanılan her iki solüsyonun seyreltilmemiş hallerine karşı hahi dayanıklı olduğu görülmüştür. %40 lık HF solüsyonu Sputter yöntemi ile kaplanmış 50nm SiO<sub>2</sub> katmanı neredeyse anında yok etmiştir. Daha kontrollü aşındırma için seyreltilmiş solüsyonlar denenmiş %4 lük HF solüsyonu ile aynı katman 10 saniyede yok edilmiştir ayrıca %0.4 lük solüsyon da test edilmiş aynı filmin aşındırma süresi yaklaşık 3 dakikaya yükseltilmiştir. Su-8 katmanı dayanımı test edilmiş 40nm kalınlığında kaplanan fotodirenç HF içerisinde SiO<sub>2</sub> katmanından yavaş bir hızda da olsa aşındırıldığı anlaşılmıştır. Bunun üzerine 7:1 oranında hazırlanmış buffered oksit aşındırma (Boe) solüsyonu test edilmiştir. Seyreltilmemiş solüsyon dielektrik katmanı çok hızlı yok ederken % 10 oranında solüsyon ile 20sn gibi makul bir aşındırma süresi yakalanmıştır. Ayrıca Su-8 katmanın Boe solüsyonun dayanımlı olduğu gözlemlenmiştir, 5 dakikada gözle görülür bir aşınma olmamıştır.

Maske katmanının rastgele dağılmış DML çalışmalarımızdan yalıtkan bir malzemeden oluşması gerektiğini bilmekteyiz. Rastgele dağıtılmış DML çalışmalarımızda SiO ve SiO2 başarıyla kullanılmıştır. Düzenli deşik oluşturma yöntemlerimizde bu katmanın üzerine yeniden foto direnç kaplanması gerekmektedir, ayrıca bu katmanın foto dirence dokunmayan bir oyma yöntemi ile oyulması gerekmektedir. Kısa süreli HF'e batırılarak hem SiO hem de SiO2 üzerinde deşikler oluşturulabilir. Yaptığımız denemelerde bahsedilen kriterleri sağladığı için SiO ve SiO2 kullanılması planlanmıştır. SiO termal kaplama yöntemi ile PMMA üzerine kaplanmış daha sonar yüzeyine Su-8 be S1805 foto dirençleri dönü kaplama ile kaplanmıştır. Her iki direncin de kaplanması sırasında örnek yüzeyinde büyük çatlaklar görülmüştür bu çatlakların optik mikroskop görüntüsü şekilde gösterilmiştir. Bunun sebebinin SiO üzerindeki mikro çatlaklardan foto direnç çözücüsünün PMMA'a sızması olduğunu düşünmekteyiz. Sorunu çözmek için sputtering yöntemiyle SiO2 kaplanmış ancak aynı problem yine gözlenmiştir.





**Şekil 80.** PMMA üzerine SiO<sub>2</sub> ve üzerine 1:40 oranında seyreltilmiş Su-8 kaplanması sonucu yüzeyde oluşan çatlaklar

Yüzeyi daha iyi kapatabilen bir maske katmanı gerekliliği atomik katman biriktirme yöntemini kullanmaya yönlendirmiştir. Üçüncü denememizde 20nm sputter ile kaplanmış SiO2 katman üzerine 15nm Al2O3 alümina ALD ile biriktirilmiş, foto direnç kaplaması sonucunda çok daha az çatlaklı bir yüzey elde edilmiştir. Cihazın geçtiğimiz aylarda bozulması ve tamirin beklenmesi sebebiyle daha detaylı denemeler proje çerçevesinde yetiştirilememiş, ancak proje sonrasında araştırmalar devam edecektir.



#### 5. TARTIŞMA/SONUÇ

#### 5.1 İş Paketleri Sonuçlarının Analizi ve Başarı Kriterleriyle Karşılaştırmaları

# **İş Paketi 1:** Ayrık kolloid nanokürelerin rastgele kaplanması ile rastgele yerleşmiş deşiklerin oluşturulması

Proje surecinde yüzeye rastgele yerleştirilmiş nano kürelerin deşik oluşturmada kullanılması ve iki eksen motor kontrollü ile karmaşık yapı üretimi yapılmıştır. İş paketinin başarı ölçütü olan düzensiz nano yapıların kontrollü üretimi sağlanmıştır. Bu yöntem ile 100 nm den 1 µm ye kadar değişebilen boyutlarda yapılar üretilebilirmiştir. Deşik boyutlarının kullanılan kolloid kürelerin çaplarıyla sınırlı olmadığı; kürelerin küçültülmesi ve açılı maske kaplanması ile gösterilmiştir. Nano küre çapının yaklaşık 3 de biri çapında deşikler üretilmiştir. Üretim parametreleri belirlenmiş olup, farklı boyutlarda nano küreler için de benzer işlem basamakları ile yapı üretimi sağlanabilmektedir. Üretim hem cam attaş hem de Si yüzeyinde benzer basamaklar ile uygulanmış her ikisinde de yöntem başarılı olmuştur. Deneylerimiz sonucu en uygun alt oyuk oluşturma yöntemi olduğu sonucuna vardığımız oksijen plazma yöntemine alternatif olarak alt oyukların foto dirençlerin deşiklerden pozlanması ile de yapılabileceği gösterilmiştir.

# **İş Paketi 2:** Nanokürelerin ardışık kaplanması ve arayüzde ayrık kaplanması ile paralelkenar ve altıgen periyodiklikte deşiklerin oluşturulması

2. işpaketinin başarı ölçütü paralelkenar ve altıgen birim örgü yapısında periyodik metal nanoyapıların üretilmesi olarak önerilmiştir. Altıgen birim yapısı için önerdiğimiz yöntem ile nano kürelerin ardışık kaplanıp ardından ısıtılarak genişletilmesi ile altı oyulmuş deşik benzeri yapılar oluşturulmuş açılı metal buharlaştırma kullanılarak metal nanoyapılar üretilmiştir. Uygun parametre aralığının kontrol zorluğu sebebiyle arzu edilen üretim hassasiyete ulaşılamamış olsa da yöntem çalışmıştır, parametrelerin daha hassas kontrolü ile arzu edilen hassasiyetin elde edilebileceği gösterilmiştir. Paralelkenar birim göze yapısında deşik oluşturulması için önerilen yöntemlerden olan arayüz ayrık kaplama yönteminde başarılı sonuç alınamamıştır. Bunun sebebinin nanokürelerin Su-Hexane arayüze hapsedildikten sonra düzenli hale gelmemesi ve/veya suyun altından yukarı doğru kaldırılan örnek yüzeyine yeterince iyi yapışmamaları olduğu düşünülmüştür. Farklı yüzey grupları ile (Sulfate and carboxilate) ile fonksiyonalize edilmiş nanoküre süspansiyonları temin edilmiş ancak onların kullanımı ile de sonuçlarda herhangibir olumlu gelişme gözlemlenmemiştir. Sonraki deneylerde süspansiyon çözücüsü değiştirilerek ethanol ve saf su ile değiştirilmiştir, denemelerde yine beklenilen düzeyde bir düzenlilik elde edilememesi sorunun Fizik bölümü



atölyesinde ürettiğimiz dip kaplama cihazının yeterince hassas olmayışı olduğuna karar verilmiş, bu yöntemle kaplama çalışmalarına donanımsal eksiklikler giderilene kadar ara verilmiş, alternatifler incelenmeye başlamıştır.. Dip kaplama yöntemine alternatif olarak önerdiğimiz nanokürelerin PMMA üzerine ardışık kaplanıp, oksijen plazma ile kontrollü küçültülmesi, nanokürelerin yüzeye yapışma problemleri sebebiyle ilk etapta parçacıkların birbirinden ayrılmaması dolayısıyla başarılamamış ancak projemizin son aylarında yüzeyde surfactant kullanımı sonucunda nanokürelerin küçülerek birbirinden ayrılmaları başarılmış olup, bu yöntem DML ile kullanıma uygunluğu gösterilmiştir. Başarılı sonuçlar ancak proje bitiminden yakın zaman önce elde edildiğinden, yöntemin DML ile birlikte uygulanması ancak proje bitiminden sonra gerçekleştirilebilecektir.

Projenin son döneminde paralelkenar birim göze yapısında deşiklerin üretimi önerilen yöntemlerin çalışmadı düşünülerek alternatif bir yöntem geliştirme gayesiyle yeni bulunan nanoküre fotolitografisi üzerinde çalışmalara ağırlık verilmiştir. 3. İlerleme raporumuzda bu yöntemin nasıl kullanılacağını detaylandırmıştık. Progemizin son yılı içerisinde bu yöntem ağırlık kazanmış, pozitif fotodirenç üzerinde deşikler oluşturulmuştur. Pozlama süresinin deşik boyutunu etkilediği gözlemlenmiş 1 µm çapında nanoküreler kullanılarak 300 nm çapına yakın deşikler oluşturulmuştur. Aynı yöntemin PMMA üstüne SiO<sub>2</sub> kaplı alttas üzerine uygulanması SiO<sub>2</sub> katmanının alttaki katmanı yeterince iyi koruyamadığı tespit edilmiştir. Sputtering yöntemi ile kaplanan SiO<sub>2</sub> katmanı yerine daha az granüler kaplama yaptığı tahmin edilen termal kaplama ile büyütülmüş SiO katmanı kullanılmaya çalışılmış ancak PMMA için yeterli koruma sağlanamamıştır. Atomik katman kaplama yöntemi ile TiO<sub>2</sub> kaplanma alternatif planı bulgular kısmında da bahsedildiği üzere teknik sebeplerle proje süresinde yetiştirilememiştir. Öğrenilen bilgiler ışığında bu yöntemle paralel kenar birim göze yapısında metal nano yapı üretilmesi proje bitiminden sonra yapılacaktır.

# **İş Paketi 3:** İki pozlama holografik litografi yöntemi ile kare periyodiklikte deşiklerin oluşturulması

DML ile kare birim örgü yapısında nanoyapıların üretilmesi konusunda uzun süre çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sonuçların beklenmedik şekilde farklı çıktığı çalışmalar sırasında sıklıkla gözlemlenmiştir. Deneysel hatalardan ve/veya yetersizlerden kaynaklandığı düşünülen sonuçların düzeltilmesi için daha hassas ve daha çok deney yapılmıştır. Sonuçların iyileşmemesi pozlama dinamiklerini daha iyi anlama amacı ile numerik hesaplamalar yapılmasını gerektirmiş, hesaplamalar sonucunda Si alttaştan yansıma sonucu örnek düzlemi normali yönünde de bir girişim deseni oluştuğu görülmüştür. Çalışmalarda karşılaşılan çeşitli tutarsız sonuçların buna bağlı olduğu tahmin edilip fotodirenç kalınlığı azaltılmıştır. Su-8 fotodirenç 40nm kalınlıkta kaplanabilecek düzeyde seyreltilmiş, ornek



normali yönünde oluşturulan girişim deseninin periyodundan daha ince hale gelmesi ile bu girişim deseninden etkilenmemesi ya da daha az etkilenmesi sağlanmıştır. Si alttaş yüzeyler pozlama ve geliştime sonrası AFM ile karakterize edilmiş tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. DML uygulaması icin gereken alttas üzeri PMMA katmanı ve üzerine kaplanan oksit tabakası üzerinde HF temelli aşındırma solüsyonları ile aşındırma testleri yapılmıştır. Denemelerde seyreltilmiş saf HF solüsyonuna karşı su-8 fotodirençin dayanıksız olduğu, 1/10 oranında sulandırılmış 7/1 lik tamponlu oksit asındırıcı (buffered oxide etchant) solüsyonu ile 50nm katmanın 2 dakika civarı bir sürede kaldırılabildiği ve su-8 katmanının bu çözeltiden zarar görmediği bulunmuştur. Ancak bu sefer de oksit maske katmanı üzerine fotodirenç kaplanması esnasında fotodirençin çık seyreltilmiş olması sebebiyle, Silikon oksit katmandan alta kaplı polimere (PMMA) sızan fotodirenç çözeltisi, örnekleri çatlatarak kullanılmaz hale getirmiştir. Fiziksel buhar yöntemleri ile kaplanan maske katmanlarında yüksek tane boyutu yüzetin devamlılığını azalttığında özellikle ince kaplamaların dayanımını azaltmaktadır. Bu soruna çözüm olarak atomik katman kaplama yöntemi ile TiO<sub>2</sub> kaplanması planlanmış ancak deneyler proje süresi icerisinda tamamlanamamıştır. Bu bulgular ısığında desik maske oluşturma ile kare pediyodikliğinde plazmonik yapı üretimi proje bitişinden sonra tamamlanacaktır. Öğrenilen bilgiler ısığında kısa bir süre icerisinde yöntemin basarı ile uygulanması ve bu sonuçlardan uluslararası bir yayın yapılması planlanmaktadır.

# **İş Paketi 4:** Plazmonik tabanlı farklı geometri ve periyotlarda nano yapıların üretilip optik karakterize edilmesi

Projenin 4. İş paketi kapsamında üretilmiş nano yapılar, karanlık alan spektroskopisi, Yansıtma ve geçirgenlik spectroskopisi ve Raman spektroskopisi gibi Plazmonik ve optik karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir. Başarı kriteri plazmonik çınlamaların görülmesi olan bu iş paketi başarı ile tamamlanmış, restgele DML ile üretilmiş nano yapılar karanlık alan spektrumları incelendiğinde, plazmonik çınlamalar algılanmıştır. Yakın alan yerel elektrik alan artırımı beklenen örnekler ayrıca raman spektroskopisi ile 532nm aydınlatma altında incelenmiş, Ramna sinyalinin, parçacık olmayan durumla göre ciddi oranda arttığı gözlenmiştir. Ayrıca Raman artırımı ardışık kaplama sonrası nanokürelerin kaldırılması ile üretilmiş üçgen yapıda nanoyapılar Periyodik yapılar ilgili iş paketlerindeki çalışmaların bitmemesi sebebiyle optik olarak incelenememiştir.



### Proje Çıktıları

Sıra	Çıktı türü	Yazarlar	Başlık	Yayın yeri	Durumu*
1	Bildiri	İbrahim Murat Öztürk, Nasim Seyedpour Esmaeilzad, Mona Zolfaghariborra, Alpan Bek	Plazmonik Uygulamaları İçin Genis Alanlı Dielektrik Yüzeylerin Deşik Maske Litografisi ile Kontrollü Metal Nanoyapılarla Donatımları	Fotonik 2016, 18. Ulusal Optik, elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı (2016)	Bildiri kitabında yayınlandı
2	Bildiri	Nasim Seyedpour Esmaeilzad, İbrahim Murat Öztürk, Özge Demirtaş, Alpan Bek	Fabrication of Large Area Periodic Nanoholes Using Nanosphere Lithography	Fotonik 2017, 19. Ulusal Optik, elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı (2017)	Bildiri kitabında yayınlandı
3	Bildiri	İ. M. Öztürk, N. Seyedpour, Ö. Demirtaş, A. Bek	Plazmonik Nano Yapıların Deşik Maske Kolloid Litografisi ile Karmaşık Geometrilerde Üretilmesi ve Karakterizasyonu	Fotonik 2017, 19. Ulusal Optik, elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı (2017)	Bildiri kitabında yayınlandı
4	Bildiri	İ. M. Öztürk, N. Seyedpour, Ö. Demirtaş, A. Bek	Plazmonik Nano Yapıların Deşik Maske Kolloid Litografisi ile Karmaşık Geometrilerde Üretilmesi ve Karakterizasyonu	YMF 23, 23. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (2017)	Bildiri kitabında yayınlandı
5	Bildiri	İ. M. Öztürk, N. Seyedpour, Ö. Demirtaş, A. Bek	Fabrication of Large Area Plasmonic Interfaces for Quantum Optics Experiments	Kobit 2, Kuantum Optiği ve Bilişimi Toplantısı (2018)	Bildiri kitabında yayınlandı
6	Bildiri	İbrahim Murat Öztürk, Nasim Seyedpour, Özge Demirtaş, Alpan Bek	Computation of Raman Enhancement Factor of Isolated Plasmonic Nanostructures	Fotonik 2018, 20. Ulusal Optik, elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı (2018)	Bildiri kitabında yayınlandı
7	Bildiri	Nasim Seyedpour Esmaeilzad, İbrahim Murat Öztürk, Mona Zolfaghariborra, and Alpan Bek	Nanosphere Colloidal Coating for Improvement of Solar Cell Efficiency	EuPVSEC 2018, European PV Solar Energy Conference and Exhibition (2018)	Bildiri kitabında yayınlandı

#### TÜBİTAK PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. ALPAN BEK
Proje No:	115F167
Proje Başlığı:	Plazmonik Uygulamaları İçin Geniş Alanlı Dielektrik Yüzeylerin Kontrollü Asimetrik Metal Nanoyapılarla Donatımları
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/09/2015 - 01/09/2018
Onaylanan Bütçe:	538798.0
Harcanan Bütçe:	526554.74
Öz:	Proje Özeti Teknolojinin hovutunun har gacan gün küçüldüğü çağımızda, nana üratimin da gidarak önam
	Teknolojinin boyutunun her geçen gün küçüldüğü çağımızda, nano üretimin de giderek önem kazanması kaçınılmaz bir sonuçtur. Lakin günümüz araştırmalarında yaygın olarak kullanılan nano üretim teknikleri giderek sınırlarına ulaşmaya başlamıştır. Önemli uygulamalarıyla her geçen gün biraz daha hayatımıza giren plazmonik araştırmaları bu sınırı zorlayan araştırmaların başını çekmektedir. Bu tür metal nanoyapıların yüksek çözünürluklerle geniş alanlara uygulanmasını sağlayan yöntemler ne yazık ki çok sınırlıdır. Bu yöntemler ya yüksek maliyetleri ya da fazla yapı geometrisi üretimine izin vermemeleri gibi olumsuzlukları da beraberinde getirmektedirler. Deşik maske litografisi (DML) tam da bu konularda nano üretime yeni bir soluk getirebilecek özelliklere sahip gelişmiş bir nano üretim yöntemidir. Bu yöntem ile geniş alanlara, yüksek çözünürlükte ve karmaşık veya basit geometrilerde nanoyapıların düşük maliyetle üretebilmesine olanak tanır.
	Yüksek uygulanabilirliğe sahip bir temel araştırma projesi olarak nitelendirebileceğimiz bu projede amacımız nano üretim konusunda çok büyük potensiyele sahip bir yöntem olan deşik maske litografisini geliştirerek gerçek potansiyeline yaklaştırmaktır. Bu yöntemin laboratuvarımızda uygulanması ile plazmonik alınındaki teorik ve deneysel çalışmalarımızı ivmelendirmesi, geniş alan üretim desteği sayesinde incelenen yapıların olumlu analiz sonuçları vermesi halinde hemen nihai uygulama alanlarında kullanılması beklenmektedir. DML kaplanacak yüzeyden belli bir uzaklığa yerleştirilen altı oyuk deşikten örneğe açılı bir şekilde metal buharlaştırılması sonucunda metalin deşik altında tam olarak nereye kaplanabileceğinin bilinebileceği, örneğin açısının kaplama sırasında değiştirilmesiyle de çeşitli geometrilerin üretilebileceği fikrine dayanır. Kaplanacak yüzey üzerindeki deşikler yüzeye ne şekilde yerleştirildiyse deşiklerin altıarında kalan örnek yüzeyinde üretilen nihayi nano yapılar da aynı sekilde yerleşecektir. DML geliştirme önerimiz deşiklerin yerleşiminin ve çaplarını kontrol edilerek farklı periyotlarda, ayarlanabilir yüzey kapsamaları ve özellik boyutları ile üretilmesini sağlamaktır. Çalışmalarımız sonucunda yapıların yüzeye rastgele ve 3 farklı periyodik örgüde yerleşimi sağlanacaktır. Bunun yapılabilmesi için kolloidal nanoküre kaplama ve holografik litografi teknikleri kullanılacaktır.
	Yapacağımız çalışmaların çıktıları DML ile üretilebilecek yapı spektrumunu genişleticektir. DML?nin öneminin önümüzdeki dönemde daha çok araştırmacı tarafından farkedilmesiyle özellikle plazmonik araştırmalarında ve uygulamalarında yaygın kullanılan bir nano üretim yöntemi olacağını öngörüyoruz. Bu yüzden DML?yi şimdiden etkin bir biçimde geliştirip kullanarak hem plazmonik yapıların özelliklerini daha iyi anlamayı, hem de bu yöntemi plazmonik cihazlarda uygulayarak, geleceğin teknolojilerini geliştirmeye bir adım önde başlamayı hedefliyoruz.

Anahtar Kelimeler:	plazmon, metal nanoyapı, deşik maske litografisi
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Evet
Projeden Yapılan Yayınlar:	<ol> <li>Hole Mask Lithography with Ordered Mask Holes for Plasmonics (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</li> <li>Hole Mask Lithography with Ordered Mask Holes for Plasmonics (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</li> <li>Fabrication of Large Area Periodic Nanoholes Using Nanosphere Lithography (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</li> <li>Plazmonik Nano Yapıların Deşik Maske Kolloid Litografisi ile Karmaşık Geometrilerde Üretilmesi ve Karakterizasvonu (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum).</li> </ol>

ispin