

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**GRUP IV NİTRÜRLERİN FOTONİK VE KUANTUM PLAZMONİK
UYGULAMALARI**

Aslı GENÇASLAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

TEMMUZ 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**GRUP IV NİTRÜRLERİN FOTONİK VE KUANTUM PLAZMONİK
UYGULAMALARI**

Aslı GENÇASLAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

TEMMUZ 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRUP IV NİTRÜRLERİN FOTONİK VE KUANTUM PLAZMONİK
UYGULAMALARI

Ash GENÇASLAN

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez, TÜBİTAK tarafından 121F030 numaralı proje ile ve YÖK 100/2000
Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Bursu ile desteklenmiştir.

TEMMUZ 2023

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRUP IV NİTRÜRLERİN FOTONİK VE KUANTUM PLAZMONİK
UYGULAMALARI

Aslı GENÇASLAN

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 19/07/2023 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Ramazan ŞAHİN (Danışman)

Prof.Dr. Yusuf SUCU

Dr.Öğr. Üyesi Rasim Volga OVALI

Prof.Dr. Mehmet Emre TAŞGIN

Doç.Dr. Mücahit YILMAZ

ÖZET

GRUP IV NİTRÜRLERİN FOTONİK VE KUANTUM PLAZMONİK UYGULAMALARI

Ash GENÇASLAN

Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Ramazan ŞAHİN

Temmuz 2023, 102 sayfa

Işığın lokalizasyonu ile sıcak-noktalarda artırılmış alan ikinci harmonik üretimi (SHG), dört dalga karışımı (FWM) ve SERS gibi doğrusal olmayan süreçleri beraberinde getirir. Bu süreçler, plazmon salınımlarının uygun bir şekilde uyarılmasıyla kontrol altına alınabilir. Fano rezonansları (FR) kullanılarak kontrol edilebilen sistemler kuantum plazmonik uygulamalarında oldukça önemli bir yere sahiptir. Nanopartikül ve kuantum nesnesi kullanılarak elde edilen model sistemde ortaya çıkan FR ile doğrusal ve doğrusal olmayan süreçler uygun kuantum nesne (kuantum nokta, molekül veya kusur merkezi vb.) seçimi ile hem artırılabilir hem de baskılanabilir. Tez çalışmamda Grup IV Metal Nitrürler kullanılarak ilk defa kuantum plazmonik uygulamaları gerçekleştirilecek ve plazmonik süreçlerin artırılması/baskılanmasının kontrolünün mümkün olup olmadığı incelenecektir. Önerilen model sistemlerde, sıcak nokta yoğunluğu artırılmadan molekülün Raman sinyal artışının sağlanması hedeflenmektedir. Modellerin her birisi için Heisenberg denklemleri aracılığıyla ilgili sistemlerin hareket denklemleri tanımlanır. İçinde kuantum yayıcının yer aldığı model sistem için hareket denklemlerinin çözümü zamana bağlı çözümler içerirken, kuantum yayıcının yer almadığı model sistem için çözümler zamandan bağımsız bir şekilde çözülür. Her iki model sistem için Stokes-kaydırılmış Raman modu için durağan-durum genlikleri elde edilir.

Kuantum plazmonik uygulamaların yanı sıra bu tez çalışmasında Grup IV Nitrürlerin uzak alan ve yakın alan hesaplamaları gerçekleştirilecektir. Hesaplama sonuçları en sık kullanılan plazmonik malzeme olan altın ile karşılaştırılacaktır. Simülasyon hesaplamaları nanoparçacıkların plazmonik özelliklerini BEM hesaplama şemasına dayalı gerçekleştiren, MATLAB tabanlı MNPBEM araç kutusu kullanılarak gerçekleştirilecektir.

ANAHTAR KELİMELELER: fotonik, plazmonik, yüzey plazmonları, lokalize yüzey plazmonları, SERS, fano rezonansları, doğrusal optik, doğrusal olmayan optik.

JÜRİ: Doç.Dr. Ramazan ŞAHİN (Danışman)

Prof.Dr. Yusuf SUCU

Dr.Öğr. Üyesi Rasim Volga OVALI

Prof.Dr. Mehmet Emre TAŞGIN

Doç.Dr. Mücahit YILMAZ

ABSTRACT

PHOTONIC AND QUANTUM PLASMONIC APPLICATIONS OF GROUP IV NITRIDES

Ash GENÇASLAN

PhD. Thesis in PHYSICS

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Ramazan ŞAHİN

July 2023, 102 pages

The increased field at hot-spots by localization of light brings along nonlinear processes such as second harmonic generation (SHG), four-wave mixing (FWM), and SERS. These processes can be controlled by the proper excitation of plasmon oscillations. Plasmon fields that can be controlled using Fano resonances (FR) have a very important place in quantum plasmonic applications. With the FR that emerges in the model system obtained using nanoparticle and quantum object, linear and nonlinear processes can be both increased and suppressed by the selection of the appropriate quantum object (quantum point, molecule or defect center, etc.). In this proposed project, quantum plasmonic applications will be realized for the first time by using “Group IV Metal Nitrides” and it will be investigated whether it is possible to control the enhancement/suppression of plasmonic processes. In the proposed model systems, it is aimed to provide Raman signal enhancement of the molecule without increasing the hot-spot density. For each of the models, the equations of motion of the respective systems are defined through the Heisenberg equations. The solution of the equations of motion for the model system with a quantum emitter contains time-dependent solutions, while the solutions for the model system without a quantum emitter are solved in a time-independent manner. Steady-state amplitudes for the Stokes-shifted Raman mode are obtained for both model systems.

In addition to quantum plasmonic applications, far-field and near-field calculations of Group IV Nitrides will be performed in this thesis. The calculation results will be compared with gold, the most commonly used plasmonic material. Simulation calculations will be performed using the MATLAB-based MNPBEM toolbox, which realizes the plasmonic properties of nanoparticles based on the BEM calculation scheme.

KEYWORDS: photonic, plasmonic, surface plasmons, localize surface plasmons, SERS, fano resonances, linear optic, non-linear optic.

COMMITTEE: Assoc.Prof.Dr. Ramazan ŞAHİN

Prof.Dr. Yusuf SUCU

Asst.Prof.Dr. Rasim Volga OVALI

Prof.Dr. Mehmet Emre TAŞGIN

Assoc.Prof.Dr. Mücahit YILMAZ

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim süresince tüm bilgi ve tecrübesini eksiksiz paylaşan, bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde büyük emeği ve katkısı olan sevgili danışmanım Ramazan ŞAHİN' e, Fizik bilginin ve beceremin gelişmesinde katkıda bulunan Akdeniz Üniversitesi Fizik Bölümü' ne, saygılı ve paylaşımcı kişiliğiyle her zaman yanımda olan ekip arkadaşım Taner Tarık AYTAŞ'a, her anlamda desteğini esirgemeyen sevgili ekip arkadaşım Hira ASİF' e, doktora tez yazım süreci sırasında karşılaştığım her zorlukta daima yanımda olan sevgili İbrahim UYLAŞ, Merve ŞİMŞEK, Ayşegül CENGİZ ve Harun Mert İĞDECI' ye, 121F030 numaralı proje ile doktora tez çalışmamı destekleyen TÜBİTAK' a ve YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Bursu ile desteklerini sunan YÖK yönetimine en içten duygularıyla teşekkür ediyorum.

"İnsanlar çok zeki yaratıklardır. Evrenin sonsuzluğunu keşfetmişlerdir. Yıldızları, galaksileri keşfetmişlerdir. Bilgisayarı ve her şeyi bulmuşlardır. İnsanlar sadece yok oluşlarına akıl erdirememişlerdir." Bu satırların sahibi yakın zamanda kaybettiğim babam Şaban GENÇASLAN' a aittir. Doktora tez çalışmamı, hayatımızdan zamansız ayrılan ve yokluğuyla bizi derinden sarsan babama adıyorum. Üç kişi olarak yola devam ettiğimiz yaşamımızın yeni evresinde, bana karşı manevi desteğini hiç esirgemeyen sevgili annem Nücübe GENÇASLAN' a ve erkek kardeşim Mehmet GENÇASLAN' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Plazmonik	1
1.2. Geleneksel Metaller	5
1.2.1. Geleneksel Plazmonik Malzemelere Dair Problemler	7
1.2.2. Alternatif Çözümler	9
1.3. Grup IV Nitrürler	10
1.4. Grup IV Nitrürlerin Plazmonik ve Kuantum Plazmonik Uygulamaları	15
2. KAYNAK TARAMASI	18
2.1. Maxwell Denklemleri ve Optik Sabitler	18
2.2. Raman Saçılması	21
2.3. Yüzeyde Artırılmış Raman Saçılması	25
2.4. Lokalize Yüzey Plazmon Rezonansları (LSPR)	33
2.4.1. Drude Model	33
2.4.2. Küresel Nanoparçacıklar İçin Yarı Statik Yaklaşım	37
2.5. Mie Teorisi	43
2.6. Fano Rezonansları	50
3. MATERYAL VE METOT	54
3.1. Sınır Eleman Yöntemi (BEM)	54
3.2. BEM ile Yüzey Yüklerini Hesaplama	55
3.2.1. BEM' de Yarı-Statik Yaklaşım	55
3.2.2. BEM ile Tam Maxwell Denklemleri	56
3.3. MNPBEM İle Yakın Alan Simülasyonu	57
3.4. Sessiz-Sinyal Artışı İçin Analitik Model	58
3.4.1. Zamana Bağlı Durağan-Durum Genliği	60
3.4.2. Zamandan Bağımsız Durağan-Durum Genliği	62
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	64
4.1. Grup IV Nitrürlerin Kalite Faktörleri	64
4.2. BEM ve Mie Çözümlerinin Karşılaştırılması	64
4.3. Çoklu Plazmon Modları	67
4.4. Uzak Alan Hesaplamaları	68
4.4.1. LSPR Üzerinde Parçacık Boyutunun Etkisi	68
4.4.2. Ortamın Dielektrik Sabitinin LSPR Üzerindeki Etkisi	69
4.5. Dimer İçin Uzak Alan Hesaplamaları	71
4.6. Yakın Alan Hesaplamaları	72
4.7. Grup IV Nitrürlerin SERS Performansları	74
4.8. Çiftlenimli Osilatörlerde FR	75
4.9. Klasik Olarak q Fano Parametresi	79

4.10. BEM Simülasyonlarıyla Fano Rezonansları	81
4.11. FR Aracılığıyla Sessiz-Artış Spektral Ayarı	83
4.11.1. QE varken	83
4.11.2. QE yokken	85
5. SONUÇLAR	88
6. KAYNAKLAR	90



AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Grup IV Nitrürlerin fotonik ve Kuantum Plazmonik Uygulamaları” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değere uygun olarak bulunduğunu belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

19/07/2023

Aslı GENÇASLAN



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler:

ε_0	: Boş uzayın elektriksel geçirgenliği
μ_0	: Boş uzayın manyetik geçirgenliği
ε	: Malzemenin elektriksel geçirgenliği
μ	: Malzemenin manyetik geçirgenliği
γ	: Sönümlenme terimi
ε'	: Dielektrik fonksiyonun gerçek bileşeni
ε''	: Dielektrik fonksiyonun sanal bileşeni
$\tilde{n}$	: Karmaşık kırılma indisi
ω_p	: Plazmon frekansı
ω_{LSPR}	: Lokalize yüzey plazmonlarının rezonans frekansı
α	: Polarize edilebilirlik
Q_{LSPR}	: Kalite faktörü
ω_{eg}	: Kuantum nesnesinin açısal frekansı
f	: Çiftlenim gücü
q	: Fano asimetri parametresi
σ_{sca}	: Saçılma kesiti
σ_{abs}	: Soğurma kesiti
σ_{ext}	: Sönme kesiti

Kısaltmalar:

SPP : Yüzey plazmon polaritonları

SPR : Yüzey plazmon rezonansları

LSPR : Lokalize yüzey plazmon rezonansı

SERS : Yüzeyde artırılmış Raman saçılması

SPR : Yüzey plazmon rezonansları

NP : Nanoparçacık

EF : Artırım Faktörü

QE : Kuantum yayıcı

FR : Fano rezonansları

CMOS : Tamamlayıcı metal oksit yarı iletken

EIT : Elektromanyetik olarak indüklenmiş şeffaflık

HAMR : Isı destekli manyetik kayıt

VKH : Vektör küresel harmonikler

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	İletim elektronlarının gelen elektromanyetik alanın tersi yönünde yerdeğiştirmesini gösteren plazmon salınımlarının şematik gösterimi.	3
Şekil 1.2	Elektromanyetik alanın dalga boyu ile karşılaştırılabilir büyüklükte olan bir nanokürenin dört kutuplu modunun uyarılmasının şematik gösterimi.	4
Şekil 1.3	Altın, gümüş, alüminyum ve bakırın dalga boyunun bir fonksiyonu olarak çizilen dielektrik fonksiyonunun a) gerçek ve b) sanal bileşenleri (altın, gümüş ve bakır için dielektrik fonksiyonlar (Johnson ve Christy 1972)' den, alüminyum için (Knight vd. 2014)' ten alınmıştır)	5
Şekil 1.4	Grup IV nitrürlerin, geleneksel soy metaller ve refrakter metallerle karşılaştırılması. Görünür aralıkta refrakter metaller plazmonik özellik sergilemez ve yakın kızılötesinde zayıf rezonans piklere sahiptir. Geleneksel metaller düşük erime noktasına sahiptir ve darbeye karşı dayanıklı olmayışları zorlu çalışma koşullarında kullanımlarını engeller. Ancak, TiN ve ZrN altına benzer optik özellikler ve refrakter metallerle benzer erime noktasına sahiptir. ZrN ve TiN her iki grubun cevap veremediği üstün özelliklere sahiptir. Karşılaştırma (Guler vd. 2014)' den alınmıştır.	11
Şekil 1.5	400°C ve 800°C' de biriktirilen TiN film ile altın filmin görüntüleri (Guler vd. 2015).	13
Şekil 1.6	Mie saçılma katsayılarından hesaplanan küresel altın ve TiN nanoparçacıkları için parçacık yüzeyinde hesaplanan elektromanyetik alan artışını veren yakın alan yoğunluk verimlilikleri (Guler vd. 2012).	14
Şekil 1.7	Mie saçılma katsayılarından hesaplanan küresel altın ve TiN nanoparçacıkları için soğurma verimlilikleri (Guler vd. 2013).	15
Şekil 2.1	a) Rayleigh saçılması. b) Stokes saçılmasında molekül tipik olarak $\nu = 0$ taban titreşim seviyesindedir ve ilk titreşimsel seviye $\nu = 1'$ e uyarılır. c) Anti-Stokes saçılmasında molekül hali hazırda $\nu = 1'$ uyarılmış seviyededir ve saçılma süreci aynı elektronik durumun $\nu = 0$ seviyesine geçer. ν , alt titreşim seviyelerini temsil eder. S' ler elektronik durumları temsil eder. E_L, ω_L frekanslı gelen radyasyon alanını temsil eder.	23
Şekil 2.2	Raman saçılması için bir molekülün klasik kütle-yay osilatör modelinin şematik gösterimi.	24

Şekil 2.3	SERS sürecinin şematik gösterimi. (1) geçirgenliği ε_{dis} olan bir dielektrik ortamla çevrili, ε_{ic} geçirgenlikli plazmonik özellik sergileyen bir nanopartikül. (2) λ dalgaboyunda gelen $E(\lambda)$ alanı ile uyartılan nanopartikül, $E(\lambda)$ ile orantılı $E_{loc}(\lambda)$ bölgesel alanını yaratır ve $M_{loc}(\lambda)$ artırılan alanın artırım faktörüdür. (3) Nanopartikülün yakınındaki molekül. (4) Bölgesel alan, λ_R Raman dalgaboyunda ve α molekülün polarize edilebilirliğiyle orantılı saçılmış bir E_s alanı üreten molekülü polarize eder. (5) Molekül tarafından saçılan alan, nanoparçacık ile etkileşime girer ve artış faktörü $M_{rad}(\lambda_{rad})$ ile orantılı olarak yeniden yayılan bir E_{rad} alanı yaratır. Elektromanyetik artış mekanizması (Wokaun 1984)' den esinlenerek elde edilmiştir.	27
Şekil 2.4	Birbirinden d mesafesiyle ayrılmış dimer a) dimer eksenine dik ve b) dimer eksenine paralel şekilde polarize olmuş bir alanla aydınlatılıyor. Molekül, dimerin ortasına yerleştirilmiştir.	29
Şekil 2.5	a) Birbirinden g mesafesiyle ayrılmış ve su içine gömülü 25 nm yarıçaplı iki gümüş küreden oluşan dimerin şematik gösterimi. Dimer, x yönünde ilerleyen z polarize E alanı tarafından uyartılıyor. b) Tek bir nanoparçacık ve birbirinden farklı g uzunluklarıyla (1 nm, 2 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm ve 20 nm) ayrılan dimer için hesaplanan artış faktörleri (Ru ve Etchegoin 2009).	30
Şekil 2.6	a) Aralarında 2 nm mesafe bulunan 30 nm yarıçaplı altın nanoparçacıktan oluşan dimerin nano-boşluğundaki SERS EF' nin uzaysal dağılımı. EF, 559 nm dalga boyunda hesaplanmıştır. b) Nanoparçacık yüzeyi boyunca hesaplanan SERS EF' nin değişimi (ince siyah çizgi). Kalın siyah çizginin temsil ettiği durum dikkate alınmamıştır ((Etchegoin ve Ru 2008)' dan alınmıştır).	31
Şekil 2.7	Birbirinden 2 nm' lik bir mesafeyle ayrılmış 36 nm çaplı iki gümüş nanoküreden oluşan dimer sistemi a) 430 nm ve b) 520 nm' lik uyarma dalga boyları altında elektrik alan dağılımları (üstte) ve $ E ^2$ değerlerinin üç boyutlu çizimi ((Hao ve Schatz 2004)' dan alınmıştır).	32
Şekil 2.8	12 nm kalınlıklı ve 60 nm kenar uzunluklu birbirinden 2 nm ile ayrılmış gümüşten oluşan iki nano prizma a) 932 nm ve b) 550 nm' lik uyarma dalga boyları altında elektrik alan dağılımları (üstte) ve $ E ^2$ değerlerinin üç boyutlu çizimi ((Hao ve Schatz 2004)' dan alınmıştır).	32
Şekil 2.9	$k \hat{z}$ polarize $\hat{z}$ yönünde ilerleyen elektromanyetik dalga ile aydınlatılan nanoküre.	38
Şekil 2.10	a) Birinci tür ve b) ikinci tür küresel Bessel Fonksiyonları. Grafikler MATLAB aracılığıyla çizilmiştir.	45
Şekil 2.11	a yarıçaplı nanoparçacık ile λ dalga boylu $\hat{z}$ polarize bir elektromanyetik dalga ile uyartılıyor ($a \ll \lambda$ veya $a/\lambda \approx 1$ ya da daha büyük).	48

Şekil 2.12	Plazmonik Fano girişimini açıklayan şemalar. a) Enerji bakımından birbiriyle örtüşen aydınlık ve karanlık mod. Aydınlık mod gelen fotonla doğrudan uyarılırken karanlık mod yakın alan çiftlenimi aracılığıyla aydınlık mod tarafından uyarılabilir. Γ_B ve Γ_D sırasıyla aydınlık ve karanlık modların bozunma hızıdır. b) Aydınlık mod, iki yolla uyarılabilir: $\mathbf{I} \rightarrow \mathbf{B}$ ya da $\mathbf{I} \rightarrow \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{D} \rightarrow \mathbf{B}$. c) K optik yakın alanların çiftlenmesini temsil eder ve enerji transferi bu şekilde gerçekleşir. İki mod arasındaki enerjinin aktarımı sırasında faz kayması burada gerçekleşir (Fan vd. 2010).	52
Şekil 3.1	MNPBEM ile oluşturulmuş 100 nm çaplı nanoküre. Nanoparçacık yüzeyi 144 adet eş üçgenden oluşturulur.	57
Şekil 3.2	a) BEM simülasyonları ile hesaplanan 40 nm çaplı HfN' den oluşan nanoparçacığın ortalama elektrik alan yoğunluğu (I_{ave}) eğrisi. b) 489 nm uyarma dalga boyu altında Nanoparçacık etrafındaki elektrik alan vektörleri ve nanoparçacık etrafında lokalize edilen alanın görüntüsü.	58
Şekil 3.3	TiN ve grafenden oluşan dimer sisteminin arasına yerleştirilen QE (mor) ve Stokes kaydırmalı sinyalin ortaya çıktığı $\hat{a}_G$ ($\hat{a}_R$) modu ile etkileşime girer. Raman aktif molekülü (turkuaz) dimer boşluğunun diğer tarafında yer alır. Böylece, Raman aktif molekülünden alınan sinyal, orijinal sıcak nokta yoğunluğunu artırmadan QE aracılığıyla artırılır.	59
Şekil 3.4	Dimer sistemi iki TiN nanopartikülden oluşur. Raman modlarının spektral ayarı için grafen, daha fazla artış elde etmek için QE ile değiştirilir.	60
Şekil 4.1	Au, ZrN, TiN ve HfN için dielektrik fonksiyonun a) gerçek ve b) sanal bileşeni. Altın için veriler (Johnson ve Christy 1972), TiN ve ZrN için (Naik vd. 2011) ve HfN için (Askes vd. 2019)' den alınmıştır. c) Şekil a ve b' de verilen dielektrik fonksiyonların gerçek ve sanal bileşenleri kullanılarak dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak hesaplanan Q_{LSPR} kalite faktörü.	65
Şekil 4.2	Mie katsayıları kullanılarak 100 (yeşil), 150 (bordo) ve 200 nm (mavi) çaplı bireysel Au, ZrN, TiN ve HfN için hesaplanan soğurma kesitleri (σ_{abs}).	66
Şekil 4.3	10, 20, 30 ve 50 nm çaplı HfN nanoparçacık için saçılma kesiti için Mie (mavi) ve BEM (turuncu) karşılaştırması.	67
Şekil 4.4	40 nm çaplı HfN' den oluşan nanoparçacığın 8 farklı plazmon modu. 1 plazmon mod sayılarını temsil etmektedir.	68
Şekil 4.5	Au, ZrN, TiN ve HfN' dan oluşan çapları 100 (mavi), 150 (turuncu) ve 200 nm (yeşil) olan tek bir nanoküre için BEM simülasyonları aracılığıyla hesaplanan σ_{sca} değerleri.	69
Şekil 4.6	Çapları 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 ve 200 nm arasında değişen ve Au (yıldız), ZrN (çarpı), TiN (kare) ve HfN' dan (yuvarlak) oluşan nanoparçacıklar için BEM simülasyonları ile hesaplanan rezonans pik konumları.	70

Şekil 4.7	Çapları 10, 50, 100 ve 200 nm olan Au (yıldız), ZrN (çarpy), TiN (kare) ve HfN' den (yuvarlak) oluşan izole tek bir nanoparçacık için farklı dielektrik ortamlarda hesaplanmış rezonans pik değerleri. Hesaplamalar, kırılma indisi 1 (mavi), 1.33 (mor) ve 1.36 (yeşil) için gerçekleştirilmiştir	71
Şekil 4.8	Çapları 150 nm olan iki nanoparçacıktan oluşturulan dimer sisteminin 4, 6, 8, 10 ve 20 nm ayrılma mesafesi için hesaplanan σ_{ext} spektrumu.	72
Şekil 4.9	Çapları 150 nm olan iki nanoparçacıktan oluşturulan dimer sisteminin 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60 ve 80 nm ayrılma mesafesi için rezonans pik konum değerleri.	73
Şekil 4.10	Bireysel nanoparçacıkların yüzeyinden olan 1-4 nm aralığındaki mesafede hesaplanan yakın alan yoğunluk ortalamaları. Parçacık çapları 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 ve 200 nm olarak alınmıştır. . .	73
Şekil 4.11	a) Birbirinden 4 nm' lik mesafeyle ayrılmış ve çapları 50, 100 ve 150 nm' lik nanoparçacık çiftlerinden oluşan dimer yapısının SERS artış performansları. b) Aralarında 4 nm ayrılma mesafesi bulunan 150 nm' lik nanoparçacık çiftinden oluşan dimer için dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak hesaplanan SERS artış çarpanları.	74
Şekil 4.12	Sönümlü çiftlenimli harmonik osilatörler. F_d , m_1 kütleli birinci osilatörü harekete zorlayan periyodik dış kuvveti, K iki osilatör arasındaki zayıf çiftlenimi sağlayan yayın yay sabitini ve ψ_1 ve ψ_2 sırasıyla m_1 ve m_2 kütlelerinin denge konumundan olan yerdeğiştirmeyi temsil eder.	76
Şekil 4.13	Sürücü kuvvet frekansının bir fonksiyonu olarak birinci ve ikinci osilatörün a) genlik modülleri ve b) faz davranışı. Frekans eksenini ω_1 birimindedir. Mavi eğriler birinci osilatörü turuncu eğriler ise ikinci osilatörü temsil eder.	79
Şekil 4.14	Fano asimetri parametresi q ' nun üç farklı durumu için elde edilen Fano çizgi profilleri (Giannini vd. 2011b).	80
Şekil 4.15	BEM simülasyonları kullanılarak 50 nm çaplı Au, ZrN, TiN ve HfN' den yapılmış bireysel nanoparçacıkların kuantum yayıcı ile birleşmesiyle elde edilen FR eğrileri.	82
Şekil 4.16	200 nm çaplı TiN nanoparçacık ve çapı 10 nm olan grafen nanokabuktan oluşan dimerin normalize edilmiş absorpsiyon kesitleri. Grafenin kalınlığı 0.5 nm olarak alınmıştır. TiN ve grafenin dielektrik sabitleri için sırasıyla (Naik vd. 2011) ve (Vakil ve Engheta 2011)' den alınan veriler kullanılmıştır.	83
Şekil 4.17	Seviye aralığı $\lambda_{eg} = 1281$ nm değerinde sabit tutulan ve $f = 0.1\omega_{exc}$ ile farklı Stokes-kaydırılmış Raman modlarının (800 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 1000 cm^{-1}) artış faktörü (EF).	84
Şekil 4.18	a) $f = 0.08\omega_{exc}$, b) $f = 0.09\omega_{exc}$, c) $f = 0.1\omega_{exc}$ için grafen plazmon rezonansının dalgaboyuna ve Stokes-kaydırılmış Raman moduna göre artış faktörü. Bu hesaplamalarda QE' nin seviye aralığı $\lambda_{eg} = 1281$ nm değerinde sabittir.	85

Şekil 4.19	Dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak TiN' lerin saçılma kesiti. Çift rezonans şemasının her profili ayrı ayrı Gauss fitine sahiptir. Kırmızı kesikli çizgiler dimerin ilk plazmon modunu temsil ederken, siyah kesikli çizgiler Stokes kaydırılmış Raman plazmon modunu temsil eder.	86
Şekil 4.20	$f=0.1\omega_{exc}$ olarak alınan çiftlenim gücü için artış faktörü EF, farklı Stokes-kaydırılmış Raman modları için (1300 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1500 cm^{-1}) grafenin uyarma dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak hesaplanır.	86
Şekil 4.21	a) $f = 0.08\omega_{exc}$, b) $f = 0.09\omega_{exc}$ c) $f = 0.1\omega_{exc}$ için grafen plazmon rezonansının dalga boyuna ve Stokes kaydırılmış Raman moduna göre artış faktörü.	87



ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 2.1	Sınır Koşulları	40
------------------	---------------------------	----



1. GİRİŞ

1.1. Plazmonik

Plazmonlar, bir elektron gazındaki düşük enerjili uyarılmalardır ve günümüzde terim bakımından geniş bağlamda kullanılsa da resmi tanımı 1955 yılında Pines tarafından, ‘Değerlilik elektronlarının yığın salınımları, gazlı boşalmalarda gözlenen elektronik plazma salınımlarına çok benzer. Yüksek frekanslı bu kolektif hareketle ilişkili temel uyarma kuantumunu tanımlamak için plazmon terimini tanıtıyoruz.’ tanımı yapılmıştır (Pines 1955). Bir plazmadaki yük yoğunluğu salınımlarının temel modlarını temsil eden plazmonlar her ne kadar kuantum yarı-parçacık olarak tanımlansa da kökenini incelemek için kuantum mekaniğine ihtiyaç yoktur.

Plazmonik; bir fotonun enerjisini ve momentumunu metallerdeki serbest elektronların yığın salınımlarıyla birleştirerek (Maier 2007), fotonun sunduğu yüksek bant genişliği (THz aralığında) (Kobrinisky vd. 2004) ile nanoelektronik ortaya çıkardığı nanoölçekli entegrasyonunu bir araya getirir (Lal vd. 2007). Plazmonik cihazların gelen ışığı nanometre ölçeğinde hapsedme yeteneği olduğundan plazmonik alanı nanofotonik araştırma alanının temelini oluşturur. Plazmonik alanı gün geçtikçe belirli uygulamalar için benzersiz özellikler sunan birçok yeni yapı ve cihazla hızla ilerlemiş ve amaca yönelik artan talepler doğrultusunda bilim ve teknolojinin çok sayıda alanlarına yayılmıştır. Belirli amaca yönelik istenen fonksiyonel plazmonik yapılar giderek daha fazla modelleme tekniklerine ihtiyaç duymuştur. Son birkaç on yılda hızla yükselişe geçen (Barnes vd. 2003) plazmonik alanı metamalzemeler (Pendry 2000) ve nanofotonikteki gelişmelerle birlikte özellikle optik nanoantenler (Rechberger vd. 2003), ışık yoğunlaştırıcıları (Vakil ve Eng-heta 2011), optik görünmezlik pelerinleri (Pendry vd. 2006), dalga kılavuzları (Maier ve Atwater 2005) ve süper mercekler (Fang vd. 2005) gibi olağanüstü işlevselliğe sahip yeni cihaz ailesinin gelişimine birlikte yön verdiler (West vd. 2010).

Plazmonik yapıların kurucu yapıtaşlarından olan metalik yapılar yüzey plazmonları olarak adlandırılan eşleşmiş ışık-elektron salınımlarını destekler. Uygun mühendislikle plazmonlar metal yüzeyde veya metalik yapının çevresinde güçlü bir şekilde lokalize edilebilir. Böylece, ışık-madde etkileşimi büyük ölçüde artırılabilir. Yüzey plazmonları, metal filmler, nanoteller (Sanders vd. 2006) ve ızgaralar (Raether vd. 1988) gibi yapılarda yüzey plazmon polaritonları (SPP-Surface Plasmon Polaritons) olarak bir yüzey boyunca yayılabilirler. SPP’ ler, ışık hızında bilgileri bilgisayar çipleri arasında taşıyabilen plazmonik dalga kılavuzları olarak kullanımında büyük potansiyele sahiptir. Bunu yanı sıra yüzey plazmonları metalik nanoyapılar aracılığıyla çok küçük ölçeklere hapsedilerek lokalize yüzey plazmonları (LSP-Localized Surface Plasmon) olarak varlığını sürdürebilir (Kelly vd. 2003). Işığın, LSP’ ları aracılığıyla nm boyutlu ölçeklere hapsedilmesiyle elde edilen yoğun elektromanyetik alanlar sayesinde algılama (Liao vd. 2006) ve yüzeyde artırılmış Raman saçılması (SERS-Surface Enhanced Raman Scattering) (Moskovits 1985) şeklinde alan artırımına dayalı spektroskopik teknikler, kızılötesi dedektörler, optik nanoantenler (Knight vd. 2011), veri depolama ve enerji toplama (Atwater ve Polman 2010) cihazlarının tasarımına izin veren geniş bir uygulama yelpazesinin kapısını açar. Alanın tanınması ve nanoteknolojik gelişmelerin ışığında plazmonik uygulamaların daha özel hale gelmesiyle ihtiyaç duyulan sistemler de karmaşılaşmaya başlar. Öyle ki, plazmonikle artırılmış SERS gibi spektroskopik tekniklerde büyük mertebelerde yakın alan artışı sağlaması için

iki ya da daha fazla nanoyapının bir araya getirilmesiyle elde edilen parçacık kümeleri kullanılır (Talley vd. 2005). Ayrıca, Kaynak Taraması'nda detaylandırılacağı gibi, bu eşleşmiş (ya da çiftlenimli) nanoyapılar rezonans profillerinde gözlenen asimetrik şekilli Fano Rezonanslarını (FR) destekleyerek yeni fenomenlerin ortaya çıkmasını sağlar.

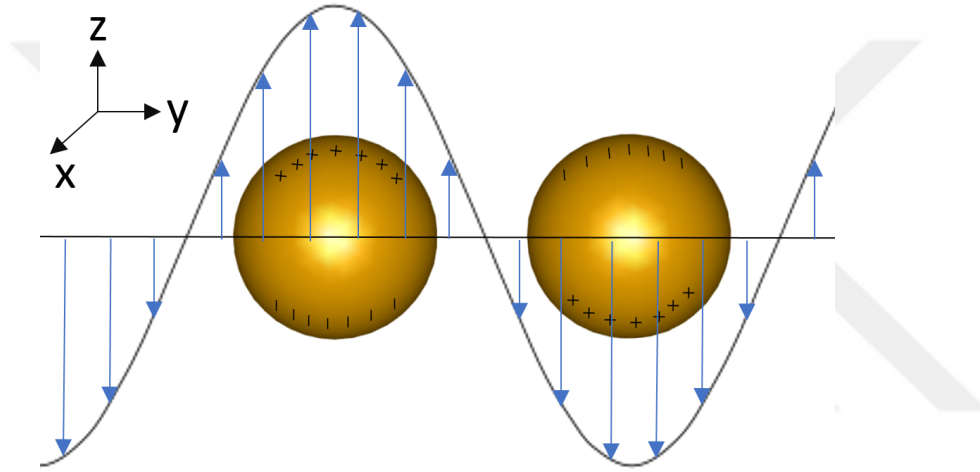
Metal nanoparçacıkların ışıkla aydınlatıldıklarında ışık alanının hibrit modlarından lokalize yüzey plazmonlarını desteklediği iyi bilinmektedir (Kreibig ve Vollmer 1995) ve metalik nanoyapıların yakın çevresinde bulunan madde ile olan etkileşimi hem klasik hem de kuantum dünyasında ilgi çekici olmaya devam etmektedir. Plazmonik nanoyapıların ışığı hapsedme ve büyük ölçülerde optik yakın alan artışı sağlaması yukarıda örneklendirildiği gibi çok sayıda uygulamanın temelini oluşturmaktadır. Bununla birlikte, yakın ve uzak alan için rezonatör görevi gören plazmonik destekli nanoyapıların gelen alana karşı gösterdiği optik tepki alanın dalgaboyu ve polarizasyonu ile yakından ilişkilidir. Ayrıca, metalik nanoyapılardaki uyarımların özellikleri aynı zamanda parçacık geometrisine ve birden fazla nanoparçacık olması durumunda parçacıklar arası ayrılma mesafesi ve etkileşimin gücüne bağlı olup bunlar soğurma ve saçılma ya da yakın optik alan artışı gibi çeşitli fenomenleri etkiler.

Metal nanoparçacıkların optik özellikleri üzerine gerçekleştirilen bilimsel araştırmalar, Faraday'ın koloidal altın parçacıkları üzerinde yaptığı çalışmalara dayanır. 1908'de Mie'nin rastgele boyuttaki küresel nanoparçacıkların saçılma ve soğurma spektrumlarını veren (Kerker 1969) Maxwell denklemlerinin analitik çözümü (Mie 1908) plazmonik yapıları modellemek için oldukça eski olan tekniğin örneklerinden birisidir. Küreler ve sonsuz uzun silindirler gibi birkaç geometri için mevcut olan analitik çözümler (van de Hulst 1981), birden fazla geometri ve birleştirilmiş plazmonik yapılar göz önüne alındığında Mie teorisinin uygulanabilirliği önemli ölçüde sınırlı hale gelir. Mie'nin çözümü günümüzde halen büyük ilgi görmesine rağmen (Hornyak vd. 1997) metal nanoparçacık biliminin farklı noktalara evrilmesi ve beraberinde getirdiği nano optik uygulamalar, mevcut teoride birtakım zorluklar çıkarır. Bununla birlikte, geçtiğimiz yüzyılın ortalarına doğru Maxwell denklemlerinin keyfi geometri ve karmaşık dielektrik fonksiyonları içeren denklemlerini çözmek ancak hesaplamalı elektromanyetik teorisinin ortaya çıkmasıyla mümkün oldu. Hemen ardından klasik elektromanyetizmanın tahminlerine dayanan büyük miktardaki teorik hesaplamalar, çeşitli geometrik şekiller ve bu şekillerin düzenlemeleri üzerine daha ayrıntılı bilgiye ulaşıldı (Bohren ve Huffman 1998). İzleyen yıllarda plazmonik ve nanofotonikte, nanolitografik teknikler gibi özel tekniklerle elde edilen çeşitli nanoyapılar için doğru plazmon spektrumlarını elde etmede uygun teorik veya nümerik araçlara ihtiyaç duyulmuştur (Guez Oliveros vd. 2016).

Nanoparçacıklar/nanoyapılar için temel bir anlayış sunan sonlu elemanlar yöntemi (FEM-Finite Element Method) (Jin 2002), zamanda sonlu farklar metodu (FDTD-The Finite Difference Time Domain) (Taflove ve Hagness 2005) ve sınır elemanlar metodu (BEM-Boundary Element Method) (Hohenester ve Trugler 2012) gibi nümerik hesaplamalar aracılığıyla neredeyse gelişigüzel tasarlanmış karmaşık yapıları geometrilerin elektrodinamik benzetim çalışmaları gerçekleştirilebilir. Doktora tez çalışmamda uygun boyut, geometri ve dielektrik fonksiyona sahip nanoparçacıkların optik özelliklerinin benzetim çalışmaları için BEM hesaplama şemasını kullandım. BEM'in matematiksel altyapısı ve benzetim süreciyle ilgili gerekli bilgi Materyal Metot bölümünde detaylandırılmıştır.

Metalik bir nanoparçacık, iletim elektronlarının içinde bulunduğu geometrik şeklin

içinde neredeyse serbestçe hareket edebildiği iyonik çekirdeklerden oluşan metalik kafes olarak düşünülebilir. Metalik nanoparçacık, z polarize y yönünde ilerleyen bir elektromanyetik alanla aydınlatılsın. Gelen elektromanyetik alan, plazmon destekli yapının iletim elektronlarının kolektif şekilde salınmasına sebep olur. Şekil 1.1.' de resmedildiği gibi, elektrik alana zıt yönde elektron bulutu yerdeğiştirir. Elektron ve çekirdek arasındaki Coulomb çekimi nükleer çerçeveye göre alana zıt yönde elektron bulutunun salınımına neden olan bir geri çağırıcı kuvvet ortaya çıkarır. Metalik nanoparçacığın içinde elektronlar hapsediğinden alanın hareketiyle birlikte bir tarafta negatif diğer tarafta pozitif yükler birikir. Alanla birlikte elektronların yaptığı kolektif salınım dipol plazmon rezonansı adını alır. Bununla birlikte, iyonik çekirdekler ve nanoparçacık yüzeyi elektron hareketinde az da olsa bir sönümlenme yaratır ve salınım hareketi sönümlenmeye sahip bir lineer osilatöre benzer.



Şekil 1.1. İletim elektronlarının gelen elektromanyetik alanın tersi yönünde yerdeğiştirmesini gösteren plazmon salınımlarının şematik gösterimi.

Metallerin belirli frekanslarda elektromanyetik alan kaynağı tarafından uyarıldıklarında ortaya çıkan lokalize yüzey plazmonları, ilgili metalik bileşenin optik özellikleriyle yakından ilişkilidir. Öyleyse, ışığın nano ölçekte yönlendirilmesini ve manipülasyonunu sağlamak için metalik bileşenlerin optik performansına ihtiyaç vardır. Herhangi bir malzemenin optik özelliğine dair bilgi elektriksel (ϵ) ve manyetik (μ) geçirgenliğinden elde edilir. Ancak, optik frekanslar söz konusu olduğunda tüm doğal malzemeler bire yakın göreceli manyetik geçirgenlik sergilediğinden genelde bu özelliği ihmal edilir.

ϵ dielektrik fonksiyonunun gerçek bileşenine bağlı olarak bir malzemenin dielektrik veya metalik olduğu anlaşılır (Kaynak Taraması'nda detaylandırılmıştır). Dış elektromanyetik alan tarafından kolayca elektron salınımının indüklendiği metalik yapılar için Drude elektron modeline göre dielektrik fonksiyonu,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \quad (1.1)$$

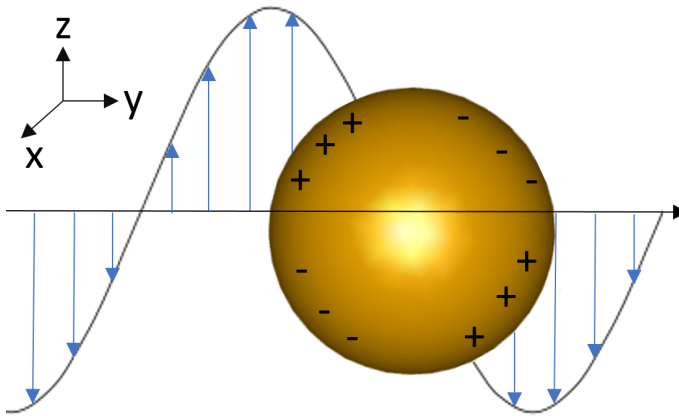
ile verilir. Burada, ω_p plazmonların salınım frekansı olup $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0\epsilon_{\infty}}}$ 'dır (n birim

hacim başına iletim elektronlarının yoğunluğu ve m iletim elektronlarının etkin optik kütlesidir) ve γ sönümlenme terimidir. Pozitif iyonların optik tepkiye olan katkısı ε_∞ , kusursuz bir elektron gazı için 1 değerini alır.

Gelen alanın ω frekansı plazma frekansı ω_p ' ye eşit olduğunda Eşitlik (1.1)' den $\varepsilon(\omega_p) = 0$ koşulu elde edilir ve bu koşul ilgili metalin yığın plazmon rezonans frekansı değerini verir. Dielektrik fonksiyonu Eşitlik (1.1) ile tanımlanan bir soy metal için elektrostatik sınırlar içinde Laplace denklemi çözülürse,

$$\omega_{LSPR} = \sqrt{\frac{l}{2l+1}} n\omega_p \quad (1.2)$$

şeklinde verilen lokalize plazmon rezonanslarının frekans değerleri elde edilir. Burada, n metal nanoparçacığı çevreleyen ortamın kırılma indisidir. Eşitlik (1.2)' den metalik nanokürenin birden fazla plazmon rezonans frekansına sahip olduğu açıkça görünür. Şekil 1.1.' de metalik nanoparçacık gelen alanın dalgaboyuna kıyasla küçük olduğu için $l = 0$ durumunu temsil eder ve $\omega_{LSPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ değerini alır. Ancak, parçacık boyutu ile gelen alanın dalgaboyunun karşılaştırılabilir ölçekte olduğu Şekil 1.2 durumunda, elektron bulutunun yarısının alana paralel diğer yarısının da antiparalel hareket ettiği yüksek plazmon mod olan dört kutuplu mod da oluşabilir.



Şekil 1.2. Elektromanyetik alanın dalgaboyu ile karşılaştırılabilir büyüklükte olan bir nanokürenin dört kutuplu modunun uyarılmasının şematik gösterimi.

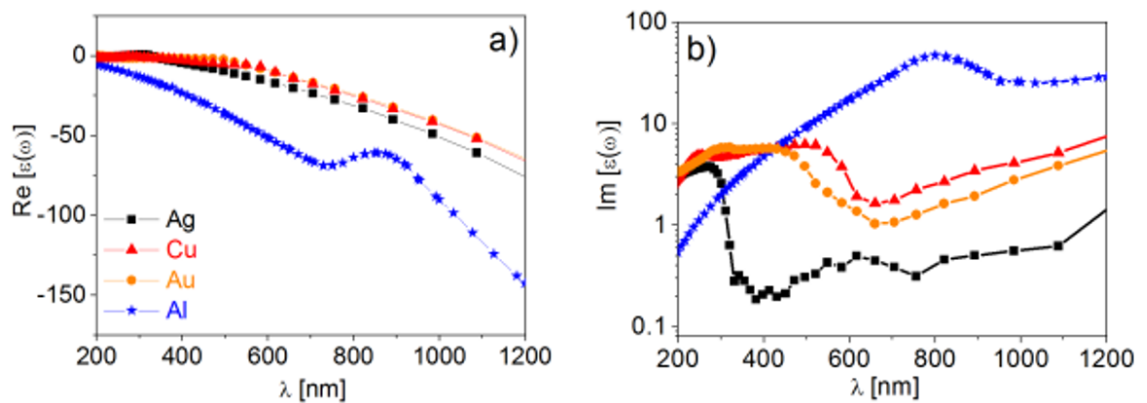
Denklem (1.1) ile tanımlanan dielektrik fonksiyon aracılığıyla bir malzemenin plazmonik özellik sergileyip sergilemeyeceğine dair belirli koşullar elde edilebilir. Plazmonik salınımın plazma frekansı ω_p , $Re\{\varepsilon(\omega_p)\} \approx 0$ koşulundan elde edilir. Gelen alanın ω frekansı plazma frekansı ω_p ' den küçük olduğu bölgede $Re\{\varepsilon(\omega)\} < 0$ ' dir ve yine aynı bölgede $Im\{\varepsilon(\omega)\}$ oldukça küçüktür. Plazmon rezonansları dahil olmak üzere metalik yapıların sergilediği ilginç optik özellikler, $Re\{\varepsilon(\omega)\} < 0$ ve küçük $Im\{\varepsilon(\omega)\} < 0$ koşulunu karşıladığında ortaya çıkar (Ru ve Etchegoin 2009). Standart dielektrikler için ilgili koşullar sağlanmaz ve $0 < Re\{\varepsilon(\omega)\} < 10$ sonucu elde edilir.

1.2. Geleneksel Metaller

Metallerin ilginç optik özelliklerini anlamada dielektrik fonksiyon önemli bir yer tutar. Bir metalin plazmonik malzeme olarak muamele görmesi için dielektrik fonksiyonunun gerçek bileşeninin görünür ve yakın kızılötesi bölgesinde (özellikle lokalize yüzey plazmonlarına dayalı uygulamalarda) $-20 \leq \text{Re}\{\varepsilon(\omega)\} \leq -1$ aralığında bulunması gerekir. Kaynak Taraması'nda detaylandırılacağı gibi, bu özellik elektromanyetik alan artışının gerçekleşmesinde ön koşul olan Fröhlich koşulunun sağlanması için bir gerekliliktir ($\text{Re}\{\varepsilon(\omega)\} = -2\varepsilon_m$ ve burada ε_m). Bir diğer koşul, spektrumun ilgili bölgesinde minimum kayıp için ihtiyaç duyulan dielektrik fonksiyonunun sanal bileşeni $\text{Im}\{\varepsilon(\omega)\}$ 'nin küçük ve pozitif olması gerekliliğidir.

Işığı nanoölçekte yönlendirmek, manipüle etmek ve olağanüstü optik performans sergileyen plazmonik tabanlı cihazlar üretmek için optik özellikleri nispeten iyi bilinen metalik bileşenlere ihtiyaç vardır. İyi bir plazmonik malzemenin aynı zamanda düşük maliyetli, sağlam ve güvenilir olması, kimyasal olarak kararlı, imalat süreci ve gerçek dünyada kullanılan cihazlarla entegrasyonu gibi birtakım isteklere yanıt vermesi gerekir. Üstelik tüm bu gereksinimleri aynı anda karşılayacak herhangi bir malzeme arayışına girmek hem zahmetli hem de önemsiz bir işittir. Ayrıca, plazmonik performansının yanı sıra belirli uygulamalar için karşılaması gereken belli başlı talepler elbette malzeme seçimindeki kısıtlamaları beraberinde getirecektir.

Yüzey plazmonları fenomeni serbest elektronları ve düşük optik kayıp sergileyen malzemeleri gerektirir. Bu gereklilik, çoğu uygulamada altın, gümüş ve alüminyum başta olmak üzere az sayıda malzemenin kullanımıyla sonuçlanmıştır (Johnson ve Christy 1972; Knight vd. 2014). Bir malzemenin plazmonik uygulamalarda potansiyel malzeme olup olmadığını kontrol etmek için önemli adımlardan birisi o malzemenin dielektrik fonksiyonunu analiz etmektir. Öncelikle bir malzemenin plazmonik malzeme adayı olması için negatif gerçek ve küçük pozitif sanal bileşenli bir dielektrik fonksiyona sahip olması gerekir.



Şekil 1.3. Altın, gümüş, alüminyum ve bakırın dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak çizilen dielektrik fonksiyonunun a) gerçek ve b) sanal bileşenleri (altın, gümüş ve bakır için dielektrik fonksiyonlar (Johnson ve Christy 1972)'den, alüminyum için (Knight vd. 2014)'ten alınmıştır)

Altın, gümüş, alüminyum ve bakırın dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak çizilen

dielektrik fonksiyonlarının gerçek ve sanal bileşenleri sırasıyla Şekil 1.3a ve b' de gösterilmiştir. Ele alınan metallerin dielektrik fonksiyonlarının gerçek bileşeni tüm dalgaboyu aralığında negatif değerlidir. Plazmonik özellik için ön şartlardan biri olan $Re\{\epsilon(\omega)\} < 0$ koşulunu sağlayan bu metaller genel olarak Raman uyarma bölgelerindeki rezonans koşulunu karşılar. Plazmonik malzemenin performansını etkileyen optik kayıplardan sorumlu dielektrik fonksiyonunun sanal bileşeni gümüş için en düşük değerdedir. Hem negatif gerçek dielektrik bileşene hem de küçük sanal bileşene sahip olan gümüş, lokal olarak alan yoğunluğundaki en büyük artışı sağlayan malzemedir. Elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesine doğru yaklaşırken gümüş, altın ve bakırın sanal bileşenleri arasındaki fark giderek azalır ve birbirine benzer davranış sergilemeleri beklenir. Her bir metalin, belirli dalgaboylarında oldukça dik bir şekilde artış şeklinde kendisini gösteren bantlar arası geçişin başladığı bir pozisyon bulunmaktadır. Bantlar arası geçiş gümüş için yaklaşık 300 nm civarında, altın ve bakır için yaklaşık 600 nm civarında gerçekleşir (Cottancin vd. 2006). Diğerlerinden farklı olarak alüminyum için geçiş 880 nm civarında gerçekleşir. UV (ultraviyole) bölgesinde sergilediği düşük kayıp nedeniyle alüminyum, UV SERS platformunda diğerlerine göre iddialı bir adaydır.

Ele alınan metallerin plazmonik özellik sergiliyor olması, plazmonik uygulamalarda uygun aday olduğunun göstergesi değildir. Metallerin plazmonik özellikleri üzerine ifade edilen teorik düşüncülere ek olarak, daha önce belirtildiği gibi, maliyet, işleme kolaylığı, kimyasal kararlılık, oksidasyon, üretim cihazlarıyla olan uyumluluğu ve biyouyumlu olup olmaması gibi çok sayıda faktör bu malzemelerin potansiyelini belirler.

Altın ve gümüş en sık kullanılan plazmonik malzemedir ve özellikle bakır ve alüminyuma göre daha kararlı davranış sergiler (Sharma vd. 2012). Özellikle altın, daha sonra bahsedilecek olan birtakım istenmeyen özelliklere sahip olsa da en umut verici olandır. Altının reaktif olmayan ve spektrumun yaklaşık 600 nm yukarısında sergilediği performans, çoğu plazmonik uygulamalarda kendisinin ön plana çıkmasını sağlamıştır. Ayrıca, sergilediği yüksek kararlılık ve düşük toksisiteden kaynaklı olarak tıbbi uygulamalarda en fazla tercih edilen malzeme olmuştur. Gümüş, 600 nm' nin altında UV' ye doğru oldukça düşük soğurma profili sergiler ve neredeyse altın kadar sık kullanılır ve altına kıyasla daha büyük mertebelerde bölgesel alan yoğunluğu artışı sağlar (Ru ve Etchegoin 2009; Etchegoin ve Ru 2010).

Altın ve gümüşün diğer metallerden daha fazla kullanılıyor olmasının bir diğer nedeni görünür ve yakın kızılötesi bölgelerinde düşük direnç ve düşük optik kayıplara sahip olmalarıdır. Gümüş, spektrumun görünür ve yakın kızılötesi aralığında altına kıyasla daha az kayıp sergiler. Bakır ve alüminyum da tıpkı gümüş ve altın gibi nispeten düşük kayıplı malzemeler sınıfında yer alır. İçlerinden bakır, gümüşten sonra en iyi iletkenliğe sahip metalik malzeme olup spektrumun 600-750 nm aralığında altın ile karşılaştırılabilir ϵ' bileşenine sahiptir. Ancak, maliyet bakımından ucuz olsa da bakırın kolayca okside olduğu bilinir, bu da imalat sürecini zorlaştırır (Chan vd. 2007). Altın ve gümüş dışında daha başka metaller de plazmonik malzeme olarak kullanılmış olmasına rağmen ilgili spektral aralıkta çok fazla optik kayıp sergiliyor oluşları plazmonik uygulamalarda kullanımlarını sınırlı hale getirmiştir (Blaber vd. 2007). Yüzey plazmon rezonanslarına (SPR-Surface Plasmon Resonances) dayalı biyosensör uygulamalarında sıklıkla kullanılan altın ve gümüş yüksek maliyetli olduğundan geniş ölçekte kullanımı sınırlıdır. Bununla birlikte, alüminyum düşük maliyetli ve ayarlanabilir rezonans piklerine sahiptir ve özellikle SPR uygulama-

larında kullanımı diğerlerine kıyasla daha uygundur. Ayrıca, spektrumun UV aralığında negatifliği oldukça büyük gerçek dielektrik bileşene sahiptir. Şekil 1.3' ten görüleceği üzere bu bölgede altın ve gümüş pozitif gerçek dielektrik değere sahiptir ve bu nedenle UV bölgesindeki plazmonik uygulamalar için alüminyumun kullanımı daha uygundur (Chan vd. 2008). Bunun yanı sıra, taşıyıcı konsatrasyonu bakımından alüminyum oldukça zengindir. Böylece, plazma frekansı çok yüksek olan alüminyum spektrumun UV bölgesinde metalik özellik sergiler. Elektromanyetik spektrumun UV bölgesine odaklanmak esasen biyolojik uygulamalarda (tümörlerin fototermal olarak hedefe alınması gibi) fayda sağlaması bakımından oldukça önemlidir (Hirsch vd. 2003b) ve başta alüminyum olmak üzere spektrumun bu penceresinde plazmonik özellik sergileyen malzemeler kullanılabilir. Ancak, Şekil 1.3b' de görüleceği üzere, görünür bölgede oldukça büyük ϵ'' değerine sahip olan alüminyum bantlar arası geçişten kaynaklı kayıplar sergiler ve spektrumun bu bölgesindeki plazmonik uygulamalar için ideal bir malzeme değildir.

1.2.1. Geleneksel Plazmonik Malzemelere Dair Problemler

Genel olarak plazmonik uygulamalarda boy gösteren metallerin rezonans pik konumları görünür bölgenin daha kısa dalgaboylu bölgelerinde kendilerini gösterir. İlgili bölgede avantaj sağlayan rezonans pikleri (Faraday vd. 1857), daha uzun dalgaboylarında uygulamalara yönelik isteklere yanıt veremediğinden birtakım problemler ortaya çıkar. Buna bir örnek, yakın kızılötesi bölgesinde yer alan rezonans pikleri gerektiren biyomedikal uygulamalara altın nanoyapıların entegrasyonun sağlanamamasıdır (Smith vd. 2009). Rezonansların spektral konumları metal nanoyapıların geometrisi üzerinde gerçekleştirilecek bir değişiklik ile sağlanabilir. Örneğin, altın nanokürelerin pik konumu, geometrinin nanokabuk olarak tasarlanması durumunda yakın kızılötesi penceresine kaydırılmıştır (Hirsch vd. 2003a). Bununla birlikte, biyoyapıların gerçekleştirildiği biyolojik şeffaflık penceresindeki uygulamalar için nanokabuk tasarımının yanı sıra nanoçubuklar, nanoüçgenler, çoklu kabuklar, dimer ve trimer gibi daha karmaşık yapıda farklı geometrik tasarımlar gerçekleştirilmiştir (Nehl vd. 2006).

Plazmonik bir malzemenin optik özellikleri kadar gerçekçi cihazlar ve entegrasyonda kimyasal özellikleri de bir o kadar önemlidir. Çünkü, hava veya neme maruz kaldıklarında metallerin bozunma sürecinin başlaması cihaz imalatında ve entegrasyonunda birtakım sorunlar çıkaracaktır. Örneğin, gümüş ve altının maliyeti kıyaslandığında gümüş hem altına göre daha az maliyetlidir hem de olağanüstü optik özellikler sergiler. Ancak, gümüşün atmosferde bulunan kükürt bileşikleriyle reaksiyona girmesi ve oksitlenme eğilimi sergilemesi (Michieli vd. 2017) gümüşün kararlılığına neden olarak plazmonik uygulamalarda kullanımını sınırlandıracaktır. Üstelik, sülfür tabakası optik özellikler üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğundan optik kayıpları artırır ve dielektrik fonksiyonda birtakım modifikasyonlara yol açarak sanal bileşenin daha büyük değerlere erişmesine katkı sağlar. Bununla birlikte, gümüşün oksitlenmesi kullanım süresini kısaltır ve özellikle canlı ortamda gerçekleştirilecek SERS deneylerinde ciddi toksisite yaratır (Long 2002). Buna rağmen, üstün optik özelliklerinden dolayı kimyasal olarak kararlı gümüş nanoparçacık üretimi için halen yoğun bir çaba vardır. Kimyasal kararlılık konusunda altın kendisini ıspat etmiştir ve bu sebeple çoğu uygulamada kendisine yer bulmuştur. Bununla birlikte, altının termal kararlılığı yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe bozulur ve nanoyapı silika kabuklarıyla kapsüllenerek termal kararlılığı bir miktar iyileşme göstermiştir (Radloff ve

Halas 2001). Ancak unutulmamalıdır ki nanoyapıdaki modifikasyonlar beklenen optik özelliklerin performansını da etkileyecektir.

Tıpkı gümüş gibi hem bakır (Chan vd. 2007) hem de alüminyum (Gerard ve Gray 2014) sergiledikleri güçlü plazmonik özelliklerinin yanında kimyasal kararsızlıklarından muzdariptir. Ek olarak alüminyum, çok hızlı bir şekilde okside olarak Al_2O_3 tabakasını oluşturur ve oksidasyon varlığı malesef plazmon rezonans pikinin kırmızıya kaymasına neden olur (Chan vd. 2008). Yapı yüzeyinde oluşacak bir oksit tabakası önemli ölçüde plazmonik performansını etkiler. Ayrıca hem analitin yüzey afinitesini değiştirebilir hem de alan artışının daha düşük mertebelerde seyretmesine sebep olabilir. Ancak, alüminyumun çıkardığı bu zorluklara rağmen yine de üstün performans sergilediği UV bölgesinde Raman spektroskopik çalışmaları için kullanılmıştır (Ray vd. 2007).

Elektromanyetik spektrumun UV, görünür ve yakın kızılötesi bölgesinde bant içi etkiler, bantlar arası etkiler ve örgü titreşimleri olmak üzere belli başlı kayıp mekanizmaları göze çarpar. Optik frekanslarda dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninde ortaya çıkan bantlar arası geçişler optik kayıp mekanizmasında önemli rol oynar (Johnson ve Christy 1972). Özellikle, görünür bölgenin UV penceresine yakın olan bölgesinde altının bantlar arası kaybı artarken bant için kayıplar da yakın kızılötesi bölgesine doğru artar. Örneğin, küre gibi daha basit geometrik şekillere sahip plazmonik nanoparçacıkların pratik nedenlerden ötürü yakın-orta-uzak kızılötesi penceresine doğru rezonans sergilemesi istenir. Ancak, plazmonik malzeme olarak kullanımı hedeflenen metal nanoyapıların rezonans konumları ile cihazların çalışma dalgaboyları arasında spektral uyumsuzluk ortaya çıkar. Buna ek olarak, metallerin genelde bantlar arası geçişleri rezonans pikleri civarında yer aldığından bantlar arası geçişlerden kaynaklı optik kayıplar probleme neden olmaktadır. Bunun yanı sıra, optik frekanslarda karşılaşılan bantlar arası kayıplar en az altında olduğu kadar gümüşün de dahil olduğu çoğu metali etkiler. Bantlar arası geçişlerden ziyade bant içi geçişler ve saçılma kayıpları her metalde mevcuttur ve bunların hepsi büyük çerçeveden değerlendirildiğinde önemli optik kayıp mekanizmaların kaynağını oluşturur. Ayrıca, bantlar arası kayıplara ek olarak taşıyıcı konsantrasyonu ve hareketliliği de hesaba katılmalıdır. Genel olarak plazmonik malzemenin sergileyeceği optik tepki için yüksek taşıyıcı konsantrasyonu istense de büyük değerli taşıyıcı konsantrasyonu kayıpları etkilediğinden her zaman çekici gelmez (Boltasseva ve Atwater 2011).

Taşıyıcı konsantrasyonu genel olarak malzemenin optik tepkisini belirleyen dielektrik fonksiyonunun hem gerçek hem de sanal bileşeninde etkin rol oynar. Dielektrik fonksiyonun gerçek bileşeni plazma frekansının karesiyle orantılıdır ve plazma frekansının taşıyıcı konsantrasyonu ile ölçeklenir. Böylece, çoğu uygulamada sorun çıkaran negatif ama büyük değerli gerçek bileşen taşıyıcı yoğunluğunun azaltılmasıyla istenen aralığa çekilebilir. Optik kayıplardan sorumlu dielektrik geçirgenliğin sanal bileşenini de azaltmak ya küçük γ ya da küçük taşıyıcı konsantrasyonu ile mümkündür. Genel olarak yakın kızılötesi bölgesindeki kayıpların azaltılması sanal bileşeni etkileyen parametrelerin ayarlanmasıyla sağlanabilir. Ancak, metallerin taşıyıcı konsantrasyonunun ayarlanamaması plazmonik uygulamalarda dezavantaj kazandırır. Taşıyıcı yoğunluğunun; elektrik alanlar veya optik alanlarla ya da sıcaklık gibi uygulamalarla değiştirilemiyor oluşu, birçok uygulamada istenen “ayarlanabilir optik özelliklerin” gerekli olduğu durumlarda ihtiyacı karşılamaktan uzaklaşırlar.

1.2.2. Alternatif Çözümler

Kayıpsız malzeme bulmak ne kadar zor olsa da bu kayıpları azaltmak için birtakım girişimlerde bulunulmuştur. Kayıpların telafi edilmesine yönelik girişimlerden birisi optik spektrumda elektromanyetik olarak indüklenmiş şeffaflık (EIT) penceresi oluşturmaktır (Harris ve E. 1997). Dar bant yapısına sahip şeffaflık penceresi, gelen elektromanyetik radyasyona karşı ortamın etkisini ortadan kaldırmak ve radyasyon için kayıpsız malzeme sağlamak için yararlanılan doğrusal olmayan optik fenomendir. EIT aracılığıyla, iki rezonans spektral konumuna sahip olan bir sistemde, yüksek yoğunluklu gelen radyasyon alanı rezonans piklerinden birine etki ederken diğerinde neredeyse kayıpsız hale gelir.

Metallerin muzdarip olduğu kayıpları azaltmanın bir diğer yöntemi de organik boyalar, kuantum noktalar veya yarıiletkenler gibi bir kazanç ortamıyla metali birleştirerek (Stockman vd. 2001) kayıpları az da olsa telafi etmektir. Ancak, bu durum hem üretim karmaşıklığına hem de cihazlarda ek gürültünün oluşmasına sebep olur. Bir diğer mekanizma da dielektrik fonksiyonunun hem gerçek hem de sanal bileşenlerinde etkin rol oynayan plazma frekansını azaltmaktır. Doğrudan taşıyıcı yoğunluğu n ile ilişkili olan plazma frekansı ω_p ' yi azaltırken, malzemenin plazmonik özellik sergilediği ilgili aralıkta mevcut plazmonik tepkisini korumaya özen göstermek gerekir. Plazma frekansından küçük ancak halen dielektrik geçirgenliğin gerçek bileşeninin negatifliğini koruyacak frekans değeri ω_c olmak üzere ω_p ve n taşıyıcı konsantrasyonu,

$$\begin{aligned}\omega_p^2 &> \varepsilon_b (\omega_c^2 + \gamma^2) \\ n &> \frac{\varepsilon_m}{e^2} \varepsilon_b (\omega_c^2 + \gamma^2)\end{aligned}\quad (1.3)$$

ile verilir (Naik vd. 2014). Burada $\omega < \omega_c$ olmak üzere Denklem (1.3),

$$\varepsilon''(\omega) > \frac{\varepsilon_b \gamma}{\omega_c}$$

koşulu elde edilir. Bu limitler, alternatif malzeme üretmek ya da mevcut malzemeleri kullanırken optik özelliklerin değerlendirilmesinde ve tasarımında işe yarar. Duruma göre, ya yarı iletkenlere serbest taşıyıcı yoğunluğu eklenerek plazmonik özellik kazandırılır ve rezonans pik konumu spektrumun istenen bölgesine ayarlanır ya da n taşıyıcı yoğunluğu istenen değere kadar düşürülür. Bu iki olasılıktan n taşıyıcı yoğunluğunu azaltma girişimi genellikle metal olmayan bileşenlerin metale dahil edilmesiyle elde edilir ve seyreltik metaller olarak adlandırılır. Yeni elemanların dahil edilmesi elektronik bant yapısını değiştirebilir ya da absorpsiyon kayıpları gibi istenmeyen durumlara sebep olabilir. Bununla birlikte, bu, malzemeye ayarlanabilirlik ve entegrasyon kolaylığı gibi birkaç avantaj sunar. Seyreltik metaller olarak tanımlanan ve daha az metalik özellik sergileyen malzemeler arasında spektrumun farklı pencerelerinde negatif gerçek dielektrik geçirgenlikli oksitler, karbürler, borürler ve nitrürler bulunmaktadır. Nasıl ki en sık kullanılan soy metaller her isteğe cevap veremiyorsa bu alternatif plazmonik özellik sergileyen malzemeler de ne her istenen özelliğe ne de düşük optik kayıplara sahiptir. Ancak, entegrasyon kolaylığı ve özellikle tamamlayıcı metal oksit yarı iletken (CMOS-Complementary Metal Oxide Semiconductor) teknolojisiyle olan uyum söz konusu olunca alternatifler arasında özellikle metal nitrürler önemli malzeme sınıfı olarak göze çarpmaktadır.

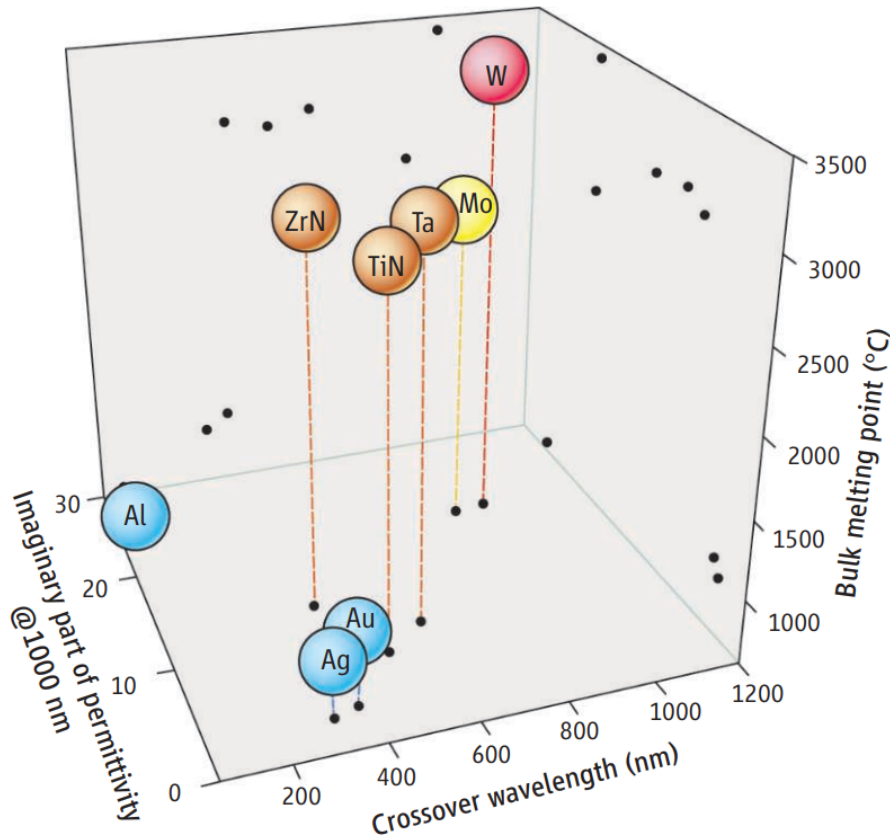
1.3. Grup IV Nitrürler

Plazmonik alanındaki giderek artan araştırma faaliyetleri üretim harcamalarının ve uygulama sonucundaki beklenti düzeyinin artırmasına neden olmaktadır. Araştırma alanı disiplinler arası çalışmalara evrildikçe mevcut kullanımda rol alan plazmonik malzemelerin de bu çalışmalara uyum sağlaması gerekir. Ancak, uygulamalarda kullanılan sınırlı sayıda malzeme grubu her bir pratik uygulamada beklenen istekleri karşılayamaz. Özellikle, plazmonik uygulamalarda kullanılan ve diğerlerine kıyasla daha düşük optik kayıplı olan altın ve gümüş çoğu uygulamada kullanımını kısıtlayan ayarlanamaz optik özelliklere ve genelde sabit dielektrik fonksiyona sahiptir. Bu nedenle mevcut malzemelerin her uygulamada istenen beklentileri karşılaması neredeyse imkansız hale gelmiştir. Alternatif olarak hem muadillere hem de spektrumun başka yerinde kullanılacak farklı malzemeye duyulan ihtiyaç günden güne artmıştır.

Lokalize yüzey plazmon rezonanslarına yönelik hem geliştirilen hesaplama yöntemleri hem de ilerleyen nanoteknolojik gelişmeler LSPR destekli sistemlerin karmaşıklığını artırmıştır. Plazmonik sistemin LSPR koşulları nanoparçacığın yapıldığı malzemenin optik özellikleri, içinde bulunduğu ortamın dielektrik sabitine ve aynı zamanda nanoparçacık şekline ve boyutuna bağlıdır (Maier 2007). Spektrumun farklı pencerelerinde gerçekleştirilen uygulamalara yönelik ilgili dalgaboyu aralığında çalışması beklenen çok sayıda nanoparçacık ve nanokabuk üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Kelly vd. 2003). Gelişen teknoloji spektrumun kızılötesi bölgesine doğru çalışacak plazmonik malzemeye olan ihtiyacı beraberinde getirmiştir. Ancak, en yoğun şekilde isteklere cevap vermesi beklenen altın ve gümüşün optik özelliklerinin kolayca ayarlanamaması, kimyasal ve termal kararlılık konusunda zayıf olması, yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda deforme olup optik özelliklerinin değişmesi, negatif gerçek dielektrik fonksiyonlarının büyüklüğü ve görünür-yakın kızılötesi bölgesindeki optik kayıplar sebebiyle istenen plazmonik uygulamaları zora sokar. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık uygulamalarında kimyasal kararlılık gösterecek ve refrakter özellikli malzeme arayışında birtakım zorluklarla karşılaşmıştır. Solar/termofotovoltaik uygulamaları en az 800°C' yi aşan çalışma sıcaklıklarını gerektirir. Plazmonik uygulamalarda kullanılan altın ve gümüşün erime sıcaklığı sırasıyla 1063°C ve 791°C' dir. Ayrıca, solar/termofotovoltaik uygulamasının başlangıç çalışma sıcaklığı 800°C olup neredeyse altın ve gümüşün erime sıcaklığına yakındır.

Etkinliği yüksek, refrakter özellik sergileyen ve plazmonik uygulama sürecinde istenen beklentilere yanıt verecek uygun malzeme bileşenlerini bulmak önemli ve zor iştir. Metallerin sahip olduğu düşük erime noktası ve fiziksel dayanıklılığın belirli uygulamalar için yetersiz kalması, bu özelliklerin istendiği uygulama alanlarının gerçekleşme potansiyelini zora sokmaktadır. Tungsten (W), molibden (Mo) ve tantal (Ta) gibi refrakter metallerin Şekil 1.4' te görüldüğü gibi, erime noktası oldukça yüksektir ve hem yayıcı-larda hem soğurucularda refrakter özelliklerinden yararlanılan metaller sınıfında yer alır. Refrakter malzemelerin hem yüksek erime noktasına hem de 2000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kimyasal kararlılığa sahip olması beklenir. Sıcaklığa karşı olağanüstü dayanıklılık sergileyen bu malzeme sınıfı uzay mekiği kalkanları, yarı iletken teknolojisi ve endüstriyel fırınlar dahil olmak üzere birçok uygulamada kullanılır. Refrakter metallerin kimyasal aşınmaya ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olması gibi iyi özelliklerin yanında yakın kızılötesi bölgesinde çok büyük optik kayıplar sergilediği bilinmektedir (Şekil 1.4). Grup IV nitrürler hem geleneksel hem de refrakter metallerin yetersiz kaldığı birtakım

üstün özelliklere sahiptir. Geçiş metal nitürleri olarak da bilinen grup IV nitürler aynı zamanda görünür ve yakın kızılötesi bölgesinde altın ile karşılaştırılabilir optik performanslara sahiptir. Grup IV nitür ailesinden olan ve refrakter özellik sergileyen zirkonyum nitür (ZrN), titanyum nitür (TiN) ve hafniyum nitür (HfN) gibi geçiş metal nitürleri ısı destekli manyetik kayıt (HAMR-Heat Assisted Magnetic Recording) (Challener vd. 2009), solar termoelektrik jeneratörleri (STEG-Solar Thermoelectric Generators) (Kraemer vd. 2011), plazmon destekli fotokataliz, solar/termofotovoltaik (Fan 2014), foto-termal terapi (Hirsch vd. 2003b,a) ve plazmon destekli buhar biriktirme (Boyd vd. 2006) gibi çeşitli teknoloji geliştirme süreçlerinde kullanılabilir.



Şekil 1.4. Grup IV nitürlerin, geleneksel soy metaller ve refrakter metallerle karşılaştırılması. Görünür aralıkta refrakter metaller plazmonik özellik sergilemez ve yakın kızılötesinde zayıf rezonans piklere sahiptir. Geleneksel metaller düşük erime noktasına sahiptir ve darbeye karşı dayanıklı olmayışları zorlu çalışma koşullarında kullanımlarını engeller. Ancak, TiN ve ZrN altına benzer optik özellikler ve refrakter metallerle benzer erime noktasına sahiptir. ZrN ve TiN her iki grubun cevap veremediği üstün özelliklere sahiptir. Karşılaştırma (Guler vd. 2014)’ den alınmıştır.

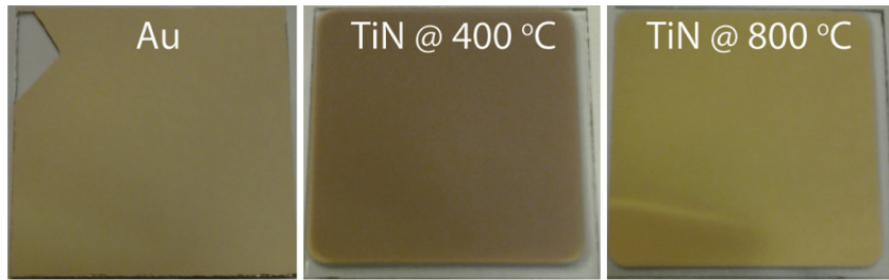
Plazmonik özellik sergileyen geleneksel metaller ışıkla etkileşimlerinde gelen radyasyon alanını nm ölçekli küçük hacimlere lokalize edebilir. Lokalize edilmiş yoğun alanlar artırılmış ışık-madde etkileşimleri ve artırılmış termal transfer süreçleri gibi çeşitli etkilere yol açar. Gelişen teknolojiyle beraber plazmonik alanı heyecan verici sonuçlar vermiştir. Bununla birlikte ortaya çıkan yeni fikirleri halihazırda bulunan cihazlarla entegre

etmek, bu süreçte karşılaşılan yüksek maliyet ve mevcut plazmonik sistemlerin yarı iletken üretim süreçlerine uyarlanması gibi birtakım zorluklar ortaya çıkar. Grup IV nitrürler zorlu koşullardaki isteklere yanıt verebilen refrakter özellikli malzeme sınıfını oluşturur. Ayrıca hem görünür hem de yakın kızılötesi bölgesinde plazmonik özellik sergilemeleri çok sayıda potansiyel uygulamada grup IV nitrürlerin akla gelmesini sağlar. Grup IV nitrürler, bazı özel uygulamalarda hem soy metallere alternatif hem de sıcaklığa karşı daha iyi sürdürülebilirlik sunması (TiN, ZrN) bakımından nanoplazmonik uygulamalar için ideal adaylar olarak önerilmiştir. Plazmonik malzemeler arasında TiN, ZrN ve HfN; altın ile karşılaştırılabilir plazmonik özellik, metal/nitrojen oranının değiştirilebilir olmasıyla ayarlanabilen optik özellikler ve refrakter özellik sergilemeleri bakımından umut verici malzemeler olarak değer görür (Guler vd. 2015; Li vd. 2014). Yüksek sıcaklık uygulamaları düşünüldüğünde erime noktaları TiN için 2930°C, ZrN için 2952°C ve HfN için 3305°C iken bu değer altın için atmosferik basınç altında 1064°C'dir.

Bölgesel ısıtmanın gerekli olduğu belirli uygulamalar plazmonik nanoparçacıklar aracılığıyla gerçekleştirilebilir (Govorov ve Richardson 2007). Bu nanoparçacıklar seçici olarak tümörlü bölgeye iletilirse, gelen alanın biyolojik doku ile zayıflamasının nispeten daha az olduğu yakın kızılötesi uygulamalarında radyasyon alanıyla uyarılır ve ısınması sağlanır. Planlanan yöntemde sağlıklı dokuya verilecek zarar minimumda tutulur. Altın, bilinen yüzey kimyası ve yüksek plazmonik özellikleri nedeniyle tercih edilmiştir. Ancak, küresel geometrili altın nanoparçacıkların rezonans pik pozisyonu 550 nm' de bulunur ve uygulamanın gerçekleştirildiği yakın kızılötesi bölgesi (biyolojik şeffaflık penceresi olarak adlandırılır ve 700-1000 nm dalga boyları arasındaki bölgedir) ile aralarında spektral uyumsuzluk vardır. Çözüm sunmak adına küresel geometri, yerini daha karmaşık yapıları nanokabuk ve nanoçubuklara bırakmıştır. Ancak gerek nanoparçacıkların boyutu gerekse nanoparçacıkların hücreye alımı, vücuttan atılma ve malzemelerin vücuttan temizlenmesi gibi süreçler tedavi boyunca kritik önem taşır (Huang vd. 2013). Problemlerin üstesinden gelmek için boyutları 26 nm' lik nanoparçacıklar bir araya getirilerek 200 nm boyutundaki nanoveziküller şeklinde tasarlandı. Hücre içinde altın nanoveziküllerin optik uyarma altında rezonans pik değerinin kırmızıya kayması sağlanmıştır (Huang vd. 2013). Bu gelişmeyle birlikte vücuttaki karmaşık yapı göz önüne alındığında nanoparçacıkların toplu halde vücuda alınması daha fazla incelemeyi hak etmektedir. Nanovezikül çalışmalarından sonra, biyolojik şeffaflık penceresi için kullanılan nanokabuk geometrisi nanoparçacık boyutlarını azaltmak için umut vericidir. Gerçekleştirilen bir çalışmada hücreye alınan nanokabukların parçalanma sonucu kararsız olduğu ortaya çıkmıştır (Goodman vd. 2014). Benzer şekilde biyolojik uygulamada kullanılmak üzere yüksek en boy oranına sahip altın nanoçubuklar kullanılmış ve rezonans spektral konumu kırmızı kaydırılmıştır. Ancak hem büyük en boy oranının hücreye alım sürecini etkilemesi hem de ortaya çıkan toksisite sorunundan dolayı araştırmacılar alternatif arayışına girdiler (Li vd. 2010). Grup IV nitrürler ailesinden TiN biyolojik şeffaflık penceresinde plazmonik özellik sergiler ve biyoyumlu oluşu terapötik uygulamalarda fayda sağlar. Litografik olarak üretilmiş TiN nanoparçacıkları 800 nm lazer kaynağı ile uyarıldığında dipolar plazmonik rezonans pikine sahip olduğu bulunmuş ve altından daha verimli davrandığı gösterilmiştir (Guler vd. 2013). Neticede TiN koloidal nanoparçacıkların optik özellikleri terapötik uygulamaların fizibilitesi üzerine yapılacak gelecek nesil çalışmalarda oldukça önemli bir yere sahiptir.

Erime sıcaklığı 2930°C olan TiN, yüksek sıcaklık uygulamalarına dayanıklılık gös-

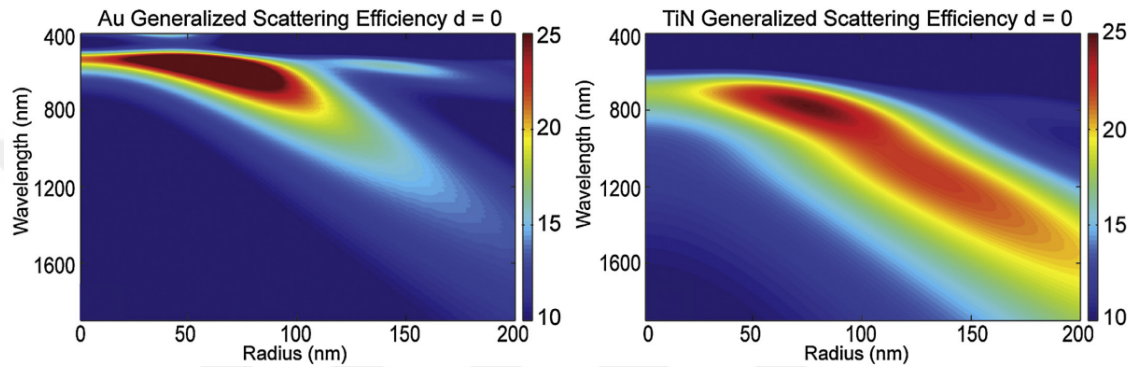
terebilecek özelliktedir ve yakın kızılötesi bölgesinde plazmonik özellik sergiler. Bunun yanı sıra büyük optik kayıp sergiler ve havaya karşı iç direnç gösterdiğinden ışık soğurucu olarak kullanılabilir (Naik vd. 2011). Son birkaç on yıldır TiN'ün ayarlanabilir optik özelliği ve sitokiyometrisi araştırma konusu olmuştur. Ayrıca, TiN' den yapılan ince filmlerin optik karakterizasyonu kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Hibbins vd. 1998). Refrakter özellikli ve hem görünür hem de yakın kızılötesi bölgesinde plazmonik özellik sergileyen TiN geleneksel soy metallerin baş edemediği sertlik ve sıcaklığa karşı dayanıklılık beklentisini karşıladığından kritik uygulamalarda kullanılabilir (Guler vd. 2014, 2015). TiN'ün erime noktası yüksektir, kimyasal olarak kararlıdır ve görece iyi bir iletkenliğe sahip olan sert bir malzemedir (Pierson 1997). Diğer malzemeler arasında TiN hem CMOS hem de biyoyumluluk konusunda ön plana çıkar (Hyde vd. 2009). Bunların yanı sıra TiN süpersonik jetler gibi zorlu mekanik teknolojik uygulamalarda koruyucu kaplama olarak kendisini kabul ettirmiştir (Wakelyn 1961). İmalat sırasında değiştirilebilir biriktirme parametreleriyle ayarlanabilir optik özellik sergiler ve istenen fiziksel özelliklerin elde edilebilmesi için içeriğindeki nitrojen miktarının değiştirilmesi yeterlidir (Wakabayashi vd. 2001). Üstelik, TiN üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada, iletkenlik ve optik özelliklerinin sıcaklık karşısında neredeyse çok az değişiklik gösterdiği ortaya çıkmıştır (S. Tripura Sundari vd. 2014) ve böylece yüksek sıcaklık uygulamalarında umut verici aday olduğunu kanıtlanmıştır (Guler vd. 2014). Şekil 1.5, altın film ve TiN'ün metalik parlaklığını ve TiN'ün ayarlanabilir optik özelliğini göstermektedir (Guler vd. 2015). Buradan hareketle TiN bahsi geçen üstün özelliklere ek olarak, kendisini kanıtlamış ve altın ile karşılaştırılabilir malzeme olduğunu göstermiştir. Gerçekleştirilen bir çalışmada metamalzeme soğurucu olarak tasarlanan TiN'ün 400-800 nm dalgaboyu aralığında polarizasyondan bağımsız geniş bir soğurma aralığı gösterdiği bulunmuştur (Li vd. 2014). TiN' den yapılmış soğurucu termofotovoltaik gibi yüksek çalışma sıcaklığına ihtiyaç duyan uygulamalara dair vaatleri yerine getirmiş ve büyük ölçüde termal kararlılık sergilemiştir (Li vd. 2014).



Şekil 1.5. 400°C ve 800°C' de biriktirilen TiN film ile altın filmin görüntüleri (Guler vd. 2015).

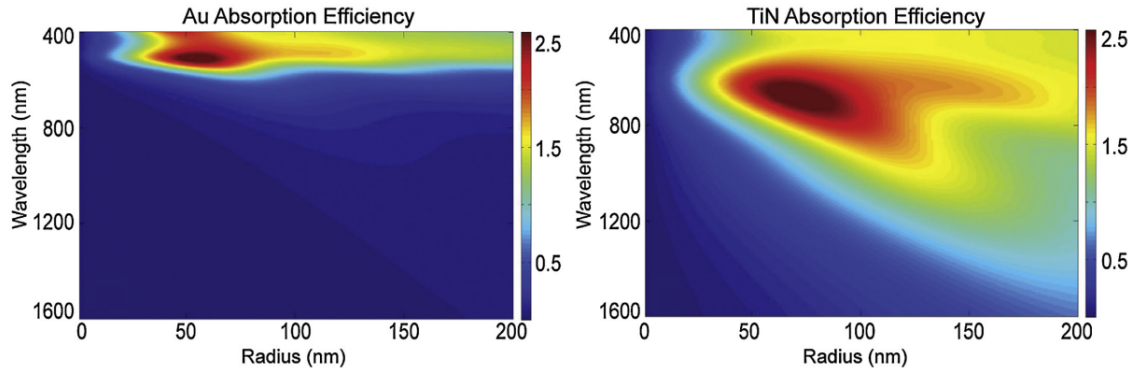
TiN' den elde edilen ince filmlerin yanı sıra TiN nanoparçacıklarının LSPR özellikleri üzerine teorik (Quinten 2001) ve deneysel (Reinholdt vd. 2004) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. TiN uygun koşullar altında yüksek mertebelerde lokalize edilmiş alanlar üretebilir (Naik vd. 2012) ve plazmonik alanında yoğun bir şekilde kullanılan geleneksel soy metallerle benzer özellik sergiler. Biyolojik şeffaflık penceresindeki biyo uygulamalarda altın ile elde edilenlerle karşılaştırılabilir alan artışı sağladığı ortaya çıkmıştır (Guler vd. 2012). Ardından, litografik olarak üretilmiş TiN'ün biyolojik şeffaflık penceresinde bölgesel olarak ısıtma yaptığı bulunmuştur (Guler vd. 2013).

Altın ve TiN' ün genelleştirilmiş saçılma verimliklerinden elde edilen veriler ışığında (Şekil 1.6) her iki malzemenin de hem farklı büyüklüklerde hem de spektrumun farklı bölgelerinde birbirinden daha üstün performans sergilediği sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 1.6' dan, TiN' ün en verimli olduğu spektral aralığın altına göre kırmızıya kaydığı gözlenir. TiN' ün rezonans pik konumunun biyolojik şeffaflık penceresinde yer aldığı anlaşılır. Ancak, her iki plazmonik malzemenin pik konumlarındaki alan artışı incelendiğinde altının daha üstün olduğu göze çarpar ve görünür bölge uygulamalarında altını kullanmak iyi bir tercihtir. Böylece, TiN altın kadar iyi bir optik rezonatör olmasa da hem yakın kızılötesi hem de telekomünikasyon penceresine uzanan kuyruğu ile iki önemli spektral pencereye hitap eder.



Şekil 1.6. Mie saçılma katsayılarından hesaplanan küresel altın ve TiN nanoparçacıkları için parçacık yüzeyinde hesaplanan elektromanyetik alan artışını veren yakın alan yoğunluk verimlilikleri (Guler vd. 2012).

Altın ve TiN' ün gelen alanı lokalize ederek sınırlı alanı ısıtma performansları karşılaştırılmıştır. Şekil 1.7' de gösterildiği gibi, genelleştirilmiş absorpsiyon verimlilik hesaplamalarından rezonans pik konumlarının az çok birbirine benzer olduğu göze çarpar. LSPR uygulamasının sınıfında yer alan lokal alan ısıtılmasında TiN incelendiğinde küçük çaplı küresel nanoparçacıkların biyolojik şeffaflık penceresinde yer aldığı anlaşılır. Bu boyuttaki nanoparçacıklar terapötik uygulamalarda kullanılabilir. Bu çalışmalara ek olarak, sahip olduğu yüksek erime sıcaklığından dolayı TiN enerji depolama gibi uygulamalarda kullanılabilir. Aynı zamanda CMOS ve biyo uyumluluk özelliği de diğer çok sayıda üstün fiziksel özelliklerle birleşince yeni plazmonik uygulamalarda kendisine yer bulacak değerli bir malzemedir.



Şekil 1.7. Mie saçılma katsayılarından hesaplanan küresel altın ve TiN nanoparçacıkları için soğurma verimlilikleri (Guler vd. 2013).

1.4. Grup IV Nitürlerin Plazmonik ve Kuantum Plazmonik Uygulamaları

Plazmonik tabanlı yapıların gelen ışığı kırınım sınırının altındaki çok küçük bölgelere hapsedmesiyle ışığın manipülasyonu mümkün hale gelir ve geniş bir uygulama yelpazesinin önünü açılır (Anker vd. 2008; Giannini vd. 2011a). Ayrıca, alandaki ilerlemeye paralel olarak, yüzey plazmonlarının kuantum özelliklerine olan ilgiyi de beraberinde getirmiştir. Yüzey plazmonlarının uyarılmasıyla artırılmış alanın şiddeti, etkileşen nanoyapıların aralarındaki mesafenin birkaç nm olduğu “sıcak-nokta (hot-spot)” olarak adlandırılan bu bölgelerde daha da arttığı bilinmektedir. Sıcak noktalara lokalize olmuş ve artırılmış bu alanlar en önemli uygulama alanlarından biri olan SERS gibi doğrusal olmayan süreçlerin yanı sıra ikinci harmonik üretimi (SHG-Second Harmonic Generation) (Yıldız vd. 2014; Turkpence vd. 2013) ve dört dalga karışımı (FWM-Four Wave Mixing) (Singh vd. 2016; Poutrina vd. 2012) gibi süreçleri de ortaya çıkarır. Güçlü ışık-madde etkileşiminin bir ürünü olan bu sıcak noktalara yerleştirilen kuantum noktalar, moleküller, kuantum yayıcılar (QE), kusur merkezleri vb. gibi çok küçük nesnelerin bu güçlü alanlar ile etkileşmesi, ışığın kuantum kontrolü için yeni fırsatların kapılarını açarken (Chang vd. 2006; Akimov vd. 2007), ‘**Kuantum Plazmonik**’ adında yeni bir alanın da doğmasına sebep olmuştur. Yüksek bozunma hızlarına sahip nanoparçacık ile daha küçük bozunma hızına sahip kuantum nesnesinin etkileşimi uygun koşullar altında (kuantum nesneleri için bozunma $\gamma_{eg} \sim 10^9$ Hz ve plazmon alanı için $\gamma_p \sim 10^{14}$ - 10^{15} Hz civarındadır), plazmonik frekansta bir dip şeklinde kendisi gösteren Fano rezonanslarının (FR) ortaya çıkmasına neden olur (Luk’Yanchuk vd. 2010). Ugo Fano tarafından 1935’ te, bazı optik uyarım durumlarında asimetrik çizgi şekillerine sahip rezonanslar tanımlamıştır (Fano vd. 2005) ve şimdi de yaygın olarak Fano rezonansları olarak adlandırılmaktadır. FR, geniş sürekli bir durum ile ayırık bir durum arasında girişim nedeniyle oluşan asimetrik, Lorentzian olmayan bir rezonanstır. FR, esas olarak kuantum sistemlerinde uygulanmasına rağmen yalnızca saf bir kuantum etkisi değildir ve açıkça deneylerde gözlemlenen klasik karşılığa sahiptir. Diğer taraftan, uzun ömürlü kuadrupol benzeri bir mod olan karanlık modun kuantum nesnelerinin yaptığı işi yapabildiği de gösterilmiştir (Tasgin vd. 2018).

FR, plazmonik malzemelerde (örneğin Au (altın), Ag (gümüş)) hem plazmonların yaşam sürelerini uzatma gibi doğrusal süreçlerde (Taşgın 2013) hem de SHG, FWM ve SERS (Postaci vd. 2018; Ye vd. 2012) gibi doğrusal olmayan optik süreçler üzerinde

kontrol sağlayabilir (Turkpençe vd. 2013). Plazmonik yapının kuantum nesnesi ya da karanlık plazmon mod gibi daha uzun ömürlü sistemlerle birleşmesi sonucu ortaya çıkan ek soğurma ya da frekans dönüştürme yollarının girişiminin kontrol edilmesi, zaten artırılmış olan alanı daha da artırabilir ya da artırılmış alanı baskılayabilir. Plazmonik bir sisteme bağlanan/çiftlenen kuantum nesnesinin uyarılmış ve taban durum seviyeleri arasındaki fark ω_{eg} olmak üzere bu frekans değerinin değiştirilmesiyle plazmonik sistemin sıcak noktasında FR kontrolünün sağlanması yakın alan şiddetini önemli ölçüde artırılabilir. Fakat bu şiddetin artırılmasının sakıncalı olduğu durumlarda kuantum nesneler çok daha farklı görevler üstlenebilir. Örneğin; Postacı ve arkadaşları (Postacı vd. 2018), altından oluşan dimer ve dimerin sıcak noktasına yerleştirdikleri kuantum nesnesinden oluşan sistem için üç boyutlu (3B) Maxwell denklemleri çözümlerinden sıcak nokta yoğunluğunu artırmadan SERS sinyalinin artırmanın bir yöntemini göstermişlerdir. Ye ve arkadaşları (Ye vd. 2012) nanoparçacık boyutu, parçacıklar arası mesafe gibi değişkenlerin plazmonik parçacıklardan oluşan sistemin FR'yi nasıl etkilediğini ve aynı zamanda SERS uygulamalarında FR'yi incelemişlerdir. Ayrıca, parlak mod olarak bilinen kısa ömürlü plazmonik sistem ile daha uzun ömürlü olan ve gelen elektromanyetik alanla doğrudan uyarılamayan kuantum nesnesi ya da karanlık modun birleşmesiyle kendini gösteren FR aracılığıyla ışığın daha uzun süreler boyunca hapsedildiği, yani plazmon salınım ömrünün uzadığı açıkça gösterilmiştir (Sadeghi vd. 2015; Karakul 2017; Yıldız vd. 2020; Ovalı vd. 2021). Bütün bu çalışmalardan anlaşılacağı gibi kuantum plazmonik veya FR, kuantum nesneler aracılığıyla plazmonik süreçler üzerinde ekstradan kontrol mekanizması kazandırmıştır.

Grup IV nitrürler her ne kadar Au, Ag gibi farklı spektral bölgelerde plazmonik özellikler gösterse de kalite faktörlerinin düşük olması sebebiyle (Juneja ve Shishodia 2019) oluşacak sıcak bölge şiddetleri aynı boyutlardaki Au veya Ag parçacıklara göre daha az olmaktadır. Bu durum grup IV nitrürlere bağımlı yüksek şiddetli plazmonik uygulamalarda bağlayıcı olmaktadır. Diğer taraftan, kuantum nesneler ile plazmon alanının kontrolünün sağlanması halihazırda çalışılan bir konudur. Doktora tez çalışmamda Grup IV nitrürler ve FR ilk defa bir araya getirilerek bu problemin ortadan kalkması hedeflenmektedir. SERS uygulamalarında kullanılan geleneksel metal plazmonik malzemelere alternatif olan ve farklı özelliklere sahip grup IV nitrürlerin daha önce kuantum plazmonik uygulamaları gerçekleştirilmemiştir. Doktora tez çalışmamda, FR' nin grup IV nitrürler üzerindeki etkisi MNPBEM (metal nanoparçacıkların -MNP- plazmonik özelliklerini, BEM hesaplama şemasını kullanarak çözen ve MATLAB tabanlı çalışan benzetim programı) benzetim yönteminden yararlanarak incelenecektir.

Grafen, yüksek taşıyıcı hareketliliğine sahiptir ve yakın kızılötesinden terahertz frekanslarına (Koppens vd. 2014) kadar geniş bant absorpsiyon spektrumları sergiler. Ayrıca, sahip olduğu ayarlanabilir optik özellikleri grafeni oldukça ilginç bir malzeme yapar. Geometrisinden bağımsız olarak grafen, yalnızca kızılötesi bölgesinde lokalize yüzey plazmonları veya yüzey plazmon polariton rezonanslarını destekler. Sıcaklığa dayanıklı geçiş metali nitrürleri olarak bilinen grup IV nitrürler spektrumun görünür ve kızılötesi bölgesinde metalik özellikler sergiler. Ayrıca, geleneksel soy metallere kıyasla çok daha yüksek bir erime noktasına ve daha yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir.

Grup IV nitrürlerden TiN'ün plazmonik rezonansları, grafen plazmon rezonansları ile spektral olarak kızılötesi bölgesinde örtüşür (Güler vd. 2013). Doktora tez çalışmamda ilk defa grup IV nitrürlerden TiN ve grafen yapıları birleştirilmiştir. Tez çalışmamda,

TiN kullanılarak iki farklı yolla sıcak nokta alan artışı olmadan FR aracılığıyla Raman sinyal artışı kontrol edilmiştir. Bunlardan ilkinin TiN' ün kuantum plazmonik uygulaması oluşturur. TiN ve grafen nanokabuktan oluşan dimer sisteminin sıcak noktasına kuantum nokta ve Raman aktif molekül yerleştirilir. Sistemin hareket denklemleri tanımlanır ve nümerik olarak zamana bağlı hareket denklemleri çözülür. Diğer yol ise TiN' ün klasik plazmonik uygulamasına dayanır. Burada dimer sistemi iki TiN nanoparçacıktan oluşur ve bir önceki senaryoda yer alan kuantum yayıcının yerini bu sefer grafen nanokabuk alır. Hareket denklemleri zamandan bağımsız olduğu için tam çözümler gerçekleştirilir.



2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Maxwell Denklemleri ve Optik Sabitler

Elektromanyetik dalgalarla metallerin etkileşimi kuantum mekaniğine değinmeden Maxwell denklemleri aracılığıyla klasik çerçevede değerlendirilebilir. Ancak, metallerin optik özelliklerinin gelen radyasyon alanına olan bağıllığı beklenmedik optik fenomenleri beraberinde getirebilir. Klasik Maxwell denklemleri kullanılarak ışık-madde arasındaki etkileşim tanımlanabildiği gibi nanoparçacıklar veya nanoyapılar için de güvenilir bir şekilde kullanılabilir. Çünkü, oda sıcaklığında elektron seviyeleri arasındaki mesafe termal enerji ile karşılaştırıldığında düşük kaldığından dolayı süreç yine klasik Maxwell denklemleriyle ele alınabilir. Hatta, modifiye edilmiş dielektrik fonksiyon kullanıldığı takdirde, serbest-elektron yol uzunluğu ile karşılaştırılabilir boyuttaki bir nanoparçacık için dahi bu yaklaşım kullanılabilir (Klimov 2014).

Günlük yaşantımızda, metallerin ışığı yansıttığı ve içinde ışığın yayılmasına izin vermediği herkesçe bilinen bir fenomendir. Elektromanyetik spektrumun mikrodalga ve kızılötesi bölgesinde dalga kılavuzları ve optik kavite elde etmek için sıklıkla metalik yapılara başvurulur. Görünür bölgeye kıyasla daha büyük dalgaboyuna sahip bu bölgede metallerin içindeki Joule kayıpları küçük olup, neredeyse mükemmel bir iletken gibi davranır. Ancak, dalgaboyu küçüldükçe ve görünür bölgeye doğru hareket ettikçe metalik nanoyapının soğurduğu radyasyon miktarı artar. Spektrumun ultraviyole bölgesine gittikçe örneğin sodyum gibi alkali metaller neredeyse şeffafken altın ve gümüş gibi metaller bantlar arası geçişlerden dolayı gelen alanı yoğun bir şekilde soğurur.

Metallerin frekansa bağlı bu karmaşık optik tepkisi ilerleyen bölümlerde detaylandırılacak olan $\varepsilon(\omega)$ dielektrik fonksiyonu aracılığıyla açıklanacaktır. Gelen alanın frekansı plazmon rezonansına yakın olduğunda yapıda indüklenen akımların fazında bir değişikliğe neden olur ve bu aslında dielektrik fonksiyonunun frekansa olan bağıllığının fiziksel kökenini açıklar. Ayrıca, madde içindeki mikroskopik yükler ve akımlar yapının kendisinden çok daha küçük ölçeklerde farklılık gösterir. Dolayısıyla, mikroskopik Maxwell denklemleri yerine makroskopik alanların $(\vec{D}, \vec{E}, \vec{H}, \vec{B})$ tüm polarizasyon etkilerini içeren makroskopik Maxwell denklemlerinin avantajından yararlanılır (daha fazla tartışma için (Jackson 1962)). Öyleyse, tüm bu optik fenomenleri tartışmadan ve parçacık üzerine gelen elektromanyetik alanın soğurulması ve saçılması problemi ele alınmadan önce makroskopik Maxwell denklemlerini tanıtmak yararlıdır. Makroskopik Maxwell denklemleri,

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \rho_s \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= J_s + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}\end{aligned}\tag{2.4}$$

ile verilir. Burada $\vec{D}$ elektrik yerdeğiştirme, $\vec{E}$ elektrik alan, $\vec{B}$ manyetik indüksiyon ve $\vec{H}$ manyetik alandır. Denklemlerde yer alan ρ_s ve J_s sırasıyla serbest yük ve serbest akım yoğunluğudur ve makroskopik alanlar serbest yüklerle ilişkilidir.

Elektrik yerdeğiştirme $\vec{D}$ ve manyetik alan $\vec{H}$,

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \\ \vec{H} &= \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}\end{aligned}\quad (2.5)$$

şeklinde verildiği gibi, $\vec{P}$ birim hacim başına ortalama dipol moment ve $\vec{M}$ birim hacim başına ortalama manyetik dipol moment ile ilişkilendirilir. ε_0 ve μ_0 sırasıyla vakumun elektriksel ve manyetik geçirgenliğidir. Ayrıca, dipol momentlerin yanında diğer yüksek mertebeli momentlerin ihmal edilebilir büyüklükte olduğu varsayılmıştır. Doktora tez çalışmamda ilgili ortamlar manyetik özellik sergilemediğinden ilerleyen bölümlerde malzemenin optik tepkisi üstü kapalı bir şekilde ortamın $\vec{P}$ polarizasyonu ile ilişkilendirilecektir. Mikroskopik bir büyüklük olan $\vec{P}$ polarizasyonu, uygulanan alanla beraber elektrik dipollerinin hizalanması sonucu ortaya çıkar ve malzeme içindeki iç yük yoğunluğu ile ilişkilidir: $\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = -\rho_{ic}$.

İlgilenilen ortamın elektromanyetik alana karşı verdiği tepkinin özelliklerini tanımlamada kurucu ilişkiler merkezi rol oynar (Kong 1986). Ayrıca, kurucu ilişkiler malzeme özelliklerini, Denklem (2.4) ile verilen makroskopik Maxwell denklemlerine dahil etmeye izin verir. Malzeme özellikleri anizotropik, inhomojen, kayıplı, iletken veya lineer özellik sergilemeyen bir yapıda olabilir. Ancak, burada ortamın fenomolojik özelliklerinin frekansa bağlı olduğu durumla sınırlandırılır ve ortamın lineer, homojen ve izotropik olduğu malzeme sınıfı dikkate alınır. Öyleyse, elektromanyetik alan ile ortam özelliklerini ilişkilendirmek için kurucu ilişkiler,

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \bar{\varepsilon} \vec{E} \\ \vec{H} &= \frac{\vec{B}}{\mu} \\ \vec{J} &= \sigma \vec{E}\end{aligned}\quad (2.6)$$

şeklinde verilir (Bohren ve Huffman 1998). Burada, $\bar{\varepsilon}$ ortamın dielektrik geçirgenliği (ilerleyen aşamada tanıtılacak olan $\varepsilon(\omega)$ dielektrik fonksiyon ile karıştırılmaması için $\bar{\varepsilon}$ kullanılmıştır), μ manyetik geçirgenliği ve son olarak σ elektriksel iletkenliği temsil eder. Spektroskopik çalışmalarda karşılaşılan ve ortamın optik özellikleri tanıtılırken ilgili 4 makroskopik alan zaman-harmonik alanlardır (Bohren ve Huffman 1998). Salınlımlı alanlar üzerinde çalışılırken bu alanların karmaşık temsili ile çalışmak daha uygundur. Eşitlik (2.4) ile verilen Maxwell denklemlerinde yer alan makroskopik alanlar karmaşık vektörün gerçek bileşenlerini temsil eder. Örneğin, $\vec{E} = \text{Re} \left\{ \vec{\tilde{E}} \right\}$ olup burada $\vec{\tilde{E}}(\omega) = \vec{\tilde{E}}_0 e^{-i\omega t}$ ve elektrik alan genliği bileşenleri cinsinden $\vec{\tilde{E}}_0 = \vec{\tilde{E}}_{01} + i\vec{\tilde{E}}_{02}$ ile verilir. Salınlımlı alanı tanımlarken $e^{-i\omega t}$ yerine $e^{i\omega t}$ kullanımı yapılabilir ve en başta işaret anlaşması belirtilmelidir. Eşitlik (2.4) ile verilen makroskopik Maxwell denklemlerinde karmaşık gösterimli salınlımlı alanlar kullanılır. Ardından, Eşitlik (2.6) ile tanıtılan kurucu ilişkiler (2.4)' de

yerine yazılır ve aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}_0 = \frac{\rho_s}{\bar{\epsilon}} \quad (2.7a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_0 = i\omega\mu\vec{H}_0 \quad (2.7b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}_0 = 0 \quad (2.7c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_0 = \sigma\vec{E}_0 - i\omega\bar{\epsilon}\vec{E}_0. \quad (2.7d)$$

Bir malzemenin elektriksel iletkenliği σ ve dielektrik geçirgenliği $\bar{\epsilon}$ temelde farklı niceliklerdir. Çünkü bir malzemenin dielektrik geçirgenliği onun statik özelliğiyle ilgiliyken iletkenliği dinamik bir süreci temsil eder ve bu nedenle aralarındaki herhangi bir ilişki belirli bir zaman ölçeğini içermelidir ($[\frac{\sigma}{\bar{\epsilon}}] = s^{-1}$). Öyleyse, (2.7b) ve (2.7d) düzenlenirse,

$$\tilde{\epsilon} = \bar{\epsilon} + i\frac{\sigma}{\omega} \quad (2.8)$$

şeklinde verilen karmaşık dielektrik geçirgenlik elde edilir. Ayrıca, karmaşık dielektrik geçirgenlik $\tilde{\epsilon}$ 'nin gerçekte bileşeni $\bar{\epsilon} = \epsilon_0(1 + \chi)$ 'dir ve χ elektriksel duyarlılıktır. İletken bir malzeme söz konusu olduğunda dielektrik geçirgenliğin sanal bileşeni aslında malzeme iletkenliğinden gelir ve $\frac{\sigma(\omega)}{\omega}$ 'ya eşittir. Esasen hem k dalga sayısı hem de gelen alan frekansı ω 'nın fonksiyonu olan $\tilde{\epsilon}$ niceliği, ışığın metalle olan etkileşiminde lokal tepki sınırına kadar $\tilde{\epsilon}(k=0, \omega) = \tilde{\epsilon}(\omega)$ şeklinde basitleştirilebilir. Bu yaklaşım, λ dalgaboylu gelen radyasyon alanı, yapının tüm karakteristik uzunluk ölçeklerinden daha büyük olduğunda geçerliliğini korumaya devam eder (Maier 2007). Eşitlik (2.8), yarı-statik bölgede yer alan salınımlı alanlar için dahi kullanılabilir.

Yalnızca belirli alanların yukarıdaki eşitliği sağlayacağı gözden kaçırılmaması gereken bir noktadır. Bu durumda zaman-harmonik alanların nasıl yayılacağını tartışmak gerekir. Olası çözümleri elde etmek için (2.7b) ve (2.7d)'nin rotasyoneli alınır ve vektör çarpım özdeşliklerinden yararlanılırsa

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{E}_0 + \mu\omega^2 \tilde{\epsilon} \vec{E}_0 &= 0 \\ \nabla^2 \vec{H}_0 + \mu\omega^2 \tilde{\epsilon} \vec{H}_0 &= 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

dalga denklemleri elde edilir. Böyle bir dalga denkleminin olası çözümlerinden biri $\vec{E}_0 = \vec{E}_c e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t)}$ ve $\vec{H}_0 = \vec{H}_c e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t)}$ ile verilen düzlem dalga çözümüdür ($\vec{E}_c$ ve $\vec{H}_c$ ilgili alanların karmaşık alan genliği, k dalga vektörüdür). Düzlem dalga çözümleri ilgili eşitliklerde yerine yazılırsa

$$k = \sqrt{\mu\tilde{\epsilon}\omega}$$

çözümü elde edilir. Burada, karmaşık dielektrik geçirgenlik ile arasındaki ilişkiden k 'nin da karmaşık olduğu açıkça anlaşılır. Böyle bir düzlem dalganın faz hızından karmaşık değerli kırılma indisi aşağıdaki gibi verilir.

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (2.10)$$

Burada, $\varepsilon = \frac{\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_0}$ olmak üzere $\varepsilon(\omega)$ malzemenin frekansa bağlı optik özelliklerinde merkezi rol oynayan dielektrik fonksiyondur.

Optik özellikler tanıtılırken sıklıkla birlikte kullanılan iki eleman vardır: ε ve $\tilde{n}$. Bunlar, bileşenleri cinsinden (Bohren ve Huffman 1998),

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (2.11a)$$

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.11b)$$

olarak verilir. Eşitlik (2.11a)' da n klasik kırılma indisini temsil ederken κ ortam boyunca yayılan dalganın optik soğurulmasını temsil eden sönme katsayısıdır. Ayrıca, ε' ve ε'' sırasıyla dielektrik fonksiyonun gerçek ve sanal bileşenleridir.

Hem ε hem de $\tilde{n}$ birbirinden bağımsız değildir. (2.10) ve (2.11a) eşitliklerini kullanarak ε

$$\varepsilon = \tilde{n}^2 = n^2 - \kappa^2 + i(2n\kappa)$$

olarak bulunur. Böylece, dielektrik fonksiyonun gerçek ve sanal bileşenlerine ulaşılır: $\varepsilon' = n^2 - \kappa^2$ ve $\varepsilon'' = 2n\kappa$. Basit birkaç işlemden sonra da karmaşık kırılma indisinin gerçek ve sanal bileşenleri sırasıyla $n = \sqrt{\frac{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2 + \varepsilon'}{2}}$ ve $\kappa = \sqrt{\frac{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2 - \varepsilon'}{2}}$ olarak bulunur.

I_0 yoğunluklu gelen elektromanyetik alan bir ortama girdikten sonra I alan yoğunluğuna sahip olur ve aralarındaki ilişki aşağıdaki gibi Lambert-Beer yasası ile verilir

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}.$$

Eşitlikten, yoğunluğun üstel düşüş sergilediği açıkça görülür. Burada, soğurma katsayısı α ile optik soğurma katsayısı κ , $\alpha = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c}$ eşitliği ile birbirine bağlıdır (c , ışığın vakumdaki yayılma hızı). Böylece, dielektrik geçirgenliğin sanal bileşeni ε'' nin bir ortamdaki soğurma sürecinden sorumlu olduğu anlaşılır.

Çoğu durumda bu optik elemanlar birlikte verilir ve hangi optik setin kullanılacağı birtakım kafa karışıklığına sebep olabilir. Eğer, bir ortam içinde elektromanyetik dalganın yayılma süreciyle ilgileniyorsak optik elemanlardan (n, κ) seti kullanılırken maddenin optik tepkisinden sorumlu mekanizmalar ile ilgilenilirken $(\varepsilon', \varepsilon'')$ optik seti kullanılır (Bohren ve Huffman 1998)

2.2. Raman Saçılması

Moleküllerin titreşim geçişleri hakkında bilgi veren titreşim spektroskopisi yöntemi, moleküler yapı ve dinamikleri hakkında bilgi edinmek için başvurulan eski bir yöntemdir. Işık-madde etkileşimini incelemek ve titreşim spektrumlarını elde etmek için farklı fiziksel mekanizmalara sahip iki ana teknik vardır. Bunlardan ilki kızılötesi soğurucu olarak bilinen IR (Infrared) spektroskopisidir ve moleküler titreşimleri incelemede kullanılır. Ancak, kızılötesindeki sinyallerin doğası gereği zayıf olması, sulu çözeltileri hazırlarken ki karşılaşılan zorluk ve fazla zaman alması gibi karşılaşılan problemler IR spektroskopisini sınırlayıcı hale getirir. Bir diğer teknik olan Raman saçılması, bileşiğe ve moleküler yapıya özgü eşsiz bilgiler verir. Böylece çok bileşenli numunelerin analizinde kendisini ön plana çıkarır. Ayrıca, suyun Raman sinyali vermemesi sulu çözelti içindeki biyolojik numuneler üzerindeki çalışmayı kolaylaştırır.

Radyasyon alan kaynağı bir madde ile etkileşime girdiğinde, molekülün karakteristik titreşimlerinden kaynaklanan moleküler hareketlerin iç serbestlik dereceleriyle belirlenen saçılma gibi bazı optik fenomenleri ortaya çıkarır (N, bir molekülde x, y, z yönlerinde 3 serbestlik derecesine sahip olan atom sayısını temsil etmek üzere lineer bir molekülde serbestlik derecesi $3N - 5$, lineer olmayan molekülde $3N - 6$ ile verilir). Tek bir fotonun soğurulduğu, yayıldığı ya da iki aşamada gerçekleşen floresans gibi optik süreçlerden ziyade saçılma fenomeni eşzamanlı olarak bir fotonun soğurulmasını ve başka bir fotonun yayılmasını içeren bir süreçtir. Saçılma sonucunda fotonun sahip olduğu enerji, saçılmanın elastik mi yoksa elastik olmayan saçılma ailesinden mi olduğu hakkında bilgi taşır.

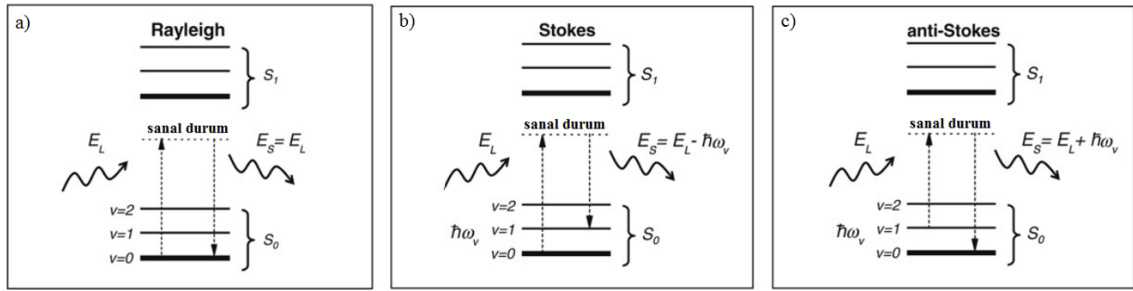
Gelen bir fotonun doğrudan saçılması ya da eşzamanlı olarak fotonun soğurulmasını ve başka bir fotonun yayılmasını içeren saçılma süreci Şekil 2.1' de gösterildiği gibi kuantum mekaniksel bir bakış açısıyla resmedilebilir (Chance vd. 2007). Kuantum mekaniksel çerçevede, saçılma süreci “sanal durum” olarak adlandırılan bir ara adım ile görselleştirilebilir. Sanal durum moleküldeki gerçek bir enerji seviyesine karşılık gelebilir. Ancak elektronik seviyenin fiziksel olarak olmadığı durumda bu görselleştirmenin kullanılması faydalıdır. Şekil 2.1a' da gösterildiği gibi elastik saçılmada gelen foton ile saçılan fotonun enerjisi aynıdır ($E_L = E_S$) ve genel olarak Rayleigh ya da Mie saçılması olarak adlandırılır. Elastik saçılmada molekül ve foton arasında enerji transferi gerçekleşmediğinden moleküle ait iç yapı ortaya çıkmaz. Bir diğer saçılma türü olan elastik olmayan Raman saçılmasında gelen ve saçılan foton arasında enerji farkı bulunur. Enerji farkı, molekülün iç yapısına dair bilgi içeren iki durum arasındaki geçişe karşılık gelir ve Raman saçılmasına uğramış fotonlar, etkileşime girdiği malzemenin titreşim modları hakkında bilgi taşır [(Long 2002). Şekil 2.1b' de gösterildiği gibi saçılan foton molekül lehine enerjisini kaybeder ve saçılma Stokes süreciyle sonuçlanır. Molekül $\nu = 0$ taban durum seviyesinden $\nu = 1$ enerji seviyesine uyarılır (açığa $\hbar\omega_\nu$ enerjisi çıkar). Tipik olarak resmedildiği gibi molekül $\nu = 0$ taban durum seviyesinden $\hbar\omega_\nu$ lık ilk uyarılmış titreşim seviyesi $\nu = 1$ e uyarılır ($E_S < E_L$). Fotonun enerji kazanarak saçıldığı anti-Stokes sürecinde molekül hali hazırda uyarılmış bir durumda bulunmalıdır. Şekil 2.1c' de resmedildiği gibi $\nu = 1$ seviyesindeki molekül $\nu = 0$ taban durumuna gevşer ve son durum enerjisi $E_S > E_L$ dir. Anti-Stokes saçılması yalnızca termal aktivasyon yoluyla gerçekleşir ve saçılma sinyali k_B Boltzmann sabiti çarpanlı T sıcaklığına bağlıdır. Bu, Boltzmann dağılımına göre taban durumda bulunan moleküllerin sayısı uyarılmış durumda bulunanlara göre daha fazla olduğundan, Raman spektrumunda zayıf yoğunluklu anti-Stokes Raman sinyali ortaya çıkar. Enerjinin kaybedilip ya da kazanıldığı süreçte enerji kayması gerçekleştiği açıktır. Genelde bu kayma dalga numarası $\Delta\bar{\nu}$ ile ölçülür ve cm^{-1} birimindedir. Tanım olarak $\Delta\bar{\nu}$ Stokes saçılması için pozitifken anti-Stokes saçılması için negatiftir.

Aslında, saçılma kavramı gelen elektromanyetik dalganın molekülde salınımlı dipollerin indüklenmesi yoluyla tanıtılabilir. Klasik bir bakış açısıyla saçılma süreci (Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes) Şekil 2.2.' de gösterildiği gibi molekülün bir kütle-yay sistemi gibi ele alınmasıyla matematiksel olarak daha derin incelenebilir.

Klasik kütle-yay osilatör modeline göre, molekül

$$E_L = E_0 \cos(\omega_L t)$$

şeklinde ω_L frekanslı E_0 genlikli bir elektrik alanına maruz kalsın. Gelen alan molekülün



Şekil 2.1. a) Rayleigh saçılması. b) Stokes saçılmasında molekül tipik olarak $\nu = 0$ taban titreşim seviyesindedir ve ilk titreşimsel seviye $\nu = 1$ ’ e uyarılır. c) Anti-Stokes saçılmasında molekül hali hazırda $\nu = 1$ ’ uyarılmış seviyededir ve saçılma süreci aynı elektronik durumun $\nu = 0$ seviyesine gevşer. ν , alt titreşim seviyelerini temsil eder. S' ’ ler elektronik durumları temsil eder. E_L, ω_L frekanslı gelen radyasyon alanını temsil eder.

α polarize edilebilirliğin bir sonucu olarak molekülde,

$$\mu = \alpha E \quad (2.12)$$

ile verilen μ dipol momentini indükler. Molekülün polarize edilebilirliği, moleküler yapının kendisine ve yapıyı oluşturan bağların doğasına bağlıdır ve malzemenin kendine has özelliğidir. Herhangi bir moleküler bağda atomlar belirli titreşim modlarıyla sınırlı haldedir ve her bir modun titreşim enerjisi,

$$E_{tit} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{tit}$$

ile verilir. Burada j kuantum sayısı olmak üzere $j = 0, 1, 2 \dots$ ’dır ve ω_{tit} ilgili titreşim modun açıl frekansıdır. Sistem,

$$q = q_0 \cos(\omega_{tit} t) \quad (2.13)$$

şeklinde q_0 denge noktası etrafında basit salınım hareketi yapsın. Ayrıca, tek tek atomların görelî konumuna bağlı olarak elektron bulutunun pertürbasyonu sistemdeki kurucu atomların yerdeğiştirmesinin bir fonksiyonu olduğundan α polarize edilebilirliği q_0 etrafında Taylor serisine açılır,

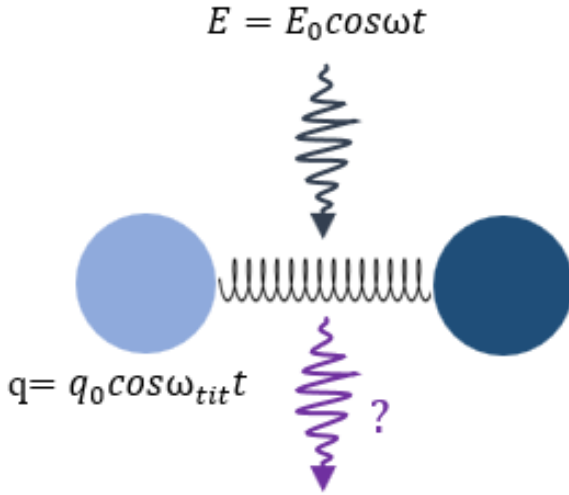
$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} \Big|_{q_0} q. \quad (2.14)$$

Burada α_0 dengedeki geometrinin polarize edilebilirliğini temsil eder. Denklem (2.13), (2.14)’ de yerine yazılırsa

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} \Big|_{q_0} q_0 \cos(\omega_{tit} t) \quad (2.15)$$

elde edilir. Gelen alanın indüklediği μ dipol moment, (2.15)’ ün (2.12)’ da yerine yazılmasıyla aşağıdaki gibi elde edilir,

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_L t) + \frac{\partial \alpha}{\partial q} \Big|_{q_0} \frac{q_0 E_0}{2} \{ \cos[(\omega_L - \omega_{tit}) t] + \cos[(\omega_L + \omega_{tit}) t] \}. \quad (2.16)$$



Şekil 2.2. Raman saçılması için bir molekülün klasik kütle-yay osilatör modelinin şematik gösterimi.

Eşitlik (2.16)' ten μ dipol momentinin 3 farklı frekansa sahip salınımlardan oluştuğu anlaşılır. Yani, üzerine gelen radyasyondan kaynaklı molekül üç farklı frekansta saçılım sergiler. İlk terim, alanla aynı ω_L frekansında saçılan Rayleigh ya da Mie saçılmasına karşılık gelen elastik saçılmayı temsil eder. $(\omega_L - \omega_{tit})$ ve $(\omega_L + \omega_{tit})$ frekanslı ikinci ve üçüncü terim, sırasıyla enerji kaybedilen ve kazanılan duruma karşılık gelen Stokes ve anti-Stokes Raman saçılmasını temsil eder. Aslında (2.16) bize bir seçim kuralı verir: $\frac{\partial \alpha}{\partial q} |_{q_0}$ sıfıra eşitse elastik saçılma meydana gelmeyecek, saçılma Rayleigh ya da Mie saçılması olacaktır. Eğer molekül, görelî konuma göre yerdeğiştiren bir polarize edilebilirliğe sahipse bu durumda ya Stokes Raman ya da anti-Stokes Raman saçılması yapacaktır. Kısacası, bu seçim kuralı hangi geçişlere izin verilip hangi geçişlere izin verilmeyeceğinin ölçüsünü sunar.

Saçılan fotonların spektrumunda anti-Stokes Raman saçılmasına kıyasla Stokes Raman saçılma bantları daha yoğun halde bulunur. Ancak, Eşitlik (2.19) Stokes ve anti-Stokes saçılma genliklerinin aynı olduğunu söyler. Termal Boltzmann dağılım fonksiyonunu izleyen bir molekülün titreşim seviyeleri göz önünde bulundurulsa bu anlaşmazlık kolayca çözülebilir (Hugall 2013).

$$F_{Boltzmann}(\omega_{tit}, T) \propto e^{-\frac{\hbar \omega_{tit}}{k_B T}}.$$

Burada, k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklık ve $\hbar \omega_{tit}$ ilgili titreşim seviyesinin ω_{tit} açısal frekanslı enerjisidir. Oda sıcaklığında moleküllerin çoğu taban durumunda bulunur ve daha yüksek mertebeli durumlarda bulunma olasılığı azdır. Zaten, Şekil 2.2.' ten açıkça görülebileceği gibi anti-Stokes saçılması bir molekülün mevcut uyarılmış durumda bulunmasını gerektirir. Bu sebeple, Stokes saçılmasına göre meydana gelme olasılığı düşük olduğundan Raman saçılmaları çoğunlukla Stokes saçılmasına atfedilir. Tüm bunların yanı sıra, özünde oldukça zayıf bir fenomen olan Raman saçılması yaklaşık $10^{-29} \left[\frac{cm}{molekül} \right]$ kadarlık bir kesite sahiptir ve saçılan 10^{10} fotondan yalnızca bir tanesi Raman saçılmasını deneyimler. Bu sebeple, Raman sinyallerini yükseltmek, incelenecek numunelerin titreşim modları hakkında bilgi edinmek adına hayati önem taşır.

2.3. Yüzeyde Artırılmış Raman Saçılması

Bir fotonun esnek olmayan çarpışma sonucu ortaya çıkan Raman saçılması malzemelerin yapısal özelliklerini araştırmak için başvurulan klasik bir yöntemdir (Banwell 1972). Raman saçılmasına uğramış fotonlar moleküldeki titreşim durumları hakkında bilgi taşır. Molekülün kimyasal yapısına ilişkin parmak izi niteliğindeki bilgileri açığa çıkararak spektrumun ultraviyole ve yakın kızılötesi bölgelerini kapsayan geniş frekans aralığında farklı bilimsel ve endüstriyel uygulamaların gerçekleştirilmesini sağlar. Moleküler özellikleri belirlemeye yönelik geliştirilen çoğu tekniğin arasında Raman tekniği, suda ölçüm yapılmasına izin verir ve analizi gerçekleştirilecek numunenin hazırlık aşamasında zorluk çıkarmaz. Diğer tekniklere kıyasla daha erişilebilir ekipmanlara sahiptir ve ölçümler tahribatsız bir şekilde gerçekleştirilir. Görünen tüm avantajlarına rağmen Raman saçılması doğası gereği oldukça zayıftır ve etkileşme kesiti oldukça küçüktür. Bu, gelen enerjinin yalnızca zayıf bir kısmının gözlemlenen nesne tarafından esnek olmayan bir şekilde saçılacağı anlamına gelir. Durum böyle olunca Raman sinyali toplamak için daha büyük ölçekte numunelere ihtiyaç vardır. Ancak, düşük konsantrasyonlu eser miktarda bulunan numuneler söz konusu olduğunda Raman sinyali artıracak başka bir artış mekanizmasına ihtiyaç vardır.

Metal nanoparçacıklardan oluşan yüzeyin yakınına yerleştirilen moleküller artırılmış alandan kaynaklı daha yoğun elektronik geçiş sergiler. Böylece, molekülden saçılan ışığın yoğunluğu artar ve Raman spektrumları daha kolay okunabilir hale gelir (Jeanmaire ve Duyne 1977). Bir yüzey aracılığıyla Raman sinyalinin artırıldığı bu fenomen Yüzeyde Artırılmış Raman Saçılması (SERS-Surface Enhanced Raman Scattering) adını alır. SERS etkisinin ilk gözlemi Fleischmann ve arkadaşları tarafından elde edildi. Fleischmann ve arkadaşları, gümüş elektrot üzerine adsorbe edilen piridinden oldukça büyük mertebelerde artırılmış Raman sinyali aldılar (Fleischmann vd. 1974). Yazarlar, sinyal artışının elektrot yüzeyinin pürüzlülüğüne ve bunun bir sonucu olarak etkin yüzey alanındaki artışın sebep olduğu şeklinde yorumladılar ve rezonans dışında başka yüzey artış fenomeni olabileceği öngörmediler. Daha sonraki çalışmalarda, moleküllerin adsorpsiyonundan önce ve sonra ölçülen kapasitans değiştirildi ve herhangi bir artış gözlenmedi. Raman sinyalindeki bu artışın kökeni ve metal nanoyüzey üzerindeki yüzey plazmonları ile olan ilişkisi birbirinden bağımsız bir şekilde hem Jeanmaire ve Van Duyne (Jeanmaire ve Duyne 1977) hem de Albrecht ve Creighton (Albrecht ve Creighton 1977) tarafından 1977 yılında gösterildi. Ardından, Moskovits Raman sinyal artış kaynağının metal yüzeyindeki elektronların toplu salınımlarının uyarılmasından kaynaklı olduğunu belirterek elektromanyetik artış kavramını tanıttı (Moskovits ve Phys 1978; Moskovits 1985).

SERS, moleküllerin tahribatsız analizini yapar ve SERS' in molekülleri tespit etme yeteneği, minimum ölçekte numuneye ihtiyaç duyması, suyun Raman sinyali vermemesi gibi avantajlı özelliklere sahip olması biyolojik numunelerde analiz gerçekleştirmeyi mümkün kılar. Ayrıca, taşınabilir özelliğinden dolayı yerinde analiz yapma ve hatta Raman' ın içsel avantajlarını kullanarak bazı durumlarda tek bir molekülün tespit edilmesine olanak tanınması (Nie ve Emory 1997; Kneipp vd. 1997) gibi ilgi çekici yönleri sahiptir. Nanofabrikasyondaki gelişmeler ve tek bir molekülün SERS keşfine kadar SERS' in şimdi ki bilinen gücü tam olarak kullanılamamıştır. Yeni araştırmaların katlanarak artmasından sonra SERS alanında çalışan bilim insanları SERS' in elektromanyetik (Ding vd. 2017; Ru ve Etchegoin 2013; Ru vd. 2008) ve kimyasal artış mekanizmaları (Lombardi ve Birke

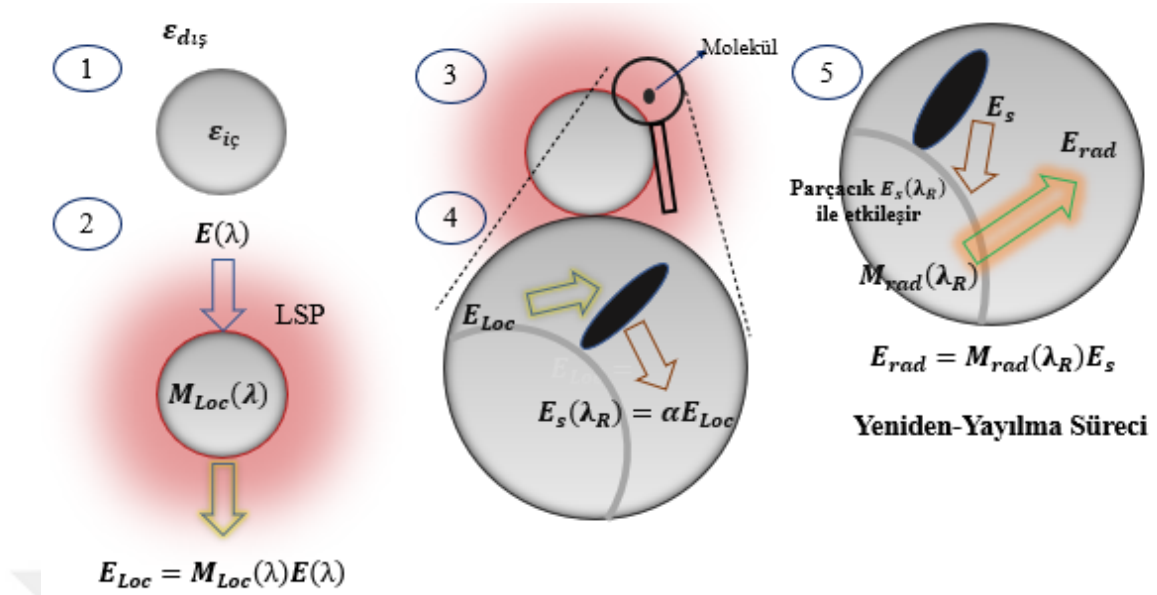
2009; Otto 2005; Alessandri ve Lombardi 2016), tek molekölü tespit etme ve özellikle SERS alttaşlarının geliştirilmesi, optimal özellikleri ve üretim protokolleri (Reguera vd. 2017; Polavarapu ve Liz-MarzÄ;ın 2013) üzerine yoğun bir şekilde çalıştılar. Ayrıca, nanoteknolojinin hızla gelişmesi ve nanoparçacık üretim tekniklerinin çeşitlenmesi çok sayıda SERS-aktif platformları ortaya çıkarmıştır (Li vd. 2008). Ardından, 10^{13} - 10^{14} mertebesinde artış faktörünün elde edilmesi SERS' e olan ilgiyi daha da artırmıştır (Nie ve Emory 1997; Kneipp vd. 1997). SERS; hastalık tanısında (Choo-Smith vd. 2002), kimyasal ve biyolojik algılamada (Zhang vd. 2005; Premasiri vd. 2004) ve çevresel izlemedeki (Viets ve Hill 1998; Bello vd. 1990) başarısıyla alanında güçlü bir analitik teknik olarak yerini sağlamlaştırmıştır.

SERS' te moleküller metalik bir yüzeye ya da metalik nanoparçacıklara adsorbe edilir ya da bunlardan 1-10 nm arasında değişen uzaklığa yerleştirilir. SERS' te molekölün plazmonik özellik sergileyen yapı ile etkileşimi söz konusudur. Eşitlik (2.16)' dan, gelen alan yoğunluğunun ve $\frac{\partial \alpha}{\partial q} \big|_{q_0}$ 'nin değiştirilmesiyle, olasılığı son derece düşük olan Raman saçılma kesitinin artırılabilceğı açıktır. Buradan SERS mekanizmasında Raman sinyal artışından sorumlu olduğı düşünölen iki mekanizma olduğı anlaşılır: elektromanyetik mekanizma ve kimyasal mekanizma.

Kimyasal mekanizmasının SERS' e olan katkısı şu ana kadar tam olarak çözölememiş olsa da anlamak için belirli yöntemler geliştirilmiştir. Alttaşı adsorbe edilen moleköl ile alttaşın fizikokimyasal etkileşimi molekölün polarize edilebilirliğinde değişime neden olduğı (Otto vd. 1984) ve çözeltinin fazına göre sinyal artışını desteklediğı varsayılmaktadır (Otto vd. 1992). Molekölün adsorbe edildiğı metalik yapı kusurlar içerdüğinden dolayı, molekölün polarize edilebilirliği modifiye edilerek Raman sinyalinin değiştirilmesine yönelik çok fazla çalışma gerçekleştirilmiştir (Moskovits 1985; Otto vd. 1984; Wokaun 1984). Ayrıca, alttaşı göre (nanoparçacık ya da nanoparçacıklardan oluşın bir küme veya yüzey olabilir) molekölün görelü oryantasyonu ve belirli titreşim modunun kimyasal bağlanma bölgesine olan yakınlığının Raman saçılması üzerinde etkisi bulunmaktadır. Saikin ve arkadaşları, gümüş nanokürelerin üzerinde kimyasal olarak emilen benzentiolden 10^3 kat SERS sinyal artışı tespit ettiler (Saikin vd. 2009). Kimyasal mekanizma hiçbir zaman bağımsız bir sistem oluşturmadığı için SERS' in kimyasal artış mekanizmasını incelemek oldukça zordur. Bunlardan bağımsız olarak birçok molekölün SERS' e kimyasal artış sağlamadığı ortaya çıkmıştır (Polubotko 1996). Bu sebeple büyük sinyal artışları sunan elektromanyetik mekanizmanın yanında kimyasal katkı ihmal edilebilir bir düzeydedir (Campion ve Kambhampati 1998). Üstelik, SERS' in kimyasal artış mekanizması doktora tez çalışmamda konu dışı olup, plazmonik yapılar aracılığıyla elde ettiğim tüm artış miktarları elektromanyetik artış mekanizmasına atfedilmektedir.

SERS elektromanyetik artış süreci, Şekil 2.3.' te gösterildiğı gibi, gelen alanın artırılması ve yeniden-radyasyon süreci olmak üzere iki sınıfta değerlendirilir. İlk süreç, gelen elektromanyetik alanın nanoparçacık ile etkileşimini içerir. Nanoparçacık, gelen alanda bir artış meydana getirir. İkinci süreç, Raman sinyalinin artışını sağlar ve yeniden radyasyon süreci olarak adlandırılır. Ancak, gelen alanın nanoparçacık hacmi üzerinde sabit olması gibi bir durum söz konusu olmadığından bu artışın değerlendirilmesi biraz karmaşıktır. Gelen alanın artışı, lokal artış çarpanı olarak adlandırılan $M_{loc}(\lambda)$ ile sayısallaştırılır,

$$E_{loc}(\lambda) = M_{loc}(\lambda) E(\lambda).$$



Gelen Alanın Artırılması

Şekil 2.3. SERS sürecinin şematik gösterimi. (1) geçirgenliği ϵ_{dis} olan bir dielektrik ortamla çevrili, ϵ_{ic} geçirgenlikli plazmonik özellik sergileyen bir nanopartikül. (2) λ dalga boyunda gelen $E(\lambda)$ alanı ile uyarılan nanopartikül, $E(\lambda)$ ile orantılı $E_{loc}(\lambda)$ bölgesel alanını yaratır ve $M_{Loc}(\lambda)$ artırılan alanın artırım faktörüdür. (3) Nanopartikülün yakınındaki molekül. (4) Bölgesel alan, λ_R Raman dalga boyunda ve α molekülün polarize edilebilirliğiyle orantılı saçılmış bir E_s alanı üreten molekülü polarize eder. (5) Molekül tarafından saçılan alan, nanoparçacık ile etkileşime girer ve artış faktörü $M_{rad}(\lambda_{rad})$ ile orantılı olarak yeniden yayılan bir E_{rad} alanı yaratır. Elektromanyetik artış mekanizması (Wokaun 1984)' den esinlenerek elde edilmiştir.

Burada, E_{loc} λ dalga boyuna sahip ve nanoparçacığın artırdığı alanı temsil eder. Lokal alan yoğunluğunu artırma çarpanı olarak da bilinen $M_{loc}(\lambda)$ çarpanı Raman dipolünün uyarılmasıyla ilişkilidir ve nanoparçacığa adsorbe edilmiş bir molekülün soğurma kesitinin artışını da karakterize eder. Lokalize edilen alanın yoğunluk artışını karakterize eden M_{loc} ,

$$M_{loc}(\lambda) = \frac{|E_{loc}(\lambda)|^2}{|E(\lambda)|^2} \quad (2.17)$$

ile verilir ve alan polarizasyonunda herhangi bir değişikliğe yol açmadığı unutulmamalıdır (Ru ve Etchegoin 2009).

Alan artışının maksimum olduğu yerde konumlandırılmış molekül lokalize edilen E_{loc} alanı tarafından uyarılır ve

$$\begin{aligned} E_s(\lambda_R) &= \alpha E_{loc} \\ &= \alpha M_{loc}(\lambda) E(\lambda) \end{aligned}$$

şeklinde Raman sinyalinin saçılır. Burada, α molekülün polarize edilebilirlik tensörüdür. Böylece, molekül gelen alanın dalga boyundan farklı λ_R dalga boyunda artırılmış bir alan

yayar. Eşitlikten, molekül sinyalinin, nanoparçacığın yakınında olamadığı duruma kıyasla artırılmış olduğu kolayca anlaşılır.

Raman frekansında saçılmış E_s alanı ile nanoparçacık etkileşime girer. Bu süreçle birlikte $M_{rad}(\lambda_R)$ çarpanı kadar yeniden bir alan artışı yaşanır. Böylece, hem gelen hem de saçılan alanlardan gelen artırılmış Raman sinyal alanı,

$$E_{rad}(\lambda_R) = \alpha M_{rad}(\lambda_R) M_{loc}(\lambda) E(\lambda)$$

olarak ifade edilir.

Artırılmış alandan etkilenen Raman-aktif molekülün Raman yoğunluğu (I_{SERS})

$$I_{SERS} = M_{loc}^2(\lambda) M_{rad}^2(\lambda_R) I_0 \quad (2.18)$$

ile verilir. I_0 SERS olmadığı koşullar altında Raman sinyal yoğunluğudur. Ayrıca, molekül tarafından saçılan Raman sinyal yoğunluğunun toplam elektromanyetik artış çarpanı $G(\lambda, \lambda_R)$ olmak üzere

$$G(\lambda, \lambda_R) = M_{loc}^2(\lambda) M_{rad}^2(\lambda_R) \quad (2.19)$$

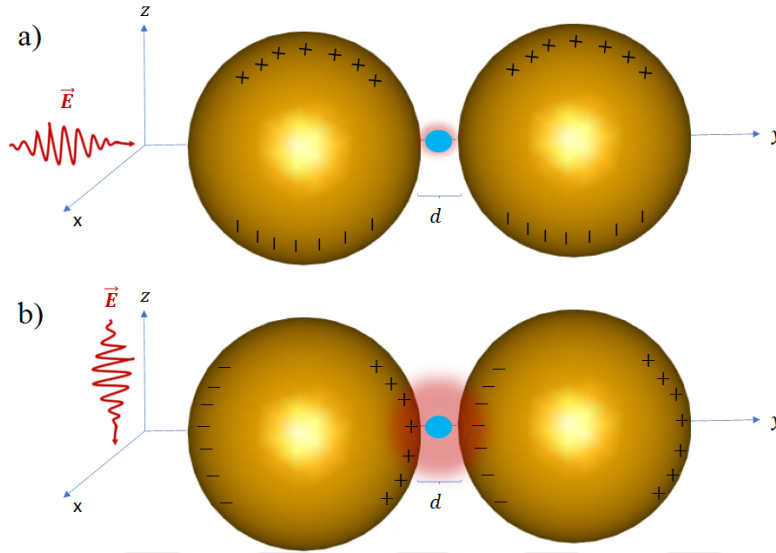
şeklinde verilir. Bu ifade, SERS' in elektromanyetik mekanizmasından kaynaklanan artışı temsil eder. Stokes kayması yeterince küçükse yani saçılan fotonun dalgaboyu ile gelen alanın dalgaboyu arasındaki fark plazmon pik aralığında yer alıyorsa, $G(\lambda, \lambda_R)$ eşitliği $G \approx M_{loc}^4$ olarak değerlendirilebilir. Bu ilişki literatürde bolca atıfta bulunulan $|E|^4$, ün kaynağıdır. Ayrıca, Stokes limiti olarak da bilinen bu yaklaşıma göre, Raman sinyal yoğunluğu, lokalize edilmiş alan artışının dördüncü kuvvetiyle orantılı olacak şekilde artırılacaktır (Schatz ve Duyne 2001)

SERS' e en büyük katkıda bulunan elektromanyetik artış mekanizması, alttaşı üzerine gelen radyasyon alanının lokalizasyonundan kaynaklanır ve genel olarak kullanılan alttaşa bağlıdır. Molekülün artırılmış alandan faydalanabilmesi için ya alttaşa adsorbe edilmiş olmalı ya da alttaşı yüzeyinin 1-10 nm uzağında bulunması gerekir. Buradan yola çıkarak en fazla SERS artışının yalnızca belirli yerlerde meydana geldiği ve bundan yalnızca orada bulunan moleküllerin faydalanacağı açıktır. Ayrıca, tüm bu alan artışına rağmen molekül oldukça zayıf bir Raman saçıcı olup düşük SERS sinyali verebilir. Bu durumda, moleküllerin ortalama SERS sinyalini artıracak daha iyi alan artırıcı alttaşı kullanmak, alttaşın yüzey alanını, lazer gücünü veya saçılma hacmini artırmak gibi yöntemlere başvurulabilir (Ru ve Etchegoin 2009).

Plazmonik alttaşın yüzeyinde artırılan alanın dağılımı homojen değildir. Maksimum SERS artışı, alanın küçük uzaysal bölgelere lokalize olduğu ve sıcak-nokta olarak adlandırılan bölgelerde gerçekleşir. Bu noktalar, metalik bir yapının keskin ucunda veya iki ya da daha fazla nanoparçacık kümesinden oluşan yapının (dimer, trimer vb.) birleşme yeri olarak adlandırılan nano-boşluklarda bulunur (Gunnarsson vd. 2001). Ancak, molekülün maksimum alan artışından fayda sağlayabileceği konumlarda böylesi sıcak noktaların nasıl oluşturulacağına dair ya da molekülün bu noktalara nasıl yerleştirileceğine dair gerçek bir kontrol yoktur (Ru ve Etchegoin 2009).

Sıcak noktaların alan artışında oynadığı role ilişkin bir öngörü, Şekil 2.4 incelenerek elde edilebilir. Şekil 2.4, birbirinden d kadar mesafe ile ayrılmış dimer ve merkezine yerleştirilmiş Raman-aktif bir molekülden oluşur. Şekil 2.4a' da yer alan sistem y yönünde

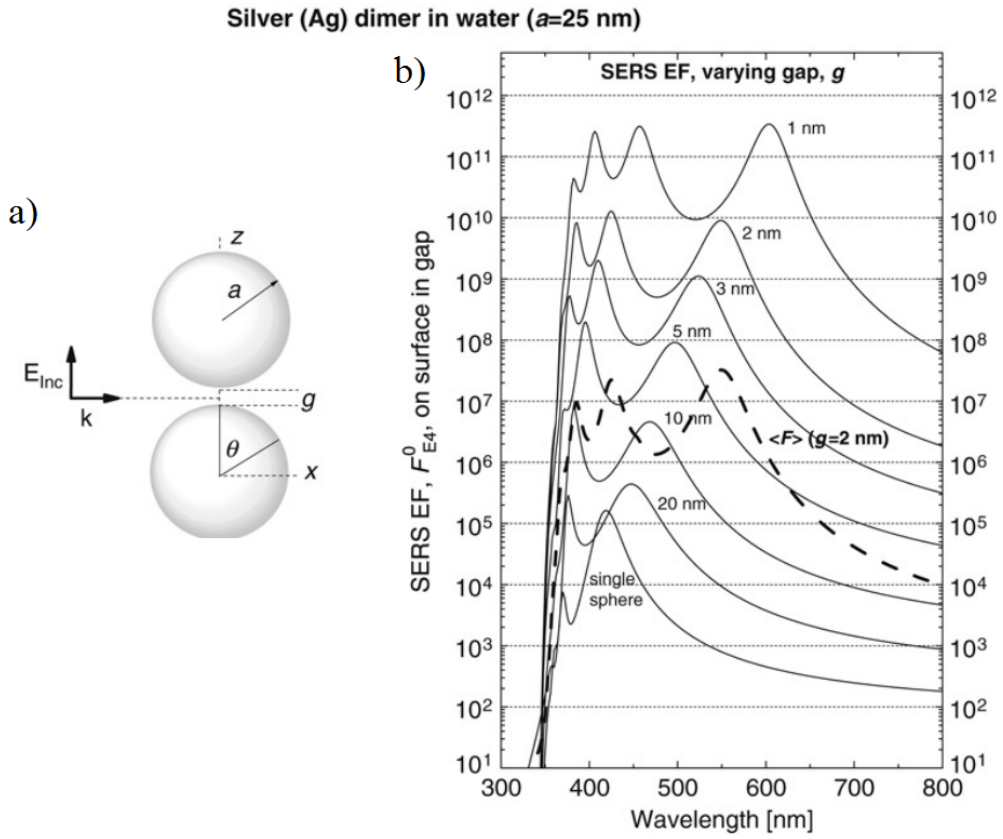
ilerleyen z polarize bir alanla aydınlatılırken Şekil 2.4b’ de gösterilen dimer z yönünde ilerleyen y polarize bir alanla uyarılır. Eksene dik polarize edilen sistemde (Şekil 2.4a), nanoparçacıkların kendilerine ait bireysel kutuplarında negatif ve pozitif yükler birikirken dimer eksenine paralel aydınlatılan sistemde nanoparçacıkların birbirine bakan taraflarında karşıt yükler oluşur ve karşılıklı etkileşim aralarındaki elektrik alanın artmasına sebep olur. Böylece, her bir nanoparçacık hem dış alanın etkisini hem de buna ek polarizasyon etkisini hisseder.



Şekil 2.4. Birbirinden d mesafesiyle ayrılmış dimer a) dimer eksenine dik ve b) dimer eksenine paralel şekilde polarize olmuş bir alanla aydınlatılıyor. Molekül, dimerin ortasına yerleştirilmiştir.

Sıcak noktalarda lokalize olan alan yoğunluğunu artırmak için iki ya da daha fazla nanoparçacıktan oluşan nanoparçacık kümeleri ele alınabilir ve farklı nano-boşluk değerleri için SERS artış faktörü hesaplanabilir. Tek bir nanoparçacığa kıyasla iki nanoparçacığın bir araya gelerek oluşturduğu dimerin nano-boşluğunda (sıcak noktalarda) önemli derecede büyük alan artışları gerçekleşir. Nano-boşluğun SERS artış faktörü (EF) üzerindeki etkisine dair gerçekleştirilen bir çalışmada, su içine gömülü 25 nm yarıçaplı gümüş nanoparçacıklardan oluşan dimerin (Şekil 2.5a) farklı d ayrılma mesafeleri için bir molekülün işgal edebileceği bir konumda yaklaşık SERS artırımı faktörleri hesaplanmıştır. Artan polarizasyon etkisinden faydalanmak için nanoparçacıklar dimer eksenini boyunca uyarılmıştır. Şekil 2.5b’ ye bakınca, SERS’ in niçin nanoparçacık kümelerinde daha sık ve tek bir nanoparçacıkta ise nadir olarak gözlemlendiğini açıklar. İzole edilmiş tek bir gümüş nanoparçacık için artış yalnızca $\approx 10^5$ ile sınırlıyken dimer için artış spektrumu oldukça renklidir. Farklı ayrılma mesafeleri için dimer sistemi görünür bölgenin çoğunda çeşitli rezonanslarda çok yüksek SERS artışları verir. Ayrılma mesafesi d ’ ye göre oldukça hassas özellik sergilen artış miktarları en büyük değerini kırmızıya kayan tepe noktasıyla $d = 1$ nm için verir: $\approx 10^{11} - 10^{12}$. Ayrıca, 1 nm’ den daha küçük ayrılma mesafeleri için kuantum mekaniksel fenomenler görünür hale gelir ve artış miktarını engeller (Hajisalem vd. 2014; Zhu vd. 2016).

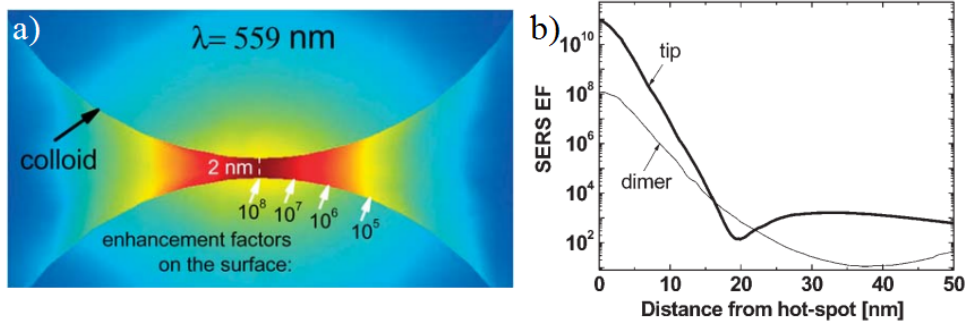
Lokalize edilen alanın bir sıcak nokta içindeki uzamsal dağılımını incelemek il-



Şekil 2.5. a) Birbirinden g mesafesiyle ayrılmış ve su içine gömülü 25 nm yarıçaplı iki gümüş küreden oluşan dimerin şematik gösterimi. Dimer, x yönünde ilerleyen z polarize E alanı tarafından uyarılıyor. b) Tek bir nanoparçacık ve birbirinden farklı g uzunluklarıyla (1 nm, 2 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm ve 20 nm) ayrılan dimer için hesaplanan artış faktörleri (Ru ve Etchegoin 2009).

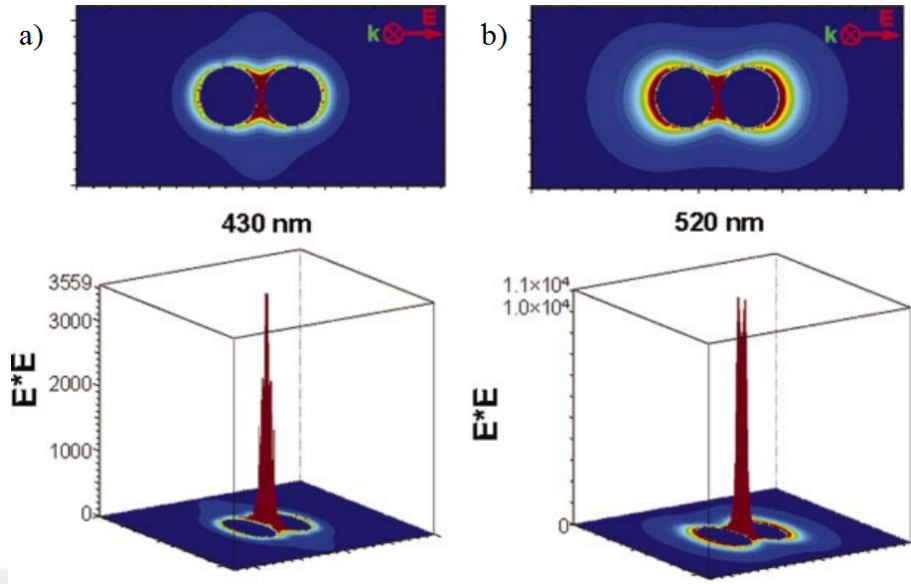
gingtir. Bir durum çalışması olarak Etchegoin ve çalışma arkadaşları, birbirinden 2 nm'lik bir mesafe ile ayrılmış 30 nm yarıçaplı altından oluşan dimeri inceledi (Etchegoin ve Ru 2008). Bir renk haritası yardımıyla, artışın maksimuma ulaştığı $\lambda = 559$ nm dalgaboyunda alan yoğunlukları hesaplanmış ve en yoğun olduğu bölge nanoparçacıkların kavisli yüzeyinin birbirine en yakın olduğu 2 nm' de elde edilmiştir (Şekil 2.6a' da koyu kırmızı). Şekil 2.6a' dan, renk haritası takip edilerek kavisli yüzeylerin birbirinden olan uzaklığı arttıkça alan yoğunluğunun kademeli olarak düşüşe geçtiği gözlenir. Bu gözlem, yazarlar tarafından Şekil 2.6b' de görüldüğü gibi nümerik olarak hesaplanmıştır ve SERS EF, moleküler ölçeğe göre konumun fonksiyonu olarak önemli ölçüde değişkenlik gösterdiği ortaya çıkmıştır. Çalışma, yüksek mertebeli SERS sinyalleri üretmek için moleküllerin sıcak nokta civarına yerleştirilmesinin önemini ortaya koymaktadır. Ancak unutmamak gerekir ki sıcak nokta civarına yerleştirilen molekül hasar görebilir ve istenmeyen sonuçlar elde edilebilir. Böylesi sorunların önüne geçmek için lokalize alanın yoğunluğu daha fazla artırılmadan molekülün Raman sinyalinde sessiz-artış sağlanabilir. Bunun üzerine gerçekleştirdiğimiz çalışmanın detayları Materyal ve Metot bölümünde ve sonuçları da Bulgular bölümünde verilmiştir.

Nanoparçacık kümelerinde ayrılma mesafesinin ve molekülün sıcak nokta civarın-

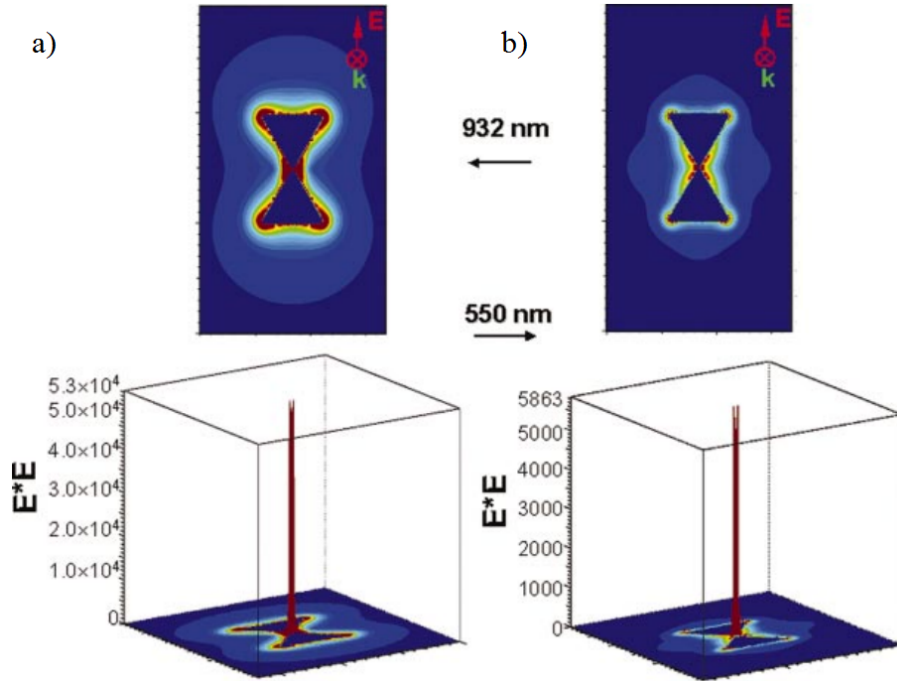


Şekil 2.6. a) Aralarında 2 nm mesafe bulunan 30 nm yarıçaplı altın nanoparçacıktan oluşan dimerin nano-boşluğundaki SERS EF' nin uzaysal dağılımı. EF, 559 nm dalga boyunda hesaplanmıştır. b) Nanoparçacık yüzeyi boyunca hesaplanan SERS EF' nin değişimi (ince siyah çizgi). Kalın siyah çizginin temsil ettiği durum dikkate alınmamıştır ((Etchegoin ve Ru 2008)' dan alınmıştır).

daki konumun SERS sinyali üzerindeki etkisinin yanı sıra gelen lazer alanının dalgaboyunun da sinyal artış mekanizmasında nasıl rol üstlendiği merak konusu haline gelmiştir. Bunun üzerine Hao ve çalışma arkadaşları, iki nanoküre ve iki nanoüçgen prizmadan oluşan iki dimer sistemi üzerinde farklı uyarma dalgaboyunun sinyal artışı üzerindeki etkisini incelediler (Hao ve Schatz 2004). Aralarında 2 nm boşluk olan 36 nm çaplı iki gümüş nanoküreden oluşan dimer sistemi Şekil 2.7a ve b de gösterildiği gibi ayrı ayrı 430 ve 520 nm dalgaboylu lazerle uyarılıyor ve sırasıyla SERS EF değerleri yaklaşık 10^6 ve 10^8 olarak bulunmuştur. Yine aynı çalışmada, Şekil 2.8a ve b' de gösterildiği gibi, birbirinden 2 nm mesafe ile ayrılmış iki nanoüçgenden oluşan dimer 932 nm uyarma dalgaboyu altında 10^9 ' luk bir SERS EF gösterirken 550 nm dalgaboyu uyarımı altında yaklaşık 10^6 ' lık bir EF göstermiştir.



Şekil 2.7. Birbirinden 2 nm' lik bir mesafeyle ayrılmış 36 nm çaplı iki gümüş nanoküreden oluşan dimer sistemi a) 430 nm ve b) 520 nm' lik uyarma dalgalıyları altında elektrik alan dağılımları (üstte) ve $|E|^2$ değırlerinin üç boyutlu çizimi ((Hao ve Schatz 2004)' dan alınmıştır).



Şekil 2.8. 12 nm kalınlıklı ve 60 nm kenar uzunluklu birbirinden 2 nm ile ayrılmış gümüşten oluşan iki nano prizma a) 932 nm ve b) 550 nm' lik uyarma dalgalıyları altında elektrik alan dağılımları (üstte) ve $|E|^2$ değırlerinin üç boyutlu çizimi ((Hao ve Schatz 2004)' dan alınmıştır).

2.4. Lokalize Yüzey Plazmon Rezonansları (LSPR)

Elektromanyetik alan ile birlikte metal nanaoparçacık üzerindeki iletim elektronları kolektif bir biçimde salınır. Lokalize yüzey plazmonları (LSP) olarak adlandırılan bu fiziksel fenomende plazmon frekansı ve metalin dielektrik fonksiyonu arasındaki ilişkiyi anlamak için parçacık etrafındaki alan dikkate alınır. a yarıçaplı NP (nanoparçacık), gelen elektromanyetik dalganın λ dalgaboyundan çok küçük ise (örneğin, $a/\lambda \approx 0.1$) gelen alan bu NP çevresinde yarı-statik alan olarak yaklaştırılır. Metal nanoparçacıkların elektrostatik problemi, lokalize yüzey plazmonlarının malzemeye, şekle ve çevreleyen ortamın özelliklerine olan bağımlılığını içeren temel özellikleri hakkında bilgi verir ve kişiye fiziksel bir içgörü kazandırır. Uzun dalgaboyu yaklaşımı olarak da adlandırılan bu yaklaşım, uyarıcı alanın homojen olduğunu varsayar ve ışığın parçacıkların farklı noktalarına ulaşmak için kaybettiği zamandan kaynaklanan gecikme etkilerini dikkate almadığından tam Maxwell teorisini kullanmaya ihtiyaç duymaz (Klimov 2014). Bu yaklaşımda alanın elektrik ve manyetik bileşenleri birbirinden bağımsızdır. Ancak, manyetik bileşen elektrik bileşene kıyasla ihmal edilebilir bir katkı sunduğundan dikkate alınmaz. Yarı-statik yaklaşımda, elektrostatikğin temel denklemi olan Laplace denklemi çözülür. Yarı-statik yaklaşımın aksine, eğer NP üzerine gelen alanın faz değişimine neden olan ve yarı-statik yaklaşımın geçerli olmadığı daha büyük boyutlu nanoparçacıklar söz konusu olduğunda problem artık elektrodinamik yaklaşımı gerektirir. Bu yaklaşımın kullanıldığı Mie teorisinde küresel parçacıkla etkileşime giren düzlem dalga için Maxwell denklemleri çözülür ve elektromanyetik alanın vektör küresel harmonik fonksiyonlara genişletilmesiyle belirlenir (Bohren ve Huffman 1998; Kerker 1969) .

2.4.1. Drude Model

Gündelik hayatımızda karşılaştığımız bozuk paralar ya da alüminyum kaplar parlaktır ve iletilen ışığa karşı opaktır veya su ya da cam saydamdır ve ışığı oldukça zayıf yansıtır. Bu tür yaygın olarak gözlemlenen fenomenler kendisini oluşturan malzemenin optik sabitleri tarafından belirlendiği nesnelerin özellikleridir.

Lokalize yüzey plazmonlarının rezonans durumlarını anlamada dielektrik fonksiyonunun fiziksel önemini tartışmak önemlidir. Dielektrik fonksiyonu, boş uzayın dielektrik geçirgenliği ile kıyaslandığında bir malzemenin belirli bir ortamdaki elektriksel davranışını karakterize eden ve ayrıca malzemenin polarize edilebilirliği ile ilişkili boyutsuz bir niceliktir. Bir malzemenin elektromanyetik dalgalarla olan etkileşimini tanımlayan polarizasyon, doğası gereği hem elektrik hem de manyetik olabilirken 100 THz' den daha yüksek frekanslar için ihmal edilebilir. Böylece, bir malzemenin elektriksel polarizasyonu $\epsilon(\omega)$ karmaşık dielektrik fonksiyon ile tanımlanabilir. Dielektrik fonksiyonun gerçek bileşeni bir elektromanyetik alan tarafından indüklenen polarizasyondan sorumluyken sanal bileşeni polarizasyon sonucunda karşılaşılan kayıplardan sorumludur. Dolayısıyla, dielektrik fonksiyonun gerçek ve sanal bileşenleri birbirinden bağımsız değerlendirilemez ve her ikisi de malzemenin içsel optik özelliklerinin tanımlanmasında aktif rol oynar. Böylece, plazmonik bir malzemenin dielektrik fonksiyonu, malzemenin optik özelliklerinin gelen alana nasıl bağlı olduğunu gösterir. Bir malzemenin optik özelliklerinin belirlenmesinde dielektrik fonksiyonunun yanı sıra kırılma indisi de önemli bir rol oynar ve genellikle

bunlar yan yana kullanılan iki optik sabittir. $\varepsilon(\omega)$ ve $\tilde{n}$ ' dan oluşan optik set,

$$\tilde{n} = n + i\kappa$$

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$$

şeklinde tanımlanmıştır. Bu optik setin tanımı Maxwell denklemleri aracılığıyla yapılır ve malzeme özelliklerini temsil eden makroskopik parametrelerdir. Hem metallerin hem de moleküllerin dielektrik fonksiyonunu anlamada en uygun model Lorentz modelidir. Dielektrik fonksiyonunun Lorentz modeli, klasik osilatör modeli olarak da bilinir. Lorentz modeli, elektromanyetik dalganın belirli bir elektronik durumla olan etkileşimini klasik sönümlü osilatör olarak ele alır. Lorentz'in titreşim modelinde, atom çekirdeğinin kütlesi elektronun kütlesinden çok daha büyük olduğundan elektron sonsuz büyüklükte bir yaya bağlanmış gibi ele alınır. Dış elektromanyetik alanın salınım hareketi, elektronların hissettiği gerçek etkileşimlerde küçük bir pertürbasyon olduğu için bu yaklaşım son derece başarılıdır (Ru ve Etchegoin 2009).

Tek bir elektron-çekirdek sistemi, $\hat{y}$ -polarize ve ω frekanslı $\vec{E}_y(\omega, t) = \vec{E}_{0y}e^{i\omega t}$ karmaşık bileşenli alan içindedir. Pertürbasyona yol açan sürücü kuvvet, $\vec{F}_s = -q\vec{E}_y$ şeklinde tanımlanır ve sistemde $\vec{P}$ polarizasyonu söz konusudur. Nihayetinde, harekete zorlanmış sönümlü harmonik salınıcı için hareket denklemi,

$$\ddot{\vec{P}} + \gamma\dot{\vec{P}} + \omega_0^2\vec{P} = -\frac{q}{m}\vec{E}_y(\omega, t) \quad (2.20)$$

olarak ifade edilir. Burada, γ elektron bulutunun alan haricindeki tüm iç ve dış etkileşimleri modelleyen sönümlenme katsayısı, ω_0 harmonik salınıcı olarak modellenen sistemin doğal salınım frekansı ve m etkin kütledir. Birim hacim başına düşen n tane osilatör varsa, elektrik polarizasyonu aynı zamanda $nq(-\hat{y})$ ' dir ve böylece (2.20)' nin çözümünden,

$$\vec{E}_y = \frac{\varepsilon_0\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega}\vec{E}_{0y} \quad (2.21)$$

elde edilir ve burada $\omega_p = \sqrt{\frac{nq^2}{m\varepsilon_0}}$ plazma frekansı tanımlanır. Elektron gazının kolektif salınımının neden olduğu plazma salınımı, Coulomb kuvvetlerinden kaynaklanan elektronların uzun menzilli korelasyonundan kaynaklanmaktadır. Malzemenin, göreceli geçirgenliği ε ve elektrik alan alınganlığı χ ile arasındaki ilişkiden yararlanarak Lorentz titreşim modeli için karmaşık dielektrik fonksiyonu,

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \quad (2.22)$$

şeklinde bulunur. Dielektrik fonksiyonunun gerçek (ε') ve sanal (ε'') bileşenleri aşağıdaki gibi verilir:

$$\varepsilon' - 1 = \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}$$

Yüksek frekans limitlerinde dielektrik fonksiyonun gerçek ve sanal bileşenleri aşağıdaki gibi verilir,

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega) &\simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \varepsilon''(\omega) &\simeq \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3}.\end{aligned}\quad (2.23)$$

Yukarıdaki eşitlik, yüksek frekanslarda dielektriklerin metaller gibi davrandığını gösterir.

Metallerin optik özelliklerini açıklamada, serbest elektron gazının pozitif yüklü bir kristal örgüye göre hareket ettiği plazma modeli ya da serbest elektron modeli kullanılabilir (Sommerfeld ve Bethe 1967). Dielektriklerden farklı olarak metallerde iletim elektronları bağlı değildir. Bu durumda, serbest elektronlardan oluşan sistemin optik tepkisi, Lorentz modelinde dahil edilen yayların kırılıp yay sabitinin sıfıra ayarlanmasıyla elde edilebilir. Yani, Denklem (2.22)' de $\omega_0 = 0$ olarak ayarlanır ve serbest elektronlar için Drude dielektrik fonksiyonu,

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.24)$$

olarak tanımlanır. Burada γ , elektrik direncine yol açan serbest elektronların kristal ya da safsızlıklarla çarpışmasına karşılık gelir (Jackson 1962) ve ilgilenilen bölgelerde gelen alanın ω frekansından küçüktür. (2.24) ile tanımlanan karmaşık dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal bileşenleri aşağıdaki gibi verilir.

$$\begin{aligned}\varepsilon' - 1 &= -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \\ \varepsilon'' &= \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)},\end{aligned}\quad (2.25)$$

Serbest iletim elektronlarının malzemenin optik tepkisine katkısı, metal boyunca düzgün ve rastgele dağıldıklarından dolayı bireysel polarize edilebilirliklerin toplamıdır. Bu teoride metal, sönümlenme ile birlikte bir dış kuvvetle sürülen serbest elektron gaz sistemi olarak modellenir (Park 2014). Model, geçiş metallerin d bandındaki bantlar arası güçlü soğurma gibi belirli istisnai durumlar dışında metallerin optik özelliklerini tanımlar. Drude modelinden türetilen (2.22)' deki dielektrik fonksiyon, metallerin elektromanyetik alana karşı tepkisi üzerine kullanışlı bir model sağlar. Modelde kullanılan γ sönüm sabiti ile serbest elektronların çarpışmalarındaki ortalama süre τ ($\sim 10^{-14}$ sn) arasında $\gamma = \frac{1}{\tau}$ ilişkisi vardır. τ , düşük sıcaklıklarda safsızlıklar ve kusurlar tarafından belirlenirken normal sıcaklıklar söz konusu olduğunda elektron-foton saçılması şeklinde elektronların örgü titreşimleriyle olan baskın etkileşimi tarafından belirlenir (Bohren ve Huffman 1998). Oda sıcaklığında çoğu metal için $\omega_p \gg \frac{1}{\tau}$ dir (bir plazmonun iyi tanımlanmış bir varlık olması için de yaşam süresinin yeterince uzun olması gerekir, yani $\omega_p \tau \gg 1$). Bu durumda $\omega \gg \gamma$ için Drude dielektrik fonksiyonunun (2.25) ile verilen gerçek ve sanal bileşenleri, Lorentz modelinin (2.23) ile verilen yüksek frekanslı limitiyle aynıdır. Burada, $\omega_p \propto n$ olduğundan, yüksek serbest elektron yoğunluğuna sahip metallerin plazmon frekanslarının da yüksek olduğu anlaşılır.

Eşitlik (2.24)' ten birtakım sonuçlar göze çarpar. Gelen radyasyonun frekansı, plazma frekansından daha büyük olduğu zaman (2.25) ile verilen denklem takımından gerçek bileşen pozitifdir. Bu durumda, metal tıpkı bir dielektrik gibi davranır ve malzeme saydamdır. Yani, radyasyon alanı, serbest elektronların tepki veremeyeceği kadar hızlı osile etmektedir. Bunun tam tersi gelen alan plazma frekansından küçük olduğunda dielektrik fonksiyonunun gerçek bileşeni negatiftir ve bu tezin ilgi alanı olan plazmonik alanı bölgesindedir. Eğer, $\omega \ll \omega_p$ ise gerçek bileşen halen negatif ancak sönümlenme çok büyüktür ve bu bölgede malzeme oldukça yansıtıcıdır.

Ancak, altın ve gümüş başta olmak üzere plazmonik malzeme olarak kullanılan soy metallerin gerçek tepkisi, belirli foton enerjilerinde bu modelin tahmin ettiği sonuçlardan sapma gösterir. Sebebi, gelen fotonları doğrudan emebilen metaldeki bantlar arası geçişlerin uyarılıyorsa olmasıdır. Drude modelinde, pozitif iyonların optik tepkiye olan katkısı ihmal edilmiştir. Bu yaklaşım uzun dalgaboylarında doğru olmak üzere, pozitif iyonların hem serbest elektron dinamiklerini hem de optik tepkiyi etkilediği göz ardı edilmemelidir. Bu sebeple, (2.24)' e pozitif iyonların katkısı eklenerek bir düzenlemeye gidilir, Pozitif iyonlardan kaynaklanan ek polarizasyon $\vec{P}_\infty = \epsilon_0 (\epsilon_\infty - 1) \vec{E}$ terimini sürece dahil edilir ve $\vec{P}$ artık yalnızca serbest elektronlardan kaynaklanan polarizasyonu temsil eder. Böylece, Eşitlik (2.24), ϵ_∞ ' un eklenmesiyle aşağıdaki formu alır:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \quad (2.26)$$

Ayrıca, $\epsilon_\infty \geq 1$ ve plazmon frekansı artık $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0\epsilon_\infty}}$ dir. Herhangi bir pertürbasyon yoksa bir plazmanın yük yoğunluğu homojen ve sıfırdır. Bu durumda ω_p serbest elektron-plazma yük yoğunluğunun doğal salınım frekansıdır ve karşılık gelen plazma frekansının dalgaboyu $\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p}$ şeklindedir (c, ışık hızı). Karmaşık forma sahip olan (2.26)' nın gerçek ve sanal bileşenleri,

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) \\ \epsilon''(\omega) &= \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \end{aligned} \quad (2.27)$$

ile verilir. Drude-Sommerferd modeli olarak bilinen Denklem (2.26), bant içi optik geçişleri de hesaba katar. Kusursuz bir elektron gazı için ϵ_∞ ifadesi 1 değerini alır. Değiştirilmiş hali ile bu model metalin serbest iletim elektronlarını basit bir şekilde tanımlar. $\omega \gg \gamma$ göz önünde bulundurulursa Drude modeli kullanarak tanımlanan plazma için plazma frekansı, $Re\{\epsilon(\omega_p)\} \approx 0$ koşulundan elde edilir (Ru ve Etchegoin 2009). Gelen alanın frekansı plazma frekansından daha küçükse $\omega_p/\omega > 1$ olur ve (2.27)' den gerçek bileşenin negatif ve sanal bileşenin pozitif ve küçük olmasına yol açar. Zaten birçok metalde karşılaştığımız optik efektlerin kaynağı, metalin negatif gerçek bileşen ve hem pozitif hem de küçük sanal bileşene sahip olmasıdır. Metallerin sahip olduğu yüksek yoğunluklu serbest-elektron sayısından yüksek plazmon frekansına sahip olduğu açıktır ve negatif gerçek dielektrik bileşene sahip olması şaşırtıcı değildir. En nihayetinde (2.27), lokalize yüzey plazmon rezonanslarının niçin negatif gerçek ve küçük sanal bileşene sahip olması gerektiğini açıklamaktadır. Plazmon rezonanslarının koşulları bir sonraki bölümde daha

detaylı ele alınacaktır.

Ancak, gerçek bir metal söz konusu olduğunda, bağlı elektronların, gelen fotonların soğurulmasından kaynaklı daha yüksek boş enerji seviyelerine sıçraması mümkündür. Bu durumda, gelen fotonu emen bağlı elektron, düşük enerji seviyesinden Fermi yüzeyine ya da Fermi yüzeyinin yakınlarından bir sonraki yüksek boş enerji seviyesine kaymasıyla optik frekanslarda yüksek kayıplara neden olur. Bu sebeple, bantlar arası geçişlerin doğası hesaba katılmalı ve Drude modelinin yeniden gözden geçirilmesi gerekir (Ru ve Etche-
goin 2009). Son düzenleme ile beraber Drude modeli tarafından tanımlanan dielektrik fonksiyonu aşağıdaki gibi verilir.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b - \varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.28)$$

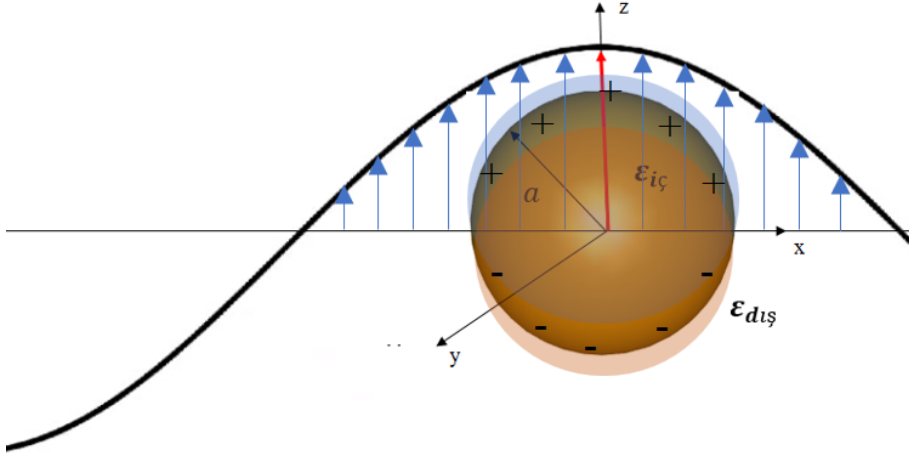
Burada, ε_b , bantlar arası geçişi temsil eder. Bantlar arası geçişler çoğu durumda plazma frekansı ω_p ' den daha yüksek frekanslarda gerçekleşir ve bu durumda katkıları sabit ve gerçek olup ε_∞ 'a eşit olur ve Eşitlik (2.26) 'ya indirgenir. Ancak, plazma frekansına yakın bantlar arası geçişin varlığı söz konusu ise $\varepsilon_b \neq \varepsilon_\infty$ 'dur (örneğin altın). Bu, bantlar arası geçişlerin serbest elektron plazma salınımlarını etkilediği anlamına gelir. Altının aksine gümüşün bantlar arası geçişi yaklaşık 300 nm civarında gerçekleşir ve $\varepsilon_b = \varepsilon_\infty$ söz konusu olup $\varepsilon' = 0$ koşulu gerçekleştirildiğinde serbest elektron plazma frekansı ω_p 'yi verir.

2.4.2. Küresel Nanoparçacıklar İçin Yarı Statik Yaklaşım

Bir nanoparçacık üzerine elektromanyetik alan geldiğinde nanoparçacığın iletim elektronları gelen alanın tersi yönünde çekirdeğe göre yerdeğiştirir (Şekil 2.4.2.). Elektron-çekirdek arasındaki Coulomb etkileşiminden dolayı geri çağırıcı kuvvet devreye girer ve böylece, elektron bulutunun ileri-geri salınımına neden olan kolektif salınım hareketi ortaya çıkar. Dipol plazmon rezonansı olarak adlandırılan bu kolektif salınımın frekansı elektron yoğunluğu, yük dağılımının boyutu, şekli ve elektronun etkin kütlesine bağlıdır (Kelly vd. 2003). ε_{ic} parçacığının ve ε_{dis} parçacığının gömülü olduğu konak ortamın dielektrik fonksiyonunu temsil eder. Ayrıca, ε_{ic} parçacığının şeklinden bağımsızdır.

$\hat{x}$, $\hat{y}$ ve $\hat{z}$ kartezyen koordinatlarda birim vektörler olmak üzere elektrik alanının gerçek bileşeni için genel form $\vec{E} = E_x\hat{x} + E_y\hat{y} + E_z\hat{z}$ olarak verilir ve x-y-yönünde ilerleyen z-polarize bir dalga durumu söz konusu olduğundan alanın gerçek bileşeni, $E_z = E_z^0 \cos(kx - \omega t)$ olarak yazılır. Burada, E_z^0 genliktir. Ele alınan problemde kürenin hem iç hem de dış bölgelerinde Maxwell denklemlerinin sağlanması gerektiğinden genel çözümler aşağıdaki Maxwell denklemlerini içerir (Stratton 1941).

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= \frac{\rho}{\varepsilon_0} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ c^2 \vec{\nabla} \times \vec{B} &= -\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\vec{J}}{\varepsilon_0} \end{aligned} \quad (2.29)$$



Şekil 2.9. $k \hat{z}$ polarize $\hat{z}$ yönünde ilerleyen elektromanyetik dalga ile aydınlatılan nano-küre.

Şekil 2.9’ da resmedildiği gibi, uzun dalgaboyu yaklaşımı yapıldığında lazerin elektrik alanı E_0 olarak alınır ve küre boyutu mertebesindeki uzaklıklar için yaklaşık olarak zamanla sabit kalır. Bu durumda Denklem (2.29)’ da $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0$ ve $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$ ’ dır ve alanların rotasyoneli $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$ ve $\vec{\nabla} \times \vec{B} = 0$ ’ dır. Böylece, problem elektrostatik ve manyetostatik denklemlere indirgenir. Bu, statik yükler ve durağan akımlar için elektrik ve manyetizmanın farklı fenomenler olduğu anlamına gelir. Bununla birlikte, manyetik alan katkısı elektrik alan katkısının yanında ihmal edilebilir olduğundan problem yalnızca elektrostatik çerçevede incelenebilir. Ayrıca, iletken metal kürede net yük yoğunluğu $\rho = 0$ olduğundan $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ ’ dır. $\vec{E}(x, y, z)$ vektör alanını hesaplamak için en iyi yöntem $V(x, y, z)$ skaler potansiyeli bulmaktır. Böylece alan, $\vec{E} = -\vec{\nabla} V$ ile verilen eşitlikten kolayca türetilir. Öyleyse, problem Laplace denklemini çözmeye dönüşür: $\nabla^2 V = 0$. Küresel koordinatlarda Laplace denklemi,

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 V}{\partial \varphi^2} = 0 \quad (2.30)$$

ile verilir. Burada, $V(r, \theta, \varphi)$ potansiyelinin çarpanlarına ayrılabilirliği varsayılınsın: $V(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$. küresel koordinatlardaki Laplace eşitliğinde $V(r, \theta, \varphi)$ yerine yazılınsın:

$$\frac{r^2}{R(r)} \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right] = -\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right]$$

Yukarıdaki eşitliği korumanın tek yolu, denklemin her iki tarafının da bir sabite eşit olmasını sağlamakla mümkündür. F , keyfi bir sabit olmak üzere,

$$\frac{r^2}{R(r)} \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right] = F \quad (2.31)$$

$$\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right] = -F \quad (2.32)$$

Laplace denklemi radyal (2.31) ve açısal (2.32) bağımlılığın yer aldığı iki denkleme ayrılır. Ayrıca, açısal bileşen de kendi içinde azimutal ve polar çarpanlarına ayrılırsa azimutal bileşenin çözümü,

$$\Phi = e^{im\varphi} \quad (2.33)$$

olarak bulunur. $\Phi(\varphi)$ 'nin $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ aralığında sürekli olma koşulu vardır: $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$. Öyleyse, $e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)}$ olmak üzere $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ için elde edilir.

Polar denklem, $F = l(l+1)$ ve $x = \cos \theta$ tanımlarıyla aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$(1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} \left[l(l+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right] P = 0$$

Yukarıdaki eşitlik asosiy Legendre denklemi olup çözümü,

$$P(\theta) = P_l^m(\cos \theta) \quad (2.34)$$

olarak verilir. Azimutal denklem (2.33) ve polar denklemin çözümü (2.34) birleştirilirse (2.32) ile verilen açısal denklemin çözümü aşağıdaki gibi elde edilir:

$$Y(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (2.35)$$

Burada, $l = 0, 1, 2 \dots$ ve $m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, l-1$ olmak üzere Denklem (2.35) normalize edilmiş küresel harmonikler olarak adlandırılır.

Radyal denklem için, $R_l(r) = r^n$ çözüm önerisi ile

$$n(n-1)r^{n-2} + \frac{2}{r}nr^{n-1} - \frac{l(l+1)}{r^2}r^n = 0$$

elde edilir. Bu kuadratik denklem, $n = l$ ve $n = -(l+1)$ şeklinde iki kök verir. Öyleyse, radyal denklemin çözümü,

$$R_l(r) = A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \quad (2.36)$$

olarak bulunur. Açısal ve radyal denklemlerin çözümlerinden $V(r, \theta, \varphi)$

$$V_{l,m}(r, \theta, \varphi) = \left[A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \right] \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (2.37)$$

şeklinde bulunur.

Ele alınan problem, Şekil 2.9' dan da anlaşılacağı üzere, eksenel simetri özelliğine sahiptir ve azimutal açıya herhangi bir bağımlılık yoktur. Bu, azimutal denklemin $m = 0$

çözümlerine karşılık gelir. Genel olarak, kürenin içindeki elektrik alanla küre dışındaki elektrik alanının farklı olacağı açıktır. Bu problemde, küreden uzaklaştıkça (yani, $r \rightarrow \infty$) gelen alanın küreden etkilenmeyeceği ortadadır. Ayrıca, kürenin merkezindeki alanın sonlu bir değere sahip olması gerektiği de gözden kaçmamalıdır (sıfırdan farklı).

$m = 0$ olmak üzere $l = 0, 1$ değeri için Denklem (2.37) ile verilen $V_{l,m}(r, \theta, \varphi)$ potansiyel çözümleri incelenir.

– $l = 0$ için

$$V_{00}(r, \theta) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left(A_0 + \frac{B_0}{r} \right)$$

Potansiyelin davranışı, $r \rightarrow 0$ iken $V_{00} = \infty$ ve $r \rightarrow \infty$ iken $V_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} A_0$. Böylece içerdeki ve dışardaki alanlar $\vec{E}_{ic}(r \rightarrow 0) = \infty$ ve $\vec{E}_{dis}(r \rightarrow \infty) = 0$ 'dır. Bu sonuçlar kürenin içindeki ve dışındaki alanın davranış biçimini ihlal eder.

– $l = 1$ için

$$V_{10}(r, \theta) = A_1 r \cos \theta + \frac{B_1 \cos \theta}{r^2}$$

olarak bulunur. Ayrıca, $z = r \cos \theta$ ve $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ olmak üzere eşitlik,

$$V_{10}(r, \theta) = A_1 z + \frac{B_1 z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}}$$

halini alır. $\vec{E} = -\vec{\nabla} V$ olmak üzere, alanın her bir bileşeni için kısmi türevler ayrı ayrı alınır ve gerekli şekilde zincir kuralı uygulanırsa $\vec{E}(x, y, z)$,

$$\vec{E}(x, y, z) = -A_1 \hat{z} - B_1 \left[\frac{\hat{z}}{r^3} - 3z \frac{(x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z})}{r^5} \right] \quad (2.38)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Tablo 2.1. Sınır Koşulları

Küre İçinde ve Dışında	Küre Yüzeyinde (r=a)
Koşul 1: $r \rightarrow \infty$ ve $\vec{E}_{dis} \rightarrow E_0 \hat{z}$	Koşul 3: $\varepsilon_{ic} \vec{E}_{r,ic} = \varepsilon_{dis} \vec{E}_{r,dis}$
Koşul 2: $r \rightarrow 0$ ve $\vec{E}_{ic} \rightarrow$ sonlu	Koşul 4: E_θ ve E_φ sürekli

Çizelge 2.1 ile verilen sınır koşullarından Koşul 1 Denklem (2.38)' e uygulanır,

$$\vec{E}(x, y, z) = -A_1 \hat{z} - B_1 \left[\frac{\hat{z}}{r^3} - 3z \frac{(x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z})}{r^5} \right]$$

ve $r \rightarrow \infty$ ' da ikinci terim sıfıra gider ve

$$-A_{1,dis} = E_0 \quad (2.39)$$

sonucuna ulaşılır. Koşul 2, Denklem (2.38)' e uygulandığında ikinci terim sonsuza gideceğinden katsayı sıfıra eşitlenir: $B_{1,dis} = 0$.

Radyal sınır koşulu uygulanmadan önce alanın radyal bileşenine ihtiyaç vardır. Bunun için alanın kartezyen koordinat ve küresel koordinatlardaki bileşenleri arasında bir ilişki kurulmalıdır. Kartezyen ve küresel koordinatlarda bileşenleri cinsinden elektrik alan, sırasıyla $\vec{E}(x, y, z) = E_x\hat{x} + E_y\hat{y} + E_z\hat{z}$ ve $\vec{E}(r, \theta, \varphi) = E_r\hat{r} + E_\theta\hat{\theta} + E_\varphi\hat{\varphi}$ dir. Birim vektörler arasındaki ilişkiden yararlanılır ve biraz matematiksel manipülasyondan sonra,

$$\begin{aligned} E_r &= \sin \theta \cos \varphi E_x + \sin \theta \sin \varphi E_y + \cos \theta E_z \\ E_\theta &= \cos \theta \cos \varphi E_x + \cos \theta \sin \varphi E_y - \sin \theta E_z \\ E_\varphi &= -\sin \varphi E_x + \cos \varphi E_y \end{aligned} \quad (2.40)$$

halini alır. Koşul 3, hem iç hem de dış alanlara uygulanır. Önce, Denklem (2.40) 'dan alanın küre içindeki radyal bileşeni,

$$\vec{E}_{r,i} = \left[\frac{3B_{1,ic}zx}{r^5} \right] \sin \theta \cos \varphi + \left[\frac{3B_{1,ic}zy}{r^5} \right] \sin \theta \sin \varphi + \left[\frac{3B_{1,ic}z^2}{r^5} - \frac{B_{1,ic}}{r^3} - A_{1,ic} \right] \cos \theta$$

elde edilir ve daha önce bulunan $r \rightarrow 0$ için $B_{1,ic} = 0$ seçimiyle küre içindeki alanın radyal bileşeni,

$$E_{r,ic} = -A_{r,ic} \cos \theta \quad (2.41)$$

olarak bulunur. Ardından, Koşul 3' ü gerçekleştirmek için alanın radyal bileşenin küre dışındaki ifadesi aşağıdaki gibi bulunur.

$$E_{r,dis} = E_0 \cos \theta + B_{1,dis} \left[-\frac{\cos \theta}{r^3} + \frac{3}{r^5} \left(z^2 \cos \theta + \frac{zx^2}{r} + \frac{zy^2}{r} \right) \right] \quad (2.42)$$

Küre yüzeyinde, Denklem (2.41) ve (2.42) kullanılarak Koşul 3 aşağıdaki gibi elde edilir.

$$-\varepsilon_{ic}A_{1,ic} = \varepsilon_{dis} \left[E_0 + 2\frac{B_{1,dis}}{a^3} \right] \quad (2.43)$$

Koşul 4, açısal alanların sürekliliğiyle ilgilidir: $E_{\theta,ic} = E_{\theta,dis}$ ve $E_{\varphi,ic} = E_{\varphi,dis}$. Öyleyse, küre yüzeyinde $E_{\theta,ic} = E_{\theta,dis}$ 'dan

$$E_{\theta,ic} = A_{1,ic} \sin \theta \quad (2.44)$$

ve

$$E_{\theta,dis} = -E_0 \sin \theta + \frac{B_{1,dis}}{r^3} \sin \theta \quad (2.45)$$

şeklinde en sade haliyle bulunur. $r = a$ 'daki sürekliliğinden $A_{1,ic}$ katsayısı şöyle bulunur:

$$A_{1,ic} = -E_0 + \frac{B_{1,dis}}{a^3} \quad (2.46)$$

Benzer süreçler $E_{\varphi,ic}$ ve $E_{\varphi,dis}$ için de gerçekleştirilebilir. Küre içinde ve dışındaki alanları bulmak için çaba sarf edilen bu yolda, Denklemler (2.43) ve (2.46)' dan katsayılar

$$A_{1,ic} = -E_0 \left(\frac{3\varepsilon_{dis}}{\varepsilon_{ic} + 2\varepsilon_{dis}} \right) \quad (2.47)$$

ve

$$B_{1,dis} = a^3 E_0 \left(\frac{\varepsilon_{ic} - \varepsilon_{dis}}{\varepsilon_{ic} + 2\varepsilon_{dis}} \right) \quad (2.48)$$

olarak bulunur. Küre içindeki alan

$$\vec{E}_{ic}(x, y, z) = \left[\frac{3\varepsilon_{dis}}{\varepsilon_{ic} + 2\varepsilon_{dis}} \right] E_0 \hat{z} \quad (2.49)$$

ve dışındaki alan

$$\vec{E}_{dis}(x, y, z) = E_0 \hat{z} - \left[\frac{\varepsilon_{ic} - \varepsilon_{dis}}{\varepsilon_{ic} + 2\varepsilon_{dis}} \right] a^3 E_0 \left[\frac{\hat{z}}{r^3} - \frac{3z(x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z})}{r^5} \right] \quad (2.50)$$

olarak ifade edilir. Denklem (2.50)' de ikinci terim indüklenen dipol alanına karşılık gelir ve indüklenen dipol alanı,

$$\mu_{ind} = \alpha E_0$$

ile verilir ve metal parçacığın polarize edilebilirliği,

$$\alpha = \varrho_d a^3$$

şeklinde verilir (Kelly vd. 2003). Burada,

$$\varrho_d = \frac{\varepsilon_{ic} - \varepsilon_{dis}}{\varepsilon_{ic} + 2\varepsilon_{dis}}. \quad (2.51)$$

ε_{ic} , büyük ölçüde gelen radyasyon alanının dalgaboyuna bağlı olduğundan, Denklem (2.51) ile tanımlanan ϱ_d , bir metal parçacığın dipol rezonansı için kilit rol oynar. Bu eşitlikten rezonans koşulu, indüklenen alanı en büyük yapacak olan $\varepsilon_{ic} = -2\varepsilon_{dis}$ ' in sağlanmasıyla elde edilir (Fröhlich modu olarak da bilinir (Fröhlich 1958) ve en düşük mertebeli yüzey modudur). Rezonans koşulu, görünür spektrumdaki dalgaboyları için oluşur. Bu rezonans koşulu, lokalize yüzey plazmon rezonanslarının temelini oluşturur ve SERS uygulamalarında elektromanyetik alan artış mekanizmasında önemli rol alır. Polarize edilebilirlik tanımından sonra, Denklem (2.50) yeniden düzenlenir.

$$\vec{E}_{dis}(x, y, z) = E_0 \hat{z} - \alpha E_0 \left[\frac{\hat{z}}{r^3} - \frac{3z(x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z})}{r^5} \right] \quad (2.52)$$

Metal nanoparçacığın dışındaki elektrik alan için elde edilen Denklem (2.52), serbest

uzayın ε_0 dielektrik geçirgenliği ile karşılaştırıldığı zaman nanoparçacığın bir ortamdaki elektriksel davranışını somutlaştıran dielektrik kavramının önemini ortaya koyar. Dielektrik kavramı, elektrik alana konulan bir malzemenin davranışını tanımlar ve α polarize edilebilirlik eşitliğinden anlaşılacağı üzere malzemenin polaritesi ile yakından ilişkilidir. Ayrıca, Denklem (2.52)'nin ikinci teriminden, artırılmış alanın r^{-3} ile azaldığı anlaşılır. Bu, nanoparçacık çevresinde sınırlı bir algılama hacminin varlığına işaret eder (Kosuda vd. 2019).

Esasen karmaşık bir fonksiyon olan malzemenin dielektrik fonksiyonu,

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$$

ile verilir. Negatif gerçek ve pozitif sanal dielektrik bileşenlerine sahip olan malzemelerde negatif gerçek bileşen saçılmadan, pozitif sanal bileşen ise soğurmada sorumludur. Buradan hareketle, bir kürenin sırasıyla saçılma σ_{sca} ve soğurma σ_{abs} kesitleri,

$$\sigma_{sca} = \frac{8}{3}x^4 |\varrho_d|^2 \quad (2.53)$$

ve

$$\sigma_{abs} = 4\pi a^2 x \text{Im} \{ \varrho_d \} \quad (2.54)$$

şeklinde verilir. Burada x aşağıdaki gibi tanımlanmıştır,

$$x = \frac{2\pi a \varepsilon_{dis}^{1/2}}{\lambda}.$$

Bir metal nanoparçacığın sönme kesiti σ_{ext} , saçılma ve soğurma kesitlerinin toplamı olmak üzere aşağıdaki gibi verilir,

$$\sigma_{ext} = \Lambda \frac{a^3 \varepsilon_{dis}^{3/2}}{\lambda} \left[\frac{\varepsilon_{ic}''}{(\varepsilon_{ic}' + 2\varepsilon_{dis})^2 + (\varepsilon_{ic}'')^2} \right]. \quad (2.55)$$

Buradan, rezonans koşulu sağlandığında ve parçacığın dielektrik fonksiyonunun sanal bileşeni yeterince küçük ve pozitif olduğunda sönme kesiti en yüksek değerine ulaşır. Dalga boyuna bağlı olan bu eşitlikten anlaşılacağı üzere parçacığın içinde gömülü olduğu ortamın dielektrik sabiti değiştikçe sönme spektrumunun maksimum dalgaboyu değerinde (λ_{max}) kayma gözlenir. Bu kayma, parçacığın içinde bulunduğu ortamdaki değişikliklere karşı duyarlı olduğunu gösterir ve algılama deneylerinde önemli yere sahiptir.

2.5. Mie Teorisi

Yarı-statik yaklaşımda, parçacık gelen alanın dalgaboyuna kıyasla küçük olduğu için gelen alan parçacığın farklı noktalarına ulaşmak için zaman harcamaz ve gecikme etkileri dikkati alınmaz. Ayrıca, Fröhlich koşulu ($\varepsilon' = -2\varepsilon_{dis}$) karşılandığında rezonans gerçekleşir ve böylece gelen alan artırılır. Dipol görevi gören nanoparçacık için inşa edilen teori, 100 nm altında boyuta sahip küresel ve elipsoidal parçacıklar için oldukça iyi bir yaklaşım sağlar. Ancak, parçacık hacmi üzerinde gelen alanın önemli faz değişimlerinden dolayı yarı-statik yaklaşımın doğrulanmadığı daha büyük çaplı parçacıklar için

elektrodinamik yaklaşımı ele almak gerekir. 1908’ de Gustav Mie Maxwell denklemlerini kullanarak, metalik nanoparçacıkların parlak renkleri için klasik bir açıklama sunan ve rastgele boyuttaki küresel parçacıkların sönme, saçılma ve soğurma spektrumlarını tanımlayan eksiksiz bir teori geliştirdi (Mie 1908). Ayrıca, Mie’ nin çözümleri küresel olmayan parçacıkların analizi içinde sağlam bir başlangıç noktası sunar. Mie’ nin ardından Gans ise bu çözümleri küresel altın (Gans 1912) ve gümüş (Gans 1915) parçacıklara genişletti.

Mie teorisini kullanarak ele alınan problemde, gelen ve saçılan alan vektör küresel harmonikler olarak ele alınır ve seri açılımı yapılır. Böylece, kaplanmış kürelere veya birden fazla küreye kolayca genişletilebilir. Problemin çözümü için küresel koordinatlarda skaler Helmholtz denklemi çözülür. Ardından vektör dalga denklemi yazılır, seri açılım gerçekleştirilir ve belirli optik özelliklere karşılık gelen açılım katsayıları elde edilir.

Kaynakların hariç tutulduğu doğrusal, homojen, izotropik bir ortamın kapalı alanı içinde zaman harmonik bir elektromanyetik alanı karakterize eden herhangi bir $\vec{C}$ vektörü,

$$\vec{\nabla} \vec{\nabla} \cdot \vec{C} - \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{C} + k^2 \vec{C} = 0 \quad (2.56)$$

şeklinde verilen diferansiyel denklemi karşılar (Stratton 1941). $\vec{C}$ vektörü kartezyen koordinatlarda bileşenlerine ayrıldığında birbirinden bağımsız olan üç denklem ile ifade edilebilir. Bu durumda

$$\nabla^2 C_i + k^2 C_i = 0 \quad (2.57)$$

halini alır ($i = x, y, z$) ve ∇^2 operatörü hem eğrisel hem de kartezyen koordinatlarda ifade edilebilir. Öyleyse, Ψ skaler fonksiyon olmak üzere, (2.57) ile verilen skaler Helmholtz denkleminin bir çözümü

$$\nabla^2 \Psi + k^2 \Psi = 0 \quad (2.58)$$

verilsin. Zaman harmonik Ψ skaler fonksiyon, $\Psi = \psi(r, \theta, \varphi) e^{-i\omega t}$ olmak üzere, $\psi(r, \theta, \varphi)$ fonksiyonu değişkenlerine ayrılabilir bir fonksiyondur. Radyal denklemin çözümünden, j_n ve y_n ile verilen birinci ve ikinci tür küresel Bessel fonksiyonları elde edilir (Arfken vd. 2012). ψ ’ nin θ ’ ya bağlı olan bileşenin çözümü, n ve m mertebesinde birinci tür Asosiy Legendre polinomlarıdır: $\Theta(\theta) = P_n^m(\cos \theta)$. Son olarak, φ ’ ye bağlı bileşenin çözümünden tek (o) ve çift (e) fonksiyonlar aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\begin{aligned} \Phi_o(\varphi) &= \sin(m\varphi) \\ \Phi_e(\varphi) &= \cos(m\varphi) \end{aligned} \quad (2.59)$$

Açısal bileşenler birleştirilir,

$$\begin{aligned} Y_{(o)n}^m &= \zeta_{nm}^{1/2} P_n^m(\cos \theta) \sin m\varphi \\ Y_{(e)n}^m &= \zeta_{nm}^{1/2} P_n^m(\cos \theta) \cos m\varphi \end{aligned} \quad (2.60)$$

ve küresel harmonikler elde edilir. Burada, küresel harmoniklerin normalizasyon katsayı-

SİS1

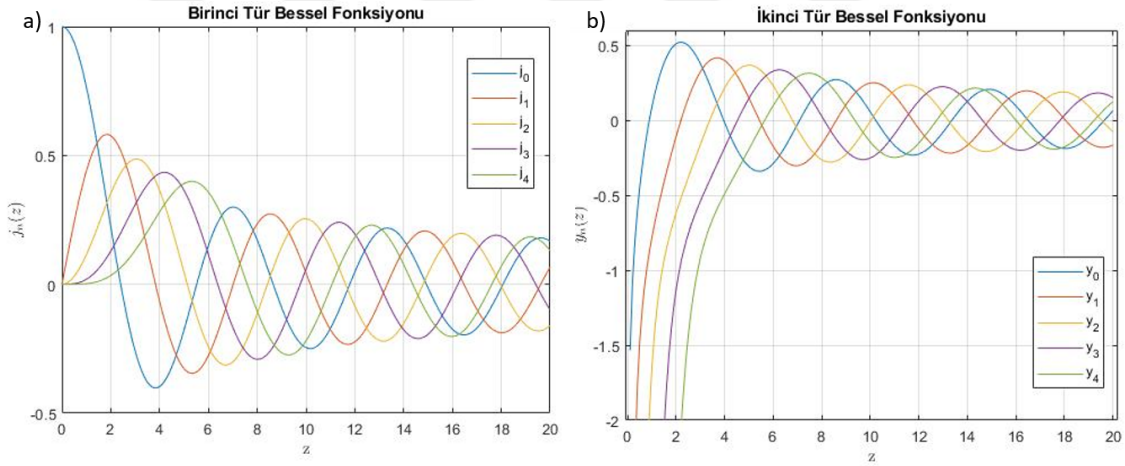
$$\zeta_{nm}^{1/2} = \sqrt{\frac{(2n+1)(n-m)!}{4\pi(n+m)!} \varepsilon_m}$$

ile verilir. Basitlik açısından, tek ve çift çözümler için $\sigma = \{o, e\}$ tanımı yapılır ve açılmal çözüm seti tek bir çatı altında yazılır: $Y_{\sigma n}^m(\theta, \varphi)$. Burada, $n = 0, 1, 2 \dots \infty$ ve $m = 0, 1, 2 \dots n$ şeklindedir. $\psi(r, \theta, \varphi)$ için en genel çözüm radyal ve açılmal bileşenlerin bir araya getirilmesiyle

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{\sigma} \sum_n \sum_m z_n(\rho) Y_{\sigma n}^m(\theta, \varphi) \quad (2.61)$$

elde edilir ve $\rho = kr$ 'dir. Küresel kutupsal koordinatlarda skaler dalga denklemini sağlayan herhangi bir fonksiyonun, yukarıdaki eşitlikte yer alan fonksiyon aracılığıyla sonsuz seri açılımı gerçekleştirilebilir. Burada, $z_n(\rho)$, dört küresel Bessel fonksiyonundan herhangi birisidir.

Bir küre yüzeyine gelen elektromanyetik dalganın küre içinde ve küre dışındaki çözümünde hangi tür küresel Bessel fonksiyonunun yer alacağı, çözümün asimptotik davranışından kolayca belirlenir. Şekil 2.10' da birinci ve ikinci tür (Neumann olarak da adlandırılır) Bessel fonksiyonları $z_n(\rho)$ 'nin bir fonksiyonu olacak şekilde ilk beş n değeri için MATLAB programı kullanılarak elde edilmiştir. Bu fonksiyonların orijin ve sonsuzdaki asimptotik davranışlarından, küre içinde j_n 'in ($z_n^{(1)}$) kullanılması gerektiği ortaya çıkar. Ancak, küre dışındaki bölgelerde j_n ve y_n iyi davranışlıdır ve saçılmış elektromanyetik alan her ikisinin kombinasyonunu içerir: $j_n + iy_n$ birinci tür Hankel ($z_n^{(3)}$ veya $h^{(1)}$) ve $j_n - iy_n$ ikinci tür Hankel ($z_n^{(4)}$ veya $h^{(2)}$).



Şekil 2.10. a) Birinci tür ve b) ikinci tür küresel Bessel Fonksiyonları. Grafikler MATLAB aracılığıyla çizilmiştir.

Birçok uygulamada vektör küresel harmonikler (VKH), vektör Helmholtz denkleminin küresel koordinatlardaki çözümlerinin temel kümesi olarak tanımlanabilir (skaler küresel harmoniklerin bir uzantısıdır). Bu durumda VKH, skaler Helmholtz denkleminin $\vec{k}$ dalga vektörlü çözümleri olan skaler fonksiyonlar tarafından üretilir. Bu VKH'ın bileşenleri, küresel koordinat tabanlı vektörlerle ifade edilen karmaşık değerlere sahip fonksiyonlardır.

Üretici fonksiyon $\psi_{\sigma nm}(r, \theta, \varphi)$ ile ilişkili olan ve eşitlik (2.56)'yı sağlayacak üç bağımsız vektör çözümü

$$\begin{aligned}
\vec{L}_{\sigma nm} &= \vec{\nabla} \psi_{\sigma nm} \\
\vec{M}_{\sigma nm} &= \vec{\nabla} \times \vec{r} \psi_{\sigma nm} \\
\vec{N}_{\sigma nm} &= \frac{1}{k} \vec{\nabla} \times \vec{M}_{\sigma nm}
\end{aligned} \tag{2.62}$$

şeklinde olsun. Burada $\vec{r}$ yarıçap vektörüdür. (2.62)' den yola çıkarak $\vec{M}_{\sigma nm}$ vektörü,

$$\vec{M} = \vec{L} \times \vec{r} = \frac{1}{k} \vec{\nabla} \times \vec{N}$$

gibi yazılabilir. Aynı üretici $\psi_{\sigma nm}$ fonksiyonu için (2.62)' den,

$$\vec{L}_{\sigma nm} \cdot \vec{M}_{\sigma nm} = 0$$

sonucuna ulaşılır ve $\vec{L}_{\sigma nm}$ ve $\vec{M}_{\sigma nm}$ ' nin birbirine dik olduğu açıktır. Bunların yanı sıra bir vektörü tanımlayabilmek için o vektörün diverjansının ve rotasyonelinin bilinmesi gerekir. Ayrıca, elektromanyetik alanların tanımlanması için bu vektörlere ihtiyaç vardır. Yukarıdaki tanımlamalar kullanılarak birkaç vektör cebir hesabı yapılır ve vektör alanlarının rotasyoneli ve diverjansı

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla} \times \vec{L}_{\sigma nm} &= 0 \\
\vec{\nabla} \cdot \vec{L}_{\sigma nm} &= \nabla^2 \psi_{\sigma nm} = -k^2
\end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla} \cdot \vec{M}_{\sigma nm} &= \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_{\sigma nm} = 0 \\
\vec{\nabla} \times \vec{M}_{\sigma nm} &= k \vec{N}_{\sigma nm} \\
\vec{\nabla} \times \vec{N}_{\sigma nm} &= k \vec{M}_{\sigma nm}
\end{aligned}$$

olarak elde edilir. $\vec{L}_{\sigma nm}$ vektör alanının boyuna harmoniklerini temsil etmek üzere, $\vec{M}_{\sigma nm}$ ve $\vec{N}_{\sigma nm}$ vektör alanlarının açıkça bir elektromanyetik alanın istenen özelliklerine sahiptir. $\vec{M}_{\sigma nm}$ ve $\vec{N}_{\sigma nm}$ vektörleri sıfır diverjanslı, vektör dalga denklemini sağlayan ve her ikisi de birbiriyle orantılı olan alanlardır. Böylece, $\vec{M}_{\sigma nm}$ ve $\vec{N}_{\sigma nm}$ vektörleri sırasıyla manyetik ve elektrik alanları temsil eder (Stratton 1941). Eşitlik (2.62)' ye göre $\vec{N}_{\sigma nm}$ elektrik alanının vektör küresel harmoniğinin çift fonksiyon bileşeni

$$\begin{aligned}
\vec{N}_{enm} &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \cos(m\varphi) n(n+1) P_n^m(\cos\theta) \hat{r} \\
&+ \cos(m\varphi) \frac{dP_n^m}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\theta} \\
&- m \sin(m\varphi) \frac{P_n^m}{\sin\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\varphi}
\end{aligned} \tag{2.63}$$

ve tek fonksiyon bileşeni

$$\begin{aligned}
\vec{N}_{onm} &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \sin(m\varphi) n(n+1) P_n^m(\cos\theta) \hat{r} \\
&+ \sin(m\varphi) \frac{dP_n^m}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\theta} \\
&+ m \sin(m\varphi) \frac{P_n^m}{\sin\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\varphi}
\end{aligned} \tag{2.64}$$

şeklindedir. Benzer süreç $\vec{M}_{\sigma nm}$ için de izlenir.

Şekil 2.11' de görüldüğü gibi küresel iletken bir küre $\hat{z}$ polarize bir düzlem dalga ile uyarılıyor. Karmaşık yapılı düzlem dalganın gerçek bileşeni,

$$\vec{E}_i = E_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{z}$$

şeklinde verilir. E_0 gelen alanın karmaşık genliğinin gerçek bileşenidir. Örneğin, herhangi bir $f_{\theta, \varphi}$ fonksiyonu, küresel harmonikler cinsinden

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{\sigma} \sum_n \sum_m a_{\sigma nm} Y_{\sigma n}^m(\theta, \varphi)$$

seriye açılabilir. Burada $a_{\sigma nm}$ açılım katsayısıdır. Öyleyse, küre yüzeyinde herhangi bir yerdeki herhangi bir $f(\theta, \varphi)$ fonksiyonunda olduğu gibi gelen alanın vektör küresel harmonik açılımı açıkça

$$\vec{E}_i = \sum_n \sum_m \left[\left(B_{enm} \vec{M}_{enm} + B_{onm} \vec{M}_{onm} \right) + \left(A_{enm} \vec{N}_{enm} + A_{onm} \vec{N}_{onm} \right) \right] \quad (2.65)$$

şeklinde ifade edilebilir (Bohren ve Huffman 1998). Burada B_{enm} (B_{onm}) gelen radyasyon alanının çift (tek) fonksiyonlu manyetik alan bileşeninin açılım katsayısı olmak üzere A_{enm} (A_{onm}) gelen radyasyon alanının çift (tek) fonksiyonlu elektrik alan bileşeninin açılım katsayısıdır.

Ayrıca, $\vec{N}_{enm}$ ve $\vec{N}_{nm}$ vektörleri,

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \vec{N}_{en'm'} \cdot \vec{N}_{onm} \sin \theta d\theta d\varphi = 0 \quad (2.66)$$

şeklinde birbirine dik olup diğer varyasyonları da karşılıklı olarak birbirine dik ortogonal fonksiyon kümelerini oluştururlar. VSH için ortogonallik özelliğinden yararlanılarak ilgili vektörlerin açılım katsayıları basit matematiksel hileler aracılığıyla kolayca elde edilir.

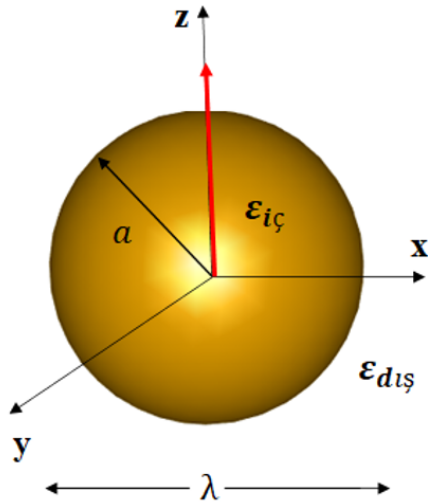
Örneğin, B_{onm} katsayısını bulmak için gelen radyasyon alanının her iki tarafı $\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \vec{M}_{en'm'} \cdot \vec{M}_{onm} \sin \theta d\theta d\varphi$ ile çarpılır. Öyleyse,

$$B_{onm} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \vec{E}_i \cdot \vec{M}_{onm} \sin \theta d\theta d\varphi}{\left| \vec{M}_{onm} \right|^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta d\varphi} \quad (2.67)$$

olarak bulunur. Diklik bağıntısından $B_{enm} = A_{onm} = 0$. Ayrıca, 1 değeri dışında m' nin tüm değerleri için katsayılar hesabı sıfırdır. Böylece gelen radyasyon alanı,

$$\vec{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} \left(B_{on1} \vec{M}_{on1}^{(1)} + A_{en1} \vec{N}_{en1}^{(1)} \right) \quad (2.68)$$

olarak ifade edilir. (2.68)' de kullanılan üst indis ⁽¹⁾, gelen alanın orijinde sonlu olması gerektiğini temsil eden 1. tür küresel Bessel fonksiyonuna atıfta bulunmak için eklenir.



Şekil 2.11. a yarıçaplı nanoparçacık ile λ dalgaboylu $\hat{z}$ polarize bir elektromanyetik dalga ile uyarılıyor ($a \ll \lambda$ veya $a/\lambda \approx 1$ ya da daha büyük).

Gelen radyasyon alanını elde etmek için B_{on1} ve A_{en1} n. mertebe Legendre polinomlarının belirli özelliklerinden yararlanarak

$$\begin{aligned} B_{on1} &= i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)} \\ A_{en1} &= -i^{(n+1)} E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)} \end{aligned} \quad (2.69)$$

bulunur ve (2.68)' de yerine yazılarak gelen radyasyon alanı aşağıdaki gibi elde edilir,

$$\vec{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(\vec{M}_{on1}^{(1)} - i \vec{N}_{en1}^{(1)} \right) \quad (2.70)$$

Zaman-harmonik bir elektromanyetik alanın bileşenleri

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} &= 0 \\ \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} &= 0 \end{aligned}$$

ile verilen Helmholtz eşitliğini sağlamalıdır. Alanlar diverjanssızdır ($\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ ve $\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0$) ve birbirinden bağımsız değildir. $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ olmak üzere alanların birbiriyle olan ilişkisi,

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{E} &= i\omega\mu\vec{H} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= -i\omega\epsilon\vec{E} \end{aligned}$$

ile verilir. Benzer süreç izlenir ve elektromanyetik alanın manyetik alan bileşeni de aşağıdaki gibi yazılır.

$$\vec{H}_i = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(\vec{M}_{en1}^{(1)} + i \vec{N}_{on1}^{(1)} \right) \quad (2.71)$$

Hem saçılan alan hem de küre içindeki alan $M_{\sigma nm}$ ve $N_{\sigma nm}$ vektör küresel harmoniklerin sonsuz serisi olarak tanımlanmalıdır. Küre içinde iyi davranışlı bir üretici fonksiyon gerektiğinden birinci tür küresel Bessel fonksiyonu j_n seçilir. Böylece, VKH ile ilişkili nanoparçacık içindeki alan

$$\begin{aligned}\vec{E}_{ic} &= E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(c_n \vec{M}_{on1}^{(1)} - i d_n \vec{N}_{en1}^{(1)} \right) \\ \vec{H}_{ic} &= \frac{-k_{ic}}{\omega \mu_{ic}} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(d_n \vec{M}_{en1}^{(1)} + i c_n \vec{N}_{on1}^{(1)} \right)\end{aligned}\quad (2.72)$$

şeklinde verilir. k_{ic} küre içindeki alanın dalga vektörü ve μ_{ic} nanoparçacığın manyetik geçirgenliğidir. c_n ve d_n karmaşık değerli VKH'lerin açılım katsayılarıdır ve nanoparçacığın iç optik tepkisini karakterize eder.

Ancak, saçılan alan söz konusu olduğunda elektromanyetik alan küre yüzeyinden uzak mesafelere doğru yol alır ve bu durumda hem j_n hem de y_n iyi davranışlıdır. Böylece her iki fonksiyonun kombinasyonunu içeren $h_n^{(1)}$ ve $h_n^{(2)}$ kullanılabilir. Küresel Hankel fonksiyonlarının asimptotik davranışı incelendiğinde $h_n^{(1)}$ küre yüzeyinden uzaklaşan $h_n^{(2)}$ ise küre yüzeyine gelen küresel dalgayı temsil eder. Saçılan alan söz konusu olduğundan küre dışında $h_n^{(1)}$ kullanımı uygundur. Böylece,

$$\begin{aligned}\vec{E}_s &= E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(-b_n \vec{M}_{on1}^{(3)} + i a_n \vec{N}_{en1}^{(3)} \right) \\ \vec{H}_s &= \frac{k_M}{\omega \mu_M} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(a_n \vec{M}_{en1}^{(3)} + i b_n \vec{N}_{on1}^{(3)} \right)\end{aligned}\quad (2.73)$$

olarak VKH'ler cinsinden saçılan alan tanımlanır. (2.72) ve (2.73)'teki a_n , b_n , c_n ve d_n katsayıları, küresel parçacıkların ağırlıklandırılmış normal modlarının üst üste binmesidir (Bohren ve Huffman 1998). Saçılma (a_n ve b_n) ve soğurma katsayıları (c_n ve d_n), gözlemlenebilir niceliklerin (örneğin, ortamın özelliklerinden nasıl etkilendiği ya da parçacık boyutu veya optik özelliklerine nasıl bağlı olduğu) doğasını anlamak için elde edilir. Öyleyse, $r = a'$ da sınır koşulları yazılır. Küre yüzeyinde elektrik ve manyetik alan bileşenleri için alan korunumundan ifade edilen sınır koşulları,

$$\begin{aligned}\left(\vec{E}_i + \vec{E}_s - \vec{E}_{ic} \right) \times \hat{r} &= 0 \\ \left(\vec{H}_i + \vec{H}_s - \vec{H}_{ic} \right) \times \hat{r} &= 0\end{aligned}$$

şeklinde dir. Sınır koşulları (2.72) ve (2.73)'e uygulanırsa

$$\begin{aligned}j^n(mx) c_n + h_n^{(1)}(x) b_n &= j^n(x) \\ \mu_m [mx j_n(mx)]' c_n + \mu_{ic} [x h_n^{(1)}(x)]' b_n &= \mu_{ic} [x j_n(x)]' \\ \mu_M m j_n(mx) d_n + \mu_{ic} h_n^{(1)}(x) a_n &= \mu_{ic} j_n(x) \\ [mx j_n(mx)]' d_n + m [x h_n^{(1)}(x)]' a_n &= m [x j_n(x)]'\end{aligned}\quad (2.74)$$

elde edilir ve m bağıl kırılma indisi (k_{ic}/k_M) ve $x = ka'$ dır. Üretme fonksiyonlarının

özelliklerinden faydalanılır ve biraz matematiksel manipülasyondan sonra saçılma katsayıları sırasıyla

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.75)$$

ve

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.76)$$

şeklinde elde edilir ve burada katsayıları karmaşadan uzak tutmak adına Riccati-Bessel fonksiyonları tanıtılmıştır: $\psi(\rho) = \rho j_n(\rho)$ ve $\xi(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$.

Saçılan ve gelen alanların, $M_{\sigma mn}$ ve $N_{\sigma mn}$ vektör küresel harmoniklerin katsayılarının oranı sırasıyla nanoparçacığın optik tepkisini karakterize eden manyetik ve elektrik duyarlılıklarını verir: Γ_n^m, Γ_n^e . Duyarlılıklar karmaşıktır ve gelen radyasyon alanının frekansına bağlıdır. Örneğin, $[\Gamma_n^m]^{-1}$ ve $[\Gamma_n^e]^{-1}$ değerleri ≈ 0 ise optik tepkideki artış en yüksek değere ulaşır ve rezonans meydana gelir. Ayrıca, $n = 1$ 'deki rezonans Γ_n^m için dipolar manyetik rezonans iken Γ_n^e ise dipolar elektrik rezonanstır ($n = 2$ için kuadrupol, $n = 3$ için oktipol, vd.) ve kürenin lokalize yüzey plazmon rezonansları olarak bilinir.

2.6. Fano Rezonansları

Hem temel bilimlerde hem de pratik uygulamalarda büyük öneme sahip olan rezonanslar, evrenin en büyük mesafelerinden, temel parçacıkların en küçük boyutlarına kadar her yerde karşılaşılan doğal olaylardır (Stockman 2010). Rezonant bir sistem, belli bir frekansta kendisini tekrar eden salınım hareketi gerçekleştirir. Bu sistem, doğal frekanslarından biriyle eşleşecek periyodik salınımlı bir dış kuvvete maruz kalırsa rezonansa girer ve her periyotta bu kuvvetten enerji alarak genliğini artırır. Metalik nanoparçacıklar üzerine gönderilen elektromanyetik alanla çok güçlü bir şekilde etkileşir ve lokalize yüzey plazmonları olarak adlandırılan kolektif elektron salınımları başlar. Böylece, ışığı nm ölçekte 10^5 ya da daha büyük yoğunluklarda sıcak noktalara hapsederek kişiye ışığı manipüle etme yollarının kapısını açar (Stockman 2011; Berini ve Leon 2011; Stockman vd. 1996).

İki ya da daha fazla nanoparçacıktan oluşan parçacık kümeleri her bir elemanın kendi plazmonlarından kaynaklı eşsiz plazmon modları kümesi sergiler. Bu modlar, küme elemanındaki plazmonların göreceli fazına bağlı olarak farklı enerjilerde uyarılabilir çiftlenimli rezonatör sistemleridir ve özünde elektromanyetik olarak indüklenmiş şeffaflık (**EIT**) ve Fano Rezonansları (**FR**) gibi zengin fenomenleri destekler.

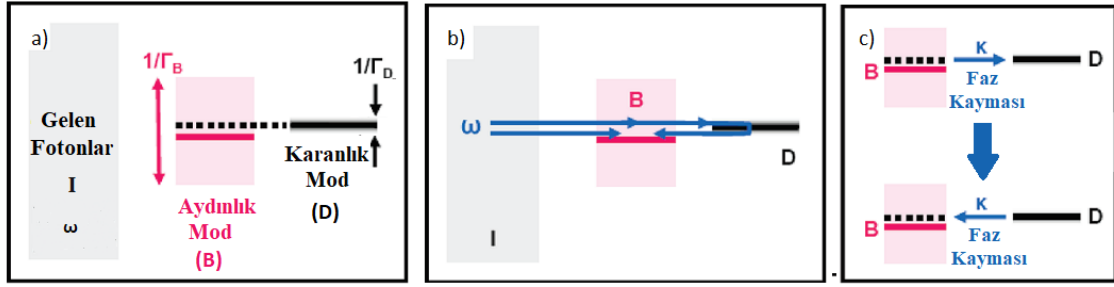
Fano rezonansları, başlangıç durumundan son duruma kadar olan ki enerji transferinin gerçekleştiği sistemlerde karşımıza çıkan genel bir olgu olup yıkıcı girişimle birlikte enerji transferinin azaldığı bir fenomendir. FR' nin tanımlanmasının ardından, ilk başlarda atomik (Fano 1961) ve yarı iletkenlerdeki çiftlenimli kuantum kuyuları (Falst vd. 1997) gibi kuantum mekaniksel sistemlerde incelenmiştir ve ardından klasik sistemlerde ve birbiriyle etkileşen plazmonik yapılarda da gözlenmiştir (Christ vd. 2007; Zhang vd. 2008; Mirin vd. 2009). Genel olarak, nano ölçekte karşımıza çıkan FR fenomeni, iki farklı uyarım yolunun yıkıcı girişimiyle tanımlanır. Özellikle, bir yolda sürekli durum diğerinde

de ayrık durum uyarılırsa spektrumda bir dip olarak kendisini gösterem FR ortaya çıkar. Bu rezonansların en tanımlayıcı özelliği, yapıcı ve yıkıcı girişimlerin bir arada bulunmasıyla sergilediği asimetrik profillerdir (Luk'Yanchuk vd. 2010). Sürekli bir durum olarak değerlendirilen plazmonik bir sistem ile ayrık durumu temsil eden iki seviyeli kuantum yayıcı çiftlenim yaparsa yol girişim etkileri ortaya çıkar ve FR görünür hale gelir. Böyle bir sistemde FR kullanılarak sıcak noktadaki yoğunluğun (karanlık sıcak rezonanslar (Stockman 2010)) veya plazmonik salınımların yaşam sürelerinin artırılması (Yıldız vd. 2020; Chu vd. 2010) gibi lineer sistemler üzerinde kontrol sağlanır. Bunun yanı sıra ikinci- (Gunay vd. 2020) ve üçüncü-harmonik üretimi (Metzger vd. 2014) ve dört-dalga karışımı (Singh vd. 2016) gibi lineer olmayan dönüşüm süreçleri üzerinde de kontrol sağlanabilir (Turkpençe vd. 2013).

Birkaç on nm ya da daha büyük boyutlardaki metal nanoparçacıklar üzerine gelen radyasyonu güçlü bir şekilde saçar. Böylece, plazmon salınımlarının rezonans profilleri genişler ve plazmonik sistemin matlaşmasına sebep olur. Bu durum, plazmonik malzemeyi uygulamalarda daha az istenir hale getirir. Ancak, ışıkla uyarılabilen ve optik spektrumda nispeten daha geniş spektral aralığı kaplayan aydınlık mod ile daha dar bir spektral aralıkta bulunan ve karanlık mod olarak adlandırılan optik alanın girişimi, normal koşullarda kendi başına belirgin olmayan karanlık mod rezonansının dışı vurumunu artırır (Stockman vd. 2001). Böylece, karanlık mod aydınlık plazmon rezonansından güç alır ve FR'nin asimetrik pik ve dip özelliği olarak ortaya çıkar (Fan vd. 2010). Tam da bu noktada FR spektrumundaki karanlık mod rezonanslarının önemi anlaşılır: spektrumda bir dip olarak görünen karanlık sıcak nokta rezonansları, durağan durum genliklerinin minimum olduğu bu yerde daha fazla alan biriktirir ve böylece daha uzun süre boyunca plazmon yakalayabilir (Vogel ve Sperling 2014).

Fano girişimi bir frekans diyagramıyla ele alınırsa diyagram; sürekliliği temsil eden bir foton (**I**), bu süreklilikle çiftlenim yapan aydınlık mod (supr-radiant, **B**) ve yalnızca yakın alanın aracılık etmesiyle aydınlık modla çiftlenim yapan karanlık mod (sub-radiant, **D**) elemanlarından oluşur (Şekil 2.12a). Eğer, **B** ve **D** modlarının yakın optik alanları birbiriyle çakışırsa ve modlardan biri bir diğerini uyarırsa aralarında çiftlenim meydana gelir. Çiftlenim, **B** ve **D** modların rezonanslarında gerçekleşir ve enerji transferinden dolayı faz kayması da burada olur (Şekil 2.6.c). Şekil 2.12b' de verildiği gibi aydınlık mod iki yolla uyarılabilir. Birincisi, aydınlık mod doğrudan ω frekanslı foton ile uyarılabilir. İkincisi, gelen foton önce aydınlık modu uyarır ve bu mod enerjisini karanlık moda aktarır. Ardından, karanlık mod bir miktar enerji çalarak kalan enerjiyi aydınlık moda aktarır ve böylece aydınlık modu uyarma süreci tamamlanmış olur (Fan vd. 2010). Bu süreçte, 0 ile π arasında değişen bir faz kayması ortaya çıkar. Böylelikle, Şekil 2.12b' de gösterildiği gibi, iki yol aydınlık modun polarizasyonunu iptal ederek yıkıcı bir şekilde girişim yapar ve rezonans spektrumunda bazen taban çizgisine kadar ulaşabilen asimetrik dip olarak adlandırılan şeffaflık penceresi ortaya çıkar (Fan vd. 2010). Ayrıca, aydınlık modun yaşam süresi ışınlı ve ışınlımsız kayıplardan dolayı genişleyen bir bozunma hızına (Γ_B) sahipken, aydınlık modun spektral genişliği içinde yer alan karanlık modun yaşam süresi ise ışınlımsız kayıpların baskınlığından dolayı bozunma hızı (Γ_D) daha az bir genişleme sergiler.

20. yy' ın neredeyse sonuna kadar FR fenomeni temel olarak kuantum mekaniksel sistemlerde çalışılmış olmasına rağmen sonraki dönemlerde plazmoniklerin koherent et-



Şekil 2.12. Plazmonik Fano girişimini açıklayan şemalar. a) Enerji bakımından birbirleriyle örtüşen aydınlık ve karanlık mod. Aydınlık mod gelen fotonla doğrudan uyarılırken karanlık mod yakın alan çiftlenimi aracılığıyla aydınlık mod tarafından uyarılabilir. Γ_B ve Γ_D sırasıyla aydınlık ve karanlık modların bozunma hızıdır. b) Aydınlık mod, iki yolla uyarılabilir: $I \rightarrow B$ ya da $I \rightarrow B \rightarrow D \rightarrow B$. c) K optik yakın alanların çiftlenmesini temsil eder ve enerji transferi bu şekilde gerçekleşir. İki mod arasındaki enerjinin aktarımı sırasında faz kayması burada gerçekleşir (Fan vd. 2010).

kiler yaratma konusunda sunduğu kolaylıklardan dolayı, plazmonik alanı FR üretimi ve uygulamalarında oldukça aktif rol oynamıştır (Verellen vd. 2009; Dutta vd. 2019; Ye vd. 2012; Zhang vd. 2013). Birden çok metalik nanoparçacıkların bir araya getirilerek elde edilen plazmonik oligomerlerde boyut, şekil ve parçacıklar arası mesafenin ayarlanmasıyla istenen optik tepki elde edilebilir. Bireysel parçacıkların lokalize yüzey plazmonları arasındaki girişimden kaynaklı modların hibridizasyonu, saçılma ya da sönme spektrumlarında FR' nin görünmesine yol açar (Hentschel vd. 2010). Klasik plazmonik sistem olan oligomerlerde tüm plazmon salınımları aynı fazda salınırsa net dipol moment artar ve aydınlık modu oluşturarak spektrumda geniş pik verir. Aksine, plazmon salınımlarının aynı fazda salınmadığı ve net dipol momentin azaldığı durumda yıkıcı girişimin neden olduğu karanlık mod ortaya çıkar. Bu mod, spektrumda bir dip ya da "şeffaflık penceresi" olarak kendisini belli eder. Aydınlık ve karanlık mod rezonanslarında gerçekleşen çiftlenim esasen şeffaflık penceresinin derinliğini etkileyen önemli bir kavramdır. İster iki parçacıktan oluşan bir dimer isterse birden çok parçacıktan oluşan bir oligomer olsun parçacıklar arası mesafenin değiştirilmesi modlar arası çiftlenim gücünü etkileyecektir. Parçacıklar arasındaki mesafe artarsa çiftlenim gücü azalacak ve bir eşikten sonra Fano dip derinliği tamamen gözden kaybolacaktır. Ancak, parçacıklar arası mesafe küçük hale geldiğinde çiftlenim artacak ve şanslıysak eğer şeffaflık penceresi neredeyse sıfır düzeyine ulaşacaktır. Böylece, çiftlenim etkisinden faydalanarak FR' nin yol açtığı şeffaflık penceresi modüle edilebilir. Bunların yanı sıra, farklı kayıp kanalları (ışınımlı, ışıınımsız) da karmaşık bir şekilde FR' yi etkiler ve bunları modellemek oldukça zordur (Gallinet ve Martin 2011). Ancak, nümerik simülasyonlarda ya da deneylerde bahsedilen anaolojilerin kullanımı bu gibi karmaşık sistemleri anlamak ve onları gerçekleştirmek için güçlü bir öngörü sağlar.

FR özelliği sergileyen sistemde çiftlenimli yapının yoğun sıcak nokta bölgesindeki enerji, şeffaflık penceresinin ortaya çıktığı karanlık rezonanslar tarafından yakalanabilir ve zaten yoğun olan sıcak noktanın yoğunluğu daha büyük ölçüde artırılabilir (Rahmani vd. 2012). En yüksek sıcak nokta yoğunluğunun bulunduğu FR' nin dip konum pozisyonu, uyarıcı lazer frekansı ve Stokes frekanslarında ayarlanırsa büyük Raman sinyal artışları elde edilebilir. Bu durumda FR' nin fiziksel önemi ve kaynağı birden fazla yaklaşım

kullanılarak modellenabilir ve teorik olarak açıklanabilir (Joe vd. 2006). Hiç şüphesiz ki fizikteki en yaygın modelleme araçlarının başında klasik osilatörler gelir. Hele ki ister kuantum mekaniksel sistemler olsun ister klasik sistemler olsun rezonanslar söz konusu olduğunda osilatör sistemleri, fiziksel içgörüyü kaybetmeden kişiye matematiksel olarak sistemi basitleştirme fırsatı sunar.

FR' nda karşılaşılan sıfır genliğin fiziksel anlamını anlamak için, yalnızca tek bir tanesinin sürüldüğü çiftlenimli sarkaç sisteminde durağan durum genlikleri elde edilecek ve Bulgular kısmında sonuçlar tartışılacaktır. Bu yaklaşımla, sistemin ilgili mod frekanslarının yakınından sürücü kuvvet geçtiği zaman bu kuvvetin faz davranışları hakkında fikir sahibi olunur. Nihayet, FR' de karşılaşılan şeffaflık penceresi ya da genliğin sıfır noktasının fiziksel mekanizmasını anlamaya bir adım daha yaklaşmış olunur. En son olarak, Fano asimetri parametresi q klasik sistemdeki kuantum analogunu incelenecek ve Bulgular kısmında değerlendirmesi yapılacaktır.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Sınır Eleman Yöntemi (BEM)

Plazmonik alanı gücünü yüzey plazmonlarından alır ve yüzey plazmonları metal/dielektrik arayüzde gerçekleşen kolektif elektron salınımlarıdır (Maier 2007). Işığı nanometre ölçekte hapsedmek ve manipüle etmek için bu salınımların lokalizasyonu sağlanabilir. Böylece ışığın kırınım sınırının üstesinden gelinir ve optiklerin mikrometre uzunluk ölçeği ile nanoyapıların nanometre uzunluk ölçeği arasında köprü kurulabilir. Özellikle, yüzey plazmonlarının nanoparçacık yüzeyinin etrafında hapsedilmesiyle elde edilen lokalize yüzey plazmonları, alan artışına dayalı spektroskopilerde önemli rol oynar (Nie ve Emory 1997). Birbirine yakın iki nanoparçacıktan oluşan bir dimer sistemi ya da ikiden daha fazla nanoparçacığın yer aldığı nanoparçacık kümelerinden oluşan konfigürasyonlarda parçacıkların boyutları, geometrileri ve birbirleri arasındaki uzaklığın değiştirilmesiyle ayarlanabilir plazmonik bantlara ve güçlü alan artışlara neden olabilir (Gunnarsson vd. 2004). Böyle bir plazmonik sistemin yakınında bulunan moleküller ya da kuantum yayıcılar (QE) gibi yardımcı nesnelerin bu alanlara bağlanmasıyla sistem daha verimli bir şekilde kullanılır. Maxwell denklemlerinin çözümü ile ilgili olan plazmonik nanoparçacıkların simülasyonu hesaplamalı elektrodinamik şemaları aracılığıyla gerçekleştirilir. Bunlar, genel olarak dielektrik/metalik cisimlerin varlığında bir ortam için Maxwell denklemlerinin nümerik çözümüne dayalı yöntemlerden oluşur.

Maxwell denklemlerin çözümüne dayalı hesaplamalar; Zamanda Sonlu Farklar (FDTD- Finite Difference Time Domain) (Yee 1966), Ayrık Dipol Yaklaşımı (DDA- Discrete Dipole Approximation) (Draine 1988), Sınır Eleman Yöntemi (BEM- Boundary Element Method) (Hall 1994) şeklinde genel Maxwell çözümleri kullanılarak gerçekleştirilir. FDTD yöntemi, Maxwell denklemlerinin uzamsal (1966' da Yee tarafından inşa edilen (Yee 1966), doğrusal bir Kartezyen ızgara içinde) ve zamansal alanda ayrıklaştırılmasına dayanır. Bu yöntem aracılığıyla zaman alanında doğrusal olmayan optik simülasyon hesaplamaları ve doğrusal olmayan etkiler malzemelere veya ortamlara uygulanarak hesaplamalar gerçekleştirilebilir. Hesaplama bölgesi, hesaplama geometrisini kesmek için mükemmel şekilde eşleşen katmanlarla (PML- Prefectly Matching Layers) çevrilir. Böylece belirlenen sınır bölgeleri, gönderilen elektromanyetik dalgayı hesaplama alanına geri yollamadan emer. Bu hesaplama bölgesinde elektrik ve manyetik alanlar, Maxwell denklemleri çözülerek zaman alanındaki simülasyon bölgesinin her bir noktası için hesaplanır. Oldukça genel bir varsayıma sahip olan DDA; en karmaşık geometrilerden en basit geometrilere kadar sistemi etkileşimli dipol olarak ele alan ve bu sistemin optik davranışını inceleyen yarı-analitik hacim integral yöntemidir. FDTD ve DDA' ya kıyasla daha az genel olan BEM' de cisimler homojen ve izotropik kabul edilir ve tüm hacim yerine yalnızca dielektrik malzemeler arasındaki sınırların ayrıklaştırılmasına dayalı hesaplamaları içerir. BEM' de ayrıklaştırılan her bir yüzey elemanı Green fonksiyonlarına bağlanır ve Maxwell denklemleri aracılığıyla elemanların yüzey yükleri hesaplanır.

Bu tez çalışmasında plazmonik nanoparçacıkların elektromanyetik özellikleri üzerine gerçekleştirilecek simülasyon hesaplamaları için MNPBEM araç kutusu kullanılmıştır. MNPBEM; birbirinden dik arayüzlerle ayrılmış homojen ve izotropik dielektrik fonksiyonlu cisimler için sınır eleman yönteminden (BEM) yararlanan Maxwell denklem denklemlerinin çözüldüğü MATLAB tabanlı bir araç kutusudur (Garcia 2011; Hohenester ve

Krenn 2005; Kern ve Martin 2009). MNPBEM' in mevcut versiyonu ayrıca saçılma, soğurma ve ysonme gibi optik spektrumları, düzlem dalga uyarımı (planewave excitation) ve dipol uyarımlarını hesaplamaya izin verir. Tipik deneylerde ve güneş pili gibi uygulamalarda plazmonik nanoyapı üzerine gönderilen kaynak (source) bir düzlem dalga gibi davranır. Burada düzlem dalga uyarımı yapının uyarılma frekansı ile eşleştğinde lokalize yüzey plazmon modunu sürer. Tek bir uyarılmış plazmon modunun uzaysal profili $\vec{E}_1(r)$ olmak üzere hesaplamalarda gerekli profil MNPBEM ile hesaplanabilir. Bu çalışmada, Grup IV tabanlı bireysel nanoparçacıkların büyüklük, çevrelerini saran ortamın dielektrik özellikleri ve dimeri oluşturan nanoparçacıklar arasındaki farklı uzaklık gibi değişkenlerin bir fonksiyonu olarak saçılma, soğurma ve sönme kesitleri ve yakın alan özellikleri MNPBEM aracılığıyla hesaplanacak ve en sık kullanılan plazmonik malzeme olan altın ile karşılaştırılacaktır.

3.2. BEM ile Yüzey Yüklerini Hesaplama

BEM hesaplama şemasını kullanan MNPBEM araç kutusunda dielektrik nanoparçacıklar ∂V_i keskin sınırlarla ayrılmış izotropik dielektrik fonksiyon $\varepsilon_i(\omega)$ ile tanımlanır (Hohenester ve Trugler 2012). Simülasyonu gerçekleştirecek nanoparçacıklar bir düzlem dalgayla ya da parçacık yakınındaki dipol alanı ile uyarılabilir. Uyarılan nanoparçacıklar polarize olur ve elektromanyetik alan indüklenir. Simülasyonu gerçekleştirecek nanoparçacıklar için bu indüklenen alanlar belirli bir dış pertürbasyon için hesaplanır. Hesaplama, Maxwell denklemlerini çözmeyi ve nanoparçacık sınırındaki uygun sınır koşullarını kullanmayı içerir.

3.2.1. BEM' de Yarı-Statik Yaklaşım

Gelen ışığın dalgaboyunun nanoparçacık boyutlarından çok daha büyük olduğu ve gecikme etkilerinin dikkate alınmadığı yarı-statik yaklaşımda elektrostatik potansiyel için ya Poission ya da Laplace denklemi çözülür. Gauss birim sisteminde, homojen bir ortamda bulunan nokta benzeri bir kaynak için elektrostatik Green fonksiyonu kullanarak,

$$\nabla^2 G(r, r') = 4\pi\delta(r - r')$$

şeklinde tanımlanan Poission denkleminin çözümü elde edilir. ∂V_i keskin sınırlarla ayrılmış $\varepsilon_i(\omega)$ dielektrik fonksiyonlu bir nanoparçacık olması durumunda, $r_i \in V_i$ bölgesi içinde çözüm

$$\phi(r) = \phi_{dis}(r) + \oint_{V_i} G(r, s) \sigma(s) da \quad (3.77)$$

şeklinde verilir. Eşitlik (3.77), parçacık sınırları dışındaki her yerde Poisson ve Laplace denklemlerini sağlar. Ayrıca, eşitlikte yer alan ϕ_{dis} dış elektrostatik potansiyeli ve $\sigma(s)$ ise keskin ∂V_i parçacık sınırındaki yüzey yük dağılımını temsil eder.

Dielektrik yerdeğiştirmenin sürekliliğinden

$$\Lambda \sigma \oint \frac{\partial G(s, s')}{\partial n} \sigma(s) da' = -\frac{\partial \phi_{dis}(s)}{\partial n} \quad (3.78)$$

ile verilen sınır integral denklemi elde edilir. Burada Λ

$$\Lambda = 2\pi \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

şeklindedir. Denklem (3.78) ile verilen sınır integralinin çözümü σ yüzey yük dağılımını verir. n yüzey normali olmak üzere $\frac{\partial}{\partial n}$, türevin dış yüzey normali boyunca alınacağını belirtir. Ayrıca, ε_1 nanoparçacığın dielektrik fonksiyonu iken ε_2 ise nanoparçacığın içinde bulunduğu ortamın dielektrik fonksiyonunu temsil eder. Denklem (3.78)' te yer alan integral, BEM yaklaşımı çerçevesinde yüzey elemanlarının toplamı olarak ifade edilebilir. Bir nanoparçacık yüzeyinde ayırık yüzey yükleri σ_i olmak üzere BEM yaklaşımının uygulandığı Denklem (3.78) artık

$$\Lambda \sigma_i + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{ij} \sigma_j = - \left(\frac{\partial \phi_{dis}}{\partial n} \right)_i \quad (3.79)$$

halini alır. Denklem (3.79), yarı-statik bölgede BEM yaklaşımının ana denklemini oluşturmaktadır.

3.2.2. BEM ile Tam Maxwell Denklemleri

Bir önceki bölümde gelen alanın dalgaboyu nanoparçacık boyutuna göre büyük olduğundan skaler potansiyel için (veya vektör potansiyel de olabilir) Helmholtz denklemi çözülmeyip doğrudan Poisson denklemi göz önüne alınmıştır. Ancak, tam Maxwell denklemleri çözülrken hem skaler hem de vektör potansiyeli Helmholtz denklemlerini yerine getirmelidir (de Abajo ve Howie 2002). Yarı-statik yaklaşımda olduğu gibi uygun Green fonksiyonu

$$(\nabla^2 + k_i^2) G_i(r, r') = -4\pi\delta(r - r')$$

şeklinde tanımlanır. Burada $G_i(r, r')$ aşağıdaki gibi verilir,

$$G_i(r, r') = \frac{e^{ik_i|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}.$$

Burada, $k_i, r \in V_i$ ' de tanımlanan dalga sayısı olmak üzere $k_i = \sqrt{\varepsilon_i}k$ ile verilir (c ışık hızı ve k ışığın boşluktaki dalga sayısıdır ve aralarında $k = \frac{\omega}{c}$ ilişkisi vardır). Dielektrik ortam için skaler potansiyel ϕ

$$\phi(r) = \phi_{dis}(r) + \oint_{V_i} G_i(r, s) \sigma_i(s) da \quad (3.80)$$

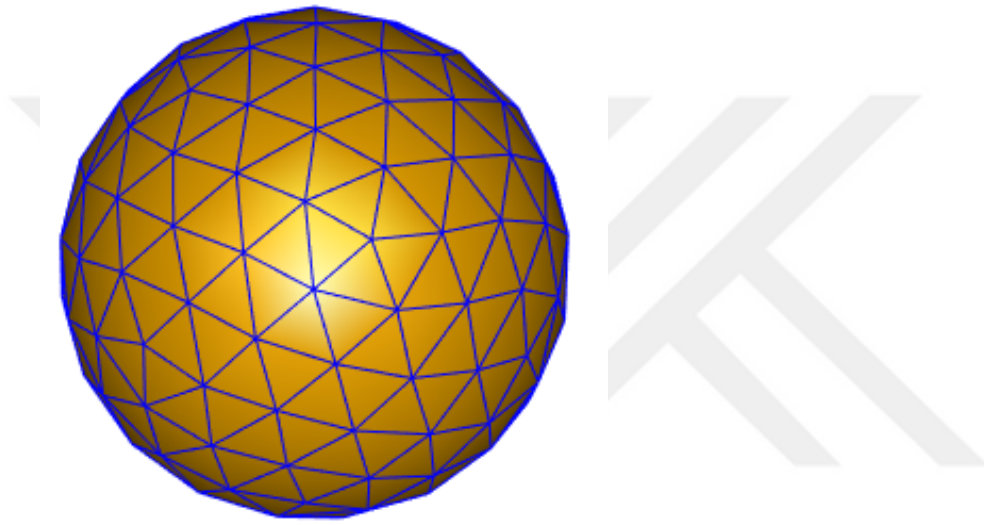
ve $\vec{A}$ vektör potansiyeli

$$\vec{A}(r) = \vec{A}_{dis}(r) + \oint_{V_i} G_i(r, s) \vec{h}_i(s) da \quad (3.81)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem (3.80) ve (3.81), parçacık sınırları dışındaki her yerde Helmholtz denklemlerini sağlar. İlgili eşitliklerde yer alan σ_i ve $\vec{h}_i$ sırasıyla yüzey yükü ve akım dağılımlarını temsil eder. ϕ_{dis} ve $\vec{A}_{dis}$ sırasıyla nanoparçacığı uyaran dış perturbasyonu temsil eden skaler ve vektör potansiyelleridir. Yarı-statik bölgede gerçekleştirildiği gibi bu bölümde de (3.80) ve (3.81) ile verilen sınır integralleri sınır elemanları üzerinden toplamlara dönüştürülür. Yüzey yükleri ve akımları hesaplandıktan sonra $\vec{E} = ik\vec{A} - \nabla\phi$ ve $\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ aracılığıyla alanlar hesaplanabilir.

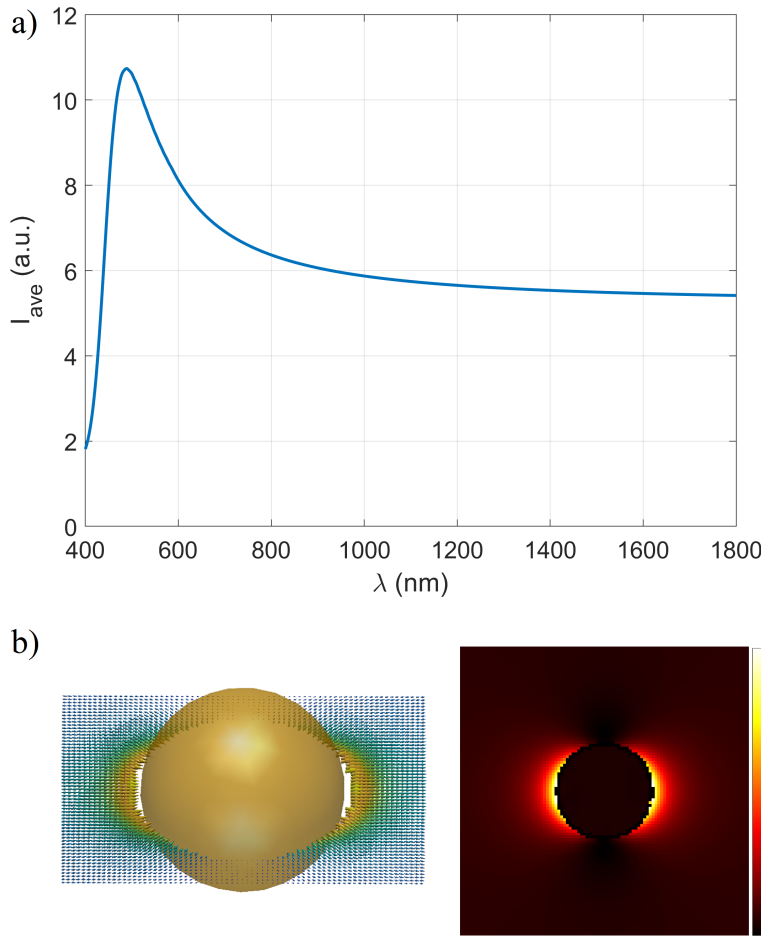
3.3. MNPBEM İle Yakın Alan Simülasyonu

Plazmonik nanoparçacıkların simülasyonunda Maxwell denklem çözücü olarak nanoparçacıkların arayüzlerle ayrılmış homojen ve izotropik dielektrik fonksiyonlara sahip malzemelerden oluştuğu varsayımına dayanan sınır eleman yöntemi olan BEM hesaplama şeması kullanılmıştır. Bu yaklaşım içinde Maxwell denklemleri yüzey yükleri ve akımları hesaplanarak çözülür. Yüzey yükleri ve akımları hem parçacık sınırında hem de parçacık etrafında başka yerlerde elektromanyetik alanları ve potansiyelleri hesaplamaya olanak tanır. MNPBEM simülasyonlarında nanoparçacıkların yüzeyleri belirli sayıda eş üçgenler bir araya getirilerek oluşturulur. MNPBEM kullanılarak yüzeyi 144 eş üçgene bölünmüş 100 nm çaplı nanoparçacık Şekil 3.1’ de verilmiştir.



Şekil 3.1. MNPBEM ile oluşturulmuş 100 nm çaplı nanoküre. Nanoparçacık yüzeyi 144 adet eş üçgenden oluşturulur.

Ayrıca, bir parçacığın etrafındaki elektrik alan vektör çizgilerini ve alan yoğunluğunu görselleştirmek için nanoparçacık yakınında lokalize edilen alan yoğunluğunu hesaplamak gerekir. Gelen alan E_0 ve nanoparçacık etrafında lokalize edilen alan E olmak üzere alan yoğunluğu $I(\omega) = \frac{|E|^2}{|E_0|^2}$ ile hesaplanır. MNPBEM araç kutusu ile 144 eş üçgenden oluşan 40 nm çapında HfN tabanlı nanoparçacık oluşturulmuştur. Önce nanoparçacık yüzeyinde yüzey yükleri hesaplanır. Ardından, yüzey yükleri nanoparçacık etrafındaki elektrik alanları elde etmek için kullanılır ve nanoparçacık etrafında lokalize edilen ortalama alan yoğunluğu I_{ave} elde edilir. Şekil 3.2a’ da gösterildiği gibi, nanoparçacık etrafındaki ortalama alan yoğunluğu 489 nm’ de elde edilmiştir. Yakın alan hesaplamasıyla elde edilen pik konumu ile nanoparçacık uyarılmıştır. Böylece, Şekil 3.2b ve c’ de gösterilen nanoparçacık etrafındaki elektrik alan vektörleri ve lokalize edilen alan yoğunluğu görselleri elde edilmiştir.

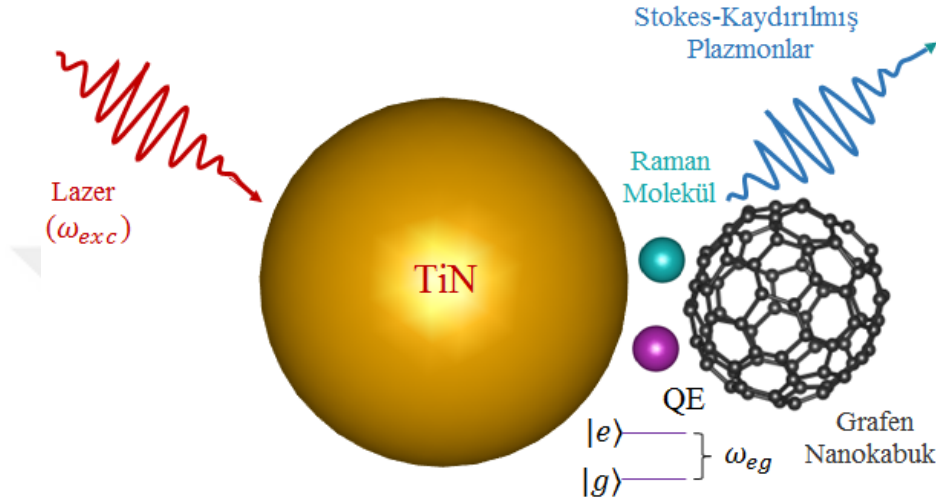


Şekil 3.2. a) BEM simülasyonları ile hesaplanan 40 nm çaplı HfN’ den oluşan nanoparçacığın ortalama elektrik alan yoğunluğu (I_{ave}) eğrisi. b) 489 nm uyarma dalga boyu altında Nanoparçacık etrafındaki elektrik alan vektörleri ve nanoparçacık etrafında lokalize edilen alanın görüntüsü.

3.4. Sessiz-Sinyal Artışı İçin Analitik Model

Plazmonik özellik sergileyen bir nanoyapı üzerine gelen elektromanyetik alanın nanoyapı tarafından lokalize edilmesiyle artışı sağlanan alan kuantum nesneleri (QE) kullanılarak daha da artırılabilir. Ancak, küçük bölgelere hapsedilmiş ve daha da artırılmış olan bu alan Raman aktif molekülün deforme olmasına ya da fazla ısıdan kaynaklı parçalanmasına yol açabilir. İstenmeyen bu durumun önüne geçmek için sessiz-artış adı verilen yöntemle (Postaci vd. 2018) molekülün zarar görmesi engellenebilir ve molekülden alınan Raman sinyalinin artışı sağlanabilir. Sessiz-artış yönteminde Stokes-kaydırılmış Raman modlarının tepkisinde yol girişim etkileri rol oynar. Doktora tez çalışmamda daha önce kullanılan bu yöntemi, aynı anda çoklu titreşim modlarının tespit edilebildiği sessiz-artışın spektral konumunu ayarlanabilir hale getirmek için genişletiyorum. Spektral ayar iki farklı yöntemle yapılabilir. İlk yöntem QE’ nin yer aldığı TiN-grafenden oluşan dimer yapısını kullanarak, ikinci yöntem de grafenin yer aldığı TiN-TiN dimer yapısından oluşan sistem kullanılarak gerçekleştirilecektir.

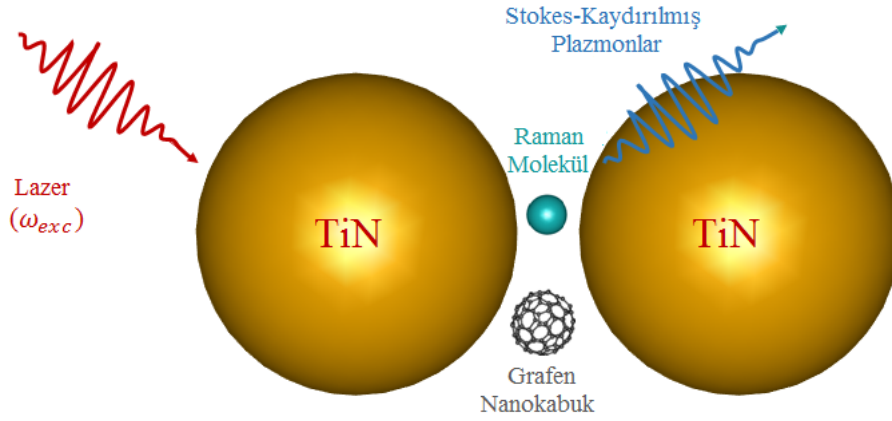
Referans verilen çalışmada incelenen çift plazmon-rezonans profili ile SERS sinyalindeki daha fazla artış yeniden ele alınmıştır. Çalışmamdaki ana amaç, sessiz-artış fenomeninin spektral ayarlamasını yapmaktır. Klasik sistem, iki plazmon modu sergileyen (lazer kaynağının dalga boyu ve Stokes-kaydırılmış plazmon modu ile örtüşen) plazmonik yapılardan ve bir Raman raportör molekülünden oluşur. Ek olarak, referans çalışmada doğrusal olmayan Fano artış için sıcak noktaya çok yakın bir kuantum yayıcı (QE) yerleştirilmiştir.



Şekil 3.3. TiN ve grafenden oluşan dimer sisteminin arasına yerleştirilen QE (mor) ve Stokes kaydırmalı sinyalin ortaya çıktığı $\hat{a}_G$ ($\hat{a}_R$) modu ile etkileşime girer. Raman aktif molekülü (turkuaz) dimer boşluğunun diğer tarafında yer alır. Böylece, Raman aktif molekülünden alınan sinyal, orijinal sıcak nokta yoğunluğunu artırmadan QE aracılığıyla artırılır.

Bu çalışmada, grafen nano kabuk referans çalışmasında yer alan metal nanopartiküllerden biriyle değiştirilir (Gencaslan vd. 2022). Raman süreci ve sessiz-artış, gelen bir lazerin (ω_{exc}) plazmon modlarından birini ($\hat{a}$) uyardığı ve sıcak noktanın yakınında konumlanan Raman-aktif molekülün Stokes-Raman sürecini indüklediği şekilde gerçekleşir. Stokes-kaydırılmış Raman plazmon modu ($\hat{a}_R$) daha düşük enerjiye sahiptir ve spektral konumu Raman-aktif molekülün titreşim moduna bağlıdır. QE ve Stokes-kaydırmalı plazmon modu arasındaki çiftlenim nedeniyle, SERS sinyali daha da artırılabilir. Ek olarak, bu daha fazla artış, (i) ikinci plazmon modunun spektral konumu (Şekil 3.3) veya (ii) optik özellikleri dış bir elektrik alanı tarafından ayarlanabildiğinden, QE' yi grafen nanoyapı ile değiştirerek (Şekil 3.4) sağlanabilir. Ayrıca, incelenilen sessiz-artış şemasındaki en önemli nokta, TiN nanoparçacıkları tarafından üretilen plazmonik alan ile QE veya grafen kabuk arasındaki etkileşim olduğundan, daha karmaşık ve uyarılması zor olan yüksek mertebeli plazmon modları (kuadrupol, oktopol vb.) uyarmak yerine her iki model sistemde de dipol plazmon modu uyarılır.

İkinci yaklaşım, QE yerine grafen nano yapısını kullandığından, çiftlenimli sistemin dinamikleri, bir sonraki bölümde açıklandığı gibi, durağan-durumda tam olarak çözülebilir (zamandan bağımsız) hareket denkleminde elde edilebilir.



Şekil 3.4. Dimer sistemi iki TiN nanopartikülden oluşur. Raman modlarının spektral ayarı için grafen, daha fazla artış elde etmek için QE ile değiştirilir.

3.4.1. Zamana Bağlı Durağan-Durum Genliği

İlk yaklaşımda, sırasıyla 200 nm ve 10 nm çaplarında birbirinden 6 nm mesafeyle ayrılmış TiN nano parçacık ve 0.5 nm kalınlıklı, $\mu = 1.5$ eV kimyasal potansiyele sahip grafen nanokabuktan oluşan bir plazmonik dimer sistemi tasarlanmıştır. MNPBEM araç kutusu kullanılarak Maxwell denkleminin 3B çözümü aracılığıyla ilk olarak plazmon modlarının rezonans dalga boyları için özel değerler belirlenmiştir. Ardından, lazer kaynağı (ω_{exc}), TiN nanoparçacığının LSP modunu uyarır. Doğrusal olmayan Raman dönüştürme işlemi (bundan Raman aktif molekülü sorumludur), ω_R frekanslı Stokes kaydırmalı Raman modunu (yani grafen plazmon modunu) oluşturur. Grafen plazmonları, taban durum $|g\rangle$ ve uyarılmış durum $|e\rangle$ ile iki seviyeli bir sistem olarak kabul edilen QE ile güçlü bir şekilde etkileşime girer ve karşılık gelen enerji ω_{eg} ’ dir. Sistemin toplam Hamiltonyeni bileşenleri cinsinden,

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_0 &= \hbar\Omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar\Omega_G\hat{a}_G^\dagger\hat{a}_G + \hbar\Omega_{ph}\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a}_{ph} \\
 \hat{H}_P &= i\hbar\varepsilon\hat{a}^\dagger e^{-i\omega_{exc}t} + h.c \\
 \hat{H}_{QE} &= \hbar\omega_{eg}|e\rangle\langle e| \\
 \hat{H}_{int} &= \hbar f\hat{a}_G^\dagger|g\rangle\langle e| + h.c \\
 \hat{H}_R &= \hbar\chi(\hat{a}_G^\dagger\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a} + h.c) + (i\hbar\varepsilon_{ph}\hat{a}_{ph}^\dagger e^{-i\omega_{ph}t} + h.c)
 \end{aligned} \tag{3.82}$$

şeklinde yazılır. $\hat{H}_0$ sadece plazmon modlarının enerjilerini değil, aynı zamanda fononların enerjilerini de içerir; burada $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$, $\hat{a}_G^\dagger(\hat{a}_G)$ ve $\hat{a}_{ph}^\dagger(\hat{a}_{ph})$, sırasıyla uyarılmış plazmon modunun, Stokes-kaydırılmış plazmon modunun (grafen plazmon modu) ve fonon modunun yaratma (yok etme) operatörleridir. Ayrıca Ω , Ω_G ve Ω_{ph} ilgili modların rezonans frekanslarıdır. Stokes-kaydırılmış plazmon modu ve QE arasındaki çiftlenim gücü (f), toplam Hamiltonyene $\hat{H}_{int}$ teriminde eklenir ve $\hat{H}_P$ ise lazerin enerjisidir (ω_{exc} frekanslı). Heisenberg denklemleri $i\hbar\dot{\hat{a}} = [\hat{a}, \hat{H}]$ kullanılır ve α , α_G , α_{ph} , ρ_{ge} ve ρ_{ee} karmaşık genlikler $\hat{a}$, $\hat{a}_G$, $\hat{a}_{ph}$, $\hat{\rho}_{ge}$ ve $\hat{\rho}_{ee}$ operatörleri ile değiştirilerek hesaplanır (Jaynes ve Cummings 1963). Heisenberg eşitliği kullanılarak hareket denklemleri şu şekilde elde edilir,

$$\begin{aligned}
\dot{\hat{a}} &= -i\Omega\hat{a} - i\chi^*\hat{a}_{ph}\hat{a}_G + \varepsilon e^{-i\omega_{exc}t} \\
\dot{\hat{a}_{ph}} &= -i\Omega_{ph}\hat{a}_{ph} - i\chi\hat{a}_G^\dagger\hat{a} + \varepsilon_{ph}e^{-i\omega_{ph}t} \\
\dot{\hat{\rho}_{ge}} &= -i\omega_{eg}\hat{\rho}_{ge} + ify\hat{a}_G \\
\dot{\hat{\rho}_{ee}} &= if^*\hat{a}_G^\dagger\hat{\rho}_{ge} - if\hat{a}_G\hat{\rho}_{ge}^\dagger \\
\dot{\hat{a}_G} &= -i\Omega_G\hat{a}_G - if^*\hat{\rho}_{ge} - i\chi\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a}.
\end{aligned} \tag{3.83}$$

$\gamma, \gamma_G, \gamma_{ph}, \gamma_{ge}$ ve γ_{ee} sırasıyla uyarılmış ve Stokes-kaydırmalı plazmon modlarının, titreşim modu ve grafen plazmonlarının ve yoğunluk matrisi elemanlarının bozunma hızlarıdır. durağan durumda sistem, ω_{exc} sürücü frekansı ile etkileşimli osilatörler gibi davranır. Bu nedenle, hareket denklemleri seti,

$$\begin{aligned}
[i(\Omega - \omega_{exc}) + \gamma]\alpha &= \varepsilon - i\chi^*\alpha_{ph}\alpha_G \\
[i(\Omega_{ph} - \omega_{ph}) + \gamma_{ph}]\alpha_{ph} &= -i\chi\alpha_G^*\alpha + \varepsilon_{ph} \\
[i(\omega_{eg} - \omega_R) + \gamma_{ge}]\rho_{ge} &= ify\alpha_G \\
\gamma_{ee}\rho_{ee} &= if\alpha_G^*\rho_{ge} - if^*\alpha_G\rho_{ge}^* \\
[i(\Omega_G - \omega_R) + \gamma_G]\alpha_G &= -if^*\rho_{ge} - i\chi\alpha_{ph}^*\alpha
\end{aligned} \tag{3.84}$$

ile verilir. Durağan-durumda, tüm modlar

$$\begin{aligned}
\alpha(t) &= \tilde{\alpha}e^{-i\omega_{exc}t} \\
\alpha_{ph}(t) &= \tilde{\alpha}_{ph}e^{-i\omega_{ph}t} \\
\rho_{ge}(t) &= \tilde{\rho}_{ge}e^{-i\omega_Rt} \\
\rho_{ee}(t) &= \tilde{\rho}_{ge} \\
\alpha_G(t) &= \tilde{\alpha}_Ge^{-i\omega_Rt}
\end{aligned} \tag{3.85}$$

şeklinde osile eder. Raman süreçlerinde enerjinin korunumu ve üstel terimlerin iptali nedeniyle, Stokes-kaydırmalı Raman dönüşümünün durağan-durum genliği,

$$\tilde{\alpha}_R = \frac{-i\chi\varepsilon_{ph}^*}{\beta_{ph}^*f_1(\omega_{eg}) - |\chi|^2|\tilde{\alpha}|^2}\tilde{\alpha}, \tag{3.86}$$

olarak bulunur. Eşitlikte yer alan $f_1(\omega_{eg})$

$$f_1(\omega_{eg}) = [i(\Omega_G - \omega_R) + \gamma_G] - \frac{|f|^2y}{[i(\omega_{eg} - \omega_R) + \gamma_{eg}]}, \tag{3.87}$$

ve β_{ph}

$$\beta_{ph} = i(\Omega_{ph} - \omega_{ph}) + \gamma_{ph}.$$

olarak verilir. Ayrıca $y = \rho_{ee} - \rho_{gg}$ popülasyon inversion parametresidir.

Ayrıca, teorik ve nümerik hesaplamalarda kullanılmak üzere TiN ve grafenin bozunma hızları sırasıyla $\sim 10^{13}$ Hz ve $\sim 10^{12}$ Hz olarak alınmıştır. QE' nin dielektrik

sabiti için Lorentz dielektrik sabiti kullanılır (Pelton vd. 2010). Nümerik hesaplamalar boyunca QE' nin bozunma hızı $\gamma_{eg} \sim 10^{13}$ Hz ve diğer parametreler ise $\gamma_{ph} = 10^{-3}\omega_{exc}$, $\chi = 10^{-5}\omega_{exc}$ ve $\varepsilon_{ph} = \varepsilon = 10^{-1}\omega_{exc}$ olarak alınmıştır.

3.4.2. Zamandan Bağımsız Durağan-Durum Genliği

Dimer sistemi, Şekil ??' de gösterildiği gibi birbirinden 12 nm ile ayrılan 400 nm ve 200 nm çaplarına sahip iki TiN nanoparçacıktan oluşur. Grafen, dimer arasındaki sıcak noktaya çok yakın konumlandırılmıştır. Raman aktif molekül dimer boşluğunun diğer tarafına getirilerek doğrusal olmayan Raman dönüşümü gerçekleşmesi sağlanmıştır. Böyle bir sistemin Hamiltoniyeni,

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \hbar\Omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar\Omega_R\hat{a}_R^\dagger\hat{a}_R + \hbar\Omega_{ph}\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a}_{ph} \\ \hat{H}_P &= i\hbar\varepsilon\hat{a}^\dagger e^{-i\omega_{exc}t} + h.c \\ \hat{H}_G &= \hbar\Omega_G\hat{a}_G^\dagger\hat{a}_G \\ \hat{H}_{int} &= \hbar f\hat{a}_R^\dagger\hat{a}_G + h.c \\ \hat{H}_R &= (\hbar\chi\hat{a}_R^\dagger\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a} + h.c) + (i\hbar\varepsilon_{ph}\hat{a}_{ph}^\dagger e^{-i\omega_{ph}t} + h.c).\end{aligned}\tag{3.88}$$

bileşenlerinin toplamı olarak yazılabilir. Burada, önceki durumdan farklı olarak $\hat{H}_G$, grafenin enerjisidir ve SERS sinyalinin doğrusal olmayan Fano artışından sorumludur. $\hat{H}_{int}$, Stokes-kaydırmalı plazmon modu ile grafen nano kabuğun lokalize yüzey plazmonları arasındaki etkileşimi temsil eder. $\hat{H}_R$, bu doğrusal olmayan Raman sürecinde enerji korunumunu ortaya çıkarır. Benzer şekilde hareket denklemleri Heisenberg denklemlerinden elde edilebilir,

$$\begin{aligned}\dot{\hat{a}} &= -i\Omega\hat{a} - i\chi^*\hat{a}_{ph}\hat{a}_R + \varepsilon e^{-i\omega_{exc}t} \\ \dot{\hat{a}_{ph}} &= -i\Omega_{ph}\hat{a}_{ph} - i\chi\hat{a}_R^\dagger\hat{a} + \varepsilon_{ph}e^{-i\omega_{ph}t} \\ \dot{\hat{a}_G} &= -i\Omega_G\hat{a}_G - if^*\hat{a}_R \\ \dot{\hat{a}_R} &= -i\Omega_R\hat{a}_R - i\chi\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a} - if\hat{a}_G.\end{aligned}\tag{3.89}$$

SERS deneylerinde plazmon modlarının veya saçılmış alanların yoğunluğu ölçülür. Bu nedenle, $\hat{a}$, $\hat{a}_R$, $\hat{a}_{ph}$ ve $\hat{a}_G$ operatörleri aşağıdaki gibi sırasıyla α , α_R , α_{ph} ve α_G karmaşık sayı karşılıklarıyla değiştirilir,

$$\begin{aligned}\dot{\alpha} &= (-i\Omega - \gamma)\alpha - i\chi^*\alpha_{ph}\alpha_R + \varepsilon e^{-i\omega_{exc}t} \\ \dot{\alpha}_{ph} &= (-i\Omega_{ph} - \gamma_{ph})\alpha_{ph} - i\chi\alpha_R^*\alpha + \varepsilon_{ph}e^{-i\omega_{ph}t} \\ \dot{\alpha}_G &= (-i\Omega_G - \gamma_G)\alpha_G - if^*\alpha_R \\ \dot{\alpha}_R &= (-i\Omega_R - \gamma_R)\alpha_R - i\chi\alpha_{ph}^*\alpha - if\alpha_G.\end{aligned}\tag{3.90}$$

Durağan durumda, Denklem (3.90)' daki karmaşık genlikler,

$$\begin{aligned}\alpha(t) &= \tilde{\alpha}e^{-i\omega_{exc}t} \\ \alpha_{ph}(t) &= \tilde{\alpha}_{ph}e^{-i\omega_{ph}t} \\ \alpha_G(t) &= \tilde{\alpha}_Ge^{-i\omega_Rt} \\ \alpha_R(t) &= \tilde{\alpha}_{ph}e^{-i\omega_Rt}\end{aligned}\tag{3.91}$$

ile verilir. Eşitlik (3.91)' de tanımlanan karmaşık genlikler (3.90)' da yerine yazılırsa

$$\begin{aligned}
 [i(\Omega - \omega_{exc}) + \gamma] \tilde{\alpha} &= \varepsilon - i\chi^* \tilde{\alpha}_{ph} \tilde{\alpha}_R \\
 [i(\Omega_{ph} - \omega_{ph}) + \gamma_{ph}] \tilde{\alpha}_{ph} &= -i\chi \tilde{\alpha}_R^* \tilde{\alpha} + \varepsilon_{ph} \\
 [i(\Omega_G - \omega_R) + \gamma_G] \tilde{\alpha} &= -if^* \tilde{\alpha}_R \\
 [i(\Omega_R - \omega_R) + \gamma_R] \tilde{\alpha}_R &= -i\chi \tilde{\alpha}_{ph}^* \tilde{\alpha} - if \tilde{\alpha}_G
 \end{aligned} \tag{3.92}$$

şeklinde verilen eşitlikleri elde edilir. γ , γ_{ph} , γ_G ve γ_R sırasıyla $\hat{a}$, $\hat{a}_{ph}$, $\hat{a}_G$ and $\hat{a}_R$ 'nin sönüm hızlarıdır. Nihayetinde, Stokes-kaydırmalı Raman modu (α_R) için durağan-durum genliği

$$\tilde{\alpha}_R = \frac{-i\chi\varepsilon_{ph}^*}{\beta_{ph}^* f_2(\Omega_G) - |\chi|^2 |\tilde{\alpha}|^2} \tilde{\alpha}, \tag{3.93}$$

şeklinde elde edilir. Burada,

$$f_2(\Omega_G) = [i(\Omega_R - \omega_R) + \gamma_R] + \frac{|f|^2}{[i(\Omega_G - \omega_R) + \gamma_G]},$$

ve

$$\beta_{ph} = i(\Omega_{ph} - \omega_{ph}) + \gamma_{ph}.$$

ile verilir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Grup IV Nitrürlerin Kalite Faktörleri

Plazmonik uygulamalarda kullanılacak malzeme performansının karşılaştırılması özellikle LSPR' dan yararlanan uygulamalarda önemlidir. Karşılaştırma yapmak için, gecikme etkilerinin dikkate alınmadığı ve kalite faktörlerinin yalnızca karmaşık dielektrik geçirgenliğin bir fonksiyonu olduğu yarı-statik bölge için

$$Q_{LSPR} = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \quad (4.1)$$

ile verilen Q_{LSPR} kalite faktörleri hesaplanabilir. Au, ZrN, TiN ve HfN için dielektrik fonksiyonlarının gerçek ve sanal bileşenleri Şekil 4.1.a ve b' de verilmiştir. Bu bileşenlerden yararlanarak Denklem (4.1) ile verilen Q_{LSPR} değerleri hesaplanmış olup Şekil 4.1.c' de gösterilmiştir. 400 nm' den yaklaşık 630 nm' ye kadar olan ki bölgede ZrN hem Au hem de diğer grup IV nitrürlerden daha iyi performans sergiler. Ancak, bu tür karşılaştırmalarda parçacık boyutu etkisi veya nanoparçacıklar arası ayrılma mesafesi gibi yarı-statik değerlendirmede dikkate alınmayan başka parametreler vardır ve bu durumda sergilenen performanslar değişiklik gösterebilir.

Eşitlik (4.1), negatif değerli gerçek bileşen ve pozitif değerli küçük sanal bileşenli bir dielektrik fonksiyona sahip malzemenin kalite faktörünün nasıl bu kadar büyük hale geldiğini açıklar (West vd. 2010). Aynı zamanda, altın ve gümüş gibi büyük negatif gerçek bileşen ve düşük pozitif sanal bileşene sahip plazmonik malzemelerin niçin birçok uygulamada tercih edildiğinin de altını çizer. Ancak, bir malzemenin kalite faktörünün yüksek değerli oluşu onu iyi bir plazmonik malzeme yapmadığını unutmamakta fayda vardır. Örneğin, alkali metaller oldukça yüksek kalite faktörüne sahiptir. Ancak, hava ile gösterdikleri reaktif tepkiden dolayı uygun plazmonik malzeme olarak değerlendirmezler. Öyleyse, kalite faktörü bir malzemenin ne kadar iyi performans sergilediğini açıklamakla birlikte işleme kolaylığı veya entegrasyon ya da kimyasal kararlılık gibi süreçler hakkında bilgi taşımaz. Bu durumda bir malzemenin üretim pratikliği, maliyeti ve kalite faktörü arasında bir denge olduğu ortadadır (West vd. 2010).

4.2. BEM ve Mie Çözümlerinin Karşılaştırılması

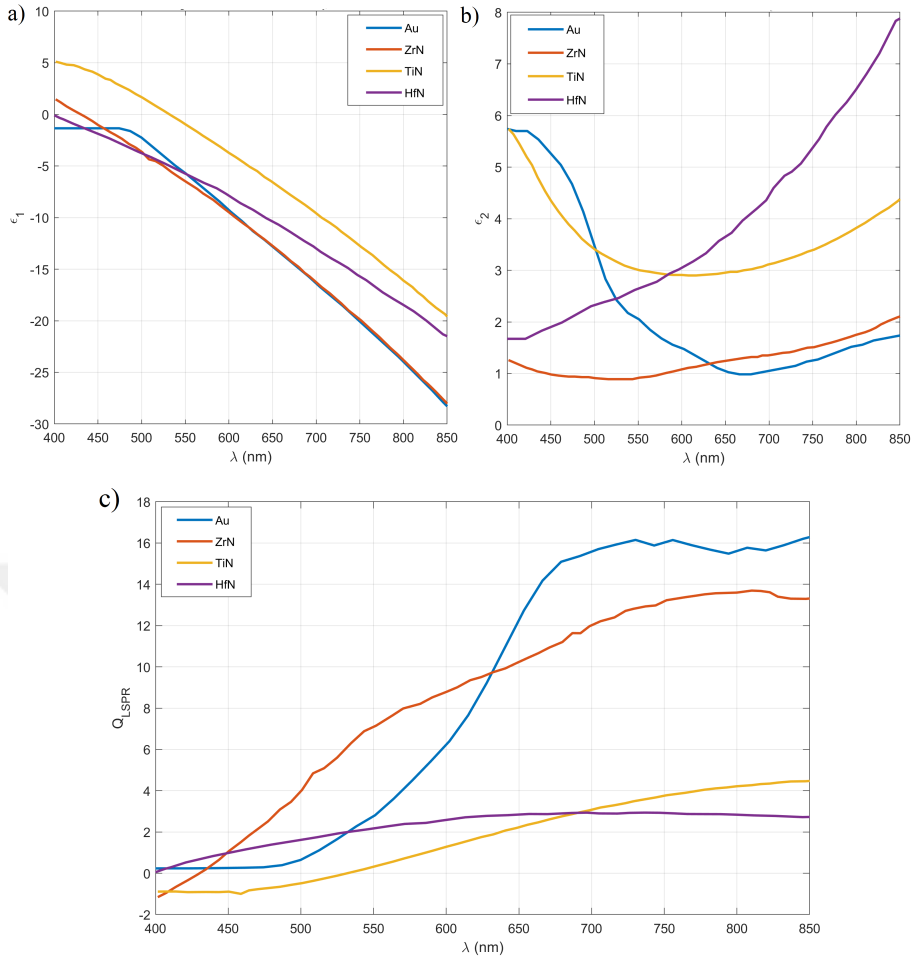
Kaynak Taraması bölümünde Mie hesaplama yöntemi kullanılarak saçılma katsayıları sırasıyla

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)}$$

ve

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}$$

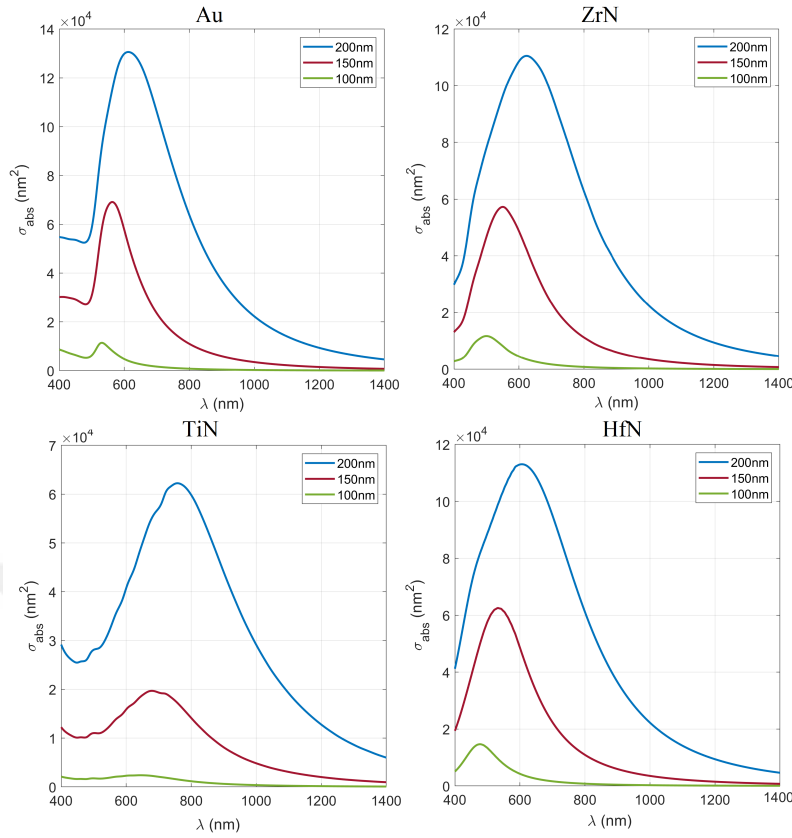
olarak elde edilmişti. Mie teorisi katsayılarından hesaplanan sönme, saçılma ve soğurma kesitleri belirli uygulamalarda kullanılacak alternatif malzemelerin performans karşılaştırmasında kullanılan faydalı bir araçtır. Örneğin, bir parçacığın saçılma kesiti uzak-alan artış



Şekil 4.1. Au, ZrN, TiN ve HfN için dielektrik fonksiyonun a) gerçekte ve b) sanal bileşeni. Altın için veriler (Johnson ve Christy 1972), TiN ve ZrN için (Naik vd. 2011) ve HfN için (Askes vd. 2019)' den alınmıştır. c) Şekil a ve b' de verilen dielektrik fonksiyonların gerçekte ve sanal bileşenleri kullanılarak dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak hesaplanan Q_{LSPR} kalite faktörü.

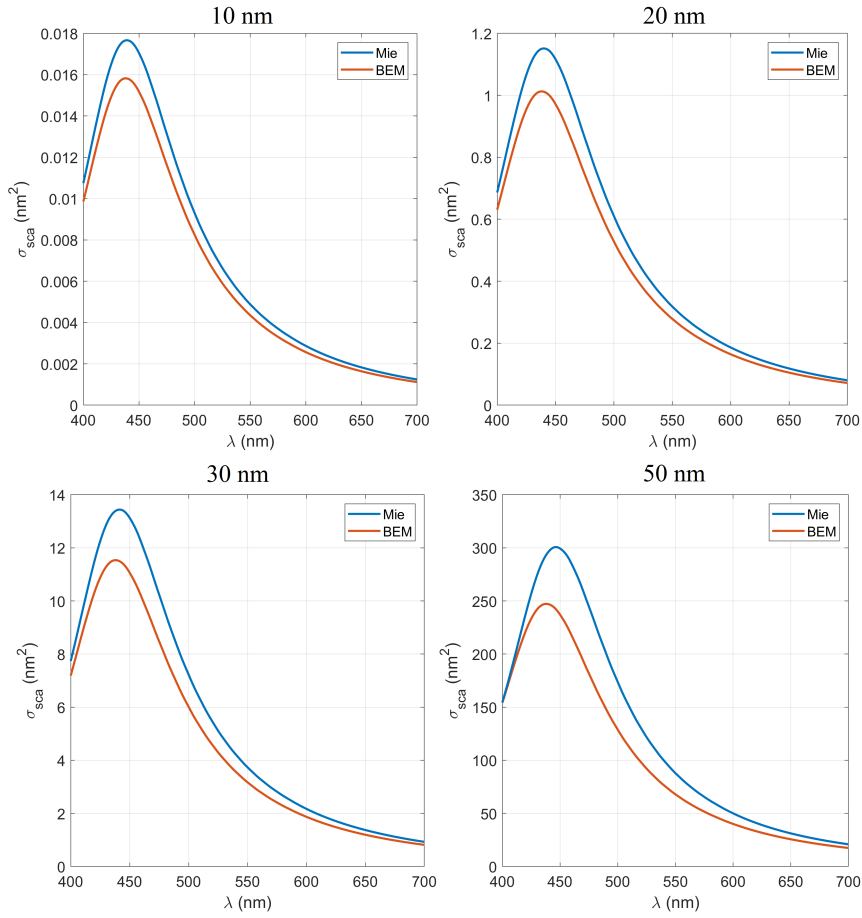
uygulamalarında fayda sağlarken soğurma kesiti bir nanoparçacığın yakınındaki küçük hacimlerin lokal olarak ısıtılması amaçlandığında fayda sağlar (Guler vd. 2015). Buradan hareketle, soğurma kesitleri arasında karşılaştırma yapmak adına Mie katsayıları kullanılarak Au, ZrN, TiN ve HfN için soğurma kesitleri 100, 150 ve 200 nm çaplı bireysel nanoparçacıklar için hesaplanmıştır.

Şekil 4.1.a incelendiğinde HfN ve ZrN görünür bölgenin başlangıç ve orta bölge-leri arasında Au ile benzer davranış sergiler. Buradan yola çıkarak, Şekil 4.2.' den ZrN ve HfN' ün Au' ya benzer davranış sergilediği göze çarpar. Bunun yanı sıra kalite fak-törü hesaplamalarında oldukça düşük performans sergilediği görünen TiN' ün soğurma kesiti incelendiğinde ilgili çaplar arasında da en düşük verimi sergilediği göze çarpmıştır. Ancak, spektrumun hangi penceresinden bakıldığıyla yakından ilişkili olan bu hesaplama-larda, rezonans pik konumu göz önünde bulundurulduğunda spektrumun yakın kızılötesi bölgesinde TiN' ün Au, ZrN ve HfN' a kıyasla daha iyi bir soğurucu olduğu düşünülebilir.



Şekil 4.2. Mie katsayıları kullanılarak 100 (yeşil), 150 (bordo) ve 200 nm (mavi) çaplı bireysel Au, ZrN, TiN ve HfN için hesaplanan soğurma kesitleri (σ_{abs}).

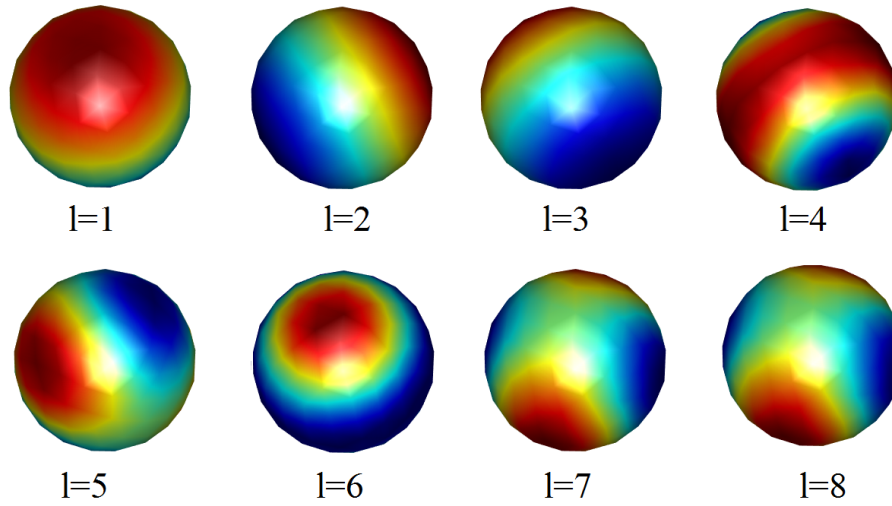
Mie ve BEM simülasyon sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla 10, 20, 30 ve 50 nm çaplı HfN nanoparçacıkları için saçılma kesiti σ_{sca} hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 4.3' te gösterilmiştir. BEM simülasyonları için nanoparçacıklar ayrı ayrı z polarize y yönünde ilerleyen 400-900 nm aralığında bir düzlem dalgı ile uyarılmıştır. Her iki hesaplama için parçacıkların etrafı dielektrik sabiti 1 olan ortamla çevrilidir. Şekil 4.3' te her bir çap için hesaplanmış BEM ve karşılık gelen Mie çözümleri yer almaktadır. Aralarında küçük sapmalar göze çarpar. Bu küçük sapmalar, simülasyonda kullanılan az sayıdaki sınır elemanına atfedilmekle birlikte BEM sonuçlarının Mie çözümleriyle uyum içinde olduğu söylenebilir. Doktora tez çalışmamdaki simülasyonlar MNPBEM aracılığıyla gerçekleştirileceği için ilerleyen hesaplamalarda Mie katsayıları kullanılmamıştır.



Şekil 4.3. 10, 20, 30 ve 50 nm çaplı HfN nanoparçacık için saçılma kesiti için Mie (mavi) ve BEM (turuncu) karşılaştırması.

4.3. Çoklu Plazmon Modları

Materyal Metot bölümünde 40 nm çapındaki tek bir nanoparçacığın yakın alan hesaplaması gerçekleştirilmiştir. Elektrik alan yoğunluğunun ortalama değerinin pik konumu 489 nm’ de elde edilmiştir. Bu spektral konum kullanılarak aynı boyutlardaki HfN tabanlı nanoparçacık içim yarı-statik bölgede 8 farklı özmod hesaplanmıştır (Şekil 4.4). SERS uygulamalarında maksimum Raman sinyal artışı nanoparçacığın sıcak nokta yakınlarında yer alan molekülden alınır. Şekil 4.4 farklı plazmon modları için nanoparçacık yüzeyinde maksimum alan artışının olduğu bölgeleri göstermektedir (alanın en yoğun olduğu yerler koyu kırmızı ile temsil edilir). Böylece Şekil 4.4, ilgilenilen plazmon modun değerinde gerçekleşecek uyarmalarda Raman-aktif molekülün nereye konumlanması gerektiğini söyler.



Şekil 4.4. 40 nm çaplı HfN’ den oluşan nanoparçacığın 8 farklı plazmon modu. 1 plazmon mod sayılarını temsil etmektedir.

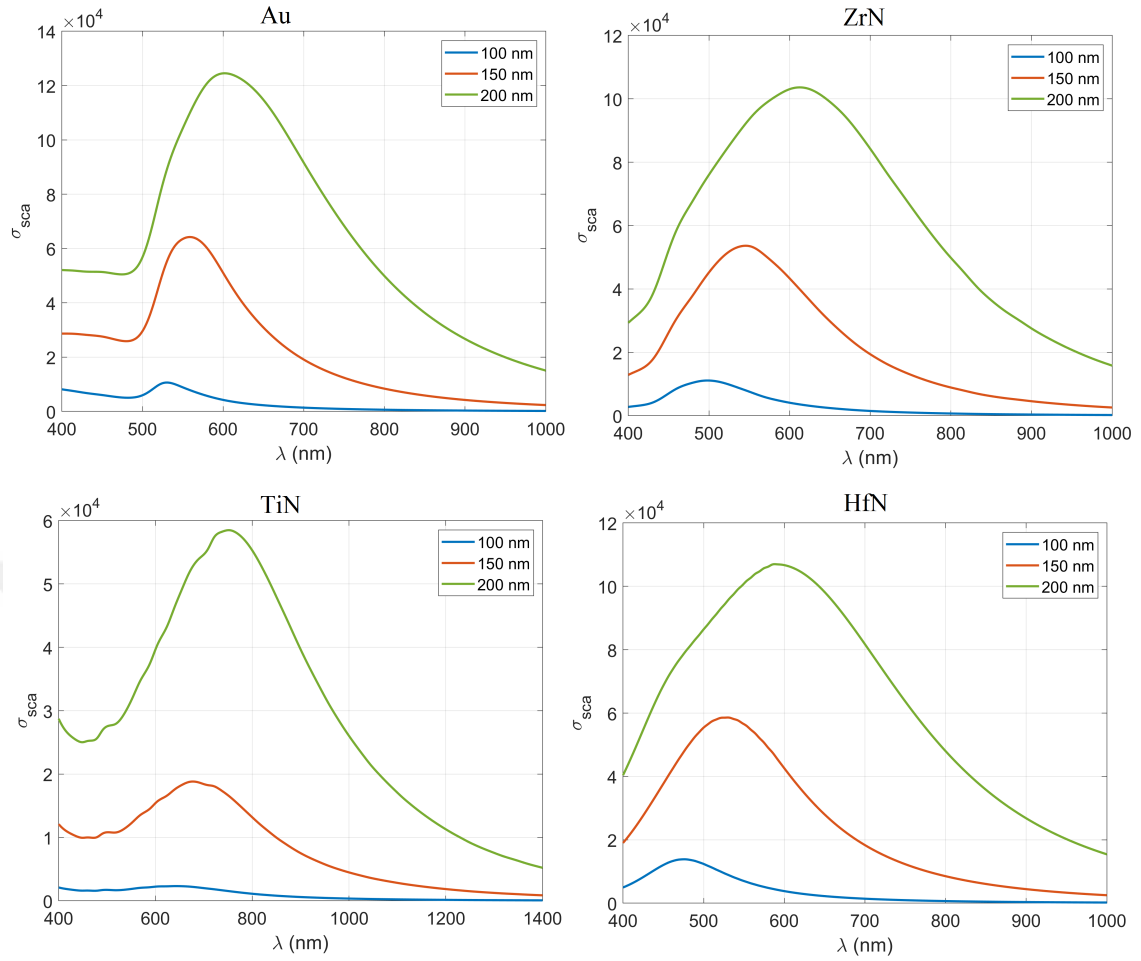
4.4. Uzak Alan Hesaplamaları

Saçılma, soğurma ve sönme kesitleri, uzak alan geliştirmelerinde kullanılması planlanan bir malzemenin performansını tanımlamada kilit rol oynar. Lokalize yüzey plazmon rezonansları malzemenin cinsine, geometrisine ve içinde bulunduğu konak ortamın dielektrik sabitine bağlıdır. LSPR’ ı etkileyen bu faktörleri hem anlamak hem de spektral kontrolünü sağlamak oldukça önemlidir.

4.4.1. LSPR Üzerinde Parçacık Boyutunun Etkisi

Nanoparçacıkların boyutu LSPR süreçlerinde özel bir etkiye sahiptir. Buradan yola çıkarak çeşitli boyutlarda nanoyapılar üretilerek rezonans pik konumu istenen dalgaboyuna göre ayarlanabilir ve çeşitli LSPR spektrumları elde edilebilir.

Çapları 100, 150 ve 200 nm arasında değişen grup IV nitridlerden ve Au’ dan oluşan izole tek bir nanoparçacık için saçılma kesitleri (σ_{sca}) hesaplanmıştır. Nanoparçacıklar, MNPBEM’ de 256 eş üçgenden oluşacak şekilde oluşturulmuştur. Her bir nanoparçacık, 400 - 1400 nm aralığında y yönünde ilerleyen z polarize bir düzlem dalga ile uyarılmıştır. BEM hesaplama şeması kullanılarak elde edilen saçılma kesitleri Şekil 4.5’ te verilmiştir. Şekil 4.5’ ten, nanoparçacık boyutu arttıkça rezonans pik konumun sağa kaydığı görülür. Spektrumun görünür bölgesinin kısa dalga boylarında 100 nm çaplı HfN’ den oluşan nanoküre için 476 nm’ de rezonans pik konumu gözlenir ve bu boyut için ilgili bölgede HfN’ ün en iyi uzak alan geliştirici olduğu ortaya çıkar ($\sigma_{sca} = 1.4 \times 10^4 \text{ nm}^2$). 150 nm çapında Au, ZrN ve HfN’ den yapılmış nanoküreler için rezonans pik konumları sırasıyla 561, 531 ve 547 nm’ de olup saçılma kesit genlikleri neredeyse benzerdir. Ancak, TiN görünür bölgenin kısa dalga boylu aralığında uzak alan geliştirme uygulamaları için Au, ZrN ve HfN’ ün gölgesinde kalır. En küçük boyutlu TiN’ den oluşan nanoparçacık için rezonans pik konumu 642 nm’ de olup görünür bölgenin uzun dalga boylarında meydana gelir. En yüksek nanoparçacık boyutu 200 nm için her bir malzeme büyük saçılma genliklerine



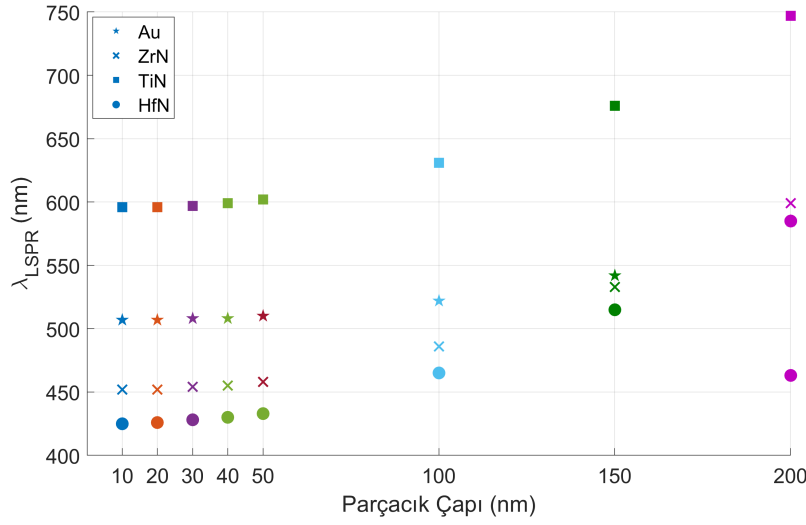
Şekil 4.5. Au, ZrN, TiN ve HfN’ dan oluşan çapları 100 (mavi), 150 (turuncu) ve 200 nm (yeşil) olan tek bir nanoküre için BEM simülasyonları aracılığıyla hesaplanan σ_{sca} değerleri.

sahip olmakla birlikte rezonans pik konumları Au, ZrN ve HfN görünür bölgenin daha uzun dalgaboylarında nispeten birbirine benzer davranış sergilerken TiN için bu konum yakın kızılötesi bölgesine kaymıştır. Böylece, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde uzak alan geliştirici olarak Au, ZrN ve HfN’ ün kullanımı uygunken yakın kızılötesi uygulamaları için TiN’ ün kullanılması daha uygundur.

Uzak alan hesaplamalarında rezonans pik konumu üzerinde parçacık boyut etkisini araştırmak için 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 ve 200 nm çapında nanoparçacıklar kullanılmıştır. Bu nanoparçacıklar MNPBEM kullanılarak 100 nm’ den küçük olanlar 144 eş üçgen ve 100 nm’ den büyük olanlar 256 eş üçgenden oluşturulmuştur. Her bir nanoparçacık 400-1400 nm aralığında y yönünde ilerleyen z polarize bir düzlem dalga ile uyarılmıştır. Nanoparçacık çapına göre değişen rezonans pik konumları Şekil 4.6’ da verilmiştir.

4.4.2. Ortamın Dielektrik Sabitinin LSPR Üzerindeki Etkisi

Yüzey plazmonlarının uyarılması nanoparçacık boyutunun yanı sıra parçacığın içinde gömülü olduğu ortamdan da büyük ölçüde etkilenir. Nanoparçacığı çevreleyen

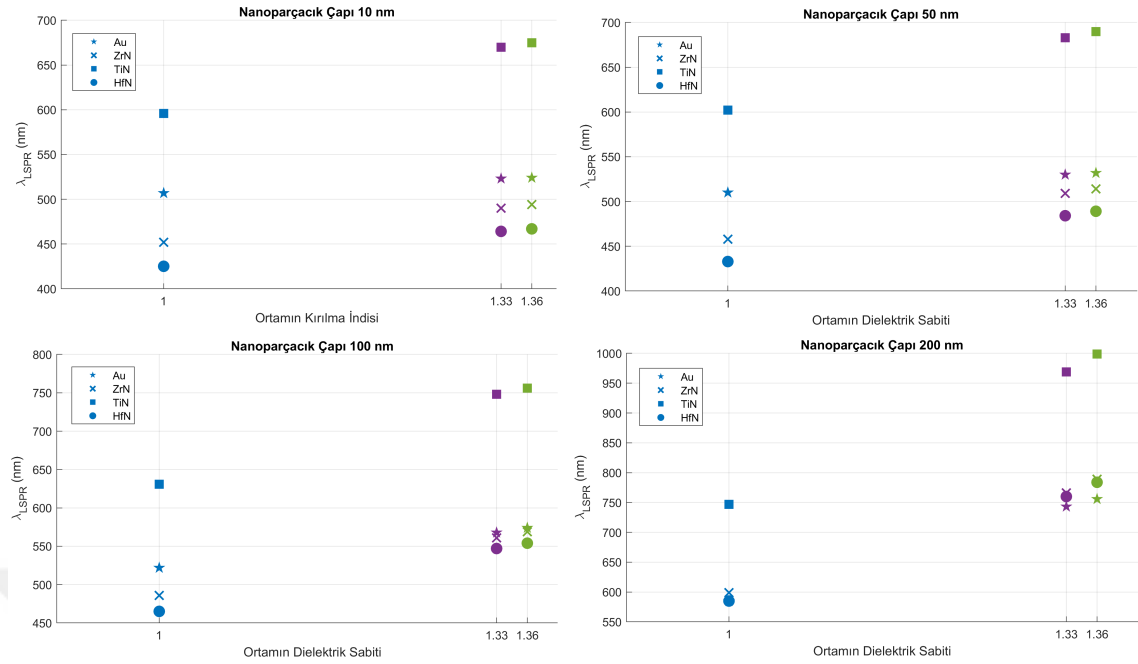


Şekil 4.6. Çapları 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 ve 200 nm arasında değişen ve Au (yıldız), ZrN (çarpı), TiN (kare) ve HfN' dan (yuvarlak) oluşan nanoparçacıklar için BEM simülasyonları ile hesaplanan rezonans pik konumları.

ortamın dielektrik fonksiyonu nanoparçacık tarafından saçılan ya da soğurulan ışığın dalgaboyunu belirler ve nanoparçacık yüzeyindeki elektrik alan dağılımının geometrisini değiştirir. Kaynak Taraması' nda verildiği üzere, iletim elektronları $\varepsilon' = -2\varepsilon_{dis}$ ile verilen Fröhlich koşulu gerçekleştiğinde kolektif hareketine başlar. Bu uyarım esnasında gelen elektromanyetik alan konak ortamının polarizasyonunu indükleyerek dielektrik ortam ve nanoparçacık yüzeyi arasında yük birikimine yol açar. Konak ortamın dielektrik sabiti büyüdükçe alanın indüklediği polarizasyon yükü artar. Artan polarizasyonla birlikte ortamın nanoparçacık yüzeyi üzerindeki etkisi de artacaktır. Bu da, rezonans spektral konumunun daha büyük dalgaboylarına kaymasına neden olacaktır.

Tek bir nanoparçacığın çevresel ortama karşı gösterdiği tepki için LSP rezonans piklerini incelemek son derece faydalıdır (özellikle biyo-algılama uygulamalar söz konusu olduğunda). Bu tepkiyi incelemek için 10, 50, 100 ve 200 nm çaplı Au, ZrN, TiN ve HfN' dan oluşan bireysel nanoparçacıklar kullanılmıştır. MNPBEM aracılığıyla oluşturulan bireysel nanoparçacıklar, 400-900 nm aralığındaki düzlem dalga ile uyarılmıştır. Nanoparçacıkların etrafı hava (1), su (1.33) ve etanol (1.36) ile çevrilmiştir. Böyle bir ortamda bireysel nanoparçacıkların sönme kesitleri hesaplanmıştır ve rezonans pik konumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.7' de verilmiştir.

Şekil 4.7' de, konak ortamın değişimine en dramatik tepkinin TiN tarafından verildiği açıkça göze çarpar. 1.36 kırılma indisli bir ortamda 200 nm çapında TiN' den oluşmuş nanoparçacık için spektral konum kızılötesi bölgeye kaymıştır ve 999 nm olarak bulunmuştur. 10, 50 ve 100 nm çapındaki Au, ZrN ve HfN' den oluşan nanoparçacıkların üç farklı ortam için sergilediği rezonans pik değerleri görünür bölgenin 425-574 nm aralığında yer alır. Bu nanoparçacıkların yakın kızılötesi bölgeye geçişleri 200 nm çaplı nanoparçacığın etrafı 1.33 ve 1.36 kırılma indisli ortam ile çevrili olduğunda gerçekleşir. Rezonans yoğunluğu nanoparçacık etrafını saran ortamın dielektrik sabitinin artmasıyla artar. Bu, frekans azaldığında rezonans genliğinin arttığı harekete zorlanmış bir osilatörden beklenen



Şekil 4.7. Çapları 10, 50, 100 ve 200 nm olan Au (yıldız), ZrN (çarpı), TiN (kare) ve HfN’ den (yuvarlak) oluşan izole tek bir nanoparçacık için farklı dielektrik ortamlarda hesaplanmış rezonans pik değerleri. Hesaplamalar, kırılma indisi 1 (mavi), 1.33 (mor) ve 1.36 (yeşil) için gerçekleştirilmiştir

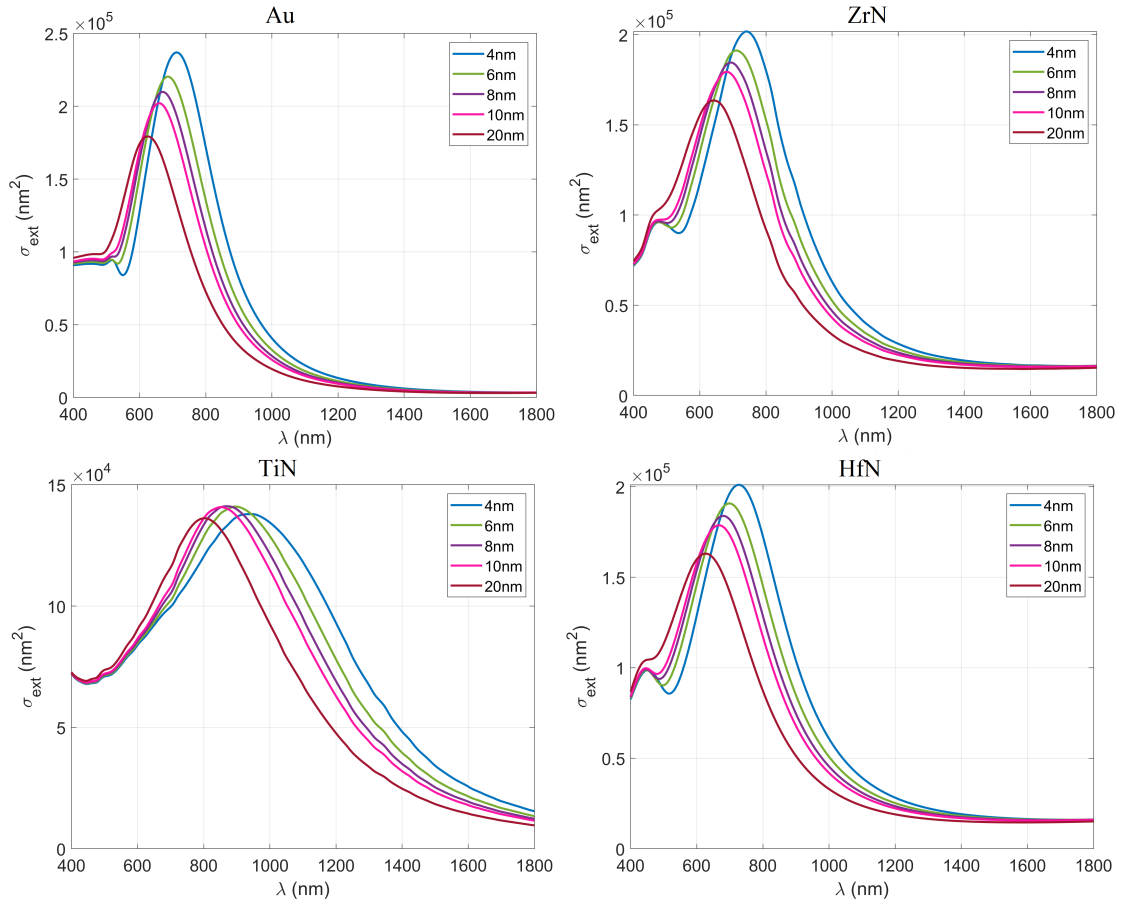
davranışa benzer.

4.5. Dimer İçin Uzak Alan Hesaplamaları

Gelen elektromanyetik alan nanoparçacığı uyardığında nanoparçacık etrafında bir alan indüklenir. İzole edilmiş muadillerine kıyasla aralarında belirli bir ayrılma mesafesi bulunan iki nanoparçacıktan oluşan dimer sisteminde, bireysel plazmon alanlarının hibritleşmesinden kaynaklı çoklu rezonans pikleri gözlenebilir. Böyle bir sistemin rezonans koşulları artık değişir.

Nanoparçacıklar arası farklı ayrılma mesafeleri için bir dimer sisteminin uzak alan gelişimi incelenmiştir. Çapları 150 nm olan iki nanoparçacık MNPBEM aracılığıyla ayrı ayrı 256 eş üçgenden oluşturulmuştur. Dimer sistemi 400-1800 nm arası düzlem dalga ile uyarılmıştır. Nanoparçacıklar arası ayrılma mesafesi 4, 6, 8, 10 ve 20 nm olarak alınmış ve BEM simülasyonu aracılığıyla σ_{ext} değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.8).

Bireysel nanoparçacıkların plazmon modlarının hibritleşmesiyle ortaya çıkan rezonans tepeleri yalnızca ZrN ve HfN için gözlenmiştir. Ayrılma mesafesi 20 nm olduğu zaman hem ZrN’ de hem de HfN’ de görünür bölgenin daha kısa dalgaboylu aralığında gözlenen rezonans piki belirsizleşmeye başlar. 150 nm çaplı Au, ZrN ve HfN’ den oluşmuş izole tek bir nanoparçacık için rezonans pikleri 500-550 nm aralığında gözlenirken aynı malzemelerin dimer karşılığında pik değerleri 600-750 nm aralığına kaymıştır. Bu üç malzemeden oluşan dimer yapısının rezonans genlik değeri artan ayrılma mesafesi ile azalırken, TiN için en yüksek değerler $d = 4$ nm için değil artan ayrılma mesafesi (6, 8

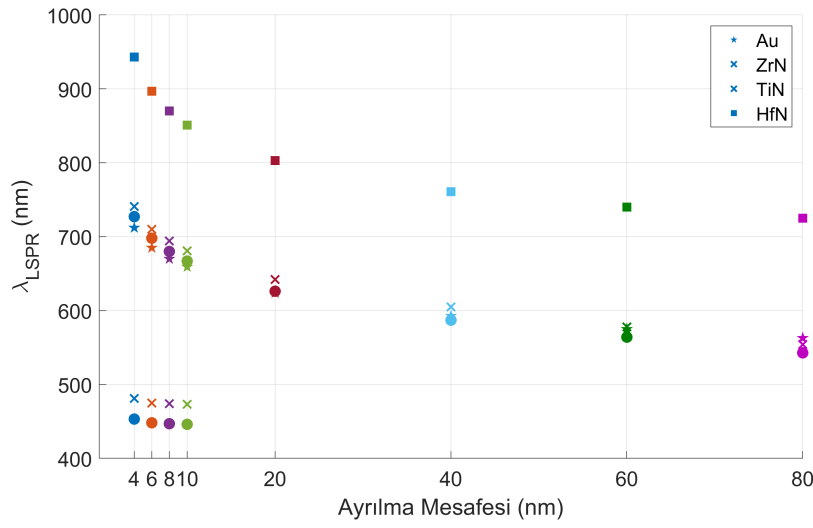


Şekil 4.8. Çapları 150 nm olan iki nanoparçacıktan oluşturulan dimer sisteminin 4, 6, 8, 10 ve 20 nm ayrılma mesafesi için hesaplanan σ_{ext} spektrumu.

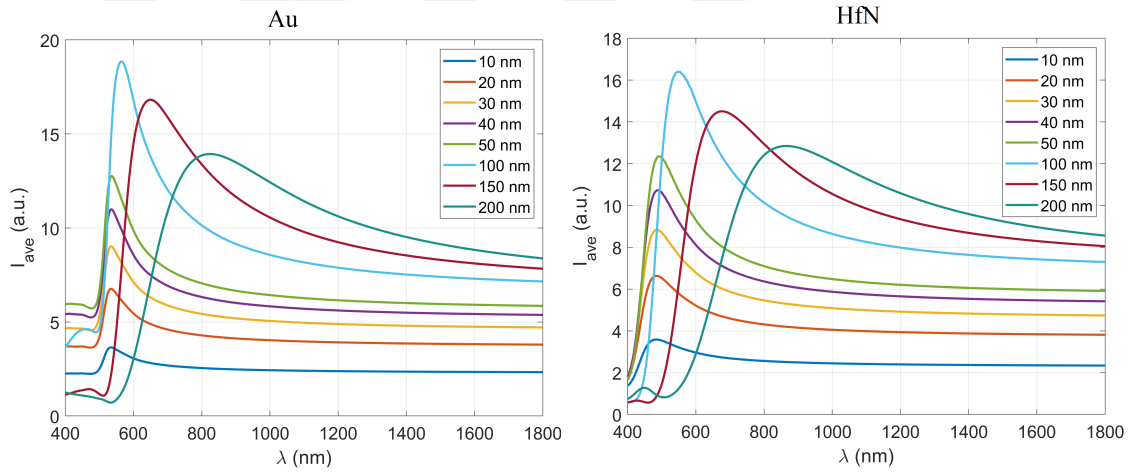
ve 10 nm) için ortaya çıkmıştır. Ek olarak, ayrılma mesafesi 40, 60 ve 80 nm için de σ_{ext} spektrumundan rezonans pik konumları hesaplanmıştır ve daha iyi bir karşılaştırma için Şekil 4.9’ da verilmiştir. Karşılaştırmalı grafikten 60 nm ve 80 nm ayrılma mesafesiyle birbirinden ayrılmış Au, ZrN ve HfN’ den oluşan dimer yapısının rezonans pik konumunun birbirine benzediği gözlenir.

4.6. Yakın Alan Hesaplamaları

Yakın alan uygulamalarında, nanoparçacık etrafında lokalize edilen alanın şiddeti malzeme performansına dair ön bilgi almak adına kullanılır. Uzak alan hesaplamaları nanoparçacık yüzeyinden uzaktaki gözlem mesafeleri için gerçekleştirilirken yakın alan hesaplamaları nanoparçacık etrafındaki alan yoğunluğunun hesaplanmasıyla elde edilir. Bu bölümde hesaplamalar, grup IV nitrürlerden daha önce yakın alan artış hesaplaması yapılmamış olan HfN için gerçekleştirilmiştir. Bir önceki bölümde olduğu gibi en sık kullanılan malzeme Au ile karşılaştırılmıştır. Farklı ortamlara gömülü, farklı çaptaki Au ve HfN’ den oluşan hem bireysel nanoparçacıklar hem de farklı ayrılma mesafeleri için oluşturulan dimer sisteminin yakın alan hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.9. Çapları 150 nm olan iki nanoparçacıktan oluşturulan dimer sisteminin 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60 ve 80 nm ayrılma mesafesi için rezonans pik konum değerleri.



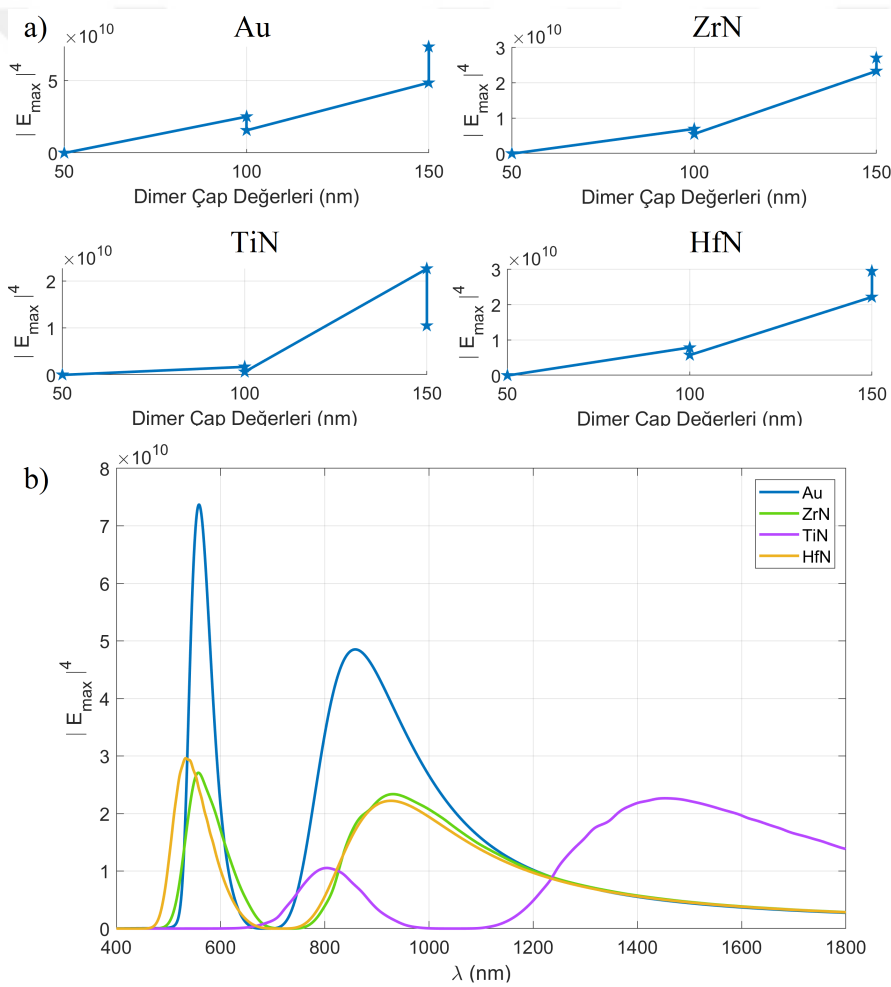
Şekil 4.10. Bireysel nanoparçacıkların yüzeyinden olan 1-4 nm aralığındaki mesafede hesaplanan yakın alan yoğunluk ortalamaları. Parçacık çapları 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 ve 200 nm olarak alınmıştır.

Boyutları 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 ve 200 nm arasında değişen bireysel nanoparçacıklar MNPBEM aracılığıyla oluşturulmuştur. Bireysel nanoparçacıklar dalgaboyu 400-1800 nm aralığında değişen y yönünde ilerleyen z polarize bir düzlem dalga ile uyarılmıştır. Dalgaboyuna bağlı olarak BEM aracılığıyla parçacık yüzeyindeki yüzey yükleri ve ardından elektrik alan noktaları hesaplanmıştır. Hesaplama, nanoparçacık yüzeyinden olan 1nm ve 4 nm arasındaki bölgede gerçekleştirilmiş ve hesaplama sonuçları Şekil 4.10' da verilmiştir. Her iki malzeme için en büyük ortalama alan yoğunluğu 100 nm' lik bireysel nanoparçacık için bulunmuş olup bu değerler Au için 564 nm' de 18.8 ve HfN için 552 nm' de 16.4 olarak kaydedilmiştir. Artan nanoparçacık boyutuyla birlikte her iki malzemeden yapılan nanoparçacıklar için elektrik alan yoğunlukları için tepe noktaları kırmızıya kaymıştır. İlgili çaplar için Au ve HfN nanoparçacıklarının SERS performansları elektrik alan

yoğunluğunun karesi alınarak elde edilmek üzere, ortalama SERS artış değerleri sırasıyla 353.44 ve 268.9 olarak bulunmuştur.

4.7. Grup IV Nitritürlerin SERS Performansları

Tek bir nanoparçacığın LSPR uyarımları, çok büyük yakın alan artışları üretmek için yeterli olmadığı Şekil 4.10' dan açıkça görülmektedir. Bölgesel alanları belirgin bir şekilde artırmak için dimer gibi birleştirilmiş yapılara ihtiyaç duyulur. Dimeri oluşturan iki nanoparçacık arasındaki boşluk, parçacıkların birleşmesinin bir sonucu olarak alanın daha da arttığı bölgedir. Bu bölgede bulunan moleküller, devasa elektrik alana maruz kalır. Böylece artırılmış Raman sinyalleri elde edilebilir. Tek bir nanoparçacıktan elde edilene göre dimerden elde edilen artışların birkaç büyüklük merteye daha fazla olduğu bilinen bir gerçektir. Anlaşılır ki, böyle bir nano boşluk içindeki elektromanyetik alan, izole edilmiş versiyonuna göre daha verimli bir şekilde lokalize edilir.



Şekil 4.11. a) Birbirinden 4 nm' lik mesafeyle ayrılmış ve çapları 50, 100 ve 150 nm' lik nanoparçacık çiftlerinden oluşan dimer yapısının SERS artış performansları. b) Aralarında 4 nm ayrılma mesafesi bulunan 150 nm' lik nanoparçacık çiftinden oluşan dimer için dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak hesaplanan SERS artış çarpanları.

Plazmonik nanoparçacıkların yakın alan artışları, yüzeylerine adsorbe edilmiş ya da yakınında bulunan moleküllerin sinyallerini artırmada hassas araç sunar. SERS'te, LSPR' a eşlik eden bu yakın alan artışları, moleküllerin normalde küçük olan Raman kesitlerini birkaç büyüklük mertebesinde artırır. Bu bölümde, dimer yapısı 50, 100 ve 150 nm' den oluşan parçacık çiftlerinden oluşmaktadır ve her bir nanoparçacık çifti arasındaki boşluk 4 nm olarak ayarlanmıştır. Şekil 4.11a' da böyle bir dimer sistemi için maksimum SERS artış çarpanları verilmiştir. Her bir malzemenin 150 nm' lik nanoparçacıklardan oluşan dimer için SERS artış çarpanı 10^{10} civarındadır. En büyük SERS artışı Au için hesaplanmıştır. Altını HfN, ZrN ve TiN takip etmektedir. Ayrıca, SERS alttaşları genelde 100 nm'lik bant genişliğinde LSPR piklerine sahiptir. Burada, Şekil 4.11b incelendiğinde (sadece 150 nm' lik nanoparçacık çiftlerinden oluşur ve aralarındaki boşluk 4 nm olarak ayarlanmıştır), en büyük SERS artışlarının hedef bölgeleri Au, ZrN ve HfN için görünür dalgaboyu bölgesi ve yakın kızılötesi bölgesi civarında olmak üzere, TiN yakın kızılötesi ve orta kızılötesi bölgelerine uzanan bir kuyruk dikkat çekmektedir. Şekil 4.11b' de spektrumun ilgili bölgelerindeki alan artış bant genişlikleri incelendiğinde; molekül nano boşluk civarında olduğu zaman dimer yapısı, molekülün Raman titreşim modlarının frekansında artış sağlamaya yetecek büyüklükte bant genişliği sunacağı açıkça görülmektedir.

4.8. Çiftlenimli Osilatörlerde FR

Sürekli salınım ile ayırık rezonans salınımı arasındaki etkileşimi tartışmak ve Fano rezonanslarının nasıl ortaya çıktığını anlamak adına Şekil 4.12' de gösterildiği gibi, sönümlü bir salınıcı ve bu sönümlü salınıcının geniş rezonans spektrumu ile örtüşen bir osilatörden oluşan sistem ele alınmıştır (Joe vd. 2006; Satpathy vd. 2012). Burada, a sarkacı ışıkla doğrudan uyarılabilen aydınlık modu temsil ederken, b sarkacı a sarkacı tarafından uyarılabilen karanlık modu temsil eder. Elbette ki FR' nin klasik anaoloğunun paradigması, ışığın doğrudan aydınlık modu uyardığı, karanlık modun ise yalnızca çiftlenim yoluyla uyarılmasını içerdiğinden dolayı sadece a sarkacının periyodik dış kuvvet tarafından sürüldüğü kabul edilir. a sarkacı doğrudan, $F_d = a \cos \omega t$ ile verilen bir dış kuvvetle sürülür ve sarkaç zorunlu salınıma maruz kalır (a dış sürücü kuvvetin genliği, ω ise periyodik kuvvetin açısal frekansdır).

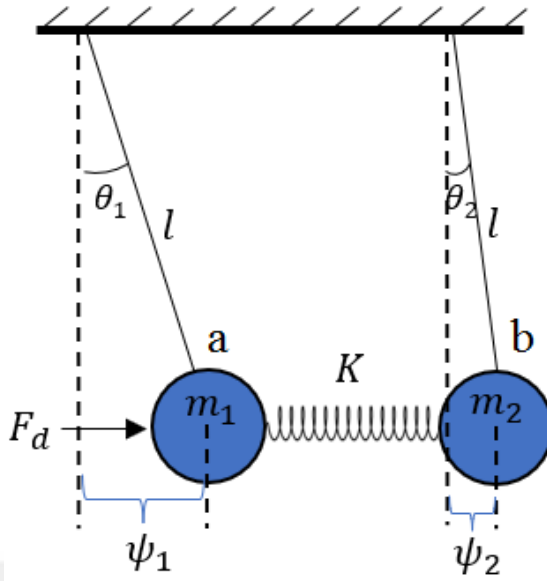
Zayıf çiftlenimli sarkaç sisteminde a sarkacının kütlesi m_1 ve sönümlenme katsayısı γ_1 iken b sarkacının kütlesi m_2 ve sönümlenme katsayısı γ_2 ' dir. Kütleler, zayıf çiftlenimi sağlayacak olan K yay sabitli bir yay ile birbirine bağlanır. a sarkacının sönümlenme katsayısı γ_1 büyük olduğu zaman F_d dış kuvvetiyle beraber geniş bir salınım spektrumu sergiler. Burada, a sarkacının geniş rezonans profili ile b sarkacının rezonans etkileşimi gözlenebilir.

ψ_1 ve ψ_2 a ve b sarkaçlarının denge konumlarından olan yerdeğiştirmeler olmak üzere böyle bir sistemin hareket denklemi,

$$\ddot{\psi}_1 + \gamma_1 \dot{\psi}_1 + \omega_1^2 \psi_1 + f \psi_2 = A \cos \omega t \quad (4.2a)$$

$$\ddot{\psi}_2 + \gamma_2 \dot{\psi}_2 + \omega_2^2 \psi_2 + f \psi_1 = 0 \quad (4.2b)$$

şeklinde verilir ve f , a ve b sarkaçları arasındaki çiftlenim parametresidir. $f0$ ise bu iki osilatörün hareketi birbirinden bağımsızdır.



Şekil 4.12. Sönümlü çiftlenimli harmonik osilatörler. F_d , m_1 kütleli birinci osilatörü harekete zorlayan periyodik dış kuvveti, K iki osilatör arasındaki zayıf çiftlenimi sağlayan yayın yay sabitini ve ψ_1 ve ψ_2 sırasıyla m_1 ve m_2 kütlelerinin denge konumundan olan yerdeğiştirmeyi temsil eder.

Sistemin hareket denklemleri doğrudan matris yöntemi ile aşağıdaki gibi yazılır.

$$\begin{bmatrix} \frac{d^2}{dt^2} + \gamma_1 \frac{d}{dt} + \omega_1^2 & f \\ f & \frac{d^2}{dt^2} + \gamma_2 \frac{d}{dt} + \omega_2^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \text{Re} \{ e^{i\omega t} \} \quad (4.3)$$

Sağ taraf sıfıra eşit olmadığından dolayı bu inhomojen bir matristir. Bu nedenle homojen/tamamlayıcı ve özel integralin çözümünü bulmak gerekir. İlk olarak, $A = 0$ olduğu yani osilatörlerin serbest hareketini incelenerek başlanır. Tamamlayıcı çözümü bulmak için, (4.3) numaralı eşitlikte sağ taraf sıfıra eşitlenir ve matris homojen olarak ele alınır,

$$\begin{bmatrix} \frac{d^2}{dt^2} + \gamma_1 \frac{d}{dt} + \omega_1^2 & f \\ f & \frac{d^2}{dt^2} + \gamma_2 \frac{d}{dt} + \omega_2^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

Burada, salınımlı çözümler beklenir. Bu durumda çözüm önerisi aşağıdaki gibi verilsin:

$$\begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = \text{Re} \left\{ \begin{bmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{bmatrix} e^{i\omega t} \right\}$$

Ψ_1 ve Ψ_2 karmaşık sabitlerdir ve (4.4)' te yerine yazılırsa,

$$\begin{bmatrix} -\omega^2 + i\gamma_1\omega + \omega_1^2 & f \\ f & -\omega^2 + i\gamma_2\omega + \omega_2^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

şeklinde özdeğeri $-\omega^2$ olan bir özvektör denklemi elde edilir. Çözüme ulaşmanın tek yolu, matrisin tersinin sıfır olmasını sağlamaktır. Bir matrisin tersini bulmak, karmaşık olabilen

karakökleri ve determinantları bulmayı içerir. İlk olarak, matrisin determinanı sıfıra ayarlanır,

$$\begin{vmatrix} -\omega^2 + i\gamma_1\omega + \omega_1^2 & f \\ f & -\omega^2 + i\gamma_2\omega + \omega_2^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (4.6)$$

Ayrıca, çiftlenimli osilatörlerin iki normal modu/özmodu vardır. Bunlardan ilki iki osilatörün ileri geri salınım hareketini içerirken diğeri zıt yönlerdeki salınım hareketini içerir. Bu modların fiziksel önemini anlamak için sürtünmenin olmadığı göz önünde bulundurulur. Determinanttan,

$$\omega^4 - \omega^2 (\omega_1^2 + \omega_2^2) + (\omega_1^2 \omega_2^2 - f^2) = 0$$

bulunur. İkinci dereceden denklemin kökleri,

$$\tilde{\omega}_{1,2}^2 = \frac{(\omega_1^2 + \omega_2^2)}{2} \pm \sqrt{\frac{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2}{4} + f^2}$$

Burada, zayıf çiftlenim olduğu göz önünde bulundurulursa,

$$\tilde{\omega}_{1,2}^2 \approx \frac{(\omega_1^2 + \omega_2^2)}{2} \pm \left(\frac{\omega_1^2}{2} - \frac{\omega_2^2}{2} \right) \left(1 + \frac{2f^2}{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2} \right)$$

$\tilde{\omega}_1^2$ ve $\tilde{\omega}_2^2$ mod frekansları,

$$\tilde{\omega}_1^2 \cong \omega_1^2 - \frac{f^2}{\omega_2^2 - \omega_1^2} \quad (4.7a)$$

$$\tilde{\omega}_2^2 \cong \omega_2^2 + \frac{f^2}{\omega_2^2 - \omega_1^2} \quad (4.7b)$$

olarak bulunur ve çiftlenimli sistemin özmodları olan ω_1 ve ω_2 ' den hafifçe kaydığı görülür (tersi yönlerde aynı $\frac{f^2}{\omega_2^2 - \omega_1^2}$ değerinde).

Şimdi, her iki kütleyle etki eden ve kütlelerin hızlarıyla ilişkili $\gamma_1 \neq 0$ ve $\gamma_2 \neq 0$ olduğu uyarılmış osilatörlerin genel problemi ele alınabilir. Ancak, homojen kısım zamanla bozunduğu için, sürücü kuvveti içeren özel integral hesaplanır ve durağan durum genlikleri elde edilir. Çözüm önerisi,

$$\begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = Re \left\{ \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} e^{i\omega t} \right\}$$

olmak üzere (4.3)' te yerine konulursa,

$$\begin{bmatrix} -\omega^2 + i\gamma_1\omega + \omega_1^2 & f \\ f & -\omega^2 + i\gamma_2\omega + \omega_2^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

elde edilir. Eşitlik (4.8) ile verilen matris $\mathbf{KL} = \mathbf{M}$ formundadır. Buna göre, $\mathbf{L}$ matrisini bulmak için ifade, $\mathbf{K}$ matrisinin tersiyle çarpılır. $\mathbf{K}$ Matrisin tersi, $(K^{-1})_{ij} = k_{ij}^{-1}$ ve

$k_{ij}^{-1} = C_{ij}/\det(\mathbf{K})$ ' dır. Burada C_{ij} , k_{ij} ' nin kofaktörüdür ve yukarıda tanımlanan matrisin tersi işleminde $\mathbf{K}$ ' nin determinantının sıfır olmadığı varsayılır ($|\mathbf{K}| \neq 0$). Öyleyse,

$$K_{ij} = \frac{\begin{bmatrix} -\omega^2 + i\gamma_2\omega + \omega_2^2 & -f \\ -f & -\omega^2 + i\gamma_1\omega + \omega_1^2 \end{bmatrix}}{(-\omega^2 + i\gamma_1\omega + \omega_1^2)(-\omega^2 + i\gamma_2\omega + \omega_2^2) - f^2}$$

şeklinde matrisin tersi bulunur. Artık, $\mathbf{L}$ matrisinin temsil ettiği durağan durum genlikleri ufak bir matematiksel işlemle sonra,

$$c_1 = \frac{-\omega^2 + i\gamma_2\omega + \omega_2^2}{(-\omega^2 + i\gamma_1\omega + \omega_1^2)(-\omega^2 + i\gamma_2\omega + \omega_2^2) - f^2} A \quad (4.9)$$

ve

$$c_2 = \frac{-f}{(-\omega^2 + i\gamma_1\omega + \omega_1^2)(-\omega^2 + i\gamma_2\omega + \omega_2^2) - f^2} A \quad (4.10)$$

şeklinde elde edilir. $f \rightarrow 0$ limitinde çiftlenim kaybolur ve artık a sarkacı bağımsız bir şekilde sönümlü harmonik salıncı olarak davranır,

$$c_2 = \frac{1}{-\omega^2 + i\gamma_1\omega + \omega_1^2} A$$

ve sönümlü salınım $\varphi_1 = \tan^{-1} \frac{\gamma_1\omega}{\omega_1^2 - \omega^2}$ faz kaymasına sahiptir. Ancak $f \neq 0$ iken (ama sonlu), a sarkacının genliği $c_1(\omega)$, b sarkacının doğal salınım frekansı ω_2 civarından geçerken b sarkacın varlığını destekleyen karakteristik bir davranış sergiler.

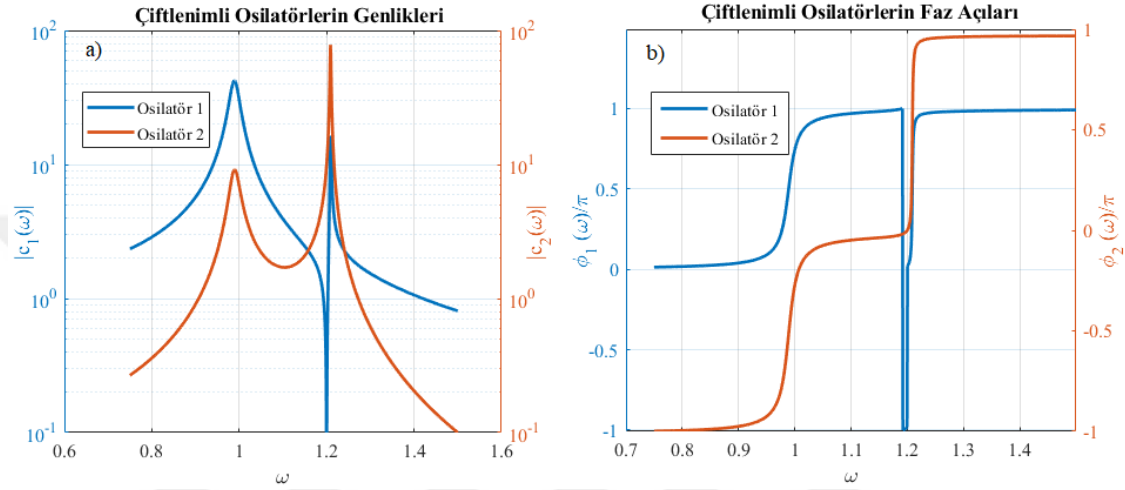
Denklemler (4.9) ve (4.10)' da elde edilen a ve b sarkaçlarının durağan-durum c_1 ve c_2 genlik modülleri hesaplanır ve osilatör fazı, $c_{1,2}(\omega) = |c_{1,2}(\omega)| e^{-i\varphi_{1,2}}$ olmak üzere iki osilatör arasındaki faz farkı

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \pi - \theta$$

şeklindedir. Burada θ faz kayması olarak adlandırılır. Çiftlenimli osilatör için rezonans salınımları faz kayması $\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\gamma_2\omega}{\omega_2^2 - \omega^2} \right)$ açısında gerçekleşir ve asimetrik rezonans profili ortaya çıkar. Genlik modülleri ω frekansının fonksiyonu olarak çizildiğinde $|c_1|$ genlik modülünün frekans penceresinde biri $\omega \approx 1$ ' de diğeri $\omega \approx 1.2$ ' de olmak üzere sırasıyla simetrik ve asimetrik iki rezonans tepesi ile karşılaşılır. Rezonans tepe noktalarının değeri, $|c_1|$ ve $|c_2|$ genliklerinin paydasını sıfırlayan $\tilde{\omega}_1$ ve $\tilde{\omega}_2$ karmaşık özmodların gerçek kısımlarına karşılık gelir (sanal kısım rezonans genişliğini temsil eder). Birinci osilatörün, asimetri ile sonuçlanan ikinci rezonansın tepe noktası, hemen yakınında bulunan $\omega \approx 1.2$ değerindeki frekans varlığından kaynaklanır (Joe vd. 2006). Bu değer, a sarkacının çok az hareket ettiği (genliğin sıfır noktası), b sarkacının da güçlü bir şekilde salındığı frekans bölgesidir. Birinci osilatör genliğinin sıfırlandığı bu frekans değerinde, Denklem (4.10), ikinci osilatörün genliği A/f olma eğilimindedir.

Osilatörlerin faz davranışını analiz etmek için, Şekil 4.13b' de görüleceği üzere, sürücü frekansı özmodları içine alacak şekilde 0.6 – 1.6 değerleri arasında taranır. İki osilatör birbiriyle çiftlenimli olduğundan dolayı sürücü frekansın frekans değeri arttıkça

her ikisinin de faz açısının değiştiği görülür. Sürücü frekans birinci özmodun frekans değerine yaklaştıkça ($\omega \rightarrow 1$) birinci osilatörün durağan durum genliği hızlı bir şekilde artar (Şekil 4.13a) ve aynı osilatörün faz açısı $\pi/2$ ' ye doğru gider ve rezonansa $\pi/2$ değerini alır. Sürücü kuvvetin frekansı, asimetrik pikin ortaya çıktığı 1.2 değerine doğru yaklaştıkça birinci osilatör giderek durağan duruma geçer ve sürücü kuvvet frekansı ile π kadar faz dışı çalışır. Frekans değeri 1.2' yi yavaşça geçtiği sırada birinci osilatörün genliği sıfırlanarak faz açısı π kadar aniden bir düşüş sergiler ve frekansın artmasıyla birlikte yeniden π faz açısını kazanır.



Şekil 4.13. Sürücü kuvvet frekansının bir fonksiyonu olarak birinci ve ikinci osilatörün a) genlik modülleri ve b) faz davranışı. Frekans ekseninde ω_1 birimindedir. Mavi eğriler birinci osilatörü turuncu eğriler ise ikinci osilatörü temsil eder.

Birinci osilatörün davranış biçimine kıyasla ikinci osilatörün profili oldukça basittir ve Şekil 4.13a' da gösterildiği gibi iki Lorentzian pik profili sergiler. Sürücü frekans, her bir özmoddan geçtiğinde ikinci osilatör $\sim \pi$ kadar faz açısı sıçrayışı gösterir. Özellikle, ikinci osilatör ve birinci osilatör, birinci osilatörün genliğinin sıfır olduğu noktada birbirlerine göre faz dışı çalıştığı Şekil 4.13b' den açıkça görülür.

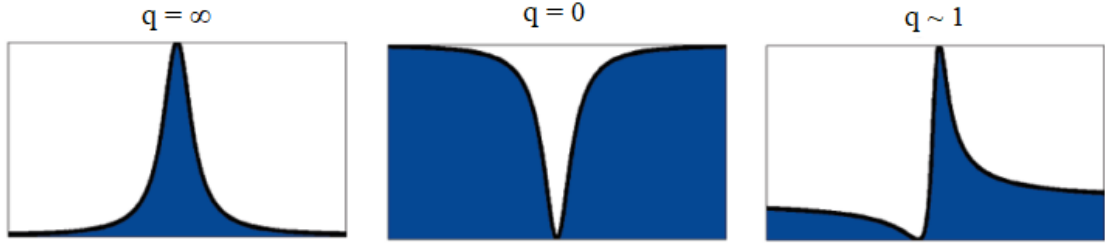
4.9. Klasik Olarak q Fano Parametresi

Fano, rezonans profilinin görünümünü açıklamak için bir pertürbasyon yaklaşımı kullandı. Sonucunda, sürekli durumların saçılma genliği ile enerjide dejenere olmuş ayrık bağlı durumun saçılma genliği arasındaki girişimden kaynaklı toplam foto-absorpsiyon kesitini,

$$\sigma(\epsilon) \propto \frac{(\epsilon + q)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (4.11)$$

olarak formülize etti (Fano 1961; Fano vd. 1935). Kabaca, Denklem (4.11) karanlık ve sürekli durumun çiftleniminden kaynaklanan rezonans şeklinin formunu temsil eder. Burada, $\epsilon = 2(E - E_d)/\Gamma_d$ olmak üzere, E gelen fotonların enerjisi, E_d ayrık durum enerjisi ve Γ_d onun rezonans genişliği olmak üzere ϵ indirgenmiş enerjiyi temsil eder. Ayrıca, q , Fano girişimindeki rezonans çizgisinin asimetri derecesini bağlı durumlar ve yayılan sürekli

durumlar arasında niceliksel olarak ölçer (Joe vd. 2006). Denklem (4.11)' in q asimetri derecesine bağlı olarak üç özel durumu vardır (Şekil 4.14). $q \rightarrow \infty$ durumunda sürekliliğe geçiş çok zayıftır. Bu limitte rezonans çizgi şekli Breit-Wigner ya da Lorentzian profiline sahiptir. $q = 0$ iken, rezonans çizgi şekli Breit-Wigner dip ya da simetrik anti-rezonans olarak adlandırılan simetrik bir düşüş ile karakterize edilir.



Şekil 4.14. Fano asimetri parametresi q ' nun üç farklı durumu için elde edilen Fano çizgi profilleri (Giannini vd. 2011b).

Klasik olarak bir harmonik osilatörün enerjisi ω^2 ile orantılıdır. Bu sebeple klasik olarak Fano profil eşitliği elde edilirken ω yerine ω^2 değişkeni ile orantılı olduğu durum göz önüne alınır. Bir önceki bölümde ele alınan sistemin enerjisi, $\tilde{\epsilon} = \omega^2 - \omega_2^2$, dir ve Denklem (4.7b)' den yararlanılır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\tilde{\epsilon} = \omega^2 - \omega_2^2 - \frac{f^2}{\omega_2^2 - \omega_1^2}$$

$\frac{f^2}{\omega_2^2 - \omega_1^2} \gg \tilde{\epsilon}$ yaklaşımı altında birinci osilatörün durağan durum genliği,

$$c_1(\omega) = \frac{\gamma_1 \omega_2 \frac{f^2}{(\omega_2^2 - \omega_1^2)^2} \left(\frac{1}{\gamma_1 \omega_2} \frac{(\omega_2^2 - \omega_1^2)^2}{f^2} \tilde{\epsilon} + \frac{1}{\gamma_1 \omega_2} (\omega_2^2 - \omega_1^2) \right)}{\gamma_1 \omega_2 \frac{f^2}{(\omega_2^2 - \omega_1^2)} \left(\frac{1}{\gamma_1 \omega_2} \frac{(\omega_2^2 - \omega_1^2)^2}{f^2} \tilde{\epsilon} + -i \right)} A$$

olarak yazılabilir. Burada, indirgenmiş enerji,

$$\epsilon = \frac{1}{\gamma_1 \omega_2} \frac{(\omega_2^2 - \omega_1^2)^2}{f^2} \tilde{\epsilon}$$

ve q asimetri parametresi,

$$q = \frac{1}{\gamma_1 \omega_2} (\omega_2^2 - \omega_1^2) \quad (4.12)$$

şeklinde tanıtılır. İndirgenmiş enerji ϵ ve q Fano asimetri parametresi cinsinden eşitlik (4.12),

$$c_1(\omega) = -\frac{A}{(\omega_2^2 - \omega_1^2)} \frac{(\epsilon + q)}{(\epsilon - i)}$$

halini alır. $c_1(\omega)$ durağan durum genliğinin modül karesi,

$$|c_1(\omega)|^2 \propto \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (4.13)$$

olarak elde edilir ve bu Fano profil eşitliğinin kendisidir. Burada, Fano asimetri parametresini anlamak için faz açısının bir fonksiyonu olarak q incelenebilir. Birinci osilatörün durağan durum genliği gerçek ve sanal bileşenleri cinsinden $c_1(\omega) \approx \epsilon \frac{(q-\epsilon)}{(1+\epsilon^2)} + i \frac{(q-\epsilon)}{(1+\epsilon^2)}$ yazılır ve açısal değişken $\delta_\epsilon = \tan^{-1}\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$ ve açı parametresi $\delta_q = \tan^{-1}\left(\frac{1}{q}\right)$ şeklinde elde edilir. δ_ϵ ve δ_q parametreleri kullanılırsa,

$$\sin^2(\delta_\epsilon + \delta_q) = \frac{(q + \epsilon)^2}{(1 + q^2)(1 + \epsilon^2)} \quad (4.14)$$

şeklinde bulunur. $q \rightarrow \pm\infty$ limitinde (4.14) yaklaşık olarak $\frac{1}{(1+\epsilon^2)}$ değerinde olup tipik bir Lorentzian eğrisi verir.

Bir önceki bölümde, sönümlü birinci osilatörün faz kayması $\tan^{-1}\left(\frac{\gamma_1\omega}{\omega^2-\omega_1^2}\right)$ olarak elde edilmişti. Bu aslında $\tan^{-1}\left(\frac{1}{q}\right)$, ya eşittir: $\delta_q = \tan^{-1}\left(\frac{\gamma_1\omega}{\omega^2-\omega_1^2}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{1}{q}\right)$. Dolayısıyla, karşılaşılan asimetrik profiller faz açıları ile incelenebilir. Ayrıca, bu civarda pencere tipi bir rezonans ile karşılaşılar. Üstelik, $q \propto 1/\gamma_1$ dir ve $\gamma_1 \rightarrow \infty$ iken $q \rightarrow 0$ ve δ_q faz açısı $\pi/2$ ye doğru gider. Sönümlü salınımın $\omega \approx \omega_2$ de yarattığı pencere tipi rezonans durumundaki faz kayması, ikinci osilatörün rezonans fazının π kadar sıçramasına neden olur ve başlangıç fazı olarak adlandırılır. Bu, $\delta_\epsilon + \delta_q$ açısının aslında π kadar değiştiğini gösterir.

Fano parametresi q klasik olarak ele alınırken ikinci osilatörün sönümsüz olduğu ($\gamma_2 = 0$) göz önüne alındı. Denklem (4.13)' a göre, $-q = \epsilon$ ise, profilde bir sıfır noktası ortaya çıkar. Ancak, sönümlenmenin sıfır olmadığı (sonlu bir değer) bir durumda artık çevre ile etkileşen veya diğer kanallarla çiftlenen bir sistem söz konusudur ve genlik spektrumunda genliğin sıfıra ulaşma şansı düşer (Bransden ve Joachain 2003). Ayrıca, daha sonra değinileceği gibi, ikinci osilatörün sönümsüz olduğu senaryo, anaolojik olarak izole edilmiş tek bir ayrık durumlu atom olarak muamele görülür (Iizawa vd. 2018).

4.10. BEM Simülasyonlarıyla Fano Rezonansları

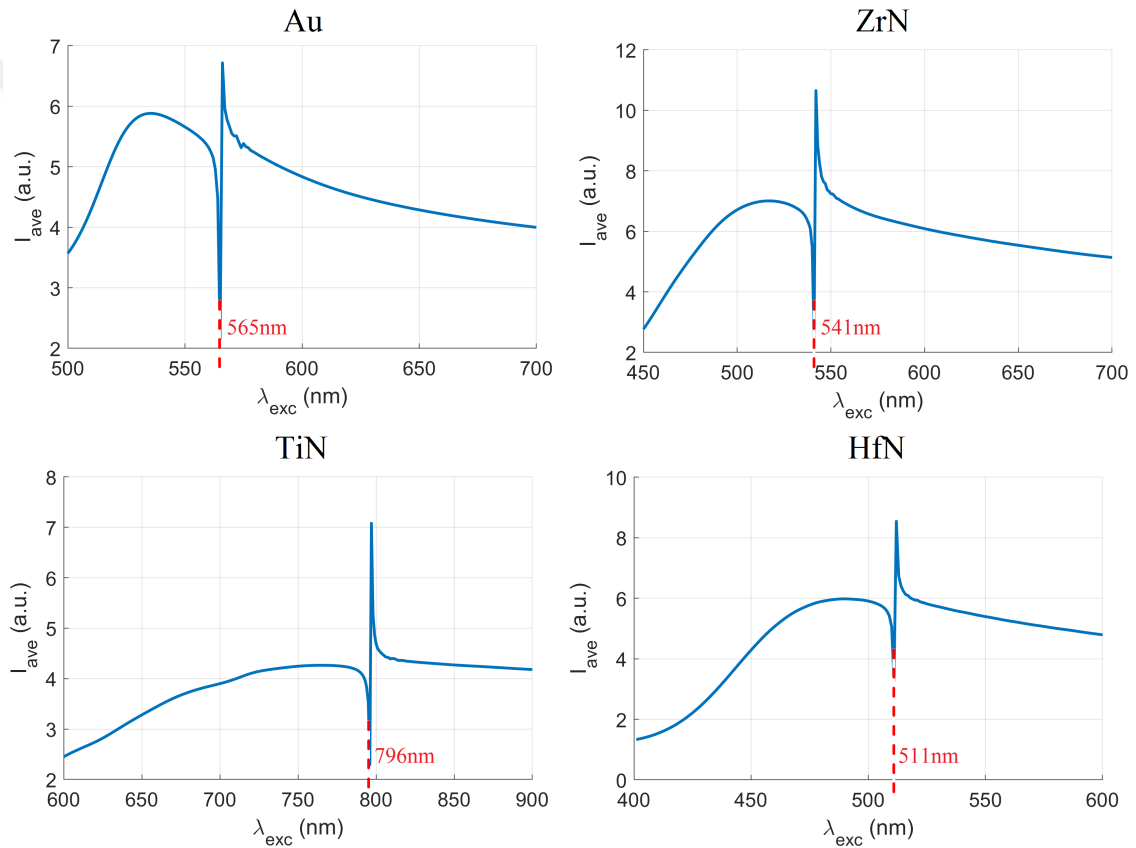
Plazmonik sistemin sıcak noktasına yerleştirilen bir kuantum nesnesi (molekül ya da karanlık modu destekleyen bir yapı da olabilir) ile plazmonik nanoparçacık arasındaki güçlü etkileşimler SERS, ikinci harmonik üretimi (SHG) ve dört dalga karışımı (FWM) gibi doğrusal olmayan süreçlerin plazmon şiddetleri, yaşam süreleri gibi parametreleri etkilemektedir. Yol girişim etkileri aracılığıyla FR' nı kullanarak, ilave alan artışının yanı sıra artışın istenmediği durumları kontrol altına alıp baskılama işlemi gerçekleştirilebilir. Örneğin, lokalize alana kıyasla oldukça düşük yoğunluklu bir alanla uyarılması mümkün olmayan bir floresans molekül, sıcak noktaların yakınında tespit edilir hale gelir (Anger vd. 2006) ve aynı zamanda bu moleküllerin doğrusal olmayan özelliklerini etkileyerek gelen sinyali önemli ölçüde artırabilir (Postaci vd. 2018). Kuantum optik uygulamalarında bir kuantum noktası ya da tek bir kuantum molekül plazmonik yapının yakınına yerleştirilir

(Cirac ve Kimble 2017; Sahin 2019) ve aralarındaki mesafe boyunca FR gözlenir. FR, biri diğerine göre daha uzun ömürlü ya da daha küçük bozunma hızına sahip olan iki plazmonik yapı birbiriyle etkileşime girdiğinde gözlenir (Scully ve Zubairy 1997).

Bu bölümde, 50 nm çapındaki Au, ZrN, TiN ve HfN' den oluşan nanoparçacığın 1 nm yakınına Lorentzian dielektrik fonksiyonuna sahip 2 nm çapında bir kuantum nesnesi yerleştirilmiştir. Kuantum nesnesinin dielektrik fonksiyonu, Lorentzian dielektrik fonksiyonu

$$\varepsilon_{eg} = \varepsilon_{\infty} - f \frac{\omega_{eg}^2}{\omega^2 - \omega_{eg}^2 + i\gamma_{eg}\omega}$$

kullanılarak modellenmiştir (Pelton vd. 2010).



Şekil 4.15. BEM simülasyonları kullanılarak 50 nm çaplı Au, ZrN, TiN ve HfN' den yapılmış bireysel nanoparçacıkların kuantum yayıcı ile birleşmesiyle elde edilen FR eğrileri.

Burada, ε_{∞} yüksek frekanslardaki yığın dielektrik geçirgenlik, f osilatör gücü, γ_{eg} doğrudan kuantum yayıcının kalitesiyle ilişkili geçiş çizgi genişliği, ω_{eg} kuantum yayıcının taban ve uyarılmış seviyeleri arasındaki enerjiyle ilişkili açısal frekansıdır. Kuantum yayıcının spektral pik değeri, 50 nm çaplı dört farklı malzemeden yapılmış bireysel nanoparçacıkların elektrik alan yoğunluğundan hesaplanan rezonans pik değerlerinden uzak spektral konuma yerleştirilmiştir. Au, ZrN, TiN ve HfN ile ayrı ayrı çiftlenen kuantum yayıcıların rezonans pik değerleri sırasıyla 575, 520, 810 ve 550 nm olarak seçilmiştir.

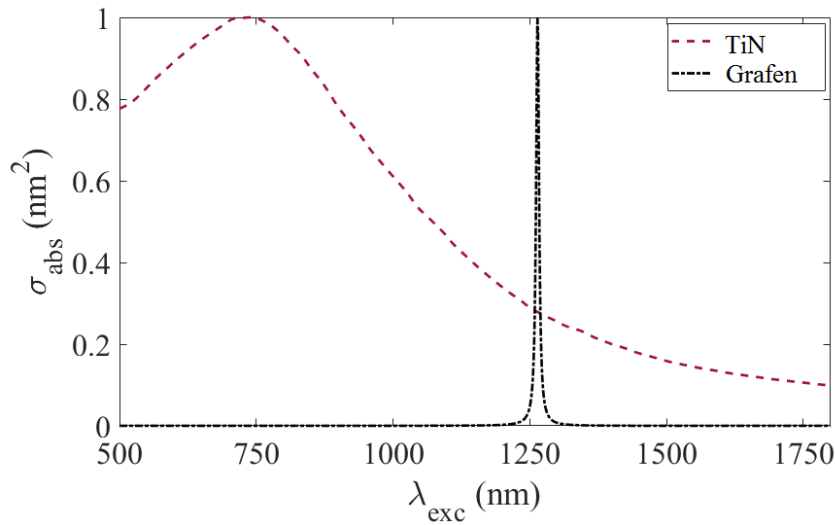
Sistem y yönünde ilerleyen z polarize bir düzlem dalga ile uyarılmış ve nanoparçacık ile kauntum yayıcı arasındaki sıcak nokta yoğunluğunun ortalama değeri hesaplanmıştır. Şekil 4.15' ten görüleceği üzere Au için 565 nm' de, ZrN için 541 nm' de, TiN için 796 nm' de ve HfN için 511 nm' de plazmonik alan şiddetinde bir azalma gerçekleşmiş ve şeffaflık penceresi ortaya çıkmıştır

4.11. FR Aracılığıyla Sessiz-Artış Spektral Ayarı

4.11.1. QE varken

Şekil 3.3 ile verilen dimer sisteminde TiN nano parçacık ve grafen nanokabuğun LSP rezonansları sırasıyla 740 nm ve 1264 nm olarak bulunmuştur (Şekil 4.9). Burada, analitik çözümler ile BEM simülasyonları arasında bire bir karşılaştırma yapılmamıştır. Ek olarak, geciktirme etkileri, sessiz-artış fenomenini ortadan kaldırmaz. Analitik modele kıyasla Fano rezonanslarının daha keskin görünmesini sağlar.

Tek katmanlı içi boş 0.5 nm kalınlığındaki grafen nanokabuk için, $\mu = 1.5$ eV'lik bir kimyasal potansiyele sahip grafenin Şekil 4.16' da görüldüğü gibi, tek bir absorpsiyon piki vardır. Grafenin dielektrik sabiti ve LSP modlarının hesaplama prosedürü için (Vakil ve Engheta 2011)' da çok detaylı açıklama bulunabilir.



Şekil 4.16. 200 nm çaplı TiN nanoparçacık ve çapı 10 nm olan grafen nanokabuktan oluşan dimerin normalize edilmiş absorpsiyon kesitleri. Grafenin kalınlığı 0.5 nm olarak alınmıştır. TiN ve grafenin dielektrik sabitleri için sırasıyla (Naik vd. 2011) ve (Vakil ve Engheta 2011)' den alınan veriler kullanılmıştır.

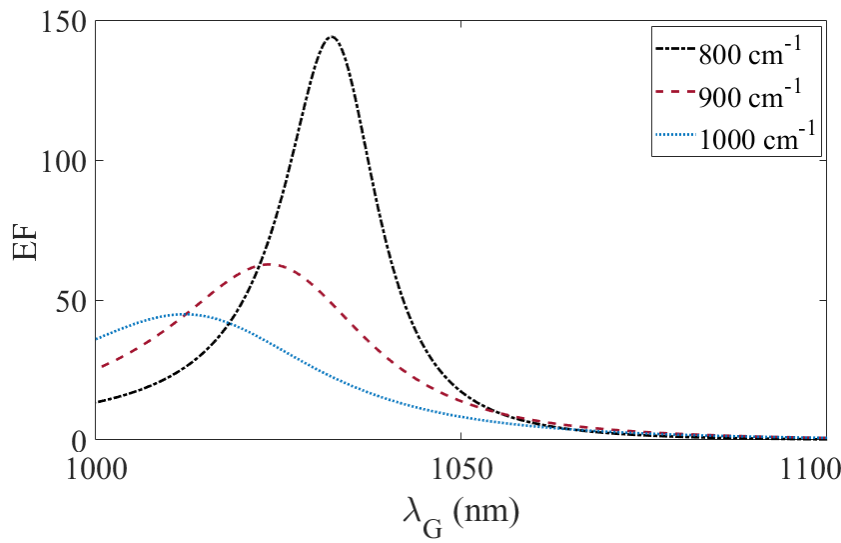
Denklem (3.86) ile verilen

$$\tilde{\alpha}_R = \frac{-i\chi\epsilon_{ph}^*}{\beta_{ph}^* f_1(\omega_{eg}) - |\chi|^2 |\tilde{\alpha}|^2} \tilde{\alpha},$$

Stokes-kaydırılmış plazmon modunun durağan-durum genliğinden, sıcak nokta yoğunluğu $\tilde{\alpha}$ ' nın değiştirilmesine gerek kalmadan paydayı en aza indirecek eşleşmenin $\tilde{\alpha}_R$ ' de

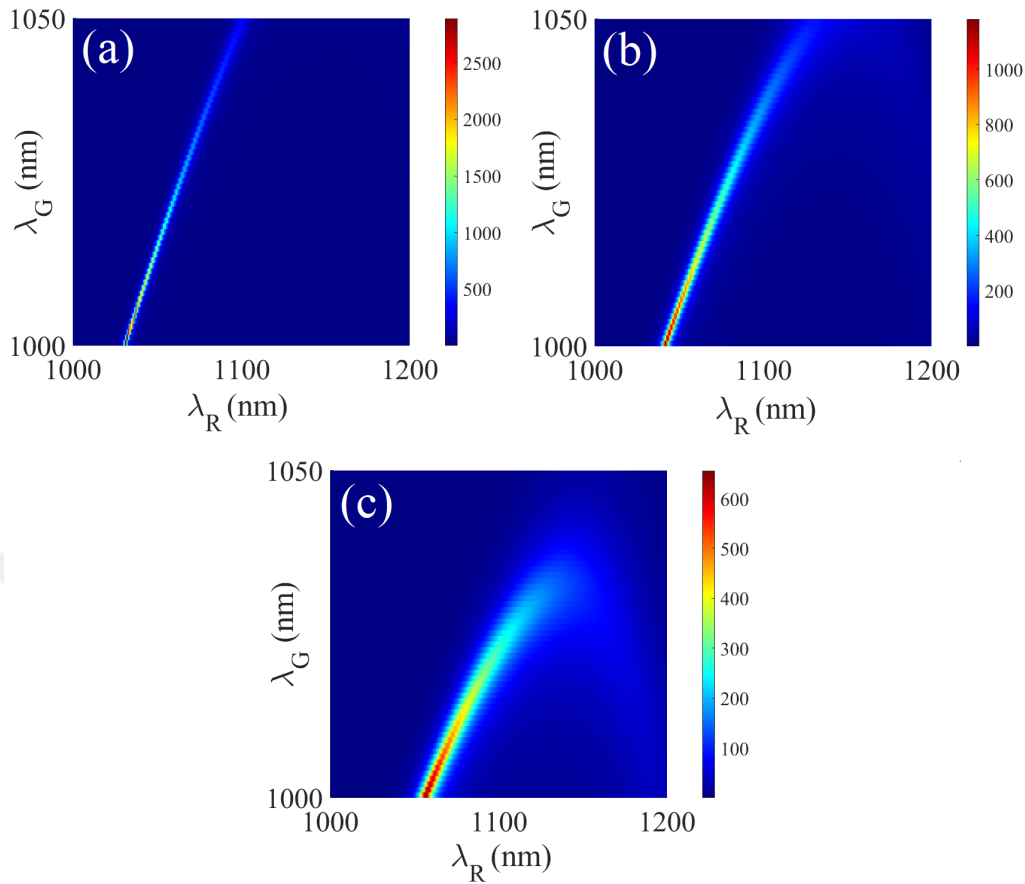
ekstra artış sağladığını açıkça gösterir. Denklem (3.86)'nın zaman evrimi yoluyla SERS modunun ayarlanabilir sessiz artışı elde edilebilir.

Materyal Metot bölümünde tanıtilan parametreler Denklem (3.86)'da kullanıldı ve zamana bağlı hareket denklemlerinin nümerik hesaplamaları gerçekleştirildi. Şekil 4.17' de gösterildiği gibi, sessiz-artış yoluyla Stokes-kaydırılmış Raman sinyallerinin genliğini veren Denklem (3.83) ve Denklem (3.86)'nın zaman evrimi gerçekleştirilir. Elde edilen artış faktörü (EF), bir QE/grafen varlığında Stokes-kaydırılmış Raman sinyalin yoğunluğunun, QE/grafen küresel kabuk olmadan ($f = 0$) Stokes kaydırılmış Raman sinyalinin yoğunluğuna bölünmesiyle bulunur. Bahsedildiği gibi, grafen yapısının plazmon rezonansını ayarlamak, çeşitli Stokes-kaydırılmış Raman modlarında (800 cm^{-1} , 900 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1}) en az 2 büyüklük mertebesinde artış sağlar.



Şekil 4.17. Seviye aralığı $\lambda_{eg} = 1281 \text{ nm}$ değerinde sabit tutulan ve $f = 0.1\omega_{exc}$ ile farklı Stokes-kaydırılmış Raman modlarının (800 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 1000 cm^{-1}) artış faktörü (EF).

Grafen plazmon modları ile QE arasındaki çiftlenim gücünün artış faktörü EF'yi ayarlama yeteneği üzerindeki etkisini araştırmak için, aynı hesaplama çeşitli f ($f = 0.08\omega_{exc}$, $f = 0.09\omega_{exc}$, $f = 0.1\omega_{exc}$) değerleri için tekrarlandı (Singh vd. 2016; Asif vd. 2023; Yıldız vd. 2014). Şekil 4.17, Raman sinyalinin ekstra artışını göstermektedir. Grafen yapısının plazmon rezonansını değiştirmenin, farklı Raman modları için çoklu artış sağladığı Şekil 4.18'den açıkça görülebilir.

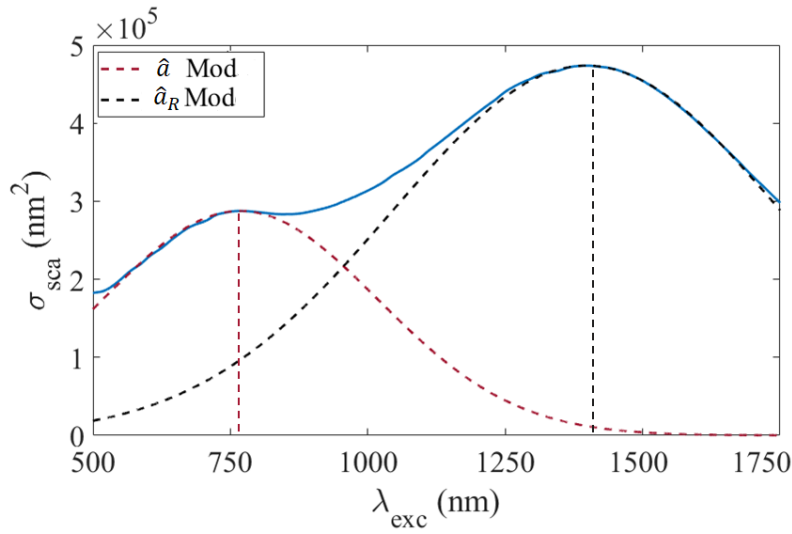


Şekil 4.18. a) $f = 0.08\omega_{exc}$, b) $f = 0.09\omega_{exc}$, c) $f = 0.1\omega_{exc}$ için grafen plazmon rezonansının dalgaboyuna ve Stokes-kaydırılmış Raman moduna göre artış faktörü. Bu hesaplamalarda QE' nin seviye aralığı $\lambda_{eg} = 1281$ nm değerinde sabittir.

4.11.2. QE yokken

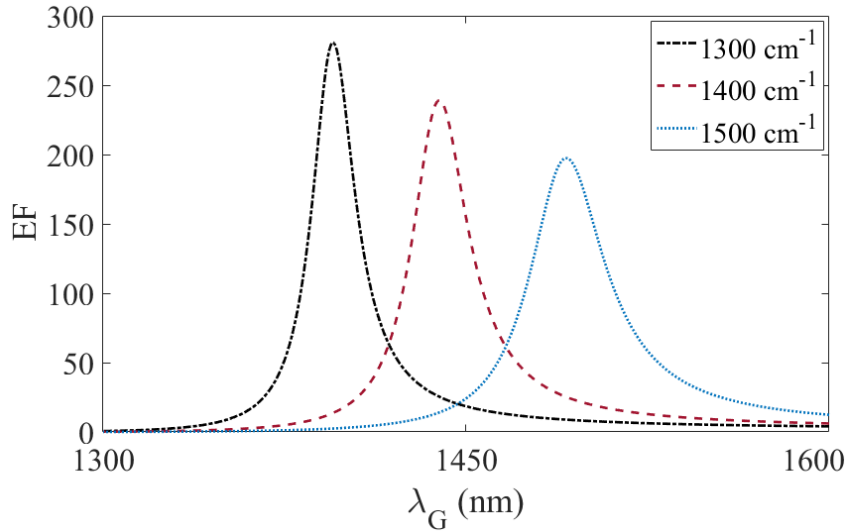
Şekil 3.4.' deki gibi kurulan dimer sistemi birbirinden 12 nm' lik mesafeyle ayrılmış 400 nm ve 200 nm çapında iki TiN nanoküreden oluşur. Sıcak noktaya yerleştirilen grafen nanokabuk güçlü bir absorpsiyon profiline sahip olduğundan (Şekil 4.16) ve plazmon ömrü daha uzun olduğundan QE gibi davranmıştır. Böyle bir sistemin durağan durum genliği zamandan bağımsız çözümler içerdiğinden sistem tam çözülebilir denklem sınırında yer alır.

Raman sinyalinde gerçekleştirilecek ek artış ayarlama kabiliyetini açıkça belirtmek için bir önceki adımlara benzer işlemler tekrarlanmıştır. Önce TiN nanoparçacıklarının (dimer) plazmon modlarının özellikleri belirlenir. TiN dimer için MNPBEM yoluyla 3B Maxwell denklemlerinin çözümü Şekil 4.19' da gösterilmektedir. Dimer sistemi, 766 nm ve 1397 nm'de iki plazmon modu vermiştir. Ayrıca, bozunma hızları $\sim 10^{13}$ Hz olarak alınmıştır.

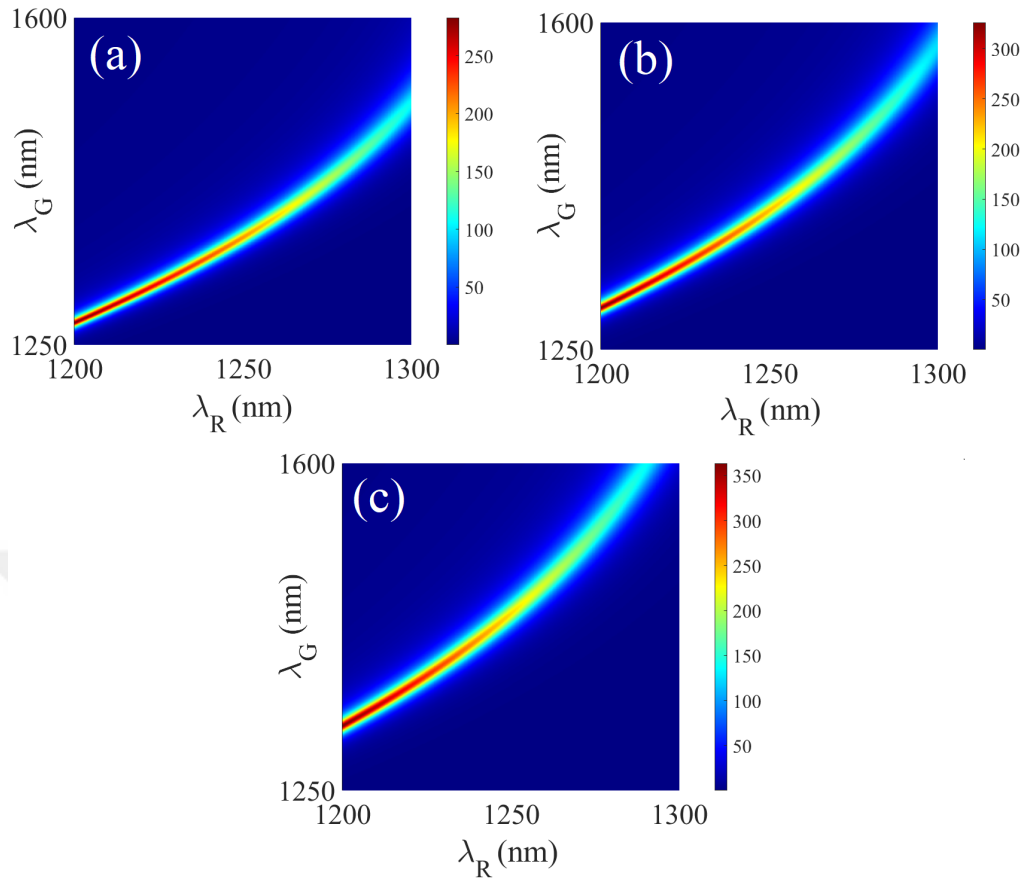


Şekil 4.19. Dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak TiN' lerin saçılma kesiti. Çift rezonans şemasının her profili ayrı ayrı Gauss fitine sahiptir. Kırmızı kesikli çizgiler dimerin ilk plazmon modunu temsil ederken, siyah kesikli çizgiler Stokes kaydırılmış Raman plazmon modunu temsil eder.

Bu sistem durağan durumda tam olarak çözülebilir doğrusal olmayan süreç sağladığından, Denklem (3.93)' ün zaman evrimini almaya gerek yoktur. Uyarma lazerin dalgaboyu bir önceki hesaplamalardaki gibi yine 1064 nm olarak alınmıştır. Bu koşullarda, Denklem (3.93)' ün nümerik hesaplamalarından Şekil 4.20' de gösterildiği gibi farklı Raman modlarının (1300 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1500 cm^{-1}) artışı elde edilmiştir.



Şekil 4.20. $f=0.1\omega_{exc}$ olarak alınan çiftlenim gücü için artış faktörü EF, farklı Stokes-kaydırılmış Raman modları için (1300 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1500 cm^{-1}) grafenin uyarma dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak hesaplanır.



Şekil 4.21. a) $f = 0.08\omega_{exc}$, b) $f = 0.09\omega_{exc}$ c) $f = 0.1\omega_{exc}$ için grafen plazmon rezonansının dalga boyuna ve Stokes kaydırılmış Raman moduna göre artış faktörü.

Ayrıca, TiN dimerinin ikinci plazmon modu ile grafen nanokabuk arasındaki çiftlenim gücünün çeşitli f ($f = 0.08\omega_{exc}$, $f = 0.09\omega_{exc}$, $f = 0.1\omega_{exc}$) değerleri için artış faktörünü ayarlama yeteneği üzerindeki etkisi de analiz edildi. Şekil 4.21, grafen nano kabuğun LSP rezonansının spektral konumunun ayarlanabilmesi koşuluyla çoklu Raman sinyalinin ekstra artışının ayarlanabileceğini açıkça göstermektedir.

5. SONUÇLAR

Plazmonik alanında günden güne artan araştırma faaliyetleri, bilim ve teknoloji alanında çalışan araştırmacılardan büyük ilgi görmektedir. Araştırmaların artması, pratik uygulamalardan elde edilecek sonuçlara dair beklentiyi artırmaktadır. Giderek daha fazla disiplinler arası çalışmaların yapıldığı plazmonik alanı mevcut cihazların sınırlarını zorlamaktadır. En sık kullanılan geleneksel plazmonik malzemeler (Au, Ag) ne yazık ki her gereksinimi karşılayamamaktadır. Üstelik geleneksel plazmonik malzemelerin ayarlanamaz optik özellikleri, optik aralıktaki plazmonik cihazların performansını etkilemektedir. Hem malzeme havuzunu genişletmek hem de spektrumun farklı bölgelerinde kullanılacak aynı zamanda düşük maliyetli, kimyasal kararlılık, ayarlanabilir optik özellikler yeni malzeme için aranan özelliklerdir. Bu noktada alternatif plazmonik malzemeler olarak havuza dahil edilen grup IV nitrür ailesinden TiN, ZrN ve HfN ayarlanabilir optik özellikleri, entegrasyon kolaylığı, görünür bölgede plazmonik özelliklere sahip olma, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılık göstermesi gibi geleneksel malzemelere alternatif olarak malzeme havuzuna giriş yapmıştır.

Doktora tez çalışmamda TiN, ZrN ve HfN geleneksel plazmonik malzeme olan Au ile karşılaştırılmıştır. Dielektrik fonksiyonları incelendiğinde plazmonik özellik sergileyecek negatif gerçek dielektrik bileşene sahip olduğu gözlenir. Ayrıca, ZrN ve HfN'ün dielektrik bileşenin gerçek bileşeni Au ile oldukça benzer eğilim sergiler. Kalite faktörleri incelendiğinde grup IV nitrürlerin Au kadar iyi performans sergilemediği görülür. Ancak, nanoparçacık boyutu, dimeri oluşturan nanoparçacıklar arası ayrılma mesafesi ve malzemenin gömülü olduğu ortamın dielektrik sabiti gibi faktörlerin varlığı, dört malzemenin de spektrumun belirli bölgelerinde birbirinin yerine kullanılabileceğini ya da daha üstün optik özellikler sergilediğini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, Au'dan yapılmış küresel nanoparçacık ile erişilemeyen biyolojik şeffaflık bölgesine küresel şekle sahip TiN'den oluşan nanoparçacıkların rezonans piki verdiği gözlenmiştir.

Grup IV nitrürlerden HfN'ün SERS elektromanyetik alan artış hesabı ilk defa doktora tez çalışmamda gerçekleştirilmiştir. 150 nm çapında iki HfN nanoparçacıktan oluşturulan dimer sistemi 4 nm'lik ayrılma mesafesi için 10^{10} luk artış sağlamıştır. HfN'ün maliyet bakımından ucuz olması ve Au'ya benzer özellik sergilemesi bakımından SERS uygulamalarında Au'ya alternatif olarak değerlendirilebileceği açıktır.

Bunların yanı sıra grafen, sahip olduğu yüksek taşıyıcı konsantrasyonu ve ayarlanabilir optik özelliği ve yakın kızılötesinden terahertz frekanslarına kadar uzanan geniş bantlı soğurma spektrumundan dolayı dikkat çekici bir malzemedir. Geometrisinden bağımsız olarak grafen, yalnızca kızılötesi bölgede yüzey plazmon rezonansları sergiler. Doktora tez çalışmamda, grafenin plazmon rezonansı sergilediği bölgede rezonans sergileyen TiN ile grafenin eşsiz özellikleri birleştirilerek, sıcak noktada bulunan molekülü tahrip etmeden ek Raman sinyal artışları elde edilmiştir. Çalışmamda, Stokes kaydırmalı plazmon modu ve (i) QE veya (ii) grafen nanokabuk arasındaki çiftlenim nedeniyle, SERS deneylerinde sessiz-artış faktörünün ayarlanması önerilmiştir. Analizimiz hem SERS sinyalinin sessiz-artışını hem de spektral konumunu grafen nanokabuk yapılarıyla ayarladığını gösterdiğinden, QE veya grafen nanokabuğun uyarılmış plazmon moduna olan çiftlenimi göz ardı edilir. Ayrıca, Grup IV nitrürlerin kuantum plazmonik uygulamalarda ilk kez dahil edilmesini sağlamıştır. Bu çalışmada grafen, grup IV nitrür ve doğrusal olmayan Fano

rezonanslarının benzersiz özelliklerini bir araya getirilmiştir. Bu nedenle, çok modlu Raman ölçümleri gerektiğinden, öneriler farklı Stokes-kaydırmalı Raman modlarının Raman sinyalinin genliğini artırmak için çok faydalı olabilir.



6. KAYNAKLAR

- Akimov, A. V., Mukherjee, A., Yu, C. L., Chang, D. E., Zibrov, A. S., Hemmer, P. R., Park, H., and Lukin, M. D. 2007. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature* 2007 450:7168, 450: 402–406.
- Albrecht, M. G. and Creighton, J. A. 1977. Anomalously intense raman spectra of pyridine at a silver electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 99: 5215–5217.
- Alessandri, I. and Lombardi, J. R. 2016. Enhanced raman scattering with dielectrics. *Chemical Reviews*, 116: 14921–14981.
- Anger, P., Bharadwaj, P., and Novotny, L. 2006. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Physical Review Letters*, 96: 113002.
- Anker, J. N., Hall, W. P., Lyandres, O., Shah, N. C., Zhao, J., and Duyne, R. P. V. 2008. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials* 2008 7:6, 7: 442–453.
- Arfken, G. B., Weber, H. J., and Harris, F. E. 2012. Mathematical methods for physicists: A comprehensive guide, seventh edition. *Mathematical Methods for Physicists: A Comprehensive Guide, Seventh Edition*, pages 1–1205.
- Asif, H., Tasgin, M. E., and Sahin, R. 2023. All-optical control of ultrafast plasmon resonances in the pulse-driven extraordinary optical transmission. *Journal of Optics (United Kingdom)*, 25.
- Askes, S. H., Schilder, N. J., Zoethout, E., Polman, A., and Garnett, E. C. 2019. Tunable plasmonic hfn nanoparticles and arrays. *Nanoscale*, 11: 20252–20260.
- Atwater, H. A. and Polman, A. 2010. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials* 2010 9:3, 9: 205–213.
- Banwell, C. N. 1972. Fundamentals of molecular spectroscopy [by] c. n. banwell. pages xii, 348 p.
- Barnes, W. L., Dereux, A., and Ebbesen, T. W. 2003. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* 2003 424:6950, 424: 824–830.
- Bello, J. M., Narayanan, V. A., Stokes, D. L., and Vo-Dinh, T. 1990. Fiber-optic remote sensor for in situ surface-enhanced raman scattering analysis. *Analytical Chemistry*, 62: 2437–2441.
- Berini, P. and Leon, I. D. 2011. Surface plasmonâ“polariton amplifiers and lasers. *Nature Photonics* 2011 6:1, 6: 16–24.
- Blaber, M. G., Arnold, M. D., Harris, N., Ford, M. J., and Cortie, M. B. 2007. Plasmon absorption in nanospheres: A comparison of sodium, potassium, aluminium, silver and gold. *Physica B: Condensed Matter*, 394: 184–187.
- Bohren, C. F. and Huffman, D. R. 1998. Absorption and scattering of light by small particles. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*.
- Boltasseva, A. and Atwater, H. A. 2011. Low-loss plasmonic metamaterials. *Science*, 331: 290–291.

- Boyd, D. A., Greengard, L., Brongersma, M., Ei-Naggar, M. Y., and Goodwin, D. G. 2006. Plasmon-assisted chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 6: 2592–2597.
- Bransden, B. and Joachain, C. 2003. Physics of atoms and molecules (2nd edition). page 1112.
- Campion, A. and Kambhampati, P. 1998. Surface-enhanced raman scattering. *Chemical Society Reviews*, 27: 241–250.
- Challener, W. A., Peng, C., Itagi, A. V., Karns, D., Peng, W., Peng, Y., Yang, X., Zhu, X., Gokemeijer, N. J., Hsia, Y. T., Ju, G., Rottmayer, R. E., Seigler, M. A., and Gage, E. C. 2009. Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer. *Nature Photonics* 2009 3:4, 3: 220–224.
- Chan, G. H., Zhao, J., Hicks, E. M., Schatz, G. C., and Duyne, R. P. V. 2007. Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography. *Nano Letters*, 7: 1947–1952.
- Chan, G. H., Zhao, J., Schatz, G. C., and Duyne, R. P. 2008. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular aluminum nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 112: 13958–13963.
- Chance, R. R., Prock, A., and Silbey, R. 2007. Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces. pages 1–65.
- Chang, D. E., Sørensen, A. S., Hemmer, P. R., and Lukin, M. D. 2006. Quantum optics with surface plasmons. *Physical Review Letters*, 97: 053002.
- Choo-Smith, L. P., Edwards, H. G., Endtz, H. P., Kros, J. M., Heule, F., Barr, H., Robinson, J. S., Bruining, H. A., and Puppels, G. J. 2002. Medical applications of raman spectroscopy: from proof of principle to clinical implementation. *Biopolymers*, 67: 1–9.
- Christ, A., Ekinici, Y., Solak, H. H., Gippius, N. A., Tikhodeev, S. G., and Martin, O. J. 2007. Controlling the fano interference in a plasmonic lattice. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76: 201405.
- Chu, Y., Banaee, M. G., and Crozier, K. B. 2010. Double-resonance plasmon substrates for surface-enhanced raman scattering with enhancement at excitation and stokes frequencies. *ACS Nano*, 4: 2804–2810.
- Cirac, J. I. and Kimble, H. J. 2017. Quantum optics, what next? *Nature Photonics* 2017 11:1, 11: 18–20.
- Cottancin, E., Celep, G., Lerme, J., Pellarin, M., Huntzinger, J. R., Vialle, J. L., and Broyer, M. 2006. Optical properties of noble metal clusters as a function of the size: Comparison between experiments and a semi-quantal theory. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116: 514–523.
- de Abajo, F. J. G. and Howie, A. 2002. Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Physical Review B*, 65: 115418.

- Ding, S. Y., You, E. M., Tian, Z. Q., and Moskovits, M. 2017. Electromagnetic theories of surface-enhanced raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 46: 4042–4076.
- Draine, B. T. 1988. Discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *Astrophys. J.; (United States)*, 333: 848.
- Dutta, A., Dutta, A., Alam, K., Alam, K., Nuutinen, T., Nuutinen, T., Nuutinen, T., Hulkko, E., Hulkko, E., Karvinen, P., Kuittinen, M., Toppari, J. J., Toppari, J. J., and Vartiainen, E. M. 2019. Influence of fano resonance on sers enhancement in fano-plasmonic oligomers. *Optics Express, Vol. 27, Issue 21, pp. 30031-30043*, 27: 30031–30043.
- Etchegoin, P. G. and Ru, E. C. 2010. Basic electromagnetic theory of sers. *Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications*, pages 1–37.
- Etchegoin, P. G. and Ru, E. C. L. 2008. A perspective on single molecule sers: current status and future challenges. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10: 6079–6089.
- Falst, J., Capasso, F., Sirtori, C., West, K. W., and Pfeiffer, L. N. 1997. Controlling the sign of quantum interference by tunnelling from quantum wells. *Nature* 1997 390:6660, 390: 589–591.
- Fan, J. A., Bao, K., Wu, C., Bao, J., Bardhan, R., Halas, N. J., Manoharan, V. N., Shvets, G., Nordlander, P., and Capasso, F. 2010. Fano-like interference in self-assembled plasmonic quadrumer clusters. *Nano Letters*, 10: 4680–4685.
- Fan, S. 2014. An alternative 'sun' for solar cells. *Nature Nanotechnology* 2014 9:2, 9: 92–93.
- Fang, N., Lee, H., Sun, C., and Zhang, X. 2005. Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens. *Science*, 308: 534–537.
- Fano, U. 1961. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124: 1866–1878.
- Fano, U., Fano, and Ugo 1935. Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco. *NCim*, 12: 154–161.
- Fano, U., Pupillo, G., Zannoni, A., and Clark, C. W. 2005. On the absorption spectrum of noble gases at the arc spectrum limit. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 110: 583.
- Faraday, M., Faraday, and Michael 1857. The bakerian lecture: Experimental relations of gold (and other metals) to light. *RSPT*, 147: 145–181.
- Fleischmann, M., Hendra, P. J., and McQuillan, A. J. 1974. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26: 163–166.
- Fröhlich, H. H. 1958. Theory of dielectrics; dielectric constant and dielectric loss. page 192.

- Gallinet, B. and Martin, O. J. 2011. Influence of electromagnetic interactions on the line shape of plasmonic fano resonances. *ACS Nano*, 5: 8999–9008.
- Gans, R. 1912. Äeber die form ultramikroskopischer goldteilchen. *Annalen der Physik*, 342: 881–900.
- Gans, R. 1915. Äeber die form ultramikroskopischer silberteilchen. *Annalen der Physik*, 352: 270–284.
- Garcia, M. A. 2011. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44: 283001.
- Gencaslan, A., Aytas, T. T., Asif, H., Tasgin, M. E., and Sahin, R. 2022. Silent-enhancement of multiple raman modes via tuning optical properties of graphene nanostructures. *European Physical Journal Plus*, 137.
- Gerard, D. and Gray, S. K. 2014. Aluminium plasmonics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48: 184001.
- Giannini, V., Fernández-Domínguez, A. I., Heck, S. C., and Maier, S. A. 2011a. Plasmonic nanoantennas: Fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters. *Chemical Reviews*, 111: 3888–3912.
- Giannini, V., Francescato, Y., Amrania, H., Phillips, C. C., and Maier, S. A. 2011b. Fano resonances in nanoscale plasmonic systems: a parameter-free modeling approach. *Nano letters*, 11: 2835–2840.
- Goodman, A. M., Cao, Y., Urban, C., Neumann, O., Ayala-Orozco, C., Knight, M. W., Joshi, A., Nordlander, P., and Halas, N. J. 2014. The surprising in vivo instability of near-ir-absorbing hollow au-ag nanoshells. *ACS Nano*, 8: 3222–3231.
- Govorov, A. O. and Richardson, H. H. 2007. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano Today*, 2: 30–38.
- Oliveros, R. R., Paniagua-Domínguez, R., Sanchez-Gil, J. A., and Macias, D. 2016. Plasmon spectroscopy: Theoretical and numerical calculations, and optimization techniques. *Nanospectroscopy*, 1.
- Guler, U., Boltasseva, A., and Shalaev, V. M. 2014. Refractory plasmonics. *Science*, 344: 263–264.
- Guler, U., Naik, G. V., Boltasseva, A., Shalaev, V. M., and Kildishev, A. V. 2012. Performance analysis of nitride alternative plasmonic materials for localized surface plasmon applications. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 107: 285–291.
- Guler, U., Ndukaife, J. C., Naik, G. V., Nnanna, A. G., Kildishev, A. V., Shalaev, V. M., and Boltasseva, A. 2013. Local heating with lithographically fabricated plasmonic titanium nitride nanoparticles. *Nano Letters*, 13: 6078–6083.
- Guler, U., Shalaev, V. M., and Boltasseva, A. 2015. Nanoparticle plasmonics: going practical with transition metal nitrides. *Materials Today*, 18: 227–237.

- Gunay, M., Karanikolas, V., Sahin, R., Ovali, R. V., Bek, A., and Tasgin, M. E. 2020. Quantum emitter interacting with graphene coating in the strong-coupling regime. *Physical Review B*, 101: 165412.
- Gunnarsson, L., Bjerneld, E. J., Xu, H., Petronis, S., Kasemo, B., and Käll, M. 2001. Interparticle coupling effects in nanofabricated substrates for surface-enhanced raman scattering. *Applied Physics Letters*, 78: 802–804.
- Gunnarsson, L., Rindzevicius, T., Prikulis, J., Kasemo, B., Käll, M., Zou, S., and Schatz, G. C. 2004. Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: Experimental observations of strong interparticle interactions. *Journal of Physical Chemistry B*, 109: 1079–1087.
- Hajisalem, G., Nezami, M. S., and Gordon, R. 2014. Probing the quantum tunneling limit of plasmonic enhancement by third harmonic generation. *Nano Letters*, 14: 6651–6654.
- Hall, W. S. 1994. Boundary element method. pages 61–83.
- Hao, E. and Schatz, G. C. 2004. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *The Journal of Chemical Physics*, 120: 357–366.
- Harris and E., S. 1997. Electromagnetically induced transparency. *PhT*, 50: 36–42.
- Hentschel, M., Saliba, M., Vogelgesang, R., Giessen, H., Alivisatos, A. P., and Liu, N. 2010. Transition from isolated to collective modes in plasmonic oligomers. *Nano Letters*, 10: 2721–2726.
- Hibbins, A. P., Sambles, J. R., and Lawrence, C. R. 1998. Surface plasmon-polariton study of the optical dielectric function of titanium nitride. *Journal of Modern Optics*, 45: 2051–2062.
- Hirsch, L. R., Jackson, J. B., Lee, A., Halas, N. J., and West, J. L. 2003a. A whole blood immunoassay using gold nanoshells. *Analytical Chemistry*, 75: 2377–2381.
- Hirsch, L. R., Stafford, R. J., Bankson, J. A., Sershen, S. R., Rivera, B., Price, R. E., Hazle, J. D., Halas, N. J., and West, J. L. 2003b. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100: 13549–13554.
- Hohenester, U. and Krenn, J. 2005. Surface plasmon resonances of single and coupled metallic nanoparticles: A boundary integral method approach. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72: 195429.
- Hohenester, U. and Trugler, A. 2012. Mnpbem-a matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications*, 183: 370–381.
- Hornayak, G. L., Patrissi, C. J., Oberhauser, E. B., Martin, C. R., Valmalette, J. C., Lemaire, L., Dutta, J., and Hofmann, H. 1997. Effective medium theory characterization of au/ag nanoalloy-porous alumina composites. *Nanostructured Materials*, 9: 571–574.

- Huang, P., Lin, J., Li, W., Rong, P., Wang, Z., Wang, S., Wang, X., Sun, X., Aronova, M., Niu, G., Leapman, R. D., Nie, Z., and Chen, X. 2013. Biodegradable gold nanovesicles with an ultrastrong plasmonic coupling effect for photoacoustic imaging and photothermal therapy. *Angewandte Chemie International Edition*, 52: 13958–13964.
- Hugall, J. T. 2013. On the nature of sers from plasmonic nanostructures.
- Hyde, G. K., McCullen, S. D., Jeon, S., Stewart, S. M., Jeon, H., Lobo, E. G., and Parsons, G. N. 2009. Atomic layer deposition and biocompatibility of titanium nitride nano-coatings on cellulose fiber substrates. *Biomedical Materials*, 4: 025001.
- Iizawa, M., Kosugi, S., Koike, F., and Azuma, Y. 2018. The quantum and classical fano parameter q . *Physica Scripta*, 96.
- Jackson, J. 1962. Classical Electrodynamics. Wiley.
- Jaynes, E. T. and Cummings, F. W. 1963. Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser. *Proceedings of the IEEE*, 51: 89–109.
- Jeanmaire, D. L. and Duyne, R. P. V. 1977. Surface raman spectroelectrochemistry: Part i. heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 84: 1–20.
- Jin, J.-M. 2002. The finite element method in electromagnetics. page 846.
- Joe, Y. S., Satanin, A. M., and Kim, C. S. 2006. Classical analogy of fano resonances. *Physica Scripta*, 74: 259.
- Johnson, P. B. and Christy, R. W. 1972. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6: 4370.
- Juneja, S. and Shishodia, M. S. 2019. Surface plasmon amplification in refractory transition metal nitrides based nanoparticle dimers. *Optics Communications*, 433: 89–96.
- Karakul, B. C. Y. 2017. Enhancement of plasmonic nonlinear conversion and polarization lifetime via fano resonances.
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., and Schatz, G. C. 2003. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B*, 107: 668–677.
- Kerker, M. 1969. Scattering by a Sphere. Elsevier Science.
- Kern, A. M. and Martin, O. J. F. 2009. Surface integral formulation for 3d simulations of plasmonic and high permittivity nanostructures. *JOSA A*, Vol. 26, Issue 4, pp. 732–740, 26: 732–740.
- Klimov, V. 2014. Nanoplasmonics. Jenny Stanford Publishing.

- Kneipp, K., Wang, Y., Kneipp, H., Perelman, L. T., Itzkan, I., Dasari, R. R., and Feld, M. S. 1997. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (sers). *Physical Review Letters*, 78: 1667.
- Knight, M. W., King, N. S., Liu, L., Everitt, H. O., Nordlander, P., and Halas, N. J. 2014. Aluminum for plasmonics. *ACS Nano*, 8: 834–840.
- Knight, M. W., Sobhani, H., Nordlander, P., and Halas, N. J. 2011. Photodetection with active optical antennas. *Science*, 332: 702–704.
- Kobrinisky, M., Block, B., Zheng, J.-F., Barnett, B., Mohammed, E., Reshotko, M., Robertson, F., List, S., Young, I., and Cadien, K. 2004. On-chip optical interconnects. *Int. Technol. J.*, 8: 129–141.
- Kong, J. A. 1986. Electromagnetic Wave Theory. John Wiley Sons, Incorporated.
- Koppens, F. H., Mueller, T., Avouris, P., Ferrari, A. C., Vitiello, M. S., and Polini, M. 2014. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems. *Nature Nanotechnology* 2014 9:10, 9: 780–793.
- Kosuda, K. M., Bingham, J. M., Wustholz, K. L., Duyne, R. P. V., and Groarke, R. J. 2019. Nanostructures and surface-enhanced raman spectroscopy. *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, 1-5: 117–152.
- Kraemer, D., Poudel, B., Feng, H. P., Caylor, J. C., Yu, B., Yan, X., Ma, Y., Wang, X., Wang, D., Muto, A., McEnaney, K., Chiesa, M., Ren, Z., and Chen, G. 2011. High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration. *Nature Materials* 2011 10:7, 10: 532–538.
- Kreibig, U. and Vollmer, M. 1995. Optical Properties of Metal Clusters, volume 25. Springer Berlin Heidelberg.
- Lal, S., Link, S., and Halas, N. J. 2007. Nano-optics from sensing to waveguiding. *Nature Photonics*, 1: 641–648.
- Li, W., Guler, U., Kinsey, N., Naik, G. V., Boltasseva, A., Guan, J., Shalae, V. M., and Kildishev, A. V. 2014. Refractory plasmonics with titanium nitride: Broadband metamaterial absorber. *Advanced Materials*, 26: 7959–7965.
- Li, Z., Huang, P., Zhang, X., Lin, J., Yang, S., Liu, B., Gao, F., Xi, P., Ren, Q., and Cui, D. 2010. Rgd-conjugated dendrimer-modified gold nanorods for in vivo tumor targeting and photothermal therapy. *Molecular Pharmaceutics*, 7: 94–104.
- Li, Z. Q., Henriksen, E. A., Jiang, Z., Hao, Z., Martin, M. C., Kim, P., Stormer, H. L., and Basov, D. N. 2008. Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy. *Nature Physics* 2008 4:7, 4: 532–535.
- Liao, H., Nehl, C. L., and Hafner, J. H. 2006. Biomedical applications of plasmon resonant metal nanoparticles. *Nanomedicine (London, England)*, 1: 201–208.
- Lombardi, J. R. and Birke, R. L. 2009. A unified view of surface-enhanced raman scattering. *Accounts of Chemical Research*, 42: 734–742.

- Long, D. A. D. A. 2002. The raman effect : a unified treatment of the theory of raman scattering by molecules. page 597.
- Luk'Yanchuk, B., Zheludev, N. I., Maier, S. A., Halas, N. J., Nordlander, P., Giessen, H., and Chong, C. T. 2010. The fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Nature Materials* 2010 9:9, 9: 707–715.
- Maier, S. A. 2007. Plasmonics: Fundamentals and applications. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, pages 1–223.
- Maier, S. A. and Atwater, H. A. 2005. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *Journal of Applied Physics*, 98.
- Metzger, B., Schumacher, T., Hentschel, M., Lippitz, M., and Giessen, H. 2014. Third harmonic mechanism in complex plasmonic fano structures. *ACS Photonics*, 1: 471–476.
- Michieli, N., Pilot, R., Russo, V., Scian, C., Todescato, F., Signorini, R., Agnoli, S., Cesca, T., Bozio, R., and Mattei, G. 2017. Oxidation effects on the sers response of silver nanoprism arrays. *RSC Advances*, 7: 369–378.
- Mie, G. 1908. Beitrage zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330: 377–445.
- Mirin, N. A., Bao, K., and Nordlander, P. 2009. Fano resonances in plasmonic nanoparticle aggregates. *Journal of Physical Chemistry A*, 113: 4028–4034.
- Moskovits, M. 1985. Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*, 57: 783.
- Moskovits, M. and Phys, J. C. 1978. Surface roughness and the enhanced intensity of raman scattering by molecules adsorbed on metals. *The Journal of Chemical Physics*, 69: 4159–4161.
- Naik, G., Kim, J., Kinsey, N., and Boltasseva, A. 2014. Alternative plasmonic materials. *Handbook of Surface Science*, 4: 189–221.
- Naik, G. V., Kim, J., Boltasseva, A., Boltasseva, A., Atwater, H., Kehr, S., Liu, Y., Martin, L., Yu, P., Gajek, M., Yang, S., Yang, C., Wenzel, M., Jacob, R., von Ribbeck, H., Park, D., Cha, T., Lim, K., Cho, H., Kim, T., Jang, S., Suh, Y., Misra, V., Yeo, I., Roh, J., Johansson, B., Sundgren, J., Greene, J., Rockett, A., and Barnett, S. 2011. Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range. *IEDM Technical Digest. International*, 331: 18.
- Naik, G. V., Schroeder, J. L., Ni, X., Kildishev, A. V., Sands, T. D., and Boltasseva, A. 2012. Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths. *Optical Materials Express*, 2: 478–489.
- Nehl, C. L., Liao, H., and Hafner, J. H. 2006. Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Letters*, 6: 683–688.
- Nie, S. and Emory, S. R. 1997. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering. *Science*, 275: 1102–1106.

- Otto, A. 2005. The 'chemical' (electronic) contribution to surface-enhanced raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36: 497–509.
- Otto, A., Mrozek, I., Grabhorn, H., and Akemann, W. 1992. Surface-enhanced raman scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4: 1143.
- Otto, A., Otto, and Andreas 1984. Surface-enhanced raman scattering: "classical" and "chemical" origins. *Iss4*, 54: 289.
- Ovali, R. V., Sahin, R., Bek, A., and Tasgin, M. E. 2021. Single-molecule-resolution ultrafast near-field optical microscopy via plasmon lifetime extension. *Applied Physics Letters*, 118.
- Park, W. 2014. Optical interactions in plasmonic nanostructures. *Nano Convergence*, 1: 1–27.
- Pelton, M., Gray, S. K., and Wu, X. 2010. Quantum-dot-induced transparency in a nanoscale plasmonic resonator. *Optics Express*, Vol. 18, Issue 23, pp. 23633–23645, 18: 23633–23645.
- Pendry, J. B. 2000. Negative refraction makes a perfect lens. *Physical Review Letters*, 85: 3966.
- Pendry, J. B., Schurig, D., and Smith, D. R. 2006. Controlling electromagnetic fields. *Science*, 312: 1780–1782.
- Pierson, H. O. 1997. Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing and applications.
- Pines, D. 1955. Electron interaction in metals. *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, 1: 367–450.
- Polavarapu, L. and Liz-Marzán, L. M. 2013. Towards low-cost flexible substrates for nanoplasmonic sensing. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15: 5288–5300.
- Polubotko, A. M. 1996. Manifestation of electrodynamic forbiddance of the quadrupole sers mechanism in the methane molecule. *Optics Communications*, 127: 135–143.
- Postaci, S., Yildiz, B. C., Bek, A., and Tasgin, M. E. 2018. Silent enhancement of sers signal without increasing hot spot intensities. *Nanophotonics*, 7: 1687–1695.
- Poutrina, E., Gauthier, D. J., Ciraci, C., and Smith, D. R. 2012. Enhancing four-wave-mixing processes by nanowire arrays coupled to a gold film. *Optics Express*, Vol. 20, Issue 10, pp. 11005–11013, 20: 11005–11013.
- Premasiri, W. R., Moir, D. T., Klempner, M. S., Krieger, N., Jones, G., and Ziegler, L. D. 2004. Characterization of the surface enhanced raman scattering (sers) of bacteria. *Journal of Physical Chemistry B*, 109: 312–320.
- Quinten, M. 2001. The color of finely dispersed nanoparticles. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 73: 317–326.
- Radloff, C. and Halas, N. J. 2001. Enhanced thermal stability of silica-encapsulated metal nanoshells. *Applied Physics Letters*, 79: 674–676.

- Raether, H., Hohler, G., and Niekisch, E. A. 1988. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings. *STMP*, 111: 136.
- Rahmani, M., Lukiyanchuk, B., Tahmasebi, T., Lin, Y., Liew, T. Y., and Hong, M. H. 2012. Polarization-controlled spatial localization of near-field energy in planar symmetric coupled oligomers. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 107: 23–30.
- Ray, K., Chowdhury, M. H., and Lakowicz, J. R. 2007. Aluminum nanostructured films as substrates for enhanced fluorescence in the ultraviolet-blue spectral region. *Analytical Chemistry*, 79: 6480–6487.
- Rechberger, W., Hohenau, A., Leitner, A., Krenn, J. R., Lamprecht, B., and Aussenegg, F. R. 2003. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Optics Communications*, 220: 137–141.
- Reguera, J., Langer, J., Aberasturi, D. J. D., and Liz-Marzán, L. M. 2017. Anisotropic metal nanoparticles for surface enhanced raman scattering. *Chemical Society Reviews*, 46: 3866–3885.
- Reinholdt, A., Pecenka, R., Pinchuk, A., Runte, S., Stepanov, A. L., Weirich, T. E., and Kreibig, U. 2004. Structural, compositional, optical and colorimetric characterization of tin-nanoparticles. *European Physical Journal D*, 31: 69–76.
- Ru, E. C. L. and Etchegoin, P. G. 2009. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Elsevier.
- Ru, E. C. L. and Etchegoin, P. G. 2013. Quantifying sers enhancements. *MRS Bulletin*, 38: 631–640.
- Ru, E. C. L., Meyer, M., Blackie, E., and Etchegoin, P. G. 2008. Advanced aspects of electromagnetic sers enhancement factors at a hot spot. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39: 1127–1134.
- S. Tripura Sundari, R. Ramaseshan, F. J., Dash, S., and Tyagi, A. K. 2014. Investigation of temperature dependent dielectric constant of a sputtered tin thin film by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, 115: 033516.
- Sadeghi, S. M., Wing, W. J., and Gutha, R. R. 2015. Undamped ultrafast pulsation of plasmonic fields via coherent exciton-plasmon coupling. *Nanotechnology*, 26: 085202.
- Sahin, R. 2019. Improving field localization and figure-of-merit value in plasmonic structures via path-interference effect. *Superlattices and Microstructures*, 133: 106218.
- Saikin, S. K., Olivares-Amaya, R., Rappoport, D., Stopa, M., and Aspuru-Guzik, A. 2009. On the chemical bonding effects in the raman response: Benzenethiol adsorbed on silver clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11: 9401–9411.
- Sanders, A. W., Routenberg, D. A., Wiley, B. J., Xia, Y., Dufresne, E. R., and Reed, M. A. 2006. Observation of plasmon propagation, redirection, and fan-out in silver nanowires. *Nano Letters*, 6: 1822–1826.

- Satpathy, S., Roy, A., and Mohapatra, A. 2012. Fano interference in classical oscillators. *European Journal of Physics*, 33: 863–871.
- Schatz, G. C. and Duyne, R. P. V. 2001. Electromagnetic mechanism of surface-enhanced spectroscopy. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*.
- Scully, M. O. and Zubairy, M. S. 1997. Quantum optics. *Quantum Optics*.
- Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A. I., Ringe, E., and Duyne, R. P. V. 2012. Sers: Materials, applications, and the future. *Materials Today*, 15: 16–25.
- Singh, S. K., Abak, M. K., and Tasgin, M. E. 2016. Enhancement of four-wave mixing via interference of multiple plasmonic conversion paths. *Physical Review B*, 93: 035410.
- Smith, A. M., Mancini, M. C., and Nie, S. 2009. Second window for in vivo imaging. *Nature Nanotechnology* 2009 4:11, 4: 710–711.
- Sommerfeld, A. and Bethe, H. 1967. Elektronentheorie der Metalle. Springer Berlin Heidelberg.
- Stockman, M., Pandey, L., and George, T. 1996. Inhomogeneous localization of polar eigenmodes in fractals. *Physical Review B*, 53: 2183.
- Stockman, M. I. 2010. Dark-hot resonances. *Nature* 2010 467:7315, 467: 541–542.
- Stockman, M. I. 2011. Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future. *Optics Express*, 19: 22029.
- Stockman, M. I., Faleev, S. V., and Bergman, D. J. 2001. Localization versus delocalization of surface plasmons in nanosystems: Can one state have both characteristics? *Physical Review Letters*, 87: 167401.
- Stratton, J. A. 1941. Electromagnetic theory. McGraw-Hill Book Company Inc., 1st ed. edition.
- Taflove, A. and Hagness, S. C. 2005. The finite-difference time-domain method third edition. pages 51–273.
- Talley, C. E., Jackson, J. B., Oubre, C., Grady, N. K., Hollars, C. W., Lane, S. M., Huser, T. R., Nordlander, P., and Halas, N. J. 2005. Surface-enhanced raman scattering from individual au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates. *Nano Letters*, 5: 1569–1574.
- Tasgin, M. E., Bek, A., and Postaci, S. 2018. Fano resonances in the linear and nonlinear plasmonic response. *Springer Series in Optical Sciences*, 219: 1–31.
- Taşgin, M. E. 2013. Metal nanoparticle plasmons operating within a quantum lifetime. *Nanoscale*, 5: 8616–8624.
- Turkpençe, D., Akguc, G. B., Bek, A., and Tasgin, M. E. 2013. Engineering nonlinear response of nanomaterials using fano resonances. *Journal of Optics (United Kingdom)*, 16.

- Vakil, A. and Engheta, N. 2011. Transformation optics using graphene. *Science*, 332: 1291–1294.
- van de Hulst, H. C. 1981. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, 2 edition.
- Verellen, N., Sonnefraud, Y., Sobhani, H., Hao, F., Moshehalkov, V. V., Dorpe, P. V., Nordlander, P., and Maier, S. A. 2009. Fano resonances in individual coherent plasmonic nanocavities. *Nano Letters*, 9: 1663–1667.
- Viets, C. and Hill, W. 1998. Comparison of fibre-optic sers sensors with differently prepared tips. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 51: 92–99.
- Vogel, W. and Sperling, J. 2014. Unified quantification of nonclassicality and entanglement. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 89.
- Wakabayashi, H., Saito, Y., Takeuchi, K., Mogami, T., and Kunio, T. 2001. A dual-metal gate cmos technology using nitrogen-concentration-controlled tinx film. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 48: 2363–2369.
- Wakelyn, N. T. 1961. Titanium nitride: An oxidizable coating for the high-temperature protection of graphite.
- West, P. R., Ishii, S., Naik, G. V., Emani, N. K., Shalaev, V. M., and Boltasseva, A. 2010. Searching for better plasmonic materials. *Laser Photonics Reviews*, 4: 795–808.
- Wokaun, A. 1984. Surface-enhanced electromagnetic processes. *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, 38: 223–294.
- Ye, J., Wen, F., Sobhani, H., Lassiter, J. B., Dorpe, P. V., Nordlander, P., and Halas, N. J. 2012. Plasmonic nanoclusters: Near field properties of the fano resonance interrogated with sers. *Nano Letters*, 12: 1660–1667.
- Yee, K. S. 1966. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 14: 302–307.
- Yildiz, B. C., Bek, A., and Tasgin, M. E. 2020. Plasmon lifetime enhancement in a bright-dark mode coupled system. *Physical Review B*, 101: 035416.
- Yildiz, B. C., Tasgin, M. E., Abak, M. K., Coskun, S., Unalan, H. E., and Bek, A. 2014. Enhanced second harmonic generation from coupled asymmetric plasmonic metal nanostructures. *Journal of Optics (United Kingdom)*, 17.
- Zhang, R., Zhang, Y., Dong, Z. C., Jiang, S., Zhang, C., Chen, L. G., Zhang, L., Liao, Y., Aizpurua, J., Luo, Y., Yang, J. L., and Hou, J. G. 2013. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced raman scattering. *Nature*, 498: 82–86.
- Zhang, S., Genov, D. A., Wang, Y., Liu, M., and Zhang, X. 2008. Plasmon-induced transparency in metamaterials. *Physical Review Letters*, 101: 047401.
- Zhang, X., Young, M. A., Lyandres, O., and Duyne, R. P. V. 2005. Rapid detection of an anthrax biomarker by surface-enhanced raman spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 127: 4484–4489.

Zhu, W., Esteban, R., Borisov, A. G., Baumberg, J. J., Nordlander, P., Lezec, H. J., Aizpurua, J., and Crozier, K. B. 2016. Quantum mechanical effects in plasmonic structures with subnanometre gaps. *Nature Communications* 2016 7:1, 7: 1–14.



ÖZGEÇMİŞ

ASLI GENÇASLAN

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora	Akdeniz Üniversitesi
2017-2023	Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2014-2017	Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2006-2012	Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

TÜBİTAK Proje Bursiyeri No: (121F030)	Akdeniz Üniversitesi
2022-2023	Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Antalya
Yök 100/2000 Bursiyeri	Akdeniz Üniversitesi
2018-2022	Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Antalya
TÜBİTAK Proje Bursiyeri No: (116M396)	Akdeniz Üniversitesi
01.06.2017-01.06.2019	Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Antalya
TÜBİTAK Proje Bursiyeri No:	Akdeniz Üniversitesi

(114M143)	Fen Fakóltesi, Fizik Bölümü, Antalya
01.10.2014-01.04.2016	

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Gençaslan, A., Aytas, T.T., Asif, Tasgin, M.E., and Sahin, R. Silent-enhancement of multiple Raman modes via tuning optical properties of graphene nanostructures. *Eur. Phys. J. Plus* **137**, 1330 (2022).
<https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-03560-3>

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1- T. T. Aytas, A. Gençaslan, H. Asif, M. E. Tasgin ve R. Sahin "Tuning of Stokes-Shifted Raman Modes via TiN-Graphene Coupled Plasmonic System", Uluslararası Fizik Kongresi, 4 Eylül 2022.

2- T.T Aytaş, A. Gençaslan, H. Asif, M.E. Taşgın ve R. Şahin "Grafen Nanoyapılarının Optik Özelliklerinin Ayarlanması Yoluyla Çoklu Raman Modlarının Sessiz Artırımı", 27. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı Ankara, 16 Aralık 2022.

3- A. Gençaslan, G. B. Keller ve D. Kaya "Mikrojel Koloit Kristal Yapısının Deneysel olarak Elastikliğinin İncelenmesi", Yoğun Madde Fiziği Toplantısı İzmir, 19 Nisan 2019.

4- A. Gençaslan, D. Kaya "Video Mikroskop Metodu ile Viskoelastik Ölçümler", Yoğun Madde Fiziği Toplantısı Ankara, 23 Nisan 2016.