

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**GRAFENİN PLAZMONİK YAPILARDA AKTİF ORTAM OLARAK
KULLANILMASI**

Taner Tarık AYTAŞ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans TEZİ

TEMMUZ 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**GRAFENİN PLAZMONİK YAPILARDA AKTİF ORTAM OLARAK
KULLANILMASI**

Taner Tarık AYTAŞ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFENİN PLAZMONİK YAPILARDA AKTİF ORTAM OLARAK
KULLANILMASI

Taner Tarık AYTAŞ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2023

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFENİN PLAZMONİK YAPILARDA AKTİF ORTAM OLARAK
KULLANILMASI

Taner Tarık AYTAŞ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Doç.Dr. Ramazan ŞAHİN (Danışman)

Prof.Dr. Rıza ERDEM

Prof.Dr. Mehmet Emre TAŞGIN

ÖZET

GRAFENİN PLAZMONİK YAPILARDA AKTİF ORTAM OLARAK KULLANILMASI

Taner Tarık AYTAŞ

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Ramazan ŞAHİN

Temmuz 2023, 61 sayfa

Grafenin soy metallere göre sahip olduğu gerek mekanik, gerek elektriksel ve gerek ise optiksel üstün özellikleri sayesinde günümüzde ilgi çekici bir malzeme olarak kendisine yer edinmiştir. İki boyutlu malzemelerin stabil olarak kalamayacağı kanısının hakim olmasına karşın ilk olarak elde edilen grafen ile iki boyutlu yapıların önü açılmış ve çeşitli uygulamalar ile araştırma alanlarına konu olmuşlardır.

Aynı zamanda plazmonik sistemler de günümüzde yoğun bir ilgi görmekte birlikte, literatürde kendisine çok çeşitli alanlarda yer bulmaktadır. Plazmonik sistemleri oluştururken sistemin, ayarlanabilir olması büyük bir avantaj olmaktadır. Ayarlanabilir bir sistemde, kurulan yapı değiştirilmeden kullanılan malzemenin özellikleri dışarıdan etkilerle ayarlanabilmesi deneysel anlamda da büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Tam olarak bu noktada grafenin sahip olduğu üstün özelliklerden elektriksel olarak ayarlanabiliyor olması kendisini ayarlanabilir plazmonik yapılar için kilit bir role sokmaktadır.

Bu tez çalışmasında doğası gereği çok düşük olan SERS sinyalini çift rezonans şemasında grafen ve TiN kullanarak arttıracacağız. Artırımı yaparkende grafenin ayarlanabilir özelliklerini inceleyerek artışa etkisinin incelenmesini gerçekleştireceğiz. Aynı zamanda gerçekleştirilen bu çalışmada kuantum plazmonik uygulama olarak grafen ile Grup IV nitrürlerden TiN bir araya getireceğiz.

ANAHTAR KELİMELEER: Grafen, SERS, Raman, MNPBEM, BEM, Plazmonik.

JÜRİ: Doç.Dr. Ramazan ŞAHİN (Danışman)

Prof.Dr. Rıza ERDEM

Prof.Dr. Mehmet Emre TAŞGIN

ABSTRACT

GRAPHENE AS AN ACTIVE MEDIUM IN PLASMONIC STRUCTURES

Taner Tarık AYTAŞ

MSc. Thesis in PHYSICS

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Ramazan ŞAHİN

July 2023, 61 pages

The superior mechanical, electrical and optical properties of graphene compared to noble metals have made it an interesting material today. Despite the prevailing belief that two-dimensional materials cannot remain stable, two-dimensional structures were paved the way for two-dimensional structures with graphene, which was first obtained, and they have been the subject of various applications and research areas.

At the same time, plasmonic systems are also of great interest today and find a place in the literature in a wide variety of fields. When creating plasmonic systems, it is a great advantage that the system is tunable. In a tunable system, the properties of the material used can be adjusted by external influences without changing the established structure, which provides great experimental convenience. It is precisely at this point that graphene's superior properties of being electrically tunable makes it a key factor for tunable plasmonic structures.

In this thesis, we will enhance the inherently very low SERS signal by using graphene and TiN in a double resonance scheme. While doing the enhancement, we will investigate the tunable properties of graphene and examine its effect on the enhancement. At the same time, in this study, we will combine graphene and TiN from Group IV nitrides as a quantum plasmonic application.

KEYWORDS: Graphene, SERS, Raman, MNPBEM, BEM, Plasmonics.

COMMITTEE: Assoc.Prof.Dr. Raman ŞAHİN

Prof.Dr. Rıza ERDEM

Prof.Dr. Mehmet Emre TAŞGIN

ÖNSÖZ

Lisans eğitimim ile beraber bana deneyimlerini aktaran, bilgilerini hiç esirgmeden ne şartlarda olursa olsun paylaşan ve herhangi bir durumda sürekli desteği ile yanımda olan sevgili, sayın danışman hocam Doç. Dr. Ramazan Şahin'e gerek lisans eğitimim esnasında gerekse yüksek lisans eğitimim esnasında bana kattığı bilgiler için teşekkür ederim. Bu zamana kadar attığım adımlarda ve aldığım yollarda, gerek lisans eğitimim esnasında gerekse yüksek lisans eğitimi zamanlarımda bana yol gösteren önerilerde bulunan ve fikir alışverişinde bulunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Yusuf Sucu'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim esnasında ve bu tez çalışmam sırasında bilgi paylaşımı yapma fırsatımız olan ve ilgi alakaları için Prof. Dr. Mehmet Emre Taşgın'a ve Prof. Dr. Alpan Bek'e saygılarımı sunar teşekkürlerimi iletirim.

Tez çalışmam esnasında zamanında sağladığı destekler ve bilgiler için, sevgili grup arkadaşım Aslı Gençaslana teşekkürlerimi sunarım ve ayrıca yüksek lisans eğitimim esnasında zaman geçirdiğimiz, bilgi paylaşımlarında bulunduğumuz tüm sevgili çalışma grubu arkadaşlarıma ve ayrıca lisans eğitimimde dahil olmak üzere öğrencisi olduğum Akdeniz Üniversitesi, Fizik Bölümüne de teşekkürlerimi sunarım.

Geçmişten bugüne her zaman, her durumda ve şartta desteklerini esirgemeyen, her zaman gerek maddi gerek manevi anlamda yanımda olan sevgili ailem Gülay Aytaş ile Levent Aytaş'a sevgi saygı ve minnetlerimi sunar sonsuz teşekkürler ederim.

Bu tez çalışmasına yaptığı katkılarıyla Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje No: 121F030 ve Proje No: 119F101) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Grafen	3
2.2. Grafen Üretim Teknikleri	4
2.2.1. Yapışkan bant yöntemi	4
2.2.2. Kimyasal buhar biriktirme	5
2.3. Grafenin Bant Yapısı	6
2.4. Grafenin Optik Özellikleri	7
2.5. Plazmonik	9
2.5.1. Maxwell Denklemleri	10
2.5.2. Drude Modeli	12
2.5.3. Dalga Denklemi	14
2.5.4. Metal-Dielektrik Ara Yüzeyinde Yüzey Plazmon Polaritonları	16
2.5.5. Lokalize Yüzey Plazmonları	19
2.5.6. Plazmon Uyarımları	20
2.6. Grafen Plazmonik	23
2.6.1. İki Boyutlu Sistemlerde Elektron Gazı	23
2.7. Plazmon Ayarlama Uygulamaları	25
2.7.1. Aktif Plazmon Ayarlama	25
2.7.2. Raman Sinyali Ayarlama	25
2.8. Fano Rezonans	26
3. MATERYAL VE METOT	28
3.1. Metal Nanoparçacıklarda Sınır Eleman Metodu (MNPBEM)	28
3.2. Zamanda Sonlu Farklar Metodu (FDTD)	30
3.2.1. FDTD Denklemleri	31

3.2.2. Kararlılık Kriteri	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1. Kuantum Girişim Artırımlı Raman Spektroskopisi (QUPERS)	33
4.2. Grafen Nanoyapılar ile SERS Uygulaması	36
4.2.1. QE kullanılarak sesiz artırım	38
4.2.2. QE kullanılmadan sesiz artırım	43
4.3. QE ve Grafen Kaplamanın Güçlü Etkileşimi	48
5. SONUÇLAR	57
6. KAYNAKLAR	58



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Grafenin Plazmonik Yapılarda Aktif Ortam Olarak Kullanılması ” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak bulunduğunu belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

19/07/2023

Taner Tarık AYTAŞ



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler:

ε_0 :	Boşluk Dielektrik Geçirgenliği
μ_0 :	Boşluk Manyetik Geçirgenliği
ϵ :	Ortam Dielektrik Geçirgenliği
∇ :	Nabla Operatörü
α :	İnce Yapı Sabiti
$\vec{P}$:	Elektrik Kutuplanma
$\vec{M}$:	Manyetik Kutuplanma
$\vec{D}$:	Deplasman Vektörü
$\vec{J}$:	Akım Yoğunluğu
$\vec{E}$:	Elektrik Alan
$\vec{H}$:	Manyetik Alan
nm:	nanometre
N:	Birim hücredeki elektron sayısı
k_{spp} :	Yüzey Plazmon Polariton yayılım vektörü

Kısaltmalar:

FDTD:	Zaman Uzayında Sonlu Farklar
LSPR:	Lokalize Yüzey Plazmon Rezonansı
SPP:	Zaman Uzayında Sonlu Farklar
SPR:	Yüzey Plazmon Rezonansı
SERS:	Yüzey Artırımı Raman Saçılması
QUPERS:	Kuantum Girişim Artırımı Raman Spektroskopisi



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Karbon Yapılı Allotroplar (Geim ve Novoselov 2007)	3
Şekil 2.2	Üretim Teknikleri Şeması	4
Şekil 2.3	Yapışkan Bant Yöntemi İllüstrasyonu (Mafra 2012)	5
Şekil 2.4	Band Yapısı (a) Gerçek uzay (Örgü uzayı) (b) Ters örgü uzayı (Kavitha ve Jaiswal 2016)	7
Şekil 2.5	Grafenin momentum uzayında üç boyutlu band yapısı ve dirac noktası (Kavitha ve Jaiswal 2016)	8
Şekil 2.6	Farklı kimyasal potansiyeller altında grafen yapısının dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısmı	9
Şekil 2.7	Metal-Dielektrik Ara Yüzeyindeki Polarizasyon	16
Şekil 2.8	Işığın hava, cam ve altın ortamlarındaki dağılım bağıntısı	18
Şekil 2.9	Lokalize yüzey plazmonları	19
Şekil 2.10	Prizma uyarımları (a)Kretschmann Konfigürasyonu (b)Otto Konfigürasyonu	21
Şekil 2.11	Yüzey plazmon polaritonlarının ızgara eşlemesi ile uyarılması	22
Şekil 2.12	(a) Elektromanyetik İndüklenmiş Gerçirgenlik ile (b) Fano Rezonansının analojisi (Taşkın vd. 2018)	27
Şekil 2.13	Altın MNP ile QE çiftlenmesinden oluşan Fano dibi.	27
Şekil 3.1	MNPBEM de 100 nm çapa sahip metal nano parçacık gösterimi	29
Şekil 3.2	100 nm çapa sahip altın MNP için saçılma tesir kesiti	30
Şekil 3.3	Birim Yee hücresi	31
Şekil 4.1	Nanoyıldız yapıları	33
Şekil 4.2	50 nm çapında nanoyıldız yapılarının saçılma tesir kesiti	34
Şekil 4.3	50 nm çapında nanoyıldız yapılarının yakın alan hesaplamaları	34
Şekil 4.4	QUPERS Artırım Faktörü	36
Şekil 4.5	QE kullanılan SERS şeması	38
Şekil 4.6	TiN nanoparçacık ve grafen nano-kabuğun soğurma tesir kesitleri.	41
Şekil 4.7	Farklı Stokes ötemeleri altında artırım faktörü.	42
Şekil 4.8	Farklı f değerleri için grafen plazmon rezonansı ile Stokes kaydırma malı raman modunun dalgaboyuna göre artırım faktörü	43
Şekil 4.9	QE kullanılmayan SERS şeması	44
Şekil 4.10	TiN nanoparçacıklardan oluşan dimer yapının saçılma tesir kesiti.	46

Şekil 4.11	Farklı Stokes ötemeleri altında artırım faktörü.	47
Şekil 4.12	Farklı f değerleri için grafen plazmon rezonansı ile Stokes kaydır- malı raman modunun dalgaboyuna göre artırım faktörü	48
Şekil 4.13	Grafen Kaplanan QE'nin gösterilmesi (Günay vd. 2020)	49
Şekil 4.14	Grafen plazmonlarının yarıçap değerlerine analitik olarak hesap- lanması	50
Şekil 4.15	Farklı yarıçap değerleri için MNPBEM soğurma tesir kesiti hesap- lamaları.	51
Şekil 4.16	Farklı kimyasal potansiyel değerleri için MNPBEM soğurma tesir kesiti hesaplamaları.	52
Şekil 4.17	Grafen küresel kabuk ile kaplanmış QE'nin sabit seviye farkı için uyarma dalga boyuna göre soğurma spektrumlarının QE plazmon frekansı ve grafen plazmon frekansı ile kıyaslaması.	53
Şekil 4.18	Grafen küresel kabuk ile kaplanmış QE'nin sabit kimyasal potan- siyel altında uyarma dalga boyuna göre soğurma spektrumlarının QE plazmon frekansı ve grafen plazmon frekansı ile kıyaslaması. .	54
Şekil 4.19	Uyarım dalgaboyuna göre rezonans ve rezonans dışı durum için etkileşim kuvvetinin gösterimi	55
Şekil 4.20	Uyarım dalgaboyu ve grafen plazmon rezonansına göre normalize grafen plazmon yoğunluğu	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Dirak noktaları, yakın komşu ve örgü vektörleri (Neto vd. 2009)	7
-------------	---	---



1. GİRİŞ

Plazmonik alanında ilk gelişmelerden sayılabilecek Wood Anomalileri olarak bilinen görünür ışık spektrumunda metal ızgarada gözlemlenen anormal yoğunluk düşüşlerini tam olarak Wood tarafından açıklanamayan fenomendir (Wood 1902). Bunun takibinde teorik olarak yorumlanmasında Rayleigh kısmi olarak ilerleme göstermiş ve takibinde de Fano'nun çalışmaları üzerine de bir çok kişi tarafından geliştirmeler yapılmıştır.

Yapılan geliştirmelerden en önemlileri yüzey plazmon-polariton kavramlarının literatüre kazandırılması ve aynı zamanda hızlı elektronlar ve bunun dışında prizma çiftlenimleri kullanılarak yüzey plazmon polaritonlarının uyarılması olarak sayılabilir.

Yüzey plazmon-polaritonları (SPP'ler), bir dielektrik ve bir iletken arasındaki arayüz boyunca yayılan, iletim elektronlarının kolektif yük uyarımlarına bağlı elektromanyetik yüzey dalgalarıdır. Ayrıca SPP lerin en önemli özelliklerinden olan momentumlarının SPP frekansı ile aynı frekanstaki fotonlara karşılık gelen ışığın momentumlarından büyük olmasıdır (Maier et al. 2007). SPP modları arayüz boyunca alanların eksponansiyel olarak azaldığı bağlı modlardır. Bu durum alt dalgaboyu sınırlaması ve geleneksel optikte ulaşmanın mümkün olmadığı bir alan artışı sağlar. Bu nedenlerle plazmonik yapılar ışığı manipüle etmeye ve aynı zamanda kırınım limiti altında ışığı kontrol etmeyi sağlar.

Günümüzde teknoloji ile ortaya çıkan ve sürekli üzerine koyarak ilerleyen nanoteknoloji ve nanomalzeme alanlarındaki gelişmeler daha gelişmiş yeni nesil malzemelerin ortaya çıkmasında büyük rol oynamaktadır. Kaynak taramasında daha detaylı olarak değinilen grafen, sahip olduğu olağanüstü mekanik, elektronik ve optik özellikleri sayesinde nanomalzemeler arasında önem kazanmış ve büyük bir ilgi uyandırmıştır.

Soy metallerde plazmon ayarlamalarının gerçekleştirilebilmesi, metal nanoparçacığın boyutunu, şeklini, bulunduğu ortamın dielektrik özellikleri değiştirilerek mümkündür. Soy metallerin plazmonik tepkilerinin ayarlanmasındaki kısıtlılıklar, grafenin bu alanda önlerine geçmesine neden olmaktadır. Bu kısımda grafen yapısının sahip olduğu üstün özellikler öne çıkmaktadır.

Grafen için bu özelliklerin başında, grafen plazmon polaritonlarının soy metallere göre daha düşük kayıpları olması nedeni ile daha uzun ömür ve uzamsal yayılmaları gelmektedir. Grafen plazmonik özelliklerini terahertz (THz) ve orta kızılötesi bölgede

göstermektedir. Grafen plazmonik özelliklerini gösterdiği bu bölgeler, metal yapılardan oluşan plazmonik sistemlerin, plazmonik özelliklerini kolayca gösteremedikleri bir yerdir. Grafenin plazmonik özellik gösterdiği etkin bölge içerisinde metalik nano yapılarda, örneğin sürekli metal bir filmde yüzey plazmon polaritonları serbest ışıma gerçekleştirir.

Plazmonik nano yapılar için Yüzey Artırmalı Raman Spektroskopisi (SERS) de son derece hassas bir şekilde düşük konsantrasyondaki moleküllerin tespiti açısından sık kullanılan uygulamalardan biridir. Grafen nanoyapılar ile metal nanoyapıların hibritleri şeklinde oluşan SERS platformları da git gide artmaktadır.

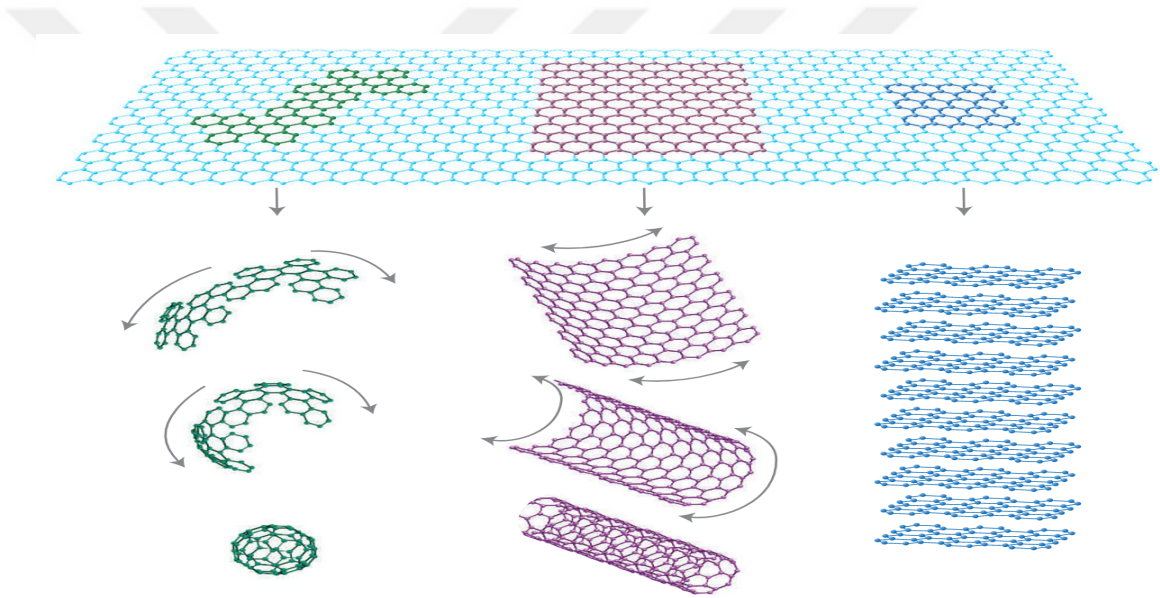
Bu tez çalışmasında grafenin sahip olduğu ve onu diğer malzemelerden ayıran üstün özelliklerinde kaynak taramasında daha detaylı değinilecek olup; özellikle ayırt edici olan elektriksel özelliklerinin bir sonucu olan belirli bir potansiyel uygulanması durumunda grafen plazmonlarının üstün elektriksel özellikleri sayesinde ayarlanabilirliklerine değinilecektir.

Aynı zamanda bu tez çalışması kapsamında MNPBEM araç kutusu kullanılarak grafen ve metal nanoparçacıktan oluşan sistem ile sessiz Raman sinyal artırımı ve grafen-QE çiftlenmesi incelenecektir. Çalışma sonunda literatüre Grup-IV nitrid ailesinden olan TiN ile grafen nano parçacıklarının hibrit sistemleri ile Raman sinyalinin sessiz artırımı ve grafen plazmoniklerinin ayarlanması incelenerek katkıda bulunulacaktır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Grafen

Grafen, hekzagonal sıkı paket örgü düzenine ve sp^2 hibritleşmesine sahip 2 Boyutlu (2B), birbirlerine 0.142 nm uzaklığında bağlı karbon atomlarından oluşan atomik boyutlardaki katmana denir. Karbon atomları kendi aralarında Aynı zamanda 0 boyutlu (0D) fulleren, 1 boyutlu (1B) karbon nanotüp ve 3 boyutlu (3B) grafit olmak üzere karbon allotropların temel yapısıdır. Bu yapıların elde edilmesi Şekil 2.1 de gösterildiği üzere grafen yapısının; fulleren için sarılarak, nanotüp oluşturmak için bir kenarından yuvarlanarak ve grafit için üst üste katmanların istiflenmesi ile mümkündür.



Şekil 2.1. Karbon Yapılı Allotroplar (Geim ve Novoselov 2007)

İlk olarak izole grafen, grafitten yapışkan bant yöntemi kullanarak 2004 yılında A. K. Geim ve çalışma arkadaşları tarafından Manchester Üniversitesi'nde elde edilmiştir (Novoselov vd. 2004). Bu yöntem ile elde edilen grafenin boyutlarının küçük ama kalitesinin yüksek olması ile birlikte daha büyük ölçekte grafen tabakalar üretmek için farklı üretim teknikleri denenmiştir ve hala daha yeni yöntemler araştırma aşamasındadır.

2.2. Grafen Üretim Teknikleri

Üretim sırasında uygulanan farklı teknikler kendine has mekanik, kimyasal ve termodinamik yaklaşımları içermekle birlikte grafitin mekanik ve kimyasal eksfoliyasyonu (Emtsev vd. 2009; Kosynkin vd. 2009; Shinde vd. 2011), karbon nanotüplerin açılmasından elde edilen grafen katman (Jiao vd. 2009), metal alt tabakalar üzerinde (Ni,Cu,Pt v.b.) epitaksiyel büyüme, organik sentez, solvotermal sentez, kimyasal buhar biriktirme (KBB) ve oksidasyon yolu ile grafit oksitten grafen sentezi olarak teknikler mevcuttur (Şekil 2.2). (Phiri vd. 2017)



Şekil 2.2. Üretim Teknikleri Şeması

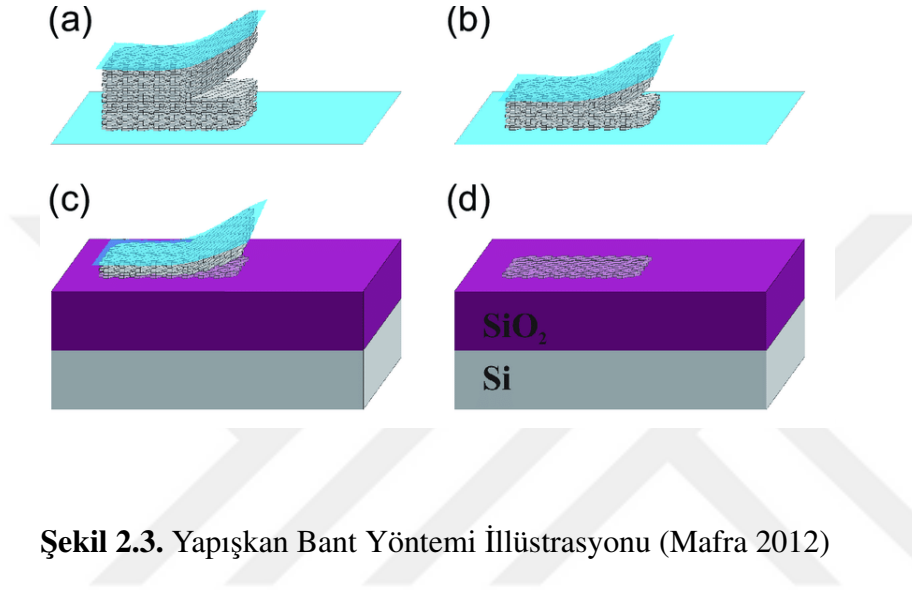
Yukarıda sayılan tekniklerin birbirlerine göre farklı avantaj ve dezavantajları olmakla birlikte yapışkan bant yöntemi ile elde edilen grafen tabakaların kalitesi diğer yöntemlerden daha yüksektir. Grafeni bilim dünyasında önemli bir araştırma konusu olmasının nedenleri ise sahip olduğu olağanüstü mekanik, elektriksel, optik ve termal özellikleri neden gösterilebilir.

2.2.1. Yapışkan bant yöntemi

Grafit, zayıf Van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan üst üste dizilmiş tekli grafen katmanlarından oluşur bu yüzden bu kuvveti yenecek bir dış kuvvet uygulanarak grafen katmanlarının ayrılması sağlanabilir. İlk izole grafen de bu şekilde üretilmiştir (Novoselov vd. 2004). Grafen elde etmek için kullanılan yapışkan bant yöntemi hem çok kolay uygulanabilir hem de grafitten yüksek kalitede grafen katmanlar elde edilmesini sağlar. Avantajlarının ucuz ve kolay uygulanabilir olması olmakla birlikte büyük

boyutlarda grafen üretimi için yeterli gelmeyen bir yöntemdir.

Bu yöntemde yapışkan bir bant grafitin üstüne yapıştırılıp çekilir, bant üzerinde tutunan grafit tabakaları, yapışkan bandın üst üste tekrar ve tekrar yapıştırılıp açılması ile grafit tabakasının katmanlarının bandın yapışkan diğer yüzeylerine yapışarak atomik boyuta kadar incelmesi sağlanarak grafen tabakaları elde edilir. Daha sonra uygun bir alttaş üstüne yapıştırılarak grafen tabakanın bu alttaş üstüne geçirilmesi sağlanır.



Şekil 2.3. Yapışkan Bant Yöntemi İllüstrasyonu (Mafra 2012)

2.2.2. Kimyasal buhar biriktirme

Uygun bir alt taş üzerine farklı taşıyıcı gazlara sahip buhar türlerinin kimyasal reaksiyonlar yardımı ile ince film oluşturacak şekilde biriktirilmesine kimyasal buhar biriktirme (KBB) tekniği denir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımını kullanan bu teknik tek ve ya çok katmanlı grafen film sentezlemesi için yaygın kullanım alanına sahiptir (Phiri vd. 2017).

Grafen üretiminde KBB sistemi temel olarak, gaz iletim bölümü, reaktör odası ve gaz uzaklaştırma bölümü olarak üç bölümden oluşur. Gazın reaktöre iletilmesinde görevli olan gaz iletim bölümünde vanalardan reaktif gazların akış hızlarını ve iletilecek miktarlarını belirleyen kontrolcüler mevcuttur. Reaktör bölümü ise kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ve alttaş üzerinde katı maddenin biriktirdiği alan olmakla birlikte reaktör odasının sıcaklığını ayarlayabilmek için odanın etrafında ısıtıcıların konumlandırıldığı bir sistem bulunmaktadır. Son olarak reaktörde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan yan ürünler ile tepkimede bulunmayan gaz türlerini reaktör alanından çıkarmaya

yarayan pompaların bulunduğu sistem ise gaz uzaklaştırma bölümüdür.

Grafen sentezlenmesinde alttaş olarak çoğu geçiş metalleri kullanılabilir. Yüksek kaliteli, geniş alanlı, birkaç katmanlı ve hatta tek katmanlı grafen filmler elde edilebilmesi gibi öne çıkan özelliklerinden dolayı, yaygın olarak nikel (Ni) ve bakır (Cu) metalleri alttaş olarak kullanılır. Karbon atomları bakır tarafından yüksek miktarlarda çözülmediği için grafen büyümesi kendi içerisinde sınırlı kalmaktadır ancak bu şekilde neredeyse sadece tek katmanlı grafen sentezi sağlanır.

Tek katman olarak grafeni ilk olarak bakır film kullanarak KBB yöntemi ile Li ve arkadaşları literatüre kazandırmıştır (Li vd. 2009). Bu gelişme ile takip eden türlü gelişmeler sonucunda 2010 yılında Bae ve çalışma arkadaşlarının grafen üretiminde rulodan ruloya yöntemi ile ürettikleri 30 inçlik tek katman grafen hem yüksek kaliteli grafen üretimi hem de büyük ölçülerde film üretimleri ve uygulamalar için yeni bir yol göstermiştir (Bae vd. 2010).

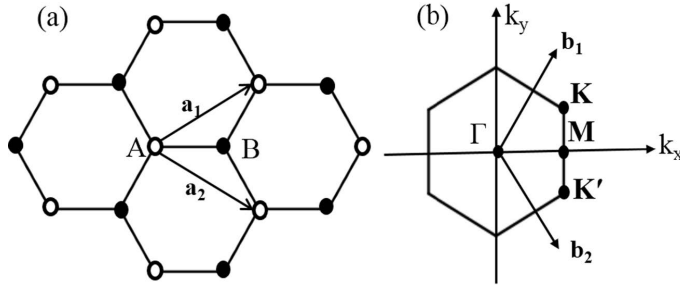
2.3. Grafenin Bant Yapısı

Bir karbon atomunun elektron dizilimi $|Cl| = 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ şeklindedir. Bu dizilim grafen söz konusu olduğunda $2s$ ve $2p$ orbitallerindeki 3 elektron, $2s$ $2p_x$ ve $2p_y$ orbitallerinin sp^2 hibridizasyonu kaynaklı olarak kovalent σ bağlarına katkı sağlar iken kalan elektron $2p_z$ orbitalini doldurup alt ve üst komşu karbon atomlarının boştaki orbitalleri ile etkileşerek π bağı oluşturur (Kavitha ve Jaiswal 2016).

Oluşan bu σ ve π bağlarında grafenin mekaniksel özelliklerinden aralarındaki σ bağları sorumlu iken yarı dolu olan ve elektronların serbest olarak hareket etmesine olanak sağlayan π bağları kendi aralarında sıfır bant genişliğine sahip iletim ve valans bantlarını oluşturarak grafenin elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesinde rol alır.

Şekil 2.4 de gösterilen grafen örgü yapısında en yakın iki karbon atomu arasındaki mesafe $a \approx 0.142$ nm ve $\vec{\delta}_i (i = 1, 2, 3)$ yakın komşu vektörleri ile Brilloun bölgesindeki dirac noktaları $\vec{K}$ ve $\vec{K}'$ olmak üzere, komşu vektörler ve örgü vektörleri ($\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ örgü vektörü, $\vec{b}_1$ ve $\vec{b}_2$ ters örgü vektörü) Çizelge 2.1 de ki gibi tanımlanır.

Grafen için enerji band yapısı sıkı sınır yaklaşımı kullanılarak ve elektronların atlaması da göz önüne alınarak hesaplanıldığında, dirac noktaları şekil 2.5 de görüldüğü gibi 6 noktada birbirleri ile birleşerek konik yapıda tek bir band yapısı oluştururlar.



Şekil 2.4. Band Yapısı (a) Gerçek uzay (Örgü uzayı) (b) Ters örgü uzayı (Kavitha ve Jaiswal 2016)

Çizelge 2.1. Dirac noktaları, yakın komşu ve örgü vektörleri (Neto vd. 2009)

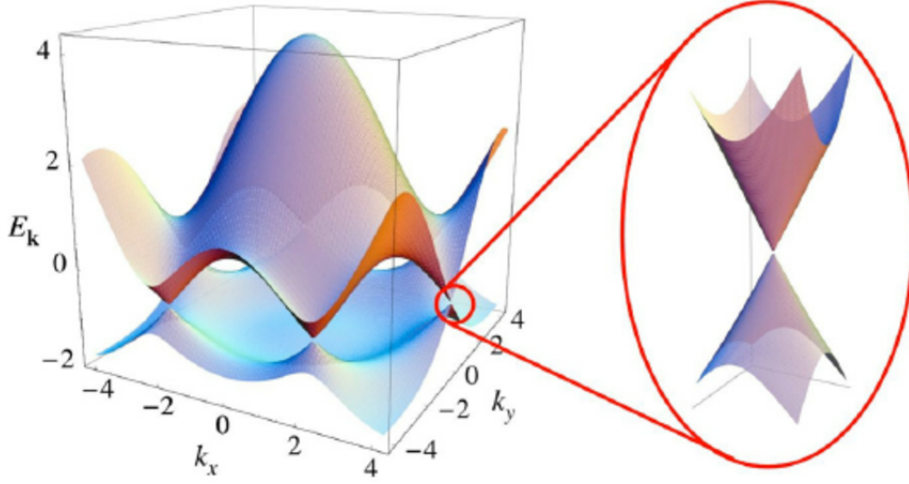
Örgü Vektörleri	$\vec{a}_1$	$\frac{a}{2} (3, \sqrt{3})$
	$\vec{a}_2$	$\frac{a}{2} (3, -\sqrt{3})$
Ters Örgü Vektörleri	$\vec{b}_1$	$\frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3})$
	$\vec{b}_2$	$\frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3})$
Yakın Komşu Vektörleri	$\vec{\delta}_1$	$\frac{a}{2} (1, \sqrt{3})$
	$\vec{\delta}_2$	$\frac{a}{2} (1, -\sqrt{3})$
	$\vec{\delta}_3$	$-a (1, 0)$
Dirac Noktaları	$\vec{K}$	$\frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$
	$\vec{K}'$	$\frac{2\pi}{3a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$

2.4. Grafenin Optik Özellikleri

Grafen doğrusal band yapısına (Kavitha ve Jaiswal 2016) sahip olup optik iletkenliği geniş bir enerji aralığında frekanstan bağımsızdır. Frekans bağımlılığı olmayan optik iletkenliğin bir sonucu olarak optik geçirgenliği de frekanstan bağımsız olup indirgenmiş plank sabiti ($\hbar$), elektron yükü (e) ve ışık hızı (c) cinsinden Denklem 2.1 de verilen ince yapı sabiti (α) ile verilir (Bao vd. 2017).

$$\alpha = e^2/\hbar c \quad (2.1)$$

Tek katman grafendeki %2.3 absorpsiyon oranı, grafenin kalınlığı göz önüne alındığı zaman yeterince güçlü bir orana sahip olduğu literatürde gösterilmiştir (Nair vd. 2008).



Şekil 2.5. Grafenin momentum uzayında üç boyutlu band yapısı ve dirac noktası (Kavitha ve Jaiswal 2016)

Aynı zamanda grafenin absorpsiyon oranı katman sayısı ile doğrusal bir artış gösterdiğinden çok katmanlı grafen için N katman sayısı olmak üzere bu oran Denklem 2.2 ile hesaplanır.

$$A = N\pi\alpha \quad (2.2)$$

Grafenin sahip olduğu özelliğin büyük çoğunluğu aynı zamanda fermi enerjisi de (E_f) denen kimyasal potansiyel (μ) ayarlanması ile kontrol edilebilir. Ayarlanan fermi enerjisi sayesinde grafenin sahip olduğu optik ve elektriksel özelliklerin de ayarlanabilmesini sağlar. Grafenin optik özelliklerinin ayarlanmasında bant içi ve bantlar arası geçişler sorumlu olup optik iletkenliği bu iki geçişin toplamı şeklinde Denklem 2.3 teki gibi yazılır (Falkovsky 2008).

$$\begin{aligned} \sigma_g(\omega) = & \frac{2ie^2k_BT_L}{\pi\hbar^2(\omega + i/\tau)} \ln \left[2 \cosh \left(\frac{E_F}{2k_BT_L} \right) \right] \\ & + \frac{e^2}{4\hbar} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{\hbar\omega - 2E_F}{2k_BT_L} \right) \right] \\ & - \frac{i}{2\pi} \ln \left(\frac{(\hbar\omega + 2E_F)^2}{(\hbar\omega - 2E_F)^2 + 4(k_BT_L)^2} \right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

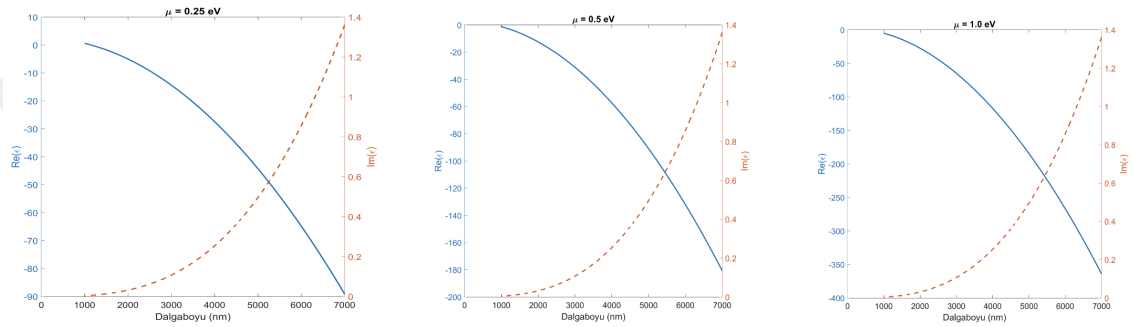
Eşitliğin ilk terimi band içi geçişlerinden sorumlu iken kompleks kısma sahip ikinci terim bantlar arası geçişler sonucu meydana gelir. Burada E_f Fermi enerjisi (veya kim-

yasal potansiyel), k_b Boltzman sabiti ve τ grafen için taşıyıcı gevşeme ömrüdür.

Bir malzemenin dielektrik sabiti optik iletkenlik kullanılarak Denklem 2.4 kullanılarak hesaplanır.

$$\epsilon = 1 + \frac{\sigma_g}{i\epsilon_0\omega d} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.4)$$

Burada ω açısal frekans ve d grafen örneğinin kalınlığıdır. Eşitlik 2.4 kullanılarak farklı kimyasal potansiyel değerleri için elde edilen grafen dielektrik değerleri Şekil 2.6 da görülmektedir.



Şekil 2.6. Farklı kimyasal potansiyeller altında grafen yapısının dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısmı

Plazmonik maddelerde dielektrik geçirgenliğin gerçek kısmının negatif olması gerektiğinden (Maier et al. 2007), Şekil 2.6 verildiği gibi grafen, plazmonik uygulamalar için uygun bir malzemedir. Aynı zamanda, kimyasal potansiyelle değişiminden dolayı ayarlanabilirliği yüksek bir malzemedir.

2.5. Plazmonik

Plazmonik, metallerdeki serbest elektronlar ile dielektrik bir madde arasındaki ara yüzeyde ışık ile serbest elektronların arasındaki etkileşimi inceleyen nano fotonun bir alt dalıdır. Metal üzerine düşürülen elektromanyetik dalganın uyardığı serbest elektronların kolektif salınımlarından ortaya çıkan plazmanın kuantasına plazmon denir. Metal üzerine düşürülen elektromanyetik dalga ile metaldeki elektronların etkileşimi Maxwell denklemleri ile incelenir.

Plazmonlar düzlemsel bir arayüz boyunca yayılabilir veya dalga boyu altı bir yapı üzerinde sınırlandırılabilir. Arayüz boyunca yayılan plazmonlar yüzey plazmon polari-tonları (SPP) olarak adlandırılırken dalga boyu altı mertebede sınırlandırılan plazmon-lara lokalize yüzey plazmon rezonansı (LSPR) denir. Plazmonlar, plazma salınımlarından meydana geldiği için plazma frekansı, aynı zamanda Drude modeli denen serbest elektron modeli yardımı ile hesaplanır.

2.5.1. Maxwell Denklemleri

Elektromanyetik alanların madde ile etkileşimleri Maxwell denklemleri aracılığı ile incelenebilir. Madde ortamında ve boş uzay dediğimiz vakum ortamı için Maxwell denklemlerinde temel olan farklılık, madde ortamında serbest yük ve serbest akımların da rol oynamasıdır.

Madde İçerisinde Maxwell Denklemleri

Durgun bir halde bulunan $\vec{P}$ elektrik kutuplanması Denklem 2.5 da verilen ρ_b bağlı yükünü oluşturur.

$$\rho_b = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (2.5)$$

Benzer şekilde $\vec{M}$ manyetik kutuplanması ise Denklem 2.6 deki bağlı akımını meydana getirir.

$$\vec{J}_b = \vec{\nabla} \times \vec{M} \quad (2.6)$$

Kutuplanmanın durgun olmadığı durumlarda, yani elektrik kutuplanmasında meydana gelebilecek en ufak bir değişiklik $\vec{J}_p$ diye adlandırılan yeni bir yük akımını meydana getireceğinden bu akımın da toplam akıma ilave edilmesi gerekir.

Kutuplanan bir malzemede, kutuplanmadan kaynaklı olarak malzemenin iki ucunda birbirlerinin ters işareti olan $\sigma_b = P$ kadar yük yoğunluğu oluşacaktır. P miktarındaki artma ve azalma iki uçtaki yüklerde de artış ve azalışa neden olur ve Denklem 2.7 de verilen net akımı oluşturur.

$$dI = \frac{\partial \sigma_b}{\partial t} da_{\perp} = \frac{\partial P}{\partial t} da_{\perp} \quad (2.7)$$

Bu denklemden yola çıkarak J_p olarak gösterilen kutuplanma (polarizasyon) akımı Denklem 2.8 ile verilir.

$$\vec{J}_p = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (2.8)$$

Bu durumda toplam yük yoğunluğu kutuplanmadan kaynaklanan ve serbest yüklerden kaynaklanan yük yoğunluklarının toplamı olarak Denklem 2.9 şeklinde yazılabilir.

$$\rho = \rho_f + \rho_b = \rho_f - \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (2.9)$$

Aynı durum akım yoğunluğu için de geçerli olup toplam akım yoğunluğu Denklem 2.10 da ki gibi serbest akım, bağlı akım (Denklem 2.6)ve kutuplanma (Denklem 2.8) akımlarının toplamı şeklinde yazılır.

$$\vec{J}_T = \vec{J}_f + \left(\vec{\nabla} \times \vec{M} \right) + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (2.10)$$

Gauss Yasası¹ bu durumda;

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\rho_f - \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \right)$$

olarak yazılır ve deplasman vektörü Denklem 2.11 gibi tanımlandığında;

$$\vec{D} = \left(\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \right) \quad (2.11)$$

Gauss yasası Denklem 2.12 gibi yazılabilir.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (2.12)$$

Ampere yasasında ² benzer şekilde toplam akım yoğunluğu yerine konulup ($\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}$) olacak şekilde düzenlendiğinde denklem 2.13 elde edilir.

¹Gauss Yasası: $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho / \epsilon_0$

²Ampere Yasası: $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_f + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.13)$$

Elde edilen 2.12 ve 2.13 denklemleri ile serbest yük ve serbest akım cinsinden madde içerisindeki Maxwell denklemleri olan 2.14 denklemleri elde edilir.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (2.14a)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.14b)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.14c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_f + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.14d)$$

Boşlukta Maxwell Denklemleri

Boşluk ortamında mıknatıslanma ve kutuplanma değerleri sıfıra eşit olacağından $\vec{D}$ ve $\vec{H}$ ifadeleri;

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} \\ \vec{H} &= \frac{1}{\mu_0} \vec{B} \end{aligned} \quad (2.15)$$

olarak Denklem 2.14 de yerine konulursa boşluk ortamında Maxwell denklemleri olan

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.16a)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.16b)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.16c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (2.16d)$$

denklem sistemleri elde edilir.

2.5.2. Drude Modeli

Drude modelinde metal içerisindeki elektronların, serbest atomlardan oluşan bir gaz bulutu olarak davrandığı düşünülmektedir. Bu yaklaşım ile elektronlar arasındaki ve örgü

yapısındaki etkileşimler ihmal edilmiş olur. Metal, içerisindeki atomlar uyarılıp elektron koparıldığı zaman yüklü iyon dönüşür ve bu modelde oluşan bu iyon yükü metal yüzeyinde homojen dağıldığını var sayar.

İyonik yapıda olan metal üzerindeki elektron gaz bulutuna plazma denir. Bu model kullanılarak Newton hareket denklemi yardımıyla Denklem 2.17 yazılabilir.

$$m_e \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + m_e \gamma \frac{dx(t)}{dt} = -eE(t) \quad (2.17)$$

Burada γ sönüm faktörüdür. Zamanla konumun değişmesi elektrik alanın da değişmesine neden olacaktır bu durumda konum ve elektrik alan bileşenlerini elektrik alanın tek renkli (monokromatik) olduğu durumda

$$\vec{E} = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.18a)$$

$$x(t) = x_0 e^{i\omega t} \quad (2.18b)$$

olarak yazabiliriz. Denklem 2.18b deki ifade Denklem 2.17 da yerine konulur ve konum ifadesinin birinci derece türevinden hız ifadesi çekilirse konum ile hız ifadeleri Denklem 2.19 deki şekilde elde edilir.

$$x(t) = \frac{eE(t)}{m_e(\omega^2 - i\omega\gamma)} \quad (2.19a)$$

$$\dot{x}(t) = v(t) = \frac{eE}{m_e(\gamma + i\omega)} \quad (2.19b)$$

Plazma içerisindeki elektronların hareketlerinden kaynaklı olarak dipol oluşumları gerçekleşir. Biri hacimdeki oluşan toplam dipoller P olarak adlandırılan elektron polarizasyonu ile ifade edilir ve N birim hacimdeki elektron sayısı olmak üzere Denklem 2.20 da verilen şekilde hesaplanır (Griffiths 2013).

$$P = -Nex(t) \quad (2.20)$$

Denklem 2.11 de polarizasyon ifadesi yerine konulduğu zaman plazma frekansına bağlılık elde edilir.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}\right) \vec{E} \quad (2.21)$$

Denklem 2.21 ω_p plazma frekansı olarak adlandırılıp 2.22 deki denklemde görüldüğü gibidir.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.22)$$

Deplasman vektöründe bulunan (Denklem 2.21) parantez içerisindeki kompleks ifade serbest elektron modeli için varsayılan elektron gazının dielektrik fonksiyonu olarak olarak adlandırılır. Elektronların birbirleri ile çarpışma oranı olan γ değeri, $1/\tau$ olacak şekilde elektron gazının durdurulma süresi olarak dönüşüm yapıldığı zaman frekansa bağlı kompleks dielektrik sabiti Denklem 2.23 teki gibi elde edilir.

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{i\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.23)$$

2.5.3. Dalga Denklemi

Bir metal dielektrik ara yüzeyinde elektromanyetik uyarım sonucunda meydana gelen yüzey plazmon polaritonlarının (SPP) davranışları ve fiziksel yapıları Maxwell denklemleri (Denklem 2.14) kullanılarak oluşturulacak olan dalga denklemi ile tayin edilir.

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}$$

Denklemin sol tarafı $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} \equiv \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$ eşitliği kullanılarak Denklem 2.24 yazılabilir.

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.24)$$

Zamana bağlı elektrik alanın zaman bağıllığı $\vec{E}(r, t) = \vec{E}e^{i\omega t}$ olarak yazılıp Denklem 2.24 de yerine konulduğunda $k_0 = \omega/c$ olmak üzere Helmholtz Denklemi olarak bilinen Denklem 2.25 elde edilir.

$$\nabla^2 \vec{E} + k_0^2 \epsilon \vec{E} = 0 \quad (2.25)$$

Burada k_0 yayılan dalganın dalga vektörü olmakla birlikte dalga yayılımını tek boyutta gerçekleştirecek şekilde kabul edersek yani x yönünde ilerleyen bir dalga olması durumunda bu koordinata dik olan y düzleminde bir uzamsal bağımlılık meydana gelmeyecek olup

$\epsilon = \epsilon(z)$ de elektromanyetik yüzey problemi uygulanabilir. x yönünde ilerleyen ve z yönünde sönümlenen bir elektromanyetik dalga $\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}(z)e^{i\beta x}$ olarak yazılabilir. Yazılan bu elektromanyetik dalga Denklem 2.25'de yerine konulursa dalga denklemi olan Denklem 2.26 elde edilir.

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z)}{\partial t^2} + (k_0^2 \epsilon - \beta^2) \vec{E}(z) = 0 \quad (2.26)$$

Elde edilen 2.26 denkleminde $\beta = k_x$ olup dalga vektörü yönündeki yayılma sabitidir. Bu denklem 2.14 denklem sistemlerinde yerine konularak

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} &= i\omega\mu_0 H_x \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} &= i\omega\mu_0 H_y \\ \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} &= i\omega\mu_0 H_z \\ \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} &= -i\omega\epsilon_0 \epsilon E_x \\ \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} &= -i\omega\epsilon_0 \epsilon E_y \\ \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} &= -i\omega\epsilon_0 \epsilon E_z \end{aligned} \quad (2.27)$$

denklem sistemleri elde edilir. Burada x yönünde ilerleyen bir dalğanın ilerleme yönünde türevi elektrik alanın üslü ifadesinden ($e^{i\beta x}$) de görüleceği üzere y yönündeki değişim ($\partial/\partial y$) sıfıra eşit olup, x yönündeki değişimin ($\partial/\partial x$) ise $i\beta$ ya eşit olacağından bu eşitlikler denklem sistemi 2.27 de yerine konularak;

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 H_x \quad (2.28a)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z = i\omega\mu_0 H_y \quad (2.28b)$$

$$i\beta E_y = i\omega\mu_0 H_z \quad (2.28c)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\epsilon_0 \epsilon E_x \quad (2.28d)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\omega\epsilon_0 \epsilon E_y \quad (2.28e)$$

$$i\beta H_y = -i\omega\epsilon_0 \epsilon E_z \quad (2.28f)$$

denklem sistemleri elde edilir. Denklem seti 2.27 den de görüleceği üzere ilerleyen bir dalğanın polarizasyonlarından dolayı iki farklı çözümü mevcuttur. Enine manyetik mod

olarak bilinen TM (transverse magnetic) ve ya o "p" mod da denilen çözüm ile enine elektrik mod olarak bilinen TE (transverse electric) ve ya "s" mod çözümleri kullanılarak TM mod için ;

$$\begin{aligned} E_x &= -i \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} \\ E_z &= -\frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon} H_y \end{aligned} \quad (2.29)$$

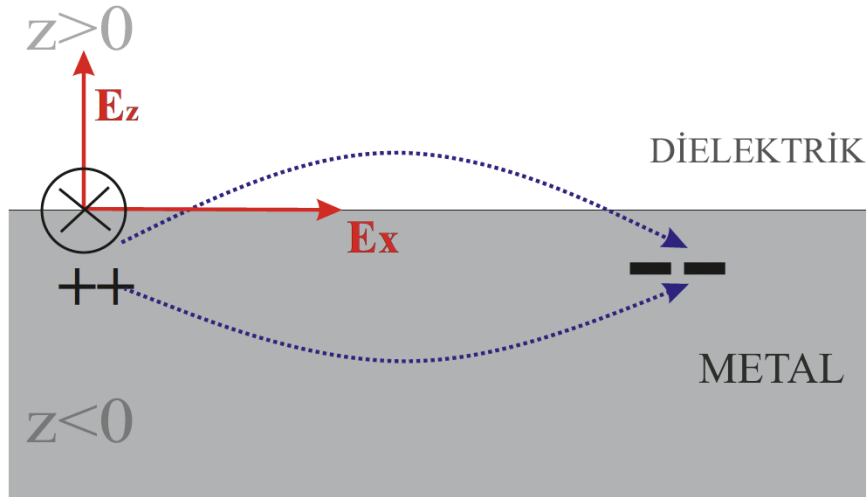
eşitlikleri elde edilir ve bu mod için dalga denklemi ise

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - \beta^2) H_y = 0 \quad (2.30)$$

olarak elde edilir. (Maier et al. 2007)

2.5.4. Metal-Dielektrik Ara Yüzeyinde Yüzey Plazmon Polaritonları

Yüzey plazmon polaritonlarını (surface plasmon polariton, SPP) anlamak için kullanılacak en basit geometri tek boyutta bir dielektrik ve bir metal arasında kalan düz ara yüzeydir. Şekil 2.7 de görüldüğü üzere $z < 0$ bölgesinde dielektrik sabiti ϵ_1 olmak üzere metal ve $z > 0$ ise dielektrik bölgedir. Burada metalik karakterin korunabilmesi için metalin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ($\text{Re}[\epsilon_1]$) negatif olmalıdır. (Jiang vd. 2017)



Şekil 2.7. Metal-Dielektrik Ara Yüzeyindeki Polarizasyon

Sistemimizde bulunan her iki bölge içi ayrı ayrı TM mod dalga çözümlerini yazarsak dielektrik ortam $z > 0$ için

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.31a)$$

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.31b)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.31c)$$

denklem sistemini elde ederken, metal ortam $z < 0$ için ise

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (2.32a)$$

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (2.32b)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (2.32c)$$

denklem sistemi elde edilir. Ara yüzeyde süreklilik koşullarının sağlanması gerekliliğinden Denklem 2.31 ve Denlem 2.32 aracılığı ile

$$\begin{aligned} A_1 &= A_2 \\ \frac{k_2}{k_1} &= -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \end{aligned} \quad (2.33)$$

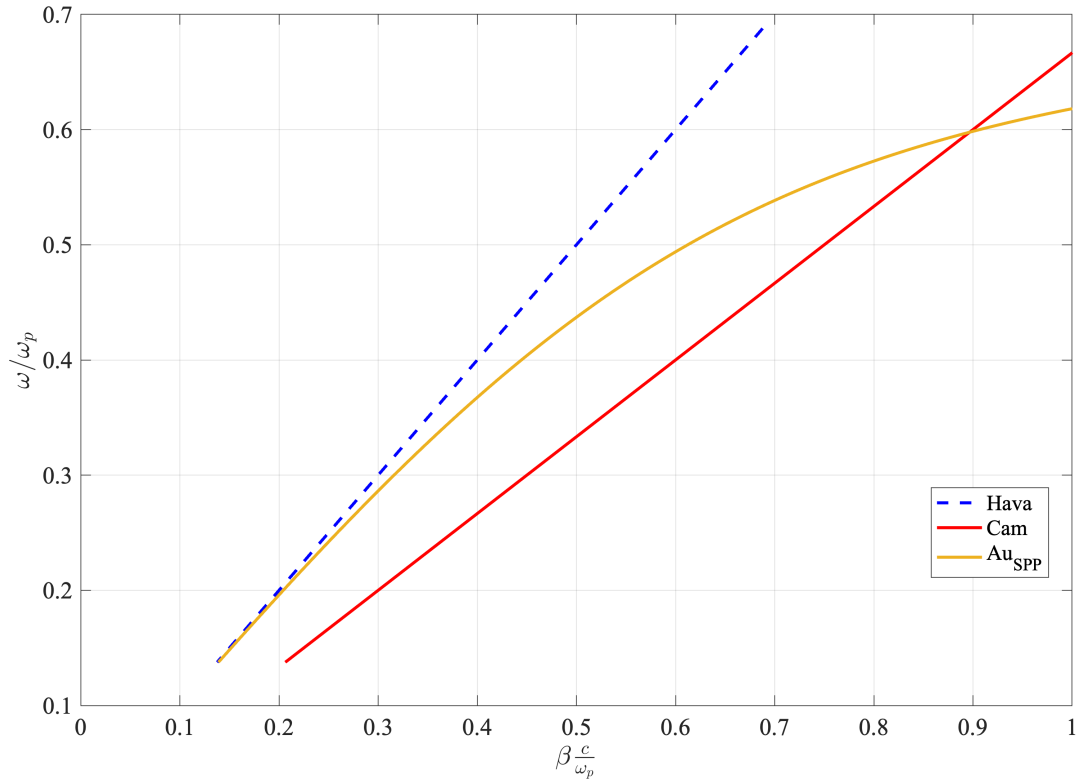
eşitliklerinin sağlanması gerekir. Burada ϵ_1 metalik karakter gösterdiğinden $\text{Re}[\epsilon_1] < 0$ ve $\epsilon_2 > 0$ olması gerekir. Ayrıca 2.31a ifadesi ile 2.32a ifadesi, Denklem 2.30 u sağlaması gerektiğinden Denklem 2.34 elde edilir.

$$\begin{aligned} k_1^2 &= \beta^2 - k_0^2 \epsilon_1 \\ k_2^2 &= \beta^2 - k_0^2 \epsilon_2 \end{aligned} \quad (2.34)$$

Elde edilen bu denklemler Denklem 2.33 sağlaması gerektiğinden yüzey plazmon polari-tonları için β dağınım bağıntısı $k_0 = \omega/c$ olmak üzere Denklem 2.35 şeklinde elde edilir.

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (2.35)$$

Elde edilen dağınım bağıntısı ile altın(Au)-hava ara yüzeyindeki dağınım bağıntısı Şekil 2.8 de ki şekilde elde edilir.

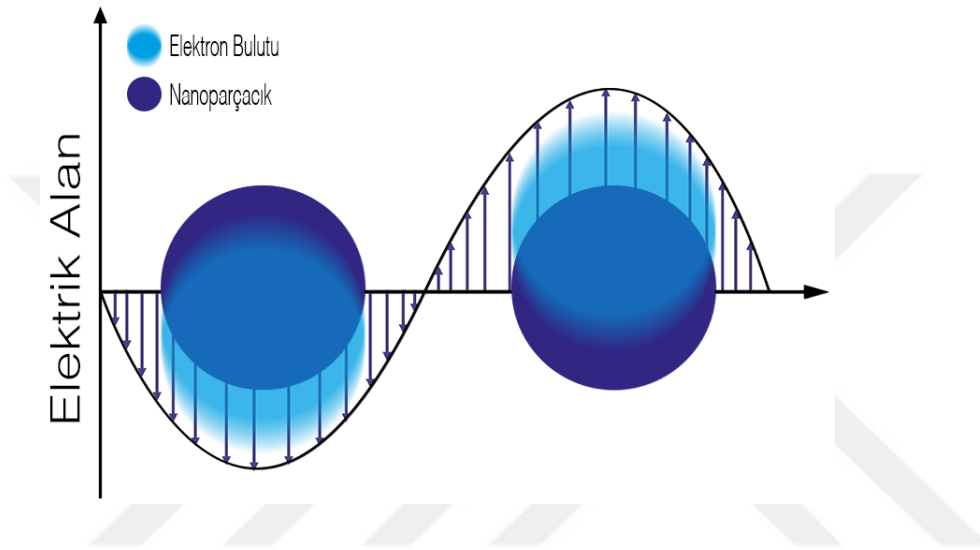


Şekil 2.8. Işığın hava, cam ve altın ortamlarındaki dağılım bağıntısı

Şekil 2.35 de mavi kesikli çizgi ışığın hava ortamındaki dağılımını, kırmızı çizgi cam içerisindeki dağılımını ve sarı çizgi ise altın içerisindeki yüzey plazmon polaritonlarının dağılımını göstermektedir. Görüldüğü üzere altın içerisindeki plazmonlar doğrudan hava ortamında bir ışık kaynağı ile uyarılamaz. Fakat bir cam ortamındaki ışık dağılım bağıntısı altın metalindeki yüzey plazmonları eğrisi ile kesiştiği dolayısı ile momentum eşlenmesi sağlanarak plazmon uyarımlarının sağlanabildiği görülmektedir. Plazmon uyarımlarının sağlanabilmesi için momentum eşlenmesinin sağlanması gerekir ve bu eşlemeyi sağlayabilmek için değişik literatürde değişik metotlar önerilmiştir.

2.5.5. Lokalize Yüzey Plazmonları

SPP'ler bir iletken içerisindeki serbest elektron plazmalarına bağlı olarak metal-dielektrik ara yüzeyinde yayılan, ilerleyen elektromanyetik dalgalar. Plazmonların bir diğer çeşidi olan lokalize yüzey plazmonları (localized surface plasmons, LSP) ise elektromanyetik uyarım ile etkileşen metal nano yapılarındaki iletim elektronlarından meydana gelen, ilerlemeyen, yerleşmiş yani lokalize olup bulunduğu bölgede salınım yapan plazmonlardır.



Şekil 2.9. Lokalize yüzey plazmonları

Şekil 2.9 da gösterilen LSP yapısında, metal nanoparçacık boyutları uyarım dalga boyunda veya altında olmakla birlikte bu nanoparçacıkta meydana gelen saçılmalar sonucunda LSP'ler meydana gelirler. Nanoparçacığın metal yüzeyine düşürülen uyarım dalgası nanoparçacığın sınırladığı bölgede pozitif yüklenirken uyarım sonucunda ortaya çıkan elektron bulutunun arasındaki çekim kuvvetleri sonucunda rezonans durumlar meydana getirerek LSP oluşumunu sağlar.

LSP'ler metal yüzeyinde ve metal yüzeyine yakın alan bölgesinde alan lokalizasyonları nedeni ile sıcak nokta diye adlandırılan yoğun elektrik alan bölgelerini oluşturur. Sıcak noktadaki gerçekleşen alan yükseltmesi gelen ışığın 10^5 katı oranlarındadır (Jiang vd. 2017) SPP lerin aksine LSP'lerde ayrıca bir momentum eşleşmesi durumu zorunluluğu yoktur yani boş uzayda ilerleyen bir ışık ile plazmon uyarım sağlanabilir.

Salınım yapan elektromanyetik dalga ile etkileşim sonucu metal nanoparçacıklarda

saçılmalar meydana gelir. Homojen bir ortam ve homojen dağılıma sahip küresel metal nanoparçacık için LSPlerin durumu Klasik Mie Teorisi ile incelenebilir. Küresel nanoparçacığın çapının (d), gelen ışığın dalga boyundan (λ) küçük olduğu durumlarda ($d/\lambda < \approx 0.1$) nanoparçacık etrafında elektrik alan sabit alınabilir ve bu durumda nanoparçacık ideal dipol gibi davranır.

Mie teorisi çözümlerinden, bu limit durumlarında sönümlenme tesir kesiti Denklem 2.36 daki gibi verilir.

$$\sigma_{\text{sönüm}}(\lambda) = \frac{18\pi V \epsilon_d^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{[\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_d]^2 + [\epsilon_2(\lambda)]^2} \quad (2.36)$$

Elde edilen bu denklemde V nanoparçacığın hacmi, λ gelen ışığın dalga boyu, ϵ_d parçacığı çevreleyen ortamın dielektrik sabiti ve $\epsilon_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ olmak üzere metalin kompleks dielektrik sabitidir. Denklem 2.36 ile verilen sönüm tesir kesitinin maksimum olması için $\epsilon_1(\lambda) = -2\epsilon_d(\lambda)$ ve $\epsilon_2(\lambda)$ nin alabileceği en küçük değeri alması gerekir. Bu özel şartlar gerçekleştiğinde lokalize yüzey plazmon rezonansı (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) meydana gelmektedir.

Denklem 2.21 in gerçek kısmını kullanarak ve LSPR oluşma şartı olan $\epsilon_1(\lambda) = -2\epsilon_d(\lambda)$ den yararlanarak LSPR frekansını Denklem 2.37 gibi elde edilir.

$$\omega_{LSPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\epsilon_d + 1}} \quad (2.37)$$

Frekans ile dalga boyu arasındaki ilişkiden yola çıkarak LSPR için dalga boyu değeri λ_p bulk metalin plazmon frekansı olmak üzere Denklem 2.38 olarak bulunur.

$$\lambda_{LSPR} = \lambda_p \sqrt{2\epsilon_d + 1} \quad (2.38)$$

Ortamın dielektrik sabiti kırılma indisi cinsinden $\epsilon_d = n_d^2$ olduğundan Denklem 2.38 den de görüleceği üzere, ortamın kırılma indisindeki artmalar LSPR dalga boyunda kırmızıya kayma meydana getirecektir.

2.5.6. Plazmon Uyarımları

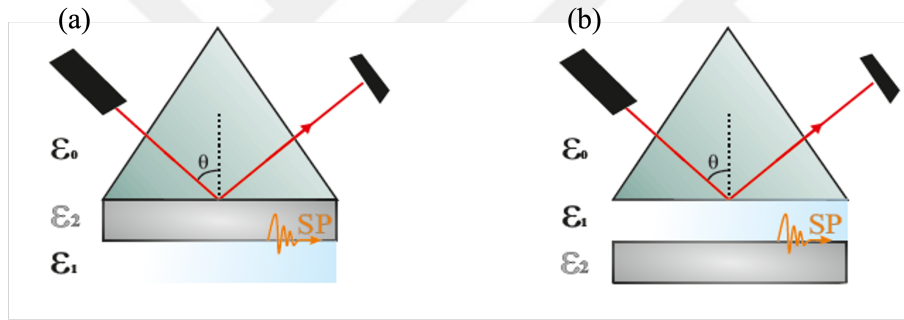
Lokolize yüzey plazmonları nanoparçacığın geometrisi ile sınırlı olduğundan ve ayrık nanoparçacıklarda SPP ler meydana gelmediğinden boşlukta ilerleyen bir dış elektroman-

yetik dalga ile LSP oluşturulması mümkündür. Ancak metal-dielektrik bir ara yüzeyde Şekil 2.8 de görüldüğü ve 2.5.4. bölümünde değinildiği üzere β dalga vektörü havada ilerleyen ışık dalga vektöründen büyük olduğu için ($\beta > k$) doğrudan ışıkla bir uyarım gerçekleştirilememektedir.

Plazmon uyarımlarının gerçekleştirilebilmesi için bazı özel tekniklerin kullanılması gerekmekte olup bu kısımda prizma ve ızgara uyarımları incelenecektir.

Prizma Uyarımları

Prizma uyarımlarında, optik olarak yoğun bir ortamdan tam iç yansıma yaptırılarak yüzeye düşürülen ışınların oluşturduğu elektrik alanın meydana getirdiği kaybolan dalgalar ile yüzey plazmonlarının uyarılmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemde Otto ve Kretschmann yöntemi olmak üzere iki tür vardır.



Şekil 2.10. Prizma uyarımları (a)Kretschmann Konfigürasyonu (b)Otto Konfigürasyonu

Şekil 2.10 (a) da bulunan gösterim Kretschmann ve (b) de bulunan gösterim ise Otto Konfigürasyonlarını gösterilmektedir. Her iki düzende de üç katmanlı bir sistem oluşturmakla beraber Otto konfigürasyonunda metal yüzey ile prizma arasında bir hava boşluğu bulunur. Hava boşluğu da bir dielektriktir ve prizmaya giren ışınlar hava ile prizma yüzeyi arasında tam iç yansıma gerçekleştirirler bu sayede hava ile metal yüzeyi arasında tünellenen ışınlar SPP uyarılmasını sağlarlar.

Kretschmann konfigürasyonunda ise prizma üzerine yerleştirilen ince metal filme, prizmadan tam iç yansıma yaptırılarak tünellenen ışınların metal-hava ara yüzeyinde bulunan SPP'lerin uyarılması sağlanır. Bu konfigürasyonda yapısı gereği, SPP uyarımlarının hava tarafından incelenmesindeki boyutlar makro düzeyde olduğundan ölçüm çeşitliliği

sağlamaktadır. Sağladığı avantajlar nedeniyle en sık kullanılan yöntemdir. Doğrudan SPP uyarımını gözlemlememizi sağlamakla birlikte yardımcı sensörler ile de elde edilen bilgilerin incelenmesi ile de gözlemler yapılabilir.

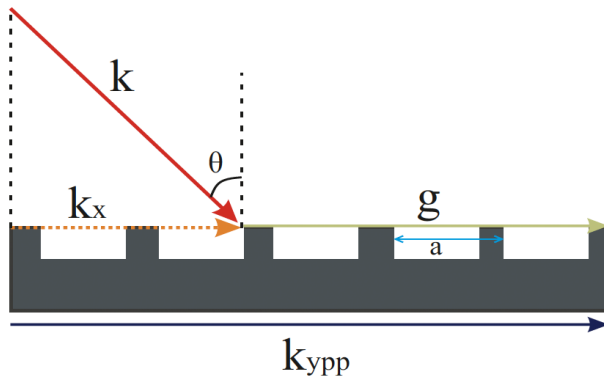
Otto konfigürasyonunda metal ile prizma arasındaki hava boşluğunda ($\approx 100nm$) SPP uyarımı gerçekleştiğinden dolayı, direkt olarak SPP'ler gözlemlenemediğinden ara yüzeydeki bölgede oluşan etkinin yardımcı sensörler ile ölçümünden elde edilen bilgiler incelenir.

Prizma kullanılarak yapılan SPP uyarımının momentum eşlemesi sağladığı Şekil 2.8 de kırmızı çizgiden görülmektedir. Buradaki dağıtım bağıntısı Denklem 2.39 ile sağlanır.

$$\beta = k_0 \sqrt{\epsilon_{prizma}} \sin \theta \quad (2.39)$$

Izgara Eşlemesi ile Plazmon Uyarımları

SPP uyarımında kullanılan bir diğer yöntem ise ızgara yöntemidir. Bu yöntem aracılığı ile yüzey üzerinde oluşturulacak periyodik yapılar veya deliklerin ışık ile etkileşmesi sonucunda yüzey plazmonlarını uyarmak mümkündür. Izgara yapısındaki metal nano-yapıların boyutları, şekilleri, periyodikliği gibi özellikleri değiştirilerek yüzey plazmon rezonansı (SPR) ayarlanması sağlanır.



Şekil 2.11. Yüzey plazmon polaritonlarının ızgara eşlemesi ile uyarılması

Şekil 2.11 de görülen ızgara eşleme düzeninde elektromanyetik uyarımlar esnasında $k_x = k \sin \theta$ ile β dağıtım bağıntısı arasındaki uyumsuzluklar, periyodikliği a olan ve

ızgaranın ters vektörü $g = 2\pi/a$ olmak üzere momentum eşlemesi Denklem 2.40 koşulu ile gerçekleşir.

$$\beta = k \sin \theta \pm \nu g \quad (2.40)$$

2.6. Grafen Plazmonik

Grafen plazmonlarının kapılama, doping ve kimyasal yollarla ayarlanabilmesi gibi olağanüstü özellikleri grafeni diğer 3B malzemelerden avantajlı duruma getirmektedir. Grafen 2B ve tek atom kalınlığında malzeme olması nedeniyle plazmonik özellikleri, 3B metal plazmonikler gibi yarı sonsuz ara yüzey modeli ile plazmonik özellikleri açıklanamaz (Bao vd. 2017).

2.6.1. İki Boyutlu Sistemlerde Elektron Gazı

Grafenin sahip olduğu plazmonik yapı için ilk olarak 2B elektron sistemlerinde (2BES) elektron davranışları incelenmelidir. Grafen gibi 2B sistemlerde elektronlar bağımsız hareket etmek yerine çift yönlü etkileşimin bir sonucu olarak hareketleri tanımlanabilir ve bu etkileşim $u(r_{ij}) = u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ şeklinde potansiyel olarak yazılabilir. Burada $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ iki elektron arasındaki göreceli mesafedir. Grafen tabakasını çevreleyen ortamın dielektrik sabitleri ϵ_1 ve ϵ_2 olup $\epsilon = (\epsilon_1 + \epsilon_2)/2$ olmak üzere etkileşim potansiyeli Denklem 2.41 deki gibi yazılabilir.

$$u(r_{ij}) = \frac{e^2}{\epsilon r_{ij}} \quad (2.41)$$

Grafen tabakasındaki düşük enerjilerde elektron gazı sürekli model Hamiltonyen ile Denklem 2.42 şeklinde tanımlanır.

$$\hat{H} = \nu_f \sum_i \vec{\sigma} \cdot \vec{p}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.42)$$

Burada ν_f Fermi hızı, i . elektronun kanonikal momentumu $\vec{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}$ ve $\vec{\sigma}$, 2 boyutlu Pauli matris vektörüdür. Denklem 2.42 de elektron-elektron etkileşimlerinin göreceli önemi, ikinci terimin büyüklüğü ile birinci terimin büyüklüğü arasındaki oranla ölçülebilir. İlk terimde kinetik enerji $\hbar\nu_f k_f$ dolaylarındadır. Grafende elektronlar arası me-

safe Fermi dalga sayısının tersi ($1/k_f$) kadar olduğundan bu durumda ikinci terim $e^2 k_f / \epsilon$ eşit olacaktır. İki terimin birbirine oranı grafen ince yapı sabiti diye adlandırılan Denklem 2.43 de verilen boyutsuz bir parametreyi tanımlar.

$$\alpha_{ee} = \frac{e^2}{\epsilon \hbar \nu_f} \quad (2.43)$$

Anlaşılaçağı üzere grafen tabakasının bulunduğu ortam değiştirilerek grafen ince yapı sabitinin ayarlanması sağlanabilir. Aynı zamanda α_{ee} Denklem 2.1 ile verilen klasik ince yapı sabiti türünden de $\alpha_{ee} = c\alpha / \epsilon \nu_f$ olarak yazılabilir.

İki boyutlu elektron sistemleri için plazmonların dağıtım bağıntısı hidrodinamik temelinde uzun dalgaboyu yaklaşımı ($k \ll k_f$) ile incelenebilir. Bu yaklaşım sayesinde elektronların davranışları iki makroskobik korunum yasalarına uyacak kolektif değişken tanımlanarak olarak incelenebilir. Tanımlanan değişkenler elektron yoğunluğunun ortalama değerinden standart sapması $\delta n(\vec{r}, t)$ ve akım yoğunluğu ile bağlantılı olan $\delta j(\vec{r}, t)$ tanımlanıp, $|n|$ katkılanmış grafen için ortalama taşıyıcı yoğunluğu olmak üzere $|\delta n/n| \ll 1$ kabul edilirse bu durumda plazmonlar doğrusal Euler denklemi ile tanımlanabilir (Grigorenko vd. 2012).

$$\frac{\partial \vec{j}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{D}{\pi e^2} \nabla_r \int d^2 \vec{r}' \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r} - \vec{r}'|} \delta n(\vec{r}', t) \quad (2.44)$$

Süreklilik denklemi ile birleştirilen 2.44 denklemi sonucunda $\vec{k}$ dalga vektörü olmak üzere δn için Fourier bileşeni olan Denklem 2.45 elde edilir.

$$\left[\omega^2 - \frac{D}{\pi e^2} q^2 u_k \right] \delta n(\vec{k}, \omega) = 0 \quad (2.45)$$

Burada klasik Schrödinger fermiyonları için $D = \pi e^2 n / m_b$ verilir ve Drude ağırlığı olarak adlandırılır. Bu ifade Denklem 2.45 yerine konulduğu zaman literatürde de iyi bilinen plazma frekansı elde edilir. Fakat grafendeki elektronlar kütesiz Dirac fermiyonları gibi davrandığı için plazma frekansı grafen ile uyum göstermez. Bu uyumsuzluğu giderilmesi Drude ağırlığının grafene uygun olarak yerine konması ile sağlanır. Birbiri ile etkileşmeyen kütesiz Dirac fermiyonları için Drude ağırlığı $D_{KDF} = 4E_f \sigma_g / \hbar$ şeklindedir. D_{KDF} yerine konduğu zaman grafen için uzun dalgaboyu yaklaşımında plazmon frekansı elde edilir. (Grigorenko vd. 2012)

$$\omega_{GP}(k) = \sqrt{\frac{8E_F\alpha k}{\hbar\epsilon}} \quad (2.46)$$

Denklem 2.46 daki α 2.1 denklemindeki ince yapı sabitidir.

2.7. Plazmon Ayarlama Uygulamaları

2.7.1. Aktif Plazmon Ayarlama

Plazmon rezonansların aktif olarak ayarlanmasında önemli olan etken, sistemde yapılacak bir değişikliğin tekrar geri getirilebiliyor olmasıdır. Bu şekilde gerçekleştirilebilen plazmon rezonans ayarlamalarına aktif plazmon ayarlama denir.

SPR'lar onları çevreleyen ortama bağımlıdır. Bu şekilde aktif plazmonik yapılar, ayarlanabilir dielektrik ortamlar sayesinde oluşturulabilir.

2.7.2. Raman Sinyali Ayarlama

Raman saçılması, moleküller veya katılarla etkileşen fotonların sonucunda meydana gelen elastik olmayan foton saçılmasına denir. Elastik bir saçılma olması demek süreç esnasında saçılan fotonların, gelen foton enerjisinden daha yüksek (Stokes Kayması) veya daha az (Anti-Stokes Kayması) olması demektir. Raman saçılması, doğasında her bir molekül için kesit alanı çok düşük mertebelerde ($\approx 10^{25} - 10^{30}$) ve raman sinyali ise çok zayıf düzeydedir (Nie vd. 2007). Raman sinyali, metal nanoyapı ile etkileşecek bir molekül aracılığı ile $\approx 10^6$ kat kadar artırılabilir. (Jiang vd. 2017). Bu yöntem ile sağlanan raman sinyali artışına yüzey zenginleştirmeli raman spektroskopisi (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) tekniği adı verilir.

SERS, Raman sinyalinin yoğun elektromanyetik alan ile ölçüldüğü bir titreşim spektroskopisi tekniğidir. SERS'in ana mekanizması, plazmon rezonanslarının Raman uyarımı ve saçılması süreçleri ile etkileşiminden kaynaklanan elektromanyetik alan artışıdır. Sistemdeki SPR'ların aktif olarak kontrol edilmesi ile SERS sinyalinin ayarlanması mümkündür. Büyük Raman sinyali artırımları genellikle, parçacıklar arası boşluk bölgesinde (gap plazmon) büyük elektrik alan artışlarına sahip sıcak noktaların yaratıldığı plazmon ve metal nanoparçacıkların çiftlenmesi ile sağlanır (Jiang vd. 2017).

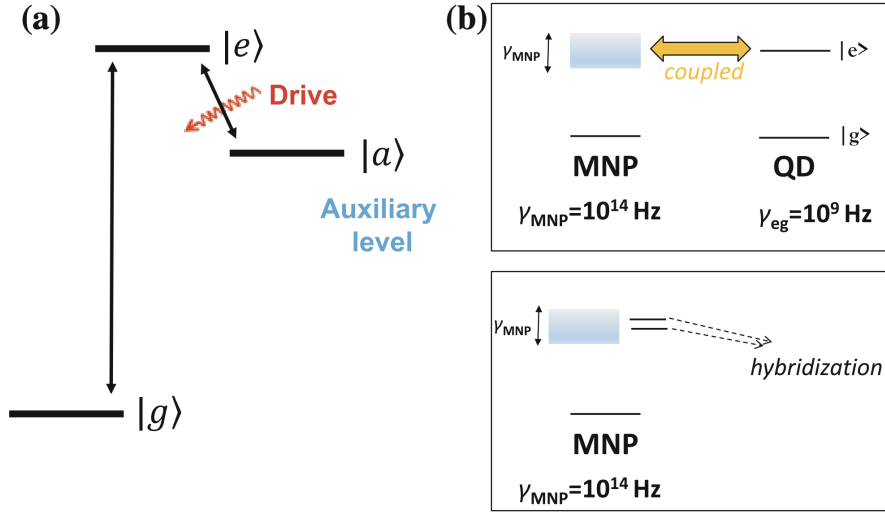
SERS mekanizması bu sayede hem çiftlenimli nanoparçacıklar arası mesafeler veya

nanoparçacık özellikleri ayarlanarak hem de mekanizmanın işlediği çevrenin ortamının değiştirilmesi ile aktif olarak iki farklı yöntem ile ayarlanabilir.

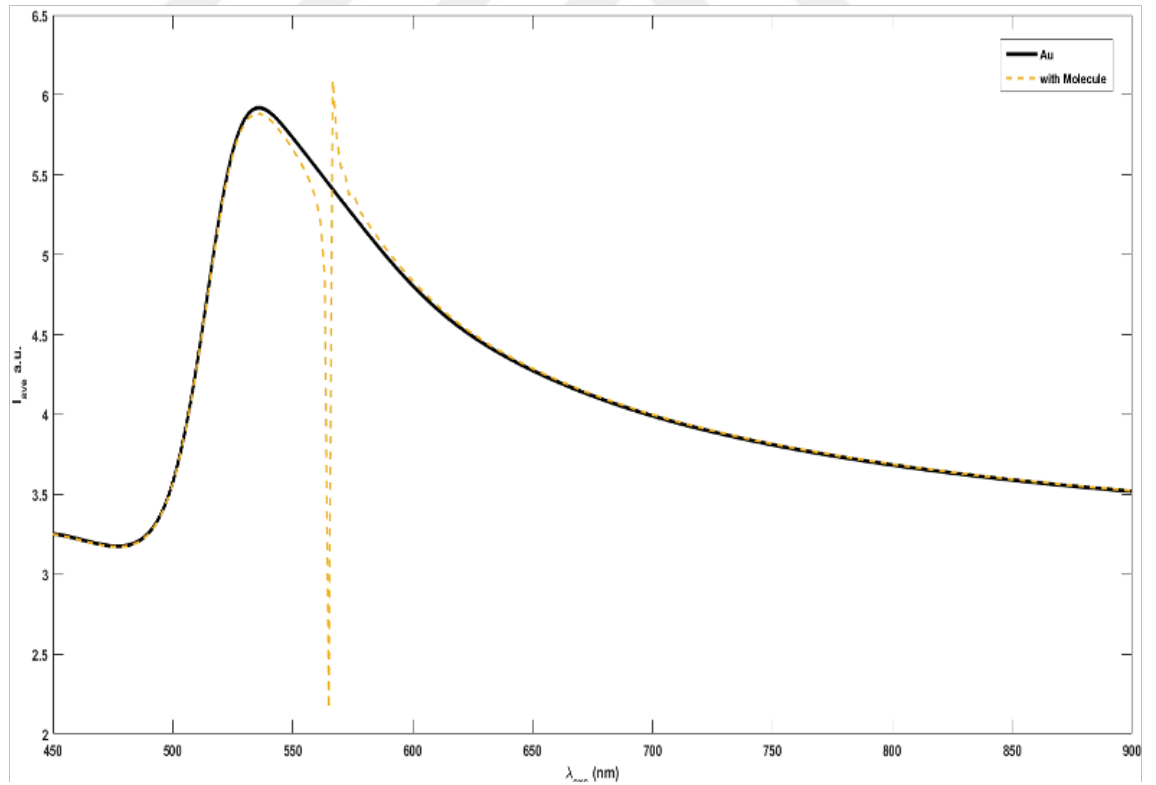
2.8. Fano Rezonans

Yol girişim etkilerinin (Path Interference Effect) önemli bir rol aldığı Fano rezonansları, elektromanyetik indüklenmiş geçirgenliğin (şeffaflığın) (EIT) plazmonik olarak meydana gelen karşılığıdır (Şekil 2.12). Burada uyarılmış durumda meydana gelen ikili hibridizasyon, hem yol girişim etkilerinde hem de Fano rezonanslarında gözlemlenmektedir ve uyarılmış durumdaki genişlemeden kaynaklanmaktadır.

Bu şekilde bir sistemdeki oluşan iki yol birbirlerine göre faz dışı çalışır. Yollardan birisi gelen uyarımdaki radyasyonu emerken ikinci yol radyasyonu yayar. Bu esnada soğurmanın yok olduğu esnada bir saydamlık penceresi oluşur. EIT ile Fano rezonans arasındaki en büyük temel fark EIT de aktif, Fano Rezonans'da pasif bir ortam bulunmasıdır. EIT de bir dış sürücü alan gerekirken Fano rezonansda herhangi bir dış uyarıcı gerektirmez. Burada herhangi bir uyaran yerine yüksek yaşam ömürlü bir yardımcı nesne (kuantum noktaları gibi nesneler veya karanlık plazmon durumları) ile daha düşük yaşam ömürlü metal nanoparçacığın çiftlenmesi kullanılır. Burada MNP nin sıcak noktasına yerleştirilen kuantum nesnesi, plazmon alanındaki çiftlenimden kaynaklı olarak dış bir alan ihtiyaç duymaz. Bu yüzden Fano rezonansları pasif ortamlarda ortaya çıkabilir. (Taşgın vd. 2018)



Şekil 2.12. (a) Elektromanyetik İndüklenmiş Gerçirgenlik ile (b) Fano Rezonansının analojisi (Taşgın vd. 2018)



Şekil 2.13. Altın MNP ile QE çiftlenmesinden oluşan Fano dibi.

3. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışması kapsamında yapılan simülasyon çalışmaları Zamanda Sonlu Farklar Yöntemi (Finite-Difference Time-Domain, FDTD) ve Sınır Eleman Yötemi (Boundary Element Method, BEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BEM simülasyonları, MATLAB da kodlanmış bir araç kutusu olan Metal Nanoparticle Boundary Element Method (MNP-BEM) (Hohenester ve Trügler 2012) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1. Metal Nanoparçacıklarda Sınır Eleman Metodu (MNPBEM)

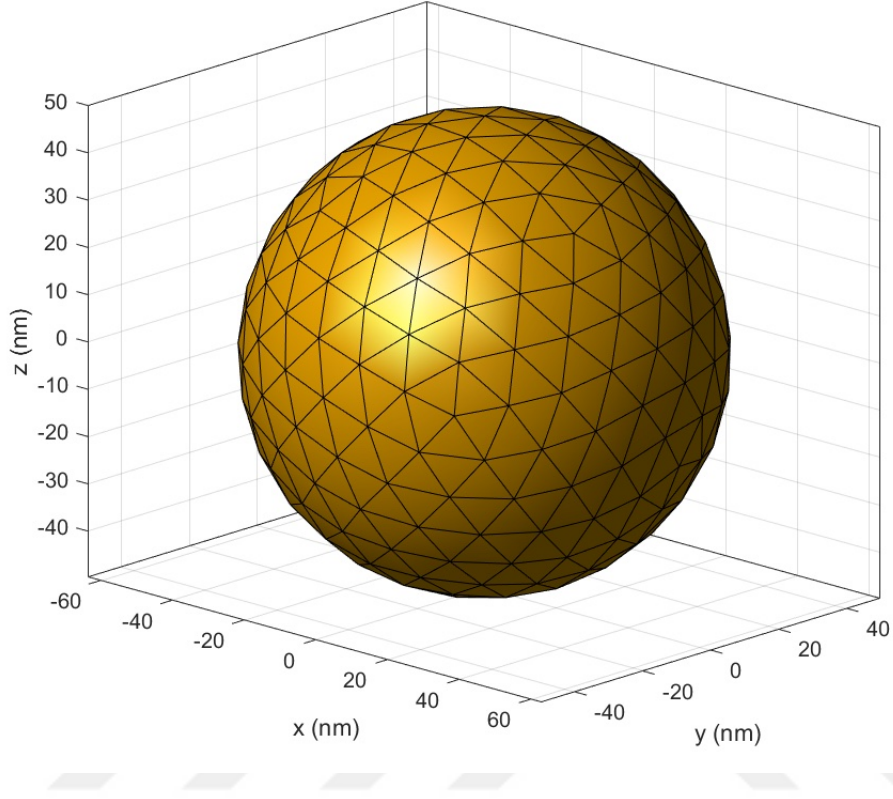
MNPBEM bölüm girişinde de belirtildiği gibi MATLAB sınıfları kullanılarak oluşturulmuş bir araç kutusudur. Araç kutusunun temel amacı, homojen ve izotropik dielektrik fonksiyonlara sahip cisimlerin ani arayüzlerle ayrıldığı dielektrik bir ortam için Maxwell denklemlerini 3B’da Garcia de Abajo ve Howie tarafından geliştirilen sınır eleman metodu (de Abajo ve Howie 2002) ile çözmektir. Sınır eleman yöntemleri, alan denklemlerinin integral formlarını kullanan modifiye edilmiş sonlu eleman yöntemleridir. Sınır elemanı yöntemlerinde, eşdeğer kaynaklar göz önünde bulundurulmuş geometrinin sınırında tanımlanarak hesaplamalar yapılır. (Ida 1994)

MNPBEM Toolbox Green Fonksiyonlarını kullanarak 3B’da tam maxwell çözümlerine olanak tanır. Basit bir MNPBEM simülasyonu aşamaları;

- Dielektrik fonksiyonları tanımlanır.
- Parçacık sınırları tanımlanır.
- Parçacığın dielektrik ortama nasıl gömüldüğü belirlenir.
- Uyarım şekli belirlenir. (Düzlem dalga vb.)
- Yardımcı yüzey yükleri (ve akımları) hesaplayarak verilen uyarım şekli için BEM denklemleri çözülür.
- Plazmonik nanoparçacığın dışarıdan gelen uyarıma tepkisi hesaplanır.

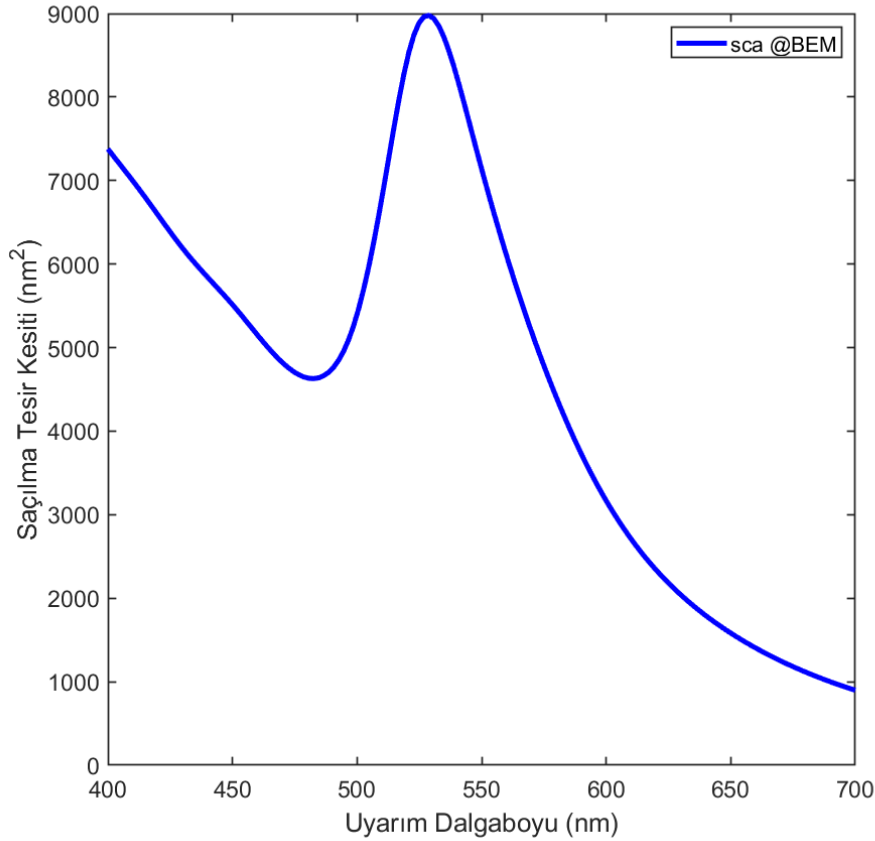
şeklindedir. MNPBEM araç kutusu içerisindeki hesaplayıcılar aracılığı ile saçılma tesir kesiti, sönüm tesir kesiti ve yok oluş tesir kesiti gibi uzak alan çözümlerini hesaplayabil-

mesinin yanı sıra; istenilen bölgelerde hesaplanan elektrik alan şiddetleri ile yakın alan hesaplamalarının da yapılmasını mümkün kılmaktadır.



Şekil 3.1. MNPBEM de 100 nm çapa sahip metal nano parçacık gösterimi

Örnek olarak Şekil 3.1 de gösterilen MNP için 3B full Maxwell denkemlerinin çözülmesi ile elde edilen saçılma tesir kesiti Şekil 3.2 de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. 100 nm çapa sahip altın MNP için saçılma tesir kesiti

Burada kullanılan altın için dielektrik sabiti olarak, deneysel olarak elde edilen Johnson&Cristhy (Johnson ve Christy 1972) dataları kullanılmıştır.

3.2. Zamanda Sonlu Farklar Metodu (FDTD)

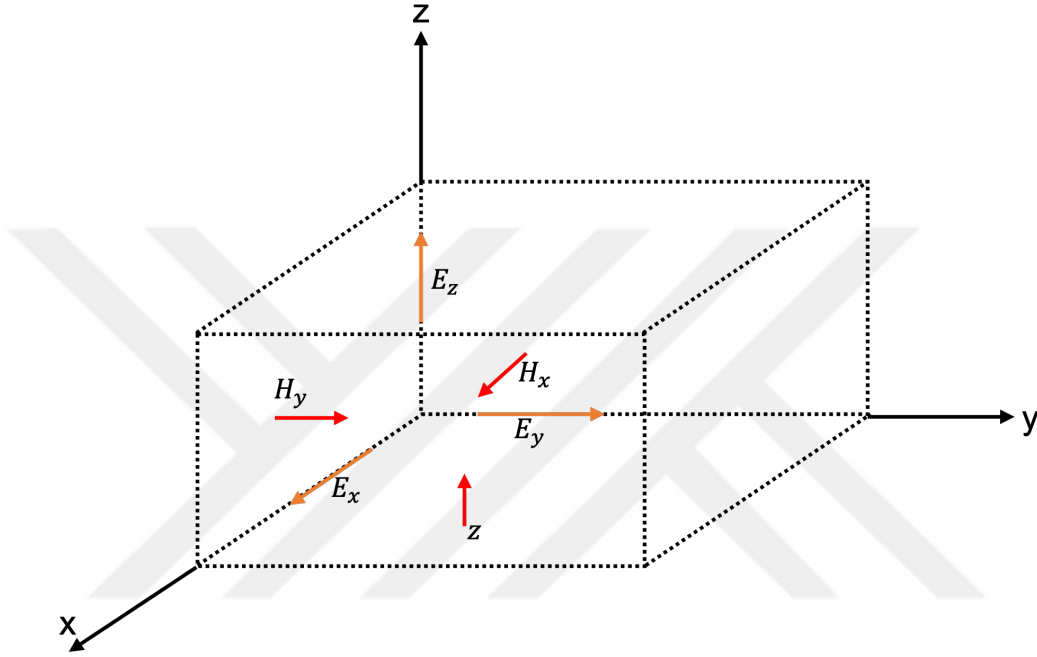
Plazmonik yapıların davranışlarının incelenmesinde yaygın bir yöntem olarak kullanılan FDTD metodu 1966 yılında Kane Yee tarafından literatüre kazandırmıştır. Bu metoda göre Maxwell Denklemleri zamana ve konuma göre merkezi farklar yöntemini kullanarak zaman domaininde ayrıştırıp nümerik olarak çözmektedir.

İzole edilmiş bir ortamda Maxwell Denklemleri;

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{H} \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{E} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bir malzeme μ ve ε değerlerine sahip olan sisteme uygun olarak boyutlandırılmış ızgaralara bölünerek incelenmesi sağlanır. Oluşan her bir 3 boyutlu ızgara yapısına Yee hücresi denir.



Şekil 3.3. Birim Yee hücresi

FDTD yönteminde Figür 3.3 de verilen hücre içerisinde bulunan alan elemanlarına ilk başlangıçları için değerler tanımlanır ve sistem tarafından uygun bir geri dönüş alınana kadar, alan denklemleri bir önceki yanıt bir sonraki adımın girdisi olacak şekilde (iterasyon) hesaplamalar sürdürülür. Elektrik alan değerleri $t = n \cdot \delta t$ sürede, manyetik alan değerleri ise $t = (n + 1/2) \cdot \delta t$ yeni değerleri ile değiştirilir ve bu döngü hesaplama için verilen zaman aralığı boyunca devam eder.

3.2.1. FDTD Denklemleri

Bölüm 3.2. de verilen izole ortamdaki Maxwell denklemleri, vektörel çarpımları uygulandığı zaman alan bileşenlerinin zamana göre değişimi Denklem 3.3 ve 3.4 olarak elde

edilir. Manyetik alan bileşenleri için ;

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu} \cdot \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ E_x & E_y & E_z \end{vmatrix} = \frac{1}{\mu} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \\ \frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \\ \frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Elektrik alan bileşenleri için;

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ H_x & H_y & H_z \end{vmatrix} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \\ \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \\ \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada elektrik alan ve manyetik alan 3 boyutta olduğundan her iki denklem için de üç adet bileşenler elde edilmektedir ve her iki alan; ortamın manyetik geçirgenliği ve dielektrik geçirgenliği ile birbirlerine bağlıdır.

Elde edilen 6 adet denklem de zamana bağlı olduğundan çözümlerinin yapılabilmesi için uzay boyutunda ayrıştırılmaları gerekir, bu ayrıştırma Şekil 3.3 de verilen Yee hücresi aracılığı ile yapılarak çözülebilir. $(x, y, z) = (i, k, k)$ ve $u_{i,j,k} = u(i.\Delta x, j.\Delta y, k.\Delta z)$ olmak üzere Taylor Serisi yardımı ile merkezi sonlu farklar açılımı yapılabilir.

3.2.2. Kararlılık Kriteri

FDTD çözümleri zaman domaininde gerçekleştiğinden, çözümlerin yapılacağı her bir Δt adımı bağımsız olarak seçilemez. Δt değeri konumlara bağlı olarak seçilmelidir. Bu seçim için kullanılması gereken eşitlik Courant şartı ile verilir.

$$\Delta t \leq \frac{1}{c \sqrt{\left(\frac{1}{\Delta x}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Delta y}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Delta z}\right)^2}} \quad (3.5)$$

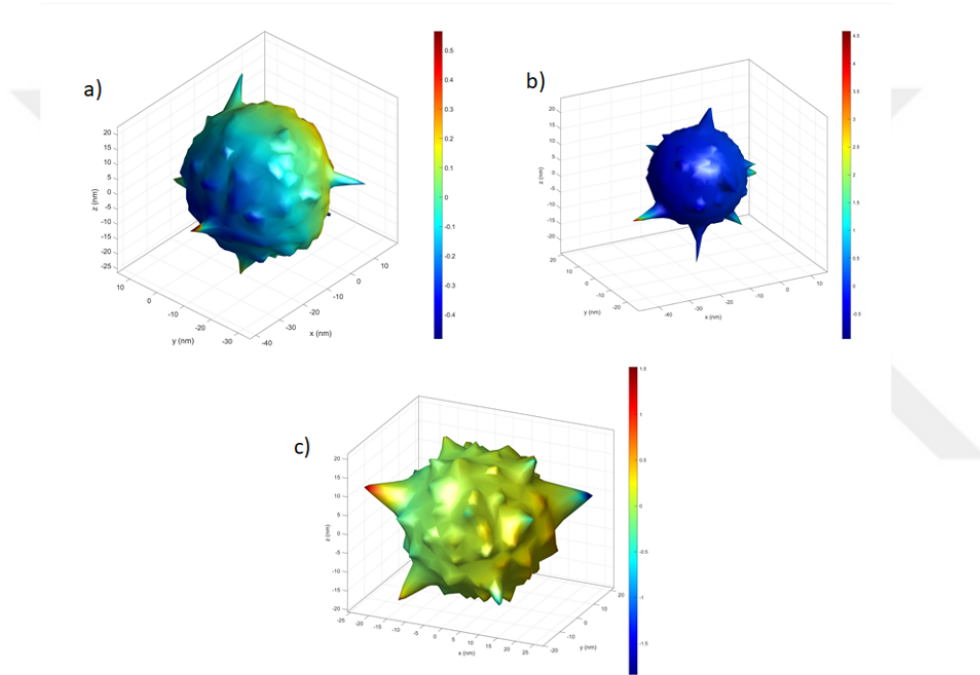
FDTD çözümünün kararlılığı için hesaplama yapılan zaman adımında, dalgaın maksimum ilerlemesi YEE hücresinin boyutunu aşmamalıdır (EROL 2007).

FDTD yöntemi kullanılarak grafen periyodik yapıların uygulamaları literatürde değinilmiş ve bolca örneği mevcuttur (Chu ve Gan 2013; Gao vd. 2012).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

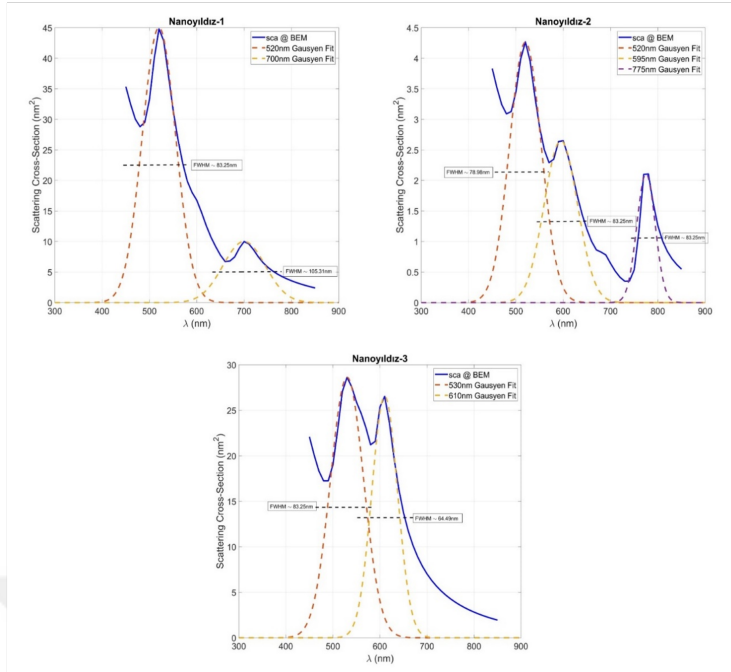
4.1. Kuantum Girişim Artırmalı Raman Spektroskopisi (QUPERS)

QUPERS'i SERS uygulamalarından kendisini ayıran en büyük özelliği, SERS uygulamalarında sistemin uyarıldığı enerji ile dönüşen frekanslardan farklı bir frekansta yardımcı molekül seçilerek sürecin işletilmesidir. QUPERS'in kuramsal olarak en basit gösterimlerinden biri çift rezonans şemasında orta noktasına (sıcak nokta) konulan raman aktif molekül ile yardımcı molekülden oluşan sessiz artırım olarak söylenebilir.

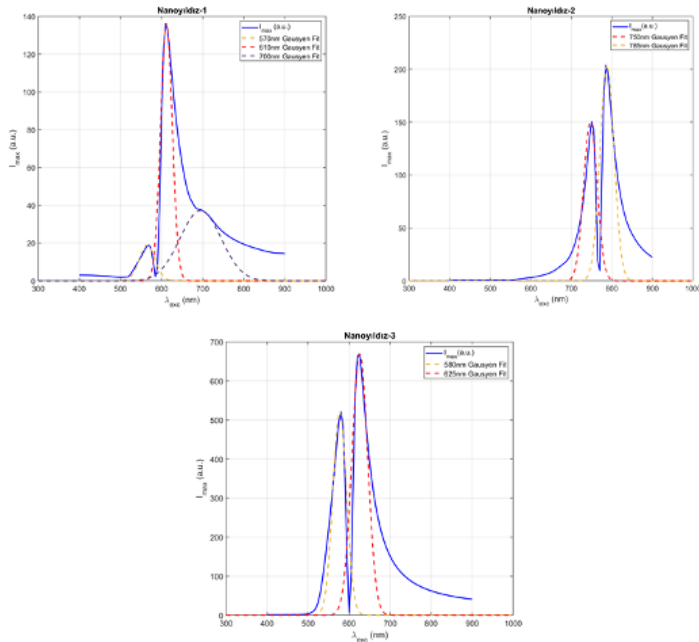


Şekil 4.1. Nanoyıldız yapıları

QUPERS benzetimlerinin incelenmesi için sadece dimer yapısı gerekmez, aynı zamanda birden fazla plazmon moduna sahip parçacıklar da (nanoyıldızlar vb.) kullanılabilir. Şekil 4.1 da gösterilen üç farklı nanoyıldız için saçılma tesir kesiti ve yakın alan hesaplamaları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 de görüldüğü gibi verilmiştir.



Şekil 4.2. 50 nm çapında nanoyıldız yapılarının saçılma tesir kesiti



Şekil 4.3. 50 nm çapında nanoyıldız yapılarının yakın alan hesaplamaları

$$\hat{H}_0 + \hat{H}_{QE} + \hat{H}_L + \hat{H}_{int} + \hat{H}_R \quad (4.1)$$

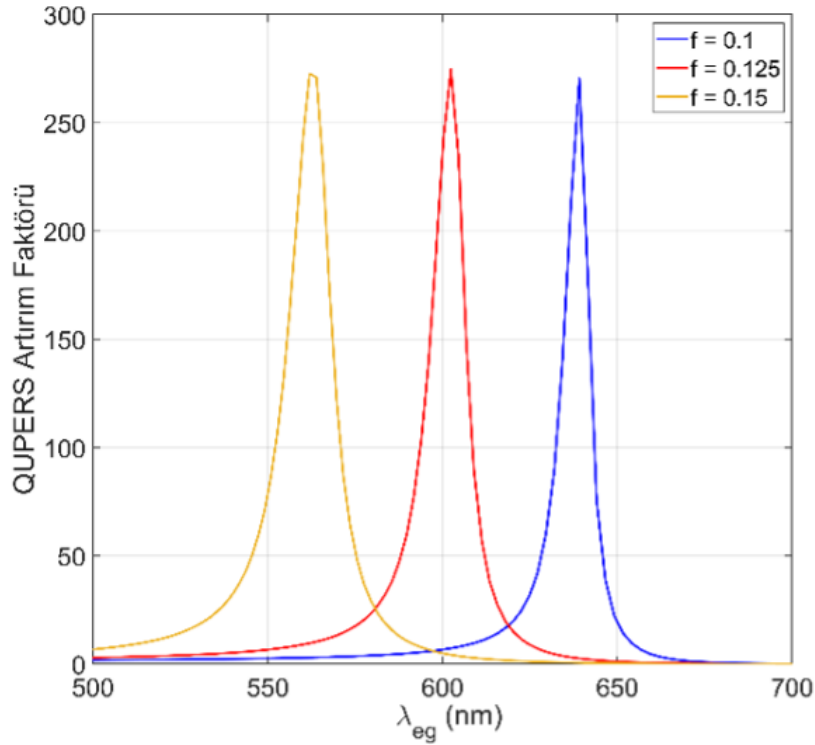
Analitik olarak çift rezonans şemasının incelenmesi için sistemin toplam hamiltonyeninin yazılması gerekir. Yukarıda verilen Hamiltonyen operatörleri aşağıdaki gibidir (Postaci vd. 2018);

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hbar\Omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar\Omega_R\hat{a}_R^\dagger\hat{a}_R + \hbar\Omega_{ph}\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a}_{ph} \\ \hat{H}_{QE} &= \hbar\omega_{eg}|e\rangle\langle e| \\ \hat{H}_L &= i\hbar\left(\hat{a}^\dagger\epsilon e^{-i\omega t} - \hat{a}^* e^{i\omega t}\right) \\ \hat{H}_{int} &= \hbar\left(f\hat{a}_R|e\rangle\langle g| + f^*\hat{a}_R^\dagger|g\rangle\langle e|\right) \\ \hat{H}_R &= \hbar\chi\left(\hat{a}_R^\dagger\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}_{ph}\hat{a}_R\right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Yazılan bu hamiltonyen operatörleri Heisenberg hareket denklemleri aracılığı ile çözümlenerek Stokes kaydırmalı plazmazon genliği elde edilir.

$$\tilde{\alpha}_R = \frac{-i\chi\epsilon_{ph}^*}{\beta_{ph}^* \left([i(\Omega_R - \omega_R) + \gamma_R] - \frac{|f|^2 y}{[i(\omega_{eg} - \omega_R) + \gamma_{eg}]} \right) - |\chi|^2 |\tilde{\alpha}|^2} \tilde{\alpha} \quad (4.3)$$

Toplam artırım faktörü= Alan artırımı x QUPERS artırımı olarak verilir, çift rezonans şeması ile sessiz artırımdan bahsettiğimiz için buradaki alan artırımı sabit olacağından, artırım direkt QUPERS artırımı olacaktır. Elde edilen bu analitik sonuç ile yapılan hesaplamada TÜBİTAK 119F101 No'lu projede gerçekleştirilen deneysel QUPERS artırımları ile uyum içerisinde.



Şekil 4.4. QUPERS Artırım Faktörü

4.2. Grafen Nanoyapılar ile SERS Uygulaması

Yüzey plazmonları, Ag ve Au gibi geleneksel metallerin optik özellikleri sayesinde, gelen ışığı kırınım sınırının ötesinde yönlendirmek ve manipüle etmek için kullanılabilir. Işıyla etkileşen metallerdeki elektronların dalgaboyu altı yapılar arasındaki etkileşiminde, gelen ışığın enerjisinin uzamsal olarak sınırlandırılmasına ve sıcak nokta olarak bilinen enerjinin 10^6 kat artmasına neden olur (Maier et al. 2007).

Oluşan bu alan artırımı SPP olarak ortaya çıkabildiği gibi doğrusal ve doğrusal olmayan, optik nanoantenler, dedektörler, plazmonik sensörler ve Yüzey Artırmalı Raman Saçılması (SERS) uygulamalarında gözlemlenen LSP ler olarak da ortaya çıkabilir.

Bu uygulamalar arasında SERS en sık kullanılan tekniklerden biridir. SERS Raman sinyalini artıran/güçlendiren titreşimsel spektroskopi tekniği olmakla birlikte, moleküler bazda kimyasal olarak mevcut molekülleri ayırt edebilir ve kimyasal bağları hakkında bilgi verebilir (Kottmann ve Martin 2001; Kneipp vd. 1997) .

Gelen uyarım enerjisinin, Stokes veya Anti-Stokes kaydırmasına sahip çıkış enerjilerinin iki plazmon modu ile üst üste geldiği güçlü doğrusal olmayan süreçler çift rezonans şeması (Chu vd. 2010) ile oluşturulabilir.

SERS ile artırılan Raman sinyalindeki artışta artan sıcak nokta yoğunluğunun meydana getireceği ısıdaki artış; yüzeye koyulan molükülün titreşim modlarının modifikasyona uğramasına veya molekülün kendi yapısının bozulmasına neden olabilir. Bu durumda literatürde Postacı vd. tarafından önerilen, sıcak nokta yoğunluğun arttırmadan çift rezonans şeması kullanılarak düşük olan Raman sinyalinin artırılması sağlanabilir (Postacı vd. 2018).

Aynı zamanda grafenin sahip olduğu yüksek taşıyıcılık oranı, yakın kızılötesi bölgede THz frekanslarına kadar geniş soğurma spektrumundan kaynaklı olarak sahip olduğu spektral olarak ayarlanabilme sayesinde (Postacı vd. 2018) tarafından önerilen çift rezonans şeması grafen yapı ile birleştirilerek ayarlanabilir sessiz arttırma gerçekleştirilebilir. Grafenin kızılötesi bölgede LSP ve SPP rezonansları meydana getirmesi nedeni ile çift rezonans şemasındaki spektral üst üste gelmeyi sağlamak için Refrekter Geçiş Metal Nitürler (RTMN) olarak bilinen Grup-IV nitürler de sahip oldukları görünür bölge ve kızılötesi bölge rezonansları sayesinde (Guler vd. 2013) çift rezonans şemasında kullanılabilir.

RTMN'ler arasında yüksek erime noktasına sahip olması, yüksek kimyasal kararlılık ve kızılötesi bölgede sahip olduğu yüksek kalite faktörü nedeni ile ayarlanabilir sessiz raman sinyali artırımı için TiN (tityum nitür) kullanılabilir. Bu sistem 2 şekilde incelenebilir;

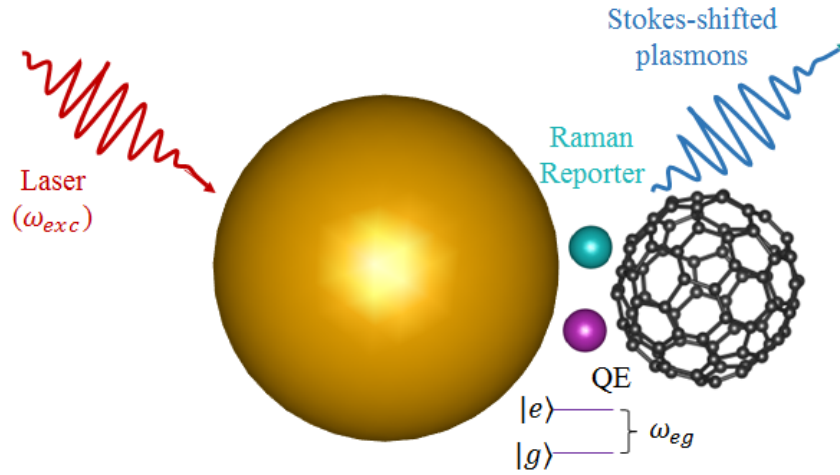
- i) Grafen plazmonları bir kuantum yayıcı (QE) ile çiftlenir ve hareket denklemleri sayısal yöntemler ile zamana bağlı olarak çözümü gerçekleştirilir.
- ii) Grafen küresel nano-kabul QE ile yer değiştirilir ve bu şekilde sistem tam olarak çözülebilir yani kararlı durumda zamandan bağımsız bir hale gelir.

Uygulanacak her iki sistem içinde iki plazmon modundan kaynaklanan enerjiler, lazer kaynağı, Raman süreci, moleküler titreşimler (fononlar), ve sistem kurulumuna göre QE veya grafen enerjilerinden oluşan toplam hamiltonyen yazılacaktır. Elde edilen toplam hamiltonyen aracılığı ile Heisenberg denklemlerini çözerek hareket denklemlerini elde edebiliriz. Sistemlerimizde kullandığımız grafen nano-kabuk yapısı aracılığı ile spektral

olarak ayarlayabildiğimiz plazmon modları sayesinde sistemleri bozmadan Stokes kaydırmalı Raman sinyallerinin artırılması sağlanabilir.

4.2.1. QE kullanılarak sesiz artırım

İlk olarak tanımlanan sistemimizde, 200 nm çığında TiN nano-parçacık ve 10 nm grafen nano-kabuk kullanılarak birbirlerinden 6 nm mesafede olan plazmonik bir dimer yapısı varsayalım. Bu sistemi uyaran lazer kaynağı (ω_{exc}) TiN nano-parçacığının LSP modunu uyarır. Burada Raman aktif molekülün aracılığı ile gerçekleşen Raman sürecinden grafen nano-kabuğun (ω_R) frekansında Stokes kaymalı plazmon modu oluşur. İki seviyeli bir sistem olarak kabul gören (uyarılmış durum e ve temel durum g) QE ile grafen plazmonlarının aralarındaki güçlü etkileşim sayesinde ω_{eg} ye karşılık gelen bir enerji ortaya çıkar.



Şekil 4.5. QE kullanılan SERS şeması

Şekil 4.5 de gösterilen sistem için toplam Hamiltonyen Jaynes-Cumming modeli (Jaynes ve Cummings 1963) kullanılarak Eşitlik 4.4 gibi yazılabilir;

$$\hat{H}_0 = \hbar\Omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar\Omega_G\hat{a}_G^\dagger\hat{a}_G + \hbar\Omega_{ph}\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a}_{ph} \quad (4.4a)$$

$$\hat{H}_P = i\hbar\varepsilon\hat{a}^\dagger e^{-i\omega_{exc}t} + h.c \quad (4.4b)$$

$$\hat{H}_{QE} = \hbar\omega_{eg}|e\rangle\langle e| \quad (4.4c)$$

$$\hat{H}_{int} = \hbar f\hat{a}_G^\dagger|g\rangle\langle e| + h.c \quad (4.4d)$$

$$\hat{H}_R = \hbar\chi(\hat{a}_G^\dagger\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a} + h.c) + (i\hbar\varepsilon_{ph}\hat{a}_{ph}^\dagger e^{-i\omega_{ph}t} + h.c) \quad (4.4e)$$

$\hat{H}_0$ 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 kaydırmalı plazmon modunun (grafen plazmon modu) ve fonon modunun yaratma (yok etme) operatörleridir. Ayrıca, Ω , Ω_G ve Ω_{ph} ilgili modların rezonans frekanslarıdır. Stokes kaydırmalı plazmon modu ile QE arasındaki bağlantı gücü (f) toplam Hamiltonyene $\hat{H}_{int}$ olarak eklenir ve $\hat{H}_P$ lazer enerjisidir (ω_{exc}). Karmaşık genlikler α , α_G , α_{ph} , ρ_{ge} ve ρ_{ee} Heisenberg denklemlerinde ($i\hbar\dot{\hat{a}} = [\hat{a}, \hat{H}]$) $\hat{a}$, $\hat{a}_G$, $\hat{a}_{ph}$, $\hat{\rho}_{ge}$ ve $\hat{\rho}_{ee}$ operatörleri ile değiştirilerek hesaplanır. Hesienberg Denklemi kullanılarak elde edilen hareket denklemleri 4.5 denklem sistemlerindeki şekildedir;

$$\dot{\alpha} = -i\Omega\alpha - i\chi^*\alpha_{ph}\alpha_G + \varepsilon e^{-i\omega_{exc}t} \quad (4.5a)$$

$$\dot{\alpha}_{ph} = -i\Omega_{ph}\alpha_{ph} - i\chi\alpha_G^*\alpha + \varepsilon_{ph}e^{-i\omega_{ph}t} \quad (4.5b)$$

$$\dot{\rho}_{ge} = -i\omega_{eg}\rho_{ge} + if^*y\alpha_G \quad (4.5c)$$

$$\dot{\rho}_{ee} = if\alpha_G^*\rho_{ge} - if^*\alpha_G\rho_{ge}^* \quad (4.5d)$$

$$\dot{\alpha}_G = -i\Omega_G\alpha_G - if\rho_{ge} - i\chi\alpha_{ph}^*\alpha. \quad (4.5e)$$

Kararlı durumda iken, tüm modlar denklem sistemi 4.6 nde olduğu gibi salınır.

$$\begin{aligned}
\alpha(t) &= \tilde{\alpha} e^{-i\omega_{exc}t} \\
\alpha_{ph}(t) &= \tilde{\alpha}_{ph} e^{-i\omega_{ph}t} \\
\rho_{ge}(t) &= \tilde{\rho}_{ge} e^{-i\omega_R t} \\
\rho_{ee}(t) &= \tilde{\rho}_{ge} \\
\alpha_G(t) &= \tilde{\alpha}_G e^{-i\omega_R t}
\end{aligned} \tag{4.6}$$

$\gamma, \gamma_G, \gamma_{ph}, \gamma_{ge}$ ve γ_{ee} sırasıyla uyarılmış ve Stokes kaydırmalı plazmon modlarının, titreşim modunun ve grafen plazmonlarının ve yoğunluk matris elemanlarının bozunma oranlarıdır. Kararlı durumda, sistem ω_{exc} sürüş frekansına sahip etkileşimli osilatörler olarak hareket eder. Bu nedenle, hareket denklemleri kümesi 4.6 eşitliklerinin denklem 4.7 yerine konması ile aşağıdaki gibi olur.

$$[i(\Omega - \omega_{exc}) + \gamma]\alpha = \varepsilon - i\chi^* \alpha_{ph} \alpha_G \tag{4.7a}$$

$$[i(\Omega_{ph} - \omega_{ph}) + \gamma_{ph}]\alpha_{ph} = -i\chi \alpha_G^* \alpha + \varepsilon_{ph} \tag{4.7b}$$

$$[i(\omega_{eg} - \omega_R) + \gamma_{ge}]\rho_{ge} = if^* y \alpha_G \tag{4.7c}$$

$$\gamma_{ee} \rho_{ee} = if \alpha_G^* \rho_{ge} - if^* \alpha_G \rho_{ge}^* \tag{4.7d}$$

$$[i(\Omega_G - \omega_R) + \gamma_G]\alpha_G = -if \rho_{ge} - i\chi \alpha_{ph}^* \alpha \tag{4.7e}$$

Raman süreçlerinde enerjinin korunumu ($\omega_{exc} = \omega_R + \omega_{ph}$) ve üstel terimlerin birbirini götürmeleri sonucunda Stokes kaydırmalı Raman dönüşümünün kararlı durum genliği Denklem 4.8 olarak elde edilir.

$$\tilde{\alpha}_R = \frac{-i\chi \varepsilon_{ph}^*}{\beta_{ph}^* f_1(\omega_{eg}) - |\chi|^2 |\tilde{\alpha}|^2} \tilde{\alpha} \tag{4.8}$$

Burada,

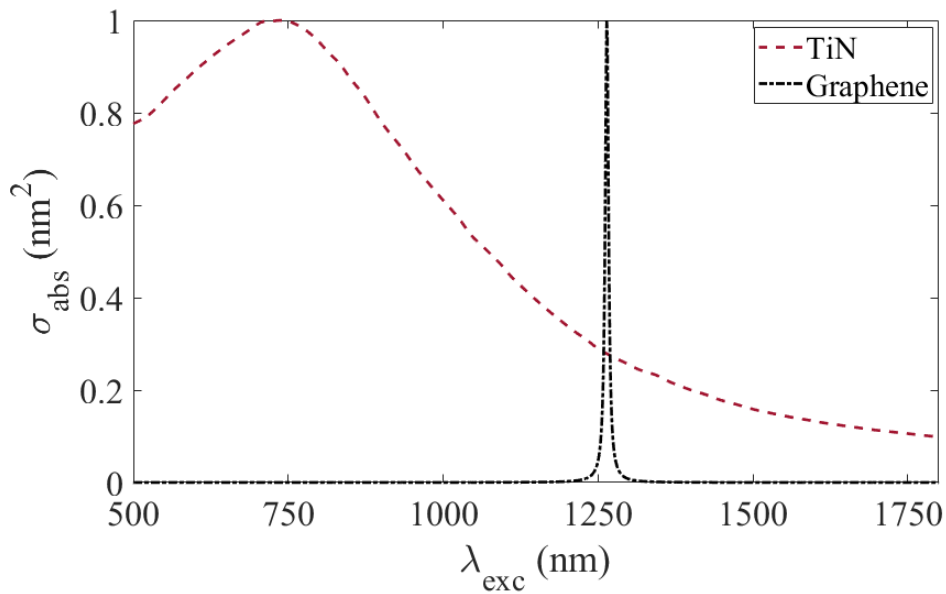
$$f_1(\omega_{eg}) = [i(\Omega_G - \omega_R) + \gamma_G] - \frac{|f|^2 y}{[i(\omega_{eg} - \omega_R) + \gamma_{eg}]}, \tag{4.9}$$

ve aynı zamanda;

$$\beta_{ph} = i(\Omega_{ph} - \omega_{ph}) + \gamma_{ph}. \tag{4.10}$$

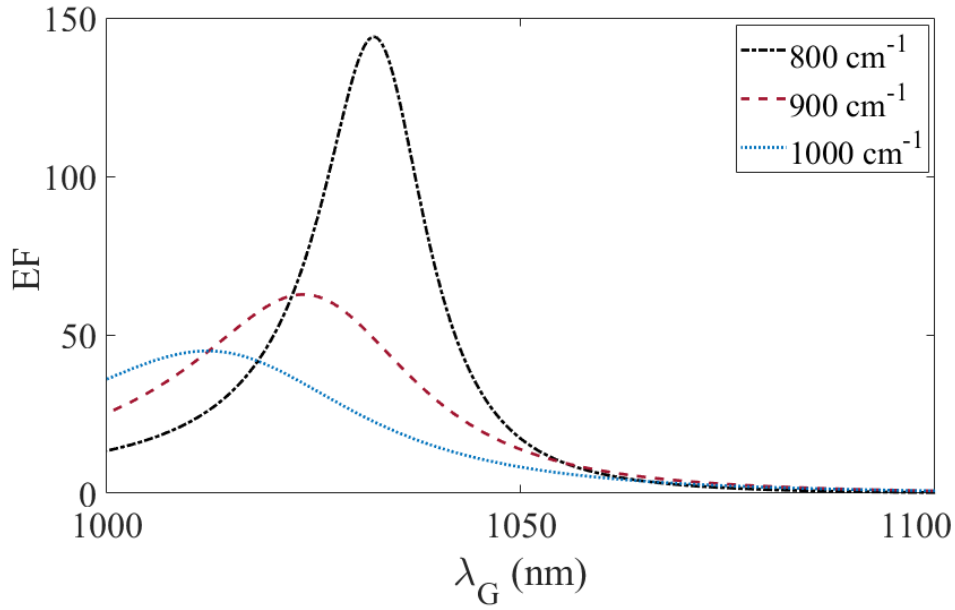
şeklinde. Denklemlerde gösterilen $y=\rho_{ee} - \rho_{gg}$ popülasyon değişim parametresi-
dir. Stokes kaydırmalı plazmon modunun sabit durum genliği, sıcak nokta yoğunluğunu
($\tilde{\alpha}$) değiştirmeden bile paydayı en aza indirerek çiftlenimin $\tilde{\alpha}_R$ 'de ekstra artış sağladığını
açıkça göstermektedir.

SERS sinyalindeki artmayı göstermek için ilk olarak MNPBEM araç kutusu ile TiN
nano-parçacık ve grafen nano-kabuk için soğurma spektrumlarının hesaplanması yapıla-
rak plazmon modlarının belirlenmesi gerekir. Şekil 4.6 de görüldüğü üzere LSP rezonans-
ları TiN ve grafen nano-kabuk için sırası ile 740 nm ve 1264 nm de meydana gelmektedir.



Şekil 4.6. TiN nanoparçacık ve grafen nano-kabuğun soğurma tesir kesitleri.

Bu hesaplamalar için grafen nano-kabuğun kalınlığı 0.5 nm ve kimyasal potansiyel $\mu = 1.5\text{eV}$ olarak alınmıştır. Çift rezonans şeması ile kullanılacak yardımcı molekül için dielektrik sabiti (Wu vd. 2010) olarak kullanılıp; TiN ve grafen nano-kabuk için bozu-
num hızları sırası ile $\sim 10^{13}$ Hz ve $\sim 10^{12}$ Hz olarak alınarak Denklem sistemleri 4.7
de yerine konularak zamana bağlı çözümleri gerçekleştirildiğinde farklı Stokes Kaymalı
Raman Modları için elde edilen sonuçlar Şekil 4.7 te gösterildiği gibidir.



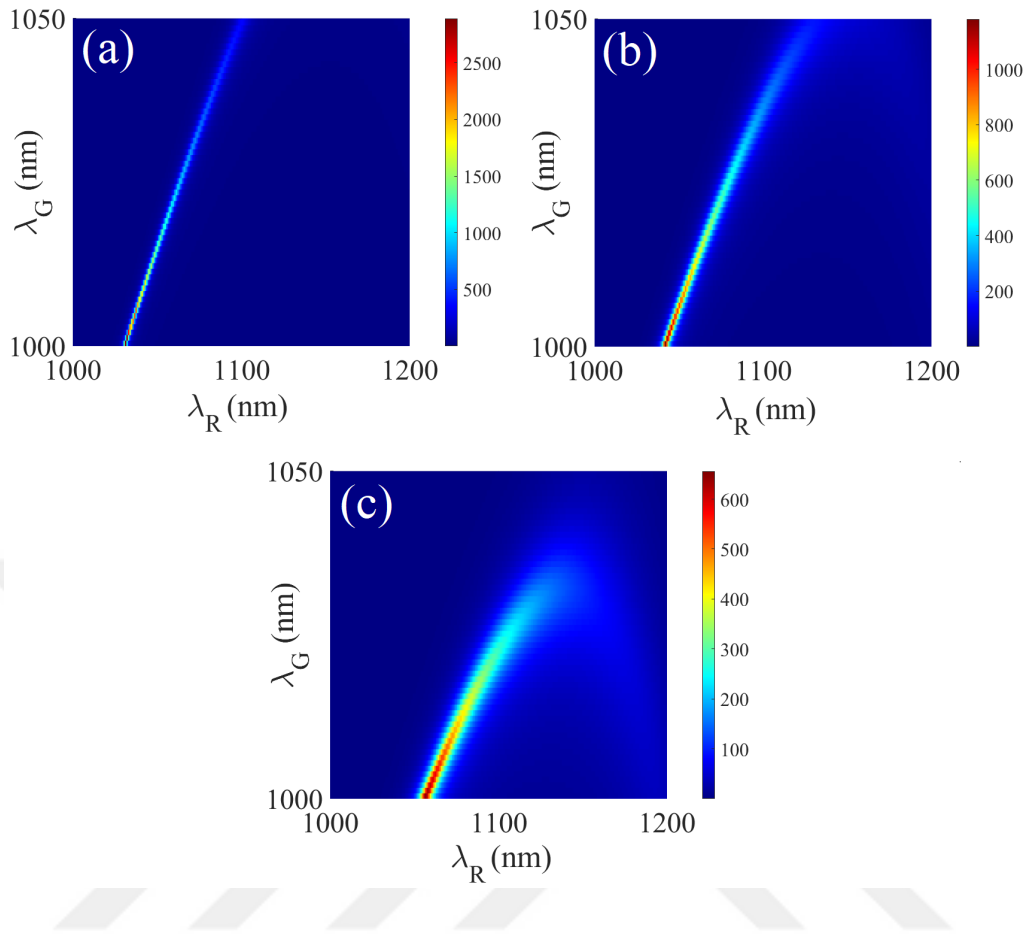
Şekil 4.7. Farklı Stokes ötemeleri altında artırım faktörü.

Elde edilen hesaplamalar ve figürler için bozunma hızını $\gamma_{eg} \sim 10^{13}$ Hz, $\gamma_{ph} = 10^{-3}\omega_{exc}$, $\chi = 10^{-5}\omega_{exc}$, $\varepsilon_{ph} = \varepsilon = 10^{-1}\omega_{exc}$ olarak kullanılmıştır. Hesaplanan artırım faktörü ;

$$EF = \frac{\tilde{\alpha}_R(f \neq 0)}{\tilde{\alpha}_R(f = 0)} \quad (4.11)$$

olacak şekilde. QE var olduğu durumdaki değerlerin olmadığı durumdaki değere oranlanmasıyla hesaplanır.

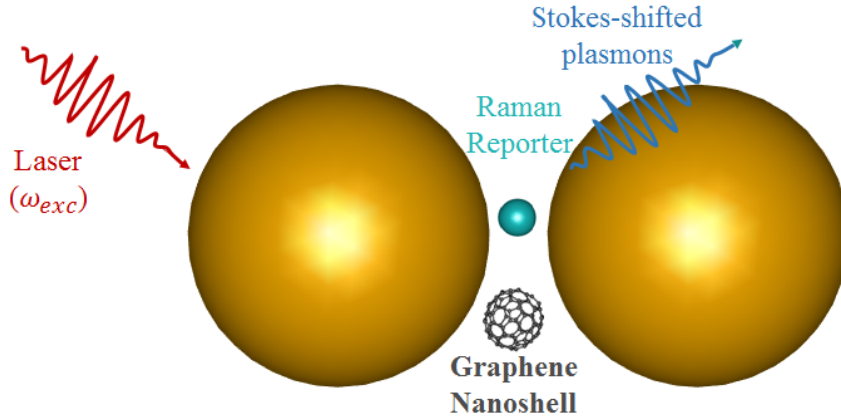
Grafen plazmonlarının, QE ile arasındaki etkileşim kuvvetine (f) bağlı olarak artırım faktöründeki değişim yukarıda tanımlanan aynı analitik sonuçlar kullanılarak üç farklı f değeri (a),(b),(c) sırası ile $0.08\omega_{exc}$, $0.09\omega_{exc}$ ve $0.1\omega_{exc}$ için hesaplanması ile Şekil 4.8 de elde edilmiştir. Bu hesaplama esnasında $\lambda_{eg} = 1281\text{nm}$ de sabit tutulmuştur.



Şekil 4.8. Farklı f değerleri için grafen plazmon rezonansı ile Stokes kaydırmalı raman modunun dalgaboyuna göre artırım faktörü

4.2.2. QE kullanılmadan sesiz artırım

İkinci olarak tanımladığımız sistemde Şekil 4.9 de verildiği gibi birbirlerinden 12 nm uzakta bulunan 400 nm ve 200 nm iki TiN parçacıktan oluşmaktadır. Grafen nano-kabuk, dimer yapının sıcak nokta bölgesinde konumlandırılmıştır. Aynı zamanda yerleştirilen Raman aktif molekül ile doğrusal olmayan Raman süreci gerçekleştirilebilir.



Şekil 4.9. QE kullanılmayan SERS şeması

Buradaki sistemde grafen nano-kabuk, güçlü bir soğurma spektrumuna sahip olduğundan (Şekil 4.6) ve plazmon ömrü olarak da metal nano parçacıklardan fazla olması nedeni ile QE gibi davranış sergiler (Gencaslan vd. 2022). Bu durumda sistem için yazılacak sistemin etkin Hamiltonyeni bir önceki şemadakine benzer şekilde ayrı ayrı bileşenlerin toplamı olarak yazılabilir.

$$\hat{H}_0 = \hbar\Omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar\Omega_R\hat{a}_R^\dagger\hat{a}_R + \hbar\Omega_{ph}\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a}_{ph} \quad (4.12a)$$

$$\hat{H}_P = i\hbar\varepsilon\hat{a}^\dagger e^{-i\omega_{exc}t} + h.c \quad (4.12b)$$

$$\hat{H}_G = \hbar\Omega_G\hat{a}_G^\dagger\hat{a}_G \quad (4.12c)$$

$$\hat{H}_{int} = \hbar f\hat{a}_R^\dagger\hat{a}_G + h.c \quad (4.12d)$$

$$\hat{H}_R = (\hbar\chi\hat{a}_R^\dagger\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a} + h.c) + (i\hbar\varepsilon_{ph}\hat{a}_{ph}^\dagger e^{-i\omega_{ph}t} + h.c). \quad (4.12e)$$

Burada $\hat{H}_G$ grafen nano-kabuğun enerjisi olarak bir önceki sistemden farklılık gösterir ve SERS sinyalinin doğrusal olmayan Fano artışından sorumludur. $\hat{H}_{int}$ Stokes kaymalı plazmon modu ile grafen nano kabuğun LSP'si arasındaki etkileşimi temsil eder ve $\hat{H}_R$ bu doğrusal olmayan Raman sürecinde enerji korunumunu ortaya çıkarır. Benzer şekilde, hareket denklemleri (Denklem 4.13) Heisenberg denklemlerinden elde edilebilir

$$\dot{\hat{a}} = -i\Omega\hat{a} - i\chi^*\hat{a}_{ph}\hat{a}_R + \varepsilon e^{-i\omega_{exc}t} \quad (4.13a)$$

$$\dot{\hat{a}}_{ph} = -i\Omega_{ph}\hat{a}_{ph} - i\chi\hat{a}_R^\dagger\hat{a} + \varepsilon_{ph}e^{-i\omega_{ph}t} \quad (4.13b)$$

$$\dot{\hat{a}}_G = -i\Omega_G\hat{a}_G - if^*\hat{a}_R \quad (4.13c)$$

$$\dot{\hat{a}}_R = -i\Omega_R\hat{a}_R - i\chi\hat{a}_{ph}^\dagger\hat{a} - if\hat{a}_G \quad (4.13d)$$

SERS deneylerinde plazmon modlarının veya saçılan alanların yoğunluğunu ölçüldüğünden, $\hat{a}$, $\hat{a}_R$, $\hat{a}_{ph}$ ve $\hat{a}_G$ operatörleri Denklem 4.14. gibi sırasıyla α , α_R , α_{ph} ve α_G karmaşık sayıları değiştirilir.

$$\dot{\alpha} = (-i\Omega - \gamma)\alpha - i\chi^*\alpha_{ph}\alpha_R + \varepsilon e^{-i\omega_{exc}t} \quad (4.14a)$$

$$\dot{\alpha}_{ph} = (-i\Omega_{ph} - \gamma_{ph})\alpha_{ph} - i\chi\alpha_R^*\alpha + \varepsilon_{ph}e^{-i\omega_{ph}t} \quad (4.14b)$$

$$\dot{\alpha}_G = (-i\Omega_G - \gamma_G)\alpha_G - if^*\alpha_R \quad (4.14c)$$

$$\dot{\alpha}_R = (-i\Omega_R - \gamma_R)\alpha_R - i\chi\alpha_{ph}^*\alpha - if\alpha_G. \quad (4.14d)$$

Kompleks genlikler ;

$$\alpha(t) = \tilde{\alpha}e^{-i\omega_{exc}t}$$

$$\alpha_{ph}(t) = \tilde{\alpha}_{ph}e^{-i\omega_{ph}t}$$

$$\alpha_G(t) = \tilde{\alpha}_Ge^{-i\omega_Rt}$$

$$\alpha_R(t) = \tilde{\alpha}_{ph}e^{-i\omega_Rt}.$$

(4.15)

olarak verilir. Bu kompleks genlikler Denklem 4.14 de yerine konulduğunda;

$$[i(\Omega - \omega_{exc}) + \gamma]\tilde{\alpha} = \varepsilon - i\chi^*\tilde{\alpha}_{ph}\tilde{\alpha}_R \quad (4.16a)$$

$$[i(\Omega_{ph} - \omega_{ph}) + \gamma_{ph}]\tilde{\alpha}_{ph} = -i\chi\tilde{\alpha}_R^*\tilde{\alpha} + \varepsilon_{ph} \quad (4.16b)$$

$$[i(\Omega_G - \omega_R) + \gamma_G]\tilde{\alpha} = -if^*\tilde{\alpha}_R \quad (4.16c)$$

$$[i(\Omega_R - \omega_R) + \gamma_R]\tilde{\alpha}_R = -i\chi\tilde{\alpha}_{ph}^*\tilde{\alpha} - if\tilde{\alpha}_G \quad (4.16d)$$

denklemleri elde edilir. Burada γ , γ_{ph} , γ_G ve γ_R , $\hat{a}$, $\hat{a}_{ph}$, $\hat{a}_G$ ve $\hat{a}_R$ bozunma oranlarıdır. Son olarak, Stokes kaydırmalı Raman modu ($\tilde{\alpha}_R$) için kararlı durum genliği aşağıdaki gibi elde edilebilir;

$$\tilde{\alpha}_R = \frac{-i\chi\varepsilon_{ph}^*}{\beta_{ph}^* f_2(\Omega_G) - |\chi|^2 |\tilde{\alpha}|^2} \tilde{\alpha}, \quad (4.17)$$

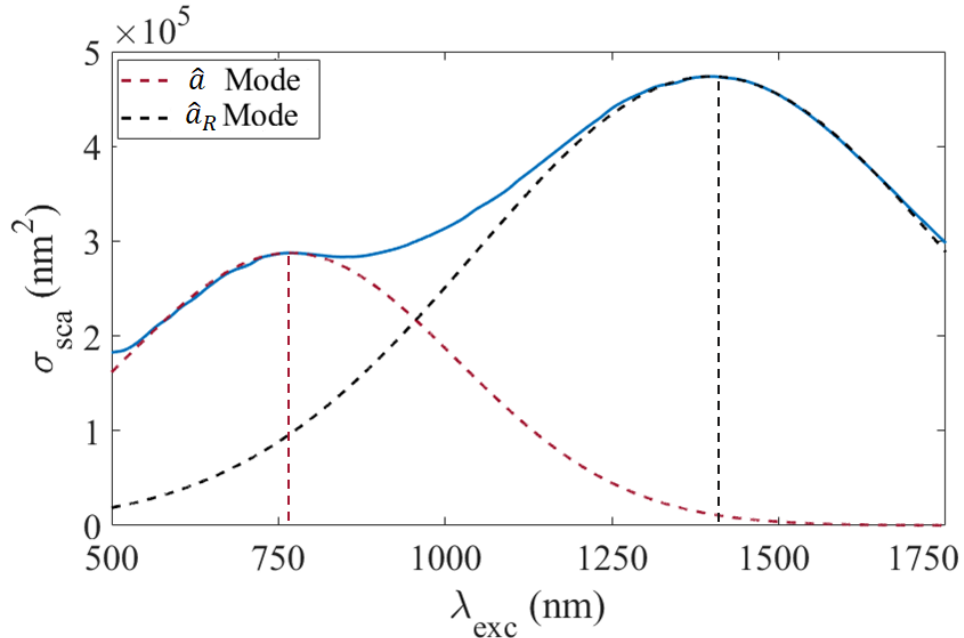
$$f_2(\Omega_G) = [i(\Omega_R - \omega_R) + \gamma_R] + \frac{|f|^2}{[i(\Omega_G - \omega_R) + \gamma_G]}, \quad (4.18)$$

ve

$$\beta_{ph} = i(\Omega_{ph} - \omega_{ph}) + \gamma_{ph}. \quad (4.19)$$

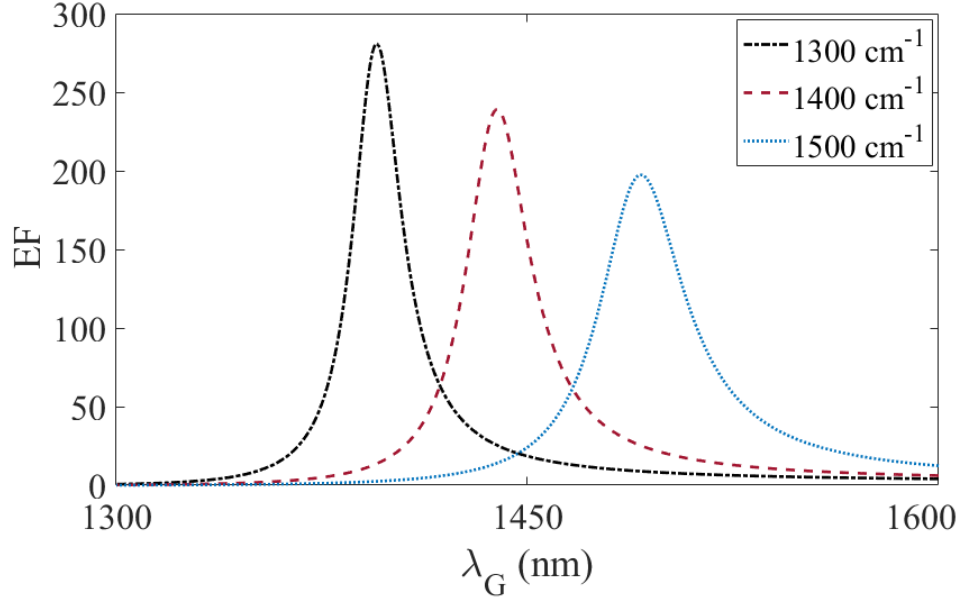
Bu denklemler incelendiği zaman, Denklem 4.8 benzerlik gösterir. Burada bulunmayan y terimi sayesinde (popülasyon değişimi) sistem tam olarak çözülebilir. Genliği $\tilde{\alpha}$ 'yı değiştirmeden sadece paydayı minimize ederek maksimum yapabiliriz.

Bu sistemde de QE ile oluşturduğumuz benzer adımları tekrarlayarak öncelikle dimer yapının (TiN nanoparçacıklarının) plazmon modları belirlenmiştir.



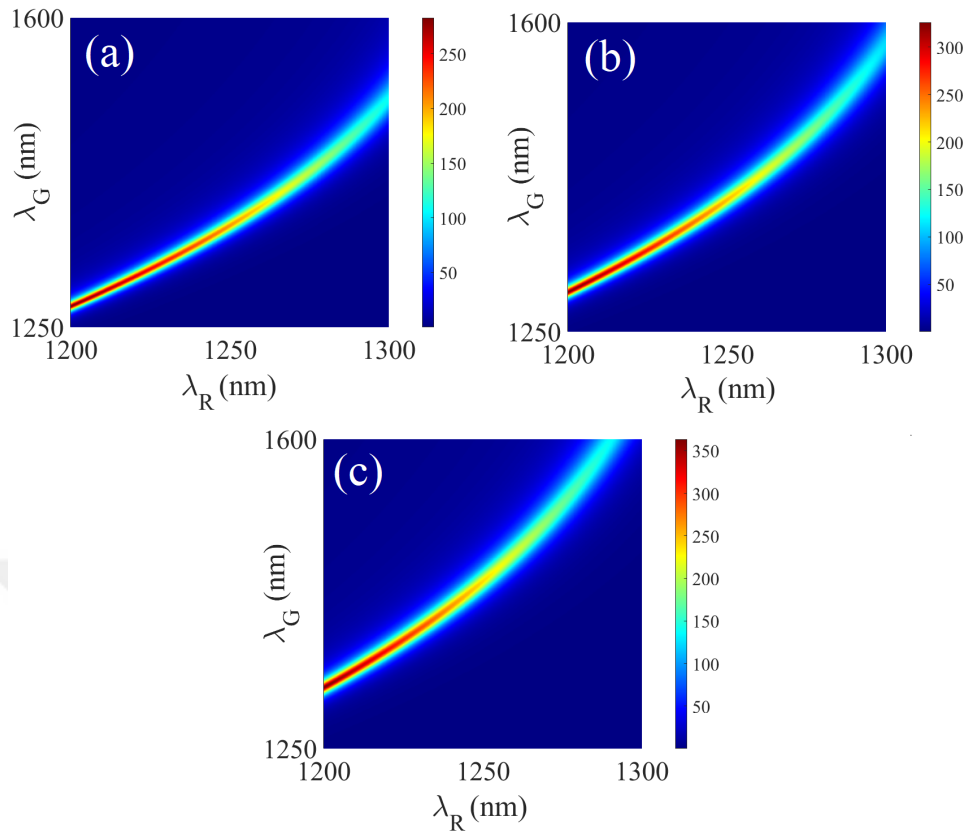
Şekil 4.10. TiN nanoparçacıklardan oluşan dimer yapının saçılma tesir kesiti.

Dimer sistemi 766 nm ve 1397 nm’de iki plazmon moduna sahiptir. Analitik çözümler için bozunma hızlarını $\sim 10^{13}$ Hz olarak alıp kararlı durum çözümlerinde yerine koyduğumuz zaman farklı Raman modları için artırım faktörü Şekil 4.11 olarak elde edilir.



Şekil 4.11. Farklı Stokes ötemeleri altında artırım faktörü.

Aynı şekilde TiN dimerinin ikinci plazmon modu ile grafen nano-kabuk arasındaki etkileşim kuvvetinin, çeşitli f ($f=0.08\omega_{exc}$, $f=0.09\omega_{exc}$, $f=0.1\omega_{exc}$) değerleri için artırım faktörünü ayarlama yeteneği Şekil 4.12 olduğu şekilde elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Farklı f değerleri için grafen plazmon rezonansı ile Stokes kaydırmalı raman modunun dalgaboyuna göre artırım faktörü

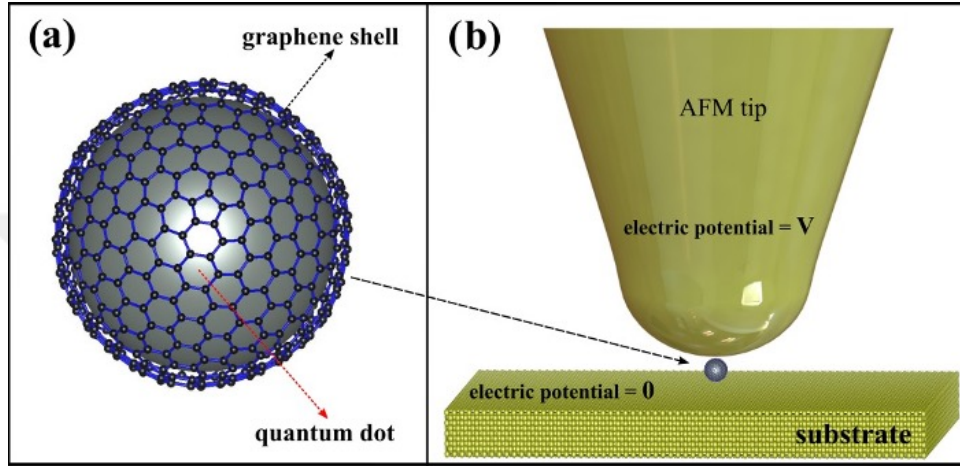
4.3. QE ve Grafen Kaplamannın Güçlü Etkileşimi

Grafen plazmonlar (GP'ler) gelen ışığı sıcak noktalar olarak adlandırılan küçük hacimlere hapsedebileceği (Toscano vd. 2013; Koppens vd. 2011), GP'lerin rezonans değerleri bir voltaj uygulanarak veya elektrostatik katkıyla sürekli olarak ayarlanabileceği (Chu ve Gan 2013) gibi özellikleri bu tezin kaynak taraması kısmında grafeni tanıtırken değinilmişti. Kuantum nokta (QD) gibi bir QE'yi bir grafen nano yapısının yakınına yerleştirmek güçlü bir etkileşim (Koppens vd. 2011) ve optik özelliklerde değişimler ayarlanmalar sağlayabilir.

Mehmet Günay ve çalışma arkadaşları bir kuantum noktası ile Şekil 4.13(a)'da gösterildiği gibi kuantum noktasını kaplayan aynı boyuttaki bir grafen küresel kabuk arasındaki güçlü bağlantıyı incelemişlerdir (Günay vd. 2020). Bu sayede, kuantum noktası ile grafen

kabuk arasındaki güçlü eşleşmenin tek bir kuantum yayıcı seviyesinde bile elde edilebileceğini göstermişlerdir. Kuantum noktasının spektrumu grafen kabukla örtüşmediğinde bile, güçlü etkileşim nedeniyle iki hibrit mod arasında modların bölünmesi elde edilebilir.

Buradaki güçlü etkileşim sayesinde oluşan hibrit modlar, grafen kabuğun kimyasal potansiyelinin (μ) değiştirilmesi ile 4.13(b)'de gösterildiği gibi uygulanacak bir potansiyel fark sayesinde (voltaj) kontrol edilebilir.



Şekil 4.13. Grafen Kaplanan QE'nin gösterilmesi (Günay vd. 2020)

Grafen nano-kabuğun uyarılması sonucu, LSP modlarını uyarır ve oluşan bu modlar;

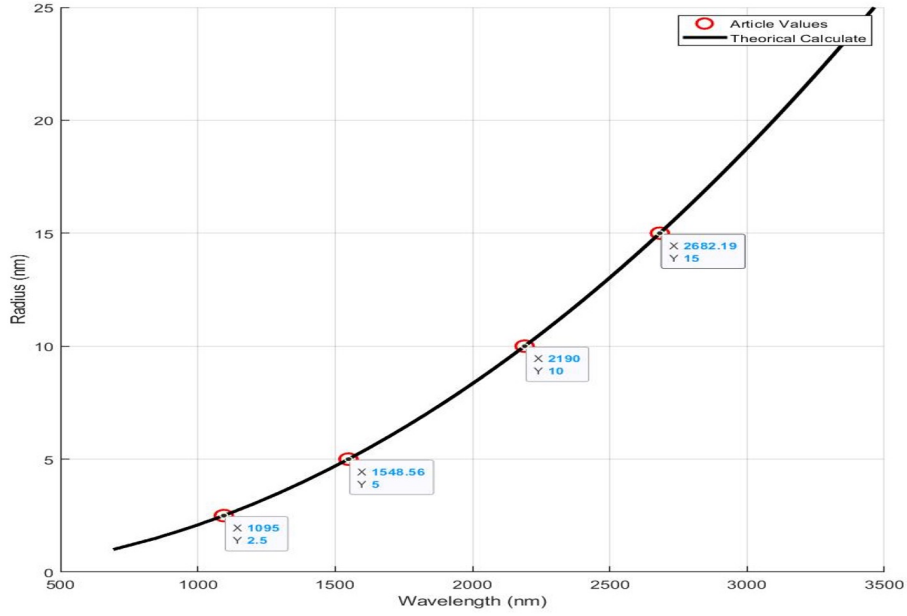
$$\frac{i\epsilon\omega_l}{2\pi\sigma(\omega_l)} = \left(1 + \frac{1}{2l+1}\right) \frac{l}{R} \quad (4.20)$$

denkleminin bir çözümü olarak verilmektedir. Burada R grafen nano-kabuğun yarı-çapı, ϵ ortamın ve grafen kabuğunun iç yapısının dielektrik geçirgenliği, l genleşme parametresi ile bağlı rezonans özdeğerleridir. $R \ll \lambda$ olduğu durum göz önüne alındığı zaman $l = 1$ dipol modu için hesaplamalar yapılabilir. Aynı zamanda bu limit altında soğurma ve sönme tesir kesitleri hemen hemen aynı değerlere sahiptir.

LSP rezonans değeri bant içi geçişlere bağlı olduğundan $\mu/\hbar\omega \gg 1$ limiti altında plazmon yaşam ömrü ihmal edilerek $\sigma(\omega) = 4ia\mu/\hbar\omega$ olur bu durumda Denklem 4.20 kullanılarak LSP rezonans dalgaboyu (λ_1) için Denklem 4.21 yazılabilir. (Günay vd. 2020)

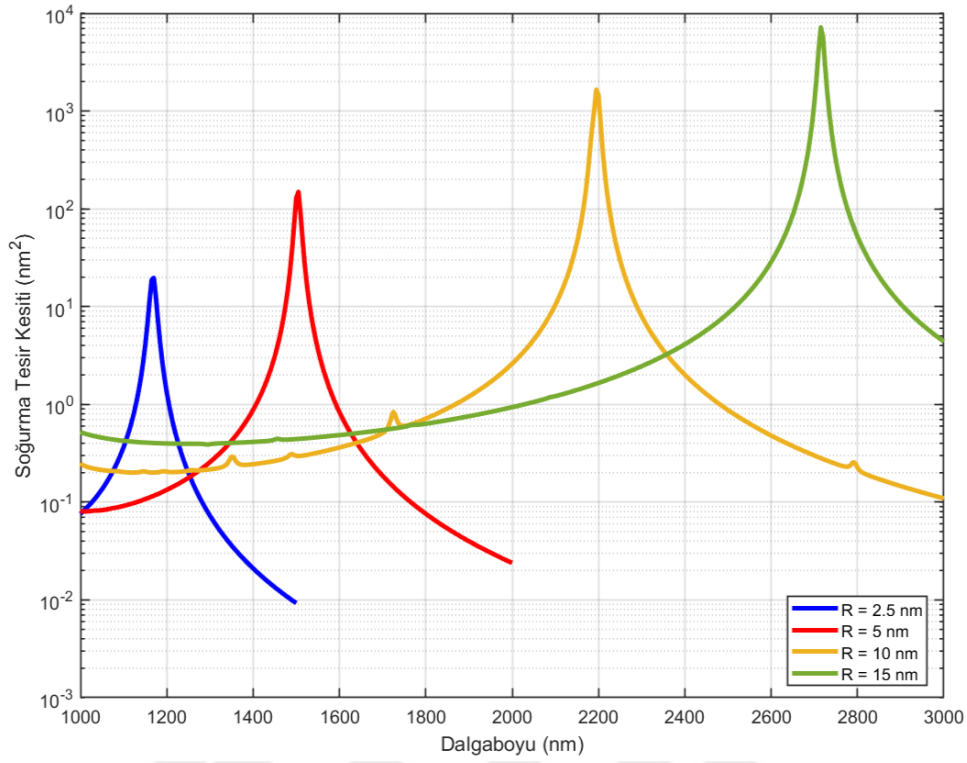
$$\lambda_1 = 2\pi c \sqrt{\frac{\hbar\epsilon}{\pi a\mu} \frac{1}{12}} R \quad (4.21)$$

Elde edilen bu sonuç ile farklı yarıçap değerlerine sahip grafen nano-kabuklar için rezonans dalga boyu hesaplamaları rahatlıkla yapılabilir. Kırmızı halka olarak gösterilen değerler (Günay vd. 2020) makalesinden çıkarılan değerlerdir.



Şekil 4.14. Grafen plazmonlarının yarıçap değerlerine analitik olarak hesaplanması

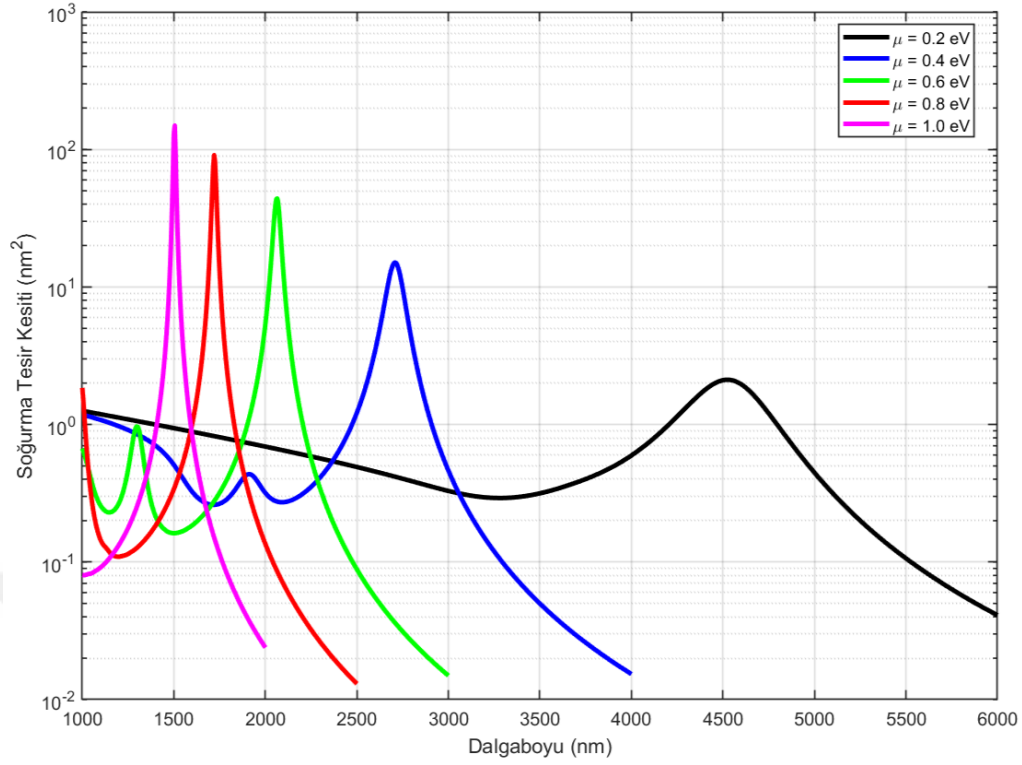
MNPBEM kullanılarak sadece grafen nano-kabuk için soğurma tesir kesiti hesaplamaları makaleye bağlı kalarak tekrardan oluşturulduğu zaman sabit $\mu = 1$ eV kimyasal potansiyeli altında Şekil 4.15 elde edilir. Burada grafen nano-kabuk için yakın kızılötesi bölgede soğurma spektrumları incelenmiştir.



Şekil 4.15. Farklı yarıçap değerleri için MNPBEM soğurma tesir kesiti hesaplamaları.

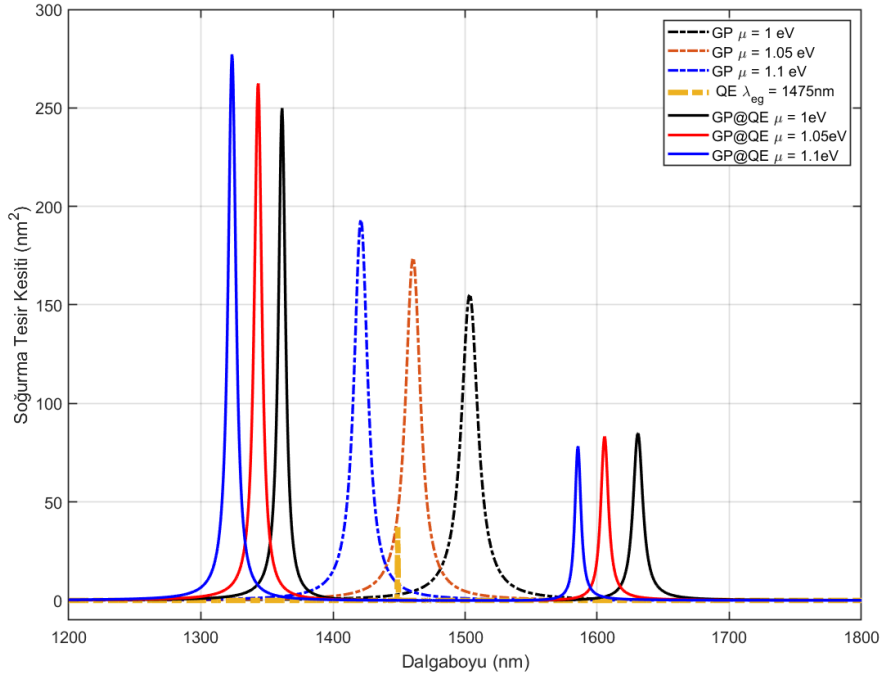
Şekil 4.14 da görüldüğü ve Denklem 4.21 den beklendiği üzere yarıçaptaki artış ile kırmızıya kayma gerçekleşmektedir. Yarıçap artışı ile orantılı olarak da soğurma tesir kesitinde belirgin bir artış meydana gelmektedir.

Grafen için sabit kimyasal potansiyel altındaki davranışının incelenmesinin ardından sabit bir yarıçapta ($R=5\text{nm}$) kimyasal potansiyel değişiminin soğurma tesir kesitine etkisi Şekil 4.16 de gösterilmiştir.



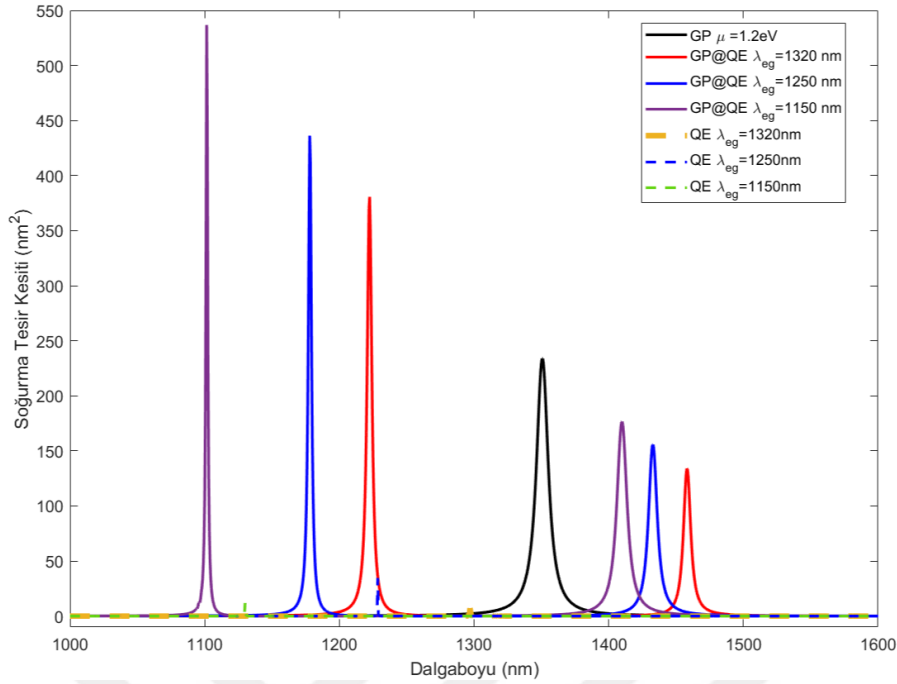
Şekil 4.16. Farklı kimyasal potansiyel değerleri için MNPBEM soğurma tesir kesiti hesaplamaları.

Kimyasal potansiyelin değeri arttıkça grafen plazmon rezonansı Denklem 4.21'den beklendiği gibi daha düşük dalga boylarına kaymaktadır. Burada oluşan maviye kayma durumu kimyasal potansiyelin artması ile grafende oluşan optik boşluğun artması ile açıklanabilir. Güçlü etkileşimde grafen nano-kabuk ile QE çiftlenmesinin gösterimi için 0.5 nm kalınlığında grafen kabuk ile bir kaplanan QE'in toplam yarıçapı 5 nm olduğu durum için simülasyon sonuçları tekrar elde edildiğinde Şekil 4.17 elde edilir.



Şekil 4.17. Grafen küresel kabuk ile kaplanmış QE'nin sabit seviye farkı için uyarma dalga boyuna göre soğurma spektrumlarının QE plazmon frekansı ve grafen plazmon frekansı ile kıyaslaması.

Şekilden de görüldüğü üzere $\mu = 1$ eV kimyasal potansiyel altında ve sabit $\lambda_{eg} = 1550$ nm için plazmon modundaki ayrılma 84 meV olarak gerçekleşmektedir. Bir diğer inceleme olarak $\mu = 1.2$ eV ve $R = 5$ nm için farklı λ_{eg} değerlerine bakıldığında Şekil 4.18 elde edilmektedir.



Şekil 4.18. Grafen küresel kabuk ile kaplanmış QE'nin sabit kimyasal potansiyel altında uyarma dalga boyuna göre soğurma spektrumlarının QE plazmon frekansı ve grafen plazmon frekansı ile kıyaslaması.

Simülasyon sonuçlarının analitik olarak incelenmesi için oluşturulan modelde QE iki seviyeli bir sistem olarak alınmaktadır. Daha sonrasında QE ile çiftlenen grafen plazmonları için etkin Hamiltonyenleri yazılarak hareket denklemleri elde edilip çözümleri yapılmaktadır.

Analitik olarak sistemin modellenmesi yapılacak olursa, frekansı $\omega = 2\pi c/\lambda$ olan gelen ışık (ε_L) QE ile çiftlenen grafen plazmonlarını uyarır. Bu durumda sistemin toplam Hamiltonyeni, grafen plazmonlarının ($\hat{a}_{GP}$) salınım enerjisinin hamiltonyeni ($\hat{H}_0$), uyarıcı kaynağın aktardığı enerji ($\hat{H}_L$) ve grafen plazmonları ile QE etkileşmesinden kaynaklanan ($\hat{H}_{int}$) olmak üzere Hamiltonyenler aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\hat{H}_0 = \hbar\omega_{GP}\hat{a}_{GP}^\dagger\hat{a}_{GP} + \hbar\omega_{eg}|e\rangle\langle e| \quad (4.22)$$

$$\hat{H}_L = i\hbar \left(\varepsilon_L \hat{a}_{GP}^\dagger e^{-i\omega t} - \text{H.c.} \right) \quad (4.23)$$

$$\hat{H}_{int} = \hbar \left\{ \Omega_R^* \hat{a}_{GP}^\dagger |g\rangle \langle e| + \Omega_R |e\rangle \langle g| \hat{a}_{GP} \right\} \quad (4.24)$$

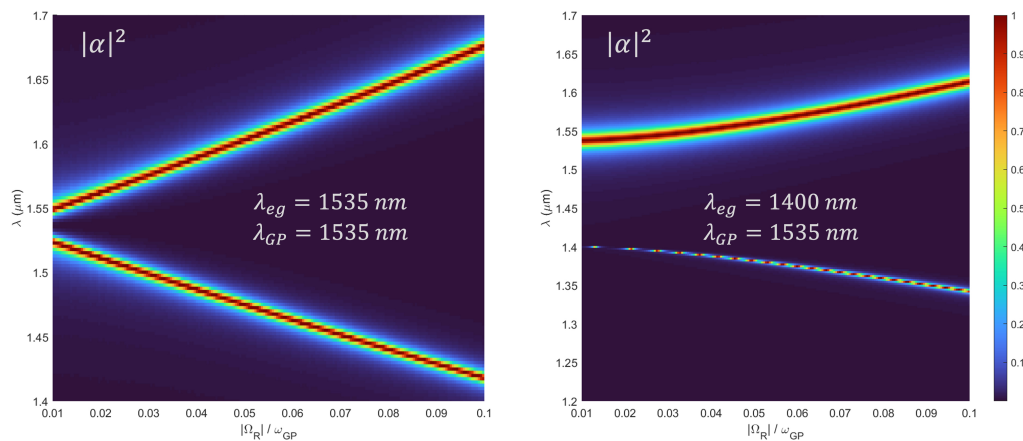
Burada Ω_R parametresi, frekans birimi cinsinden, grafen plazmon ile kuantum yayıcı arasındaki bağlanma gücüdür. Analitik olarak çözüme devam etmek için bir önceki verilen denklemlerdeki operatörler kompleks sayılar ile değiştirilip düzenlendiği zaman elde edilen hareket denklemleri Denklem 4.25 olarak elde edilir.

$$\begin{aligned}\dot{\alpha}_{GP} &= -(i\omega_{GP} + \gamma_{GP}) \alpha_{GP} - i\Omega_R^* \rho_{ge} + \varepsilon_L e^{-i\omega t} \\ \dot{\rho}_{ge} &= -(i\omega_{eg} + \gamma_{eg}) \rho_{ge} + i\Omega_R \alpha_{GP} (\rho_{ee} - \rho_{gg}) \\ \dot{\rho}_{ee} &= -\gamma_{ee} \rho_{ee} + i \{ \Omega_R^* \alpha_{GP}^* \rho_{ge} - \text{c.c.} \}\end{aligned}\quad (4.25)$$

Denklemden bulunan γ_{GP} grafen için sönüm oranı ve γ_{eg} ise QE için yoğunluk matrisi olarak verilir. Elde edilen Denklem 4.25 de kararlı durumda $\alpha_{GP}(t) = \tilde{\alpha}_{GP} e^{-i\omega t}$, $\rho_{ge}(t) = \tilde{\rho}_{ge} e^{-i\omega t}$ olarak yerlerine konulduğu zaman, kararlı durumda grafen plazmonları elde edilir.

$$\tilde{\alpha}_{GP} = \frac{\varepsilon_L [i(\omega_{eg} - \omega)] + \gamma_{eg}}{(\omega - \Omega_+)((\omega - \Omega_+) + i\Gamma(\omega))} \quad (4.26)$$

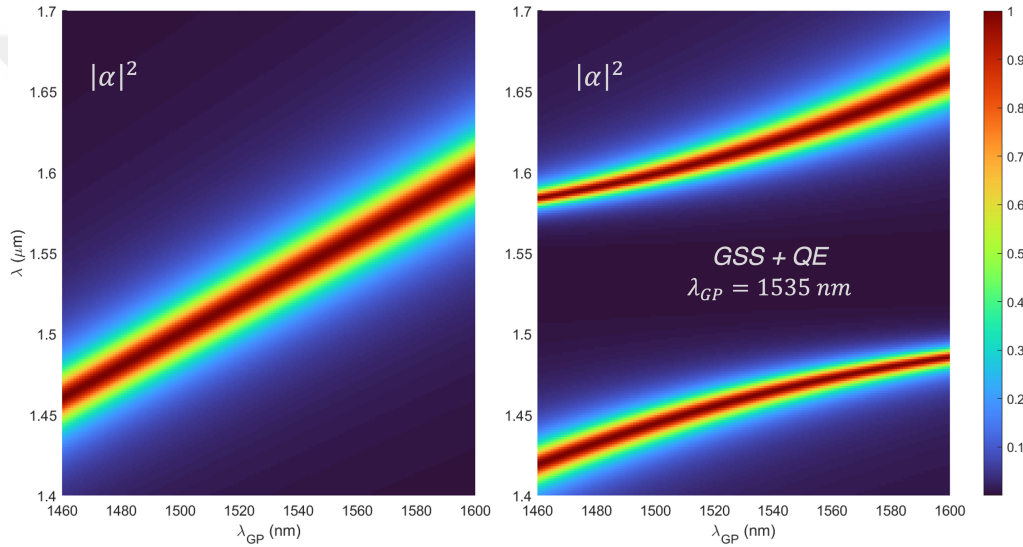
Burada $\Omega_{\pm} = \delta_{\pm} \pm \sqrt{\delta_{\pm}^2 - |\Omega_R|^2 y + \gamma_{eg} \gamma_{GP}}$ olup hibrit mod rezonanslarını tanımlar. Ayrıca burada verilen $\Gamma(\omega) = [\gamma_{eg}(\omega_{GP} - \omega) + \gamma_{GP}(\omega_{eg} - \omega)]$ ve $\delta_{\pm} = (\omega_{GP} \pm \omega_{eg})/2$ olup y terimi de popülasyon dağılım terimidir. Elde edilen bu analitik çözümler sonucunda QE varlığında ve QE seviye farkının rezonans ile rezonans olmayan durum için kıyaslanması Şekil 4.19 de görüldüğü gibi elde edilmiştir.



Şekil 4.19. Uyarım dalgaboyuna göre rezonans ve rezonans dışı durum için etkileşim kuvvetinin gösterimi

Gözlemlendiği üzere rezonans ve rezonans dışı durumlarda eğer ki rezonans durumunda yaklaşık olarak $|\Omega_R| \approx \gamma_{gp}$ bir dip gözlemlenir ve elde edilen bu sonuç elde edilen analitik denklemlerden de rahatlıkla görülebilir (Günay vd. 2020). Bu durum rezonans olmayan durum için geçerli değildir. Şekil 4.19(b) de görüldüğü üzere ikinci piki önemli kılmak için aralarındaki etkileşim kuvveti γ_{GP} den yüksek olması gerekir ve bu durumda dip plazmon rezonansının dış bölgesinde kalan ω_{eg} de ancak gözlemlenebilir.

Bu sistemde aynı zamanda uyarım dalgaboyunun ve grafen plazmonlarının bir fonksiyonu olarak $|\alpha|^2$ grafen plazmon yoğunluğunun sadece grafen ve grafen-QE varlığında çizdirilmesi durumunda Şekil 4.20 elde edilir.



Şekil 4.20. Uyarım dalgaboyu ve grafen plazmon rezonansına göre normalize grafen plazmon yoğunluğu

Elde edilen bu şekilde de görüldüğü üzere grafen plazmin rezonansı kimyasal potansiyeli (μ) değiştirilerek ayarlanabilir ve bu sayede plazmon yoğunluğu da değiştirilebilir.

5. SONUÇLAR

Günümüzde grafene olan ilgi, sahip olduğu üstün özellikler neticesinde ve gelişen teknolojiler sayesinde üretim tekniklerindeki gelişmeleri takiben artmaktadır. Artan bu ilgi ile grafen plazmonikleri ve grafen yapılar üzerine çalışmalar artarak devam etmektedir.

Özellikle grafenin sahip olduğu ve kendisini soy metallerden ayıran en büyük özelliği olan geometrisinde, şeklinde bir değişiklik olmadan plazmonik davranışının belirli kimyasal potansiyeller altında ayarlanabiliyor oluşu kendisini bu alanda yükselen bir trende sokmaktadır. Aynı zamanda gösterdiği plazmonik etkilerdeki uzun yaşam ömrü gibi avantajları ile de günümüz uygulamalarında gerek teorik gerekse deneysel anlamda birçok yerde incelenmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında grafenin ayarlanabilir bir ortam olarak kullanılmasını ele aldık ve iki farklı sistem için inceledik. Aynı zamanda literatürde hali hazırda gösterilen grafenin bir QE ile çiftlenmesi sonucunda güçlü etkileşim bölgesinde elde edilen sonuçları, literatürdeki makaledeki aşamaları takip ederek yeniden elde ettik. Yapılan bu çalışmalar sonucunda tez çalışmamızın amacı olan grafenin plazmonik ortamlar için ayarlanabilir ortam olarak kullanılmasının incelenmesini sağladık.

Bu tez çalışması ile aynı zamanda literatürde makale olarak kendisine yer bulan (Gençaslan vd. 2022) makalemizde, literatüre ilk olarak TiN yani Grup IV nitrür ile grafenin kuantum plazmonik uygulaması gerçekleştirilmiş olup. Bu çalışma esnasında tezin asıl amacı olan grafen yapıların plazmonik yapılarda aktif ortam olarak kullanılması ve bu esnada hem de düşük SERS sinyalinin artırılması, hem yayınlanan makalenin hem de bu tezin sonucu olarak literatüre kazandırılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R., Song, Y. I., Kim, Y.-J., Kim, K. S., Özyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B. H., and Iijima, S. 2010. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5 (8): 574–578.
- Bao, Q., Hoh, H., and Zhang, Y. 2017. Graphene Photonics, Optoelectronics, and Plasmonics. CRC Press.
- Chu, H.-S. and Gan, C. H. 2013. Active plasmonic switching at mid-infrared wavelengths with graphene ribbon arrays. *Applied Physics Letters*, 102 (23): 231107.
- 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 (5): 2804–2810.
- de Abajo, F. J. G. and Howie, A. 2002. Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Physical Review B*, 65 (11).
- Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., McChesney, J. L., Ohta, T., Reshanov, S. A., Röhl, J., Rotenberg, E., Schmid, A. K., Waldmann, D., Weber, H. B., and Seyller, T. 2009. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, 8 (3): 203–207.
- EROL, Y. 2007. Fdtd ile mikrodalga devre analizine yeni bir yaklaşım: Özyinelemeli alt ızgaralama/a new approach to microwave circuit analysis with fdtd: Recursive subgridding.
- Falkovsky, L. A. 2008. Optical properties of graphene. *Journal of Physics: Conference Series*, 129: 012004.
- Gao, W., Shu, J., Qiu, C., and Xu, Q. 2012. Excitation of plasmonic waves in graphene by guided-mode resonances. *ACS Nano*, 6 (9): 7806–7813.

- Geim, A. K. and Novoselov, K. S. 2007. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6 (3): 183–191.
- 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. *The European Physical Journal Plus*, 137 (12).
- Griffiths, D. J. 2013. Introduction to electrodynamics. Pearson.
- Grigorenko, A. N., Polini, M., and Novoselov, K. S. 2012. Graphene plasmonics. *Nature Photonics*, 6 (11): 749–758.
- Guler, U., Ndukaife, J. C., Naik, G. V., Nnanna, A. A., Kildishev, A. V., Shalaev, V. M., and Boltasseva, A. 2013. Local heating with lithographically fabricated plasmonic titanium nitride nanoparticles. *Nano letters*, 13 (12): 6078–6083.
- Günay, 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 (16): 165412.
- Hohenester, U. and Trügler, A. 2012. Mnpbem—a matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications*, 183 (2): 370–381.
- Ida, N. 1994. Numerical modeling for electromagnetic non-destructive evaluation, volume 1. Springer Science & Business Media.
- Jaynes, E. and Cummings, F. 1963. Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser. *Proceedings of the IEEE*, 51 (1): 89–109.
- Jiang, N., Zhuo, X., and Wang, J. 2017. Active plasmonics: Principles, structures, and applications. *Chemical Reviews*, 118 (6): 3054–3099.
- Jiao, L., Zhang, L., Wang, X., Diankov, G., and Dai, H. 2009. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 458 (7240): 877–880.
- Johnson, P. B. and Christy, R. W. 1972. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6 (12): 4370–4379.

- Kavitha, M. and Jaiswal, M. 2016. Graphene: A review of optical properties and photonic applications. *asian J. Phys*, 25 (7): 809–831.
- 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 (9): 1667.
- Koppens, F. H. L., Chang, D. E., and de Abajo, F. J. G. 2011. Graphene plasmonics: A platform for strong light–matter interactions. *Nano Letters*, 11 (8): 3370–3377.
- Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., and Tour, J. M. 2009. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458 (7240): 872–876.
- Kottmann, J. P. and Martin, O. J. 2001. Retardation-induced plasmon resonances in coupled nanoparticles. *Optics Letters*, 26 (14): 1096–1098.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., and Ruoff, R. S. 2009. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324 (5932): 1312–1314.
- Mafera, D. 2012. Using inelastic scattering of light to understand the nature of electron-phonon interactions and phonon self-energy renormalizations in graphene materials. PhD thesis.
- Maier, S. A. et al. 2007. Plasmonics: fundamentals and applications, volume 1. Springer.
- Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., and Geim, A. K. 2008. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320 (5881): 1308–1308.
- Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., and Geim, A. K. 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81 (1): 109–162.
- Nie, S., Zhu, S. Y., and Van Duyne, R. 2007. Single molecule sers: perspectives of analytical applications. *Journal of Molecular Structure*, 42: 834–836.

- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (5696): 666–669.
- Phiri, J., Gane, P., and Maloney, T. C. 2017. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, 215: 9–28.
- Postacı, S., Yildiz, B. C., Bek, A., and Tasgin, M. E. 2018. Silent enhancement of SERS signal without increasing hot spot intensities. *Nanophotonics*, 7 (10): 1687–1695.
- Shinde, D. B., Degupta, J., Kushwaha, A., Aslam, M., and Pillai, V. K. 2011. Electrochemical unzipping of multi-walled carbon nanotubes for facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (12): 4168–4171.
- Taşgın, M. E., Bek, A., and Postacı, S. 2018. Fano Resonances in the Linear and Nonlinear Plasmonic Response, pages 1–31. Springer International Publishing, Cham.
- Toscano, G., Raza, S., Yan, W., Jeppesen, C., Xiao, S., Wubs, M., Jauho, A.-P., Bozhevolnyi, S. I., and Mortensen, N. A. 2013. Nonlocal response in plasmonic waveguiding with extreme light confinement. *Nanophotonics*, 2 (3): 161–166.
- Wood, R. W. 1902. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *Proceedings of the Physical Society of London*, 18 (1): 269–275.
- Wu, X., Gray, S. K., and Pelton, M. 2010. Quantum-dot-induced transparency in a nanoscale plasmonic resonator. *Optics express*, 18 (23): 23633–23645.

ÖZGEÇMİŞ

TANER TARIK AYTAŞ

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2016-2020	Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

TÜBİTAK Proje Bursiyeri No: (121F030)	Akdeniz Üniversitesi
2021-2023	Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Antalya
TÜBİTAK Proje Bursiyeri No: (119F101)	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
02.2021-06.2021	Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Ankara

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Gencaslan, A., Aytas, T.T., Asif, H. *et al.* 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, E.Yuce, Z. Artvin, R. Sahin, A. Bek ve M. E. Tasgin “Actively Tunable Photonic Crystal-Based Switch via Plasmon-Analog of Index Enhancement”, 26. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı, 24 Aralık 2021

2- T.T. Aytaş, R.V. Ovali, R. Sahin, A. Bek ve M.E. Tasgin “Single-molecule-resolution ultrafast near-field optical microscopy via plasmon lifetime extension”, 26. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı, 24 Aralık 2021

3- 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

4- 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