

**PLAZMONİK SOY METAL SENSÖRLERİN ÇALIŞMA
PRENSİPLERİNİN İNCELENMESİ**

MUHAMMET YAŞAR

MAYIS 2025

DİYARBAKIR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PLAZMONİK SOY METAL SENSÖRLERİN ÇALIŞMA
PRENSİPLERİNİN İNCELENMESİ**

MUHAMMET YAŞAR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM-ÖĞRETİM VE SINAV
YÖNETMELİĞİNİN BİR PARÇASI OLARAK
FİZİK ANA BİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR

MAYIS 2025

DİYARBAKIR

PLAZMONİK SOY METAL SENSÖRLERİN ÇALIŞMA PRENSİPLERİNİN İNCELENMESİ

Muhammet YAŞAR tarafından Dicle Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin bir parçası olarak hazırlanan bu çalışma, aşağıda bilgileri yazılı jüri üyeleri tarafından değerlendirilerek **Fizik Ana Bilim Dalı**'nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ
Müdür, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

Dr. Öğr. Üyesi İlhan CANDAN
Danışman, **Fizik Bölümü**,
Dicle Üniversitesi

Sınav Jürisi:

Prof. Dr. Gülten KAVAK BALCI (*)
Fizik Bölümü, Dicle Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi İlhan CANDAN (**)
Fizik Bölümü, Dicle Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Dilan ALP
Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü,
Şırnak Üniversitesi

ONAY

Savunma Tarihi: 28 / 05 / 2025

(*) Jüri Başkanı.

(**) Tez Danışmanı.



Anneme...

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bahse konu bu kural ve ilkelerin gerektirdiği üzere, bu çalışmada özgün olmayan tüm bilimsel içerikleri kurallara uygun biçimde alıntılıyıp kaynak gösterdiğimi beyan ederim. Beyanımınla çelişen herhangi bir delil bulunduğu takdirde tüm sorumluluğu üstleneceğimi kabul ederim.

Ad, Soyad: Muhammet YAŞAR

İmza:

TEŞEKKÜR

Öncelikle danışmanım Dr. Öğr. Üyesi İlhan CANDAN 'a çalışmanın daha fikir aşamasından, örnekleme, analizlerin yorumlanması ve tez taslağındaki düzeltmeler konularına kadar gösterdiği destek ve sabırdan dolayı teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans sürecinde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU hocama teşekkür ediyorum. Jüri üyelerime de bu tezin daha nitelikli bir hale gelmesi için yaptıkları eleştiri ve önerileri için teşekkür ederim.

En önemlisi, yorulduğumda destek, umutsuzlukta umut olan Zelal OKUTMUŞTUR'a ve bu süreçte bana her zaman destek olan, sabrını ve sevgisini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1 2D ve 3D Plazmonik Nanoyapı Dizilim Kalıplarının Bir İncelemesi.....	3
2.2 Metal Nanoparçacıkların Floresans Sinyallerini Güçlendirme Potansiyelini İnceleme	6
2.3 Manyetik-Optik Plazmonik Heteroyapı ile Sensör Uygulamaları	7
2.4 Yüzey Plazmonik Sensörlerde Algılama Mekanizması ve Güncel Uygulamalar	8
2.5 İki Boyutlu Nanomalzeme Tabanlı Plazmonik Algılama Uygulamaları	9
3. MALZEME VE YÖNTEM	12
3.1 Pulsed Laser Deposition (PLD)	12
3.2 Magnetron Sputtering.....	12
3.3 Chemical Vapor Deposition (CVD).....	12
3.4 Atomic Layer Deposition (ALD).....	12
3.5 Sol-Jel.....	13
3.6 Isıl Buharlaştırma (termal evaporation)	13
3.7 Elektrokimyasal Çöktürme (electrodeposition)	13
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	15

4.1	2D ve 3D Plazmonik Nanoyapı Dizilim Kalıplarının İncelenmesi.....	15
4.1.1	Nano-Dizilerin plazmonik modları ve optik Özellikleri	15
4.1.2	Yüzey plazmon polaritonu (SPP).....	22
4.1.3	Sıradışı optik iletim (EOT).....	23
4.1.4	Plazmonik fısıltı galerisi modu (WGM)	29
4.1.5	Yüzey kafes rezonansı (SLR).....	32
4.1.6	Gap plazmonu	36
4.2	Plazmonik Yüzeylerde Floresans Artırımı.....	39
4.2.1	Malzemeler.....	39
4.2.2	Nanoparçacık katmanlarının hazırlanması.....	39
4.2.3	Cy5 noktalarının yüzeye sabitlenmesi	40
4.2.4	Karakterizasyon teknikleri	40
4.3	Manyeto-Optik Plazmonik Heteroyapıların Sensör Uygulamalarındaki Po- tansiyeli	41
4.4	Yüzey Plazmon Rezonans ve Lokalize Yüzey Plazmon Rezonans	42
4.4.1	Optik fiber tabanlı plazmonik sensörler.....	43
4.4.2	Optik fiber-LSPR kırılma indisi sensörleri	43
4.4.3	Optik fiber-SPR kırılma indisi sensörleri.....	44
4.4.4	2D Malzemelerle entegre edilmiş plazmonik fiber sensörleri	45
4.5	iki boyutlu nanomalzemelerin plazmonik sensör uygulamalarındaki rolü	46
4.5.1	2D Nanomalzemelerin sentezi ve plazmonik sensörlerin üretimi.....	46
4.5.2	2D Nanomalzemelerin sentezi	46
4.5.3	Yukarıdan aşağıya yöntemler.....	47
4.5.4	Aşağıdan yukarıya yöntemler	48
4.5.5	2D Nanomalzeme tabanlı plazmonik sensörlerin üretimi.....	49
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
5.1	2D ve 3D Plazmonik Nanoyapı Dizi Kalıplarının İncelemesi	50
5.2	Plazmonik Yüzeylerde Floresans Artırımı.....	51
5.2.1	Nanoparçacıkların optik özelliklerinin ayarlanması	52
5.2.2	Çip üzerine sabitlenmiş Cy5'ten gelen floresans.....	54
5.2.3	Cy5 ile etiketlenmiş antikorlardan gelen floresans	55

5.3	Manyeto-Optik Plazmonik Heteroyapılar	56
5.4	Yüzey Plazmonik Sensörlerde Algılama Mekanizması ve Güncel Uygulamalar	58
5.5	İki Boyutlu Nanomalzeme Tabanlı Plazmonik Algılama Uygulamaları ...	59
5.6	Sonuçlar.....	61
5.7	Öneriler	62
KAYNAKLAR		64
ÖZGEÇMİŞ		90



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1 LSPR salınımı ve optik özellikleri.....	16
Şekil 4.2 LSPR'yi destekleyen seçilmiş nano dizilerin SEM görüntüleri ve optik özellikleri.....	19
Şekil 4.3 SPP'nin elektron salınımı ve uyarılma koşulları	23
Şekil 4.4 SPP'yi destekleyen nano dizilerin SEM görüntüleri ve optik özellikleri...	24
Şekil 4.5 Fano rezonansının görsel açıklaması	26
Şekil 4.6 Fano rezonansını destekleyen nano dizilerin SEM görüntüleri ve optik özellikleri.....	27
Şekil 4.7 Algılama uygulamaları için Fano rezonansını destekleyen seçilmiş MIM nano dizileri.....	28
Şekil 4.8 Fısıltı-galerisi modu (WGM) rezonatör konfigürasyonları ve ilişkili optik özellikler.....	31
Şekil 4.9 SLR'nin (Yüzey örgü rezonansı) elektrik alan dağılımı ve optik iletimi... 33	
Şekil 4.10 SLR'yi (Yüzey Örgü Rezonansı) destekleyen nano dizilerin konfigürasyonu ve optik özellikleri.....	34
Şekil 4.11 Boşluk plazmonunun uyarılması ve optik özellikleri	35
Şekil 4.12 Boşluk plazmonunu destekleyen seçilmiş nano dizilerin SEM görüntüleri ve optik özellikleri.....	38
Şekil 4.13 Fiber tabanlı LSPR sensörlerinde yaygın olarak kullanılan yapıların şematik gösterimi	44
Şekil 4.14 Geometrisi değiştirilmiş farklı optik fiber-SPR sensör yapılarına ait şematik gösterimler.....	45
Şekil 5.1 Polistiren boncuk (PB) tabakasının SEM görüntüsü	52
Şekil 5.2 AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) görüntüleri	52
Şekil 5.3 Farklı şekillere sahip nanoparçacıkların normalleştirilmiş soğurma spektrumları.....	53
Şekil 5.4 NP'lerin kalınlığı ve çapındaki değişime bağlı olarak rezonans dalga boyunun değişimi	54
Şekil 5.5 Güçlendirme faktörünün rezonans dalga boyuna bağlılığı	55
Şekil 5.6 Çip üzerindeki işaretlenmiş antikorlardan alınan floresans görüntüsü.	56

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1 İnce film ve nanoparçacık üretiminde kullanılan hassas tekniklerin karşılaştırılması.....	14
---	----



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simge	Açıklama
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
Au	Altın
c	Işık Hızı
C	Karbon
C _{ext}	Extinction (sönümleme) Kesiti
Cy5	Fluorophore
E	Elektrik Alan Şiddeti
H	Hidrojen
k	Serbest uzaydaki dalga vektörü
K _{spp}	Yüzey plazmon polaritonu'nu dalga vektörü
kV	Kilovolt
m	Metre
mJ	Milijoule
ml	Mililitre
mm	Milimetre
Mo	Molibden
N	Azot
N	Birim Hacimdeki Parçacık Sayısı
n _a	Dielektrik Ortamın Kırılma İndisi
n _{eff}	Efektif Kırılma İndisi
nm	Nanometre
O	Oksijen
p	Mod Numarası
pH	Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
P _j	Geometrik şekil faktörü
q	Fano asimetri parametresi
Q _{sca}	Saçılma Verimi

RIU	Kırılma İndisi Birimi
S	Dizilimden Kaynaklanan Etkileşim Katkısı
S	Kükürt
Si	Silisyum
t_D	Rezonansın Yoğunluğuyla İlgili Sabit
Ti	Titanyum
V_0	Hacim
w	Fiziksel Boşluk Genişliği
α	Moleküler Polarizabilite
$\Delta\lambda$	Dalga Boyundaki Değişim
ϵ_m	Dielektrik Fonksiyon
λ	Işığın Dalga Boyu
λ_r	Rezonans Dalga Boyu
μ	İndüklenmiş Dipol Momenti
μl	Mikrolitre
ξ	Normalleştirilmiş Enerji Farkı
$\sigma(E)$	Enerjiye bağlı soğurma
σ_{abs}	Soğurma kesiti
σ_{ext}	Sönümleme (extinction) kesiti
ϕ	Faz Kayması
ω	Işınımının Açısal Frekansı
μg	Mikrogram

Kısaltma

AAO	Anodic Aluminum Oxide
AFM	Atomic Force Microscope
AFM	Atomic Force Microscopy
BSA	Bovine Serum Albumin
CDA	Coupled Dipole Approximation
CMOS	Complementary Metal–Oxide–Semiconductor
CVD	Chemical Vapor Deposition

Açıklama

DMF	Dimethylformamide
DNA	Deoksiribonükleik Asit
EM	Elektromanyetik
EOT	Extraordinary Optical Transmission
FDTD	Finite Difference Time Domain
FDTD	Finite-Difference Time-Domain
FIB	Focused Ion Beam
FOM	Figure of Merit
FWHM	Full Width at Half Maximum
GMS	Gatan Microscopy Suite
GO	Graphene Oxide
IMI	Insulator–Metal–Insulator
IPCE	Incident Photon-to-Current Efficiency
LOD	Limit of Detection
LPFGs	Long-Period Fiber Gratings
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance
MIM	Metal–Insulator–Metal
MMF	Multimode Fiber
MOF	Metal–Organic Framework
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone
NP	Nanoparticle
NSL	Nanosphere Lithography
PB	Prussian Blue
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEC	Photoelectrochemical
QE	Quantum Efficiency
RIU	Refractive Index Unit
SEM	Scanning Electron Microscope
SERS	Surface-Enhanced Raman Scattering
SLR	Surface Lattice Resonance

SPP	Surface Plasmon Polariton
SPR	Surface Plasmon Resonance
TFBGs	Tilted Fiber Bragg Gratings
TMD	Transition Metal Dichalcogenide
TMOKE	Transverse Magneto-Optical Kerr Effect
TNT	Trinitrotoluen
UV-Vis	Ultraviolet–Visible Spectroscopy
VEGF	Vascular Endothelial Growth Factor
WGM	Whispering Gallery Mode
WGMs	Whispering-Gallery Modes
WSxM	Windows Scanning Microscopy
2D	Two-Dimensional

ÖZET

PLAZMONİK SOY METAL SENSORLERİN ÇALIŞMA PRENSİPLERİN İNCELENMESİ

YAŞAR, Muhammet

Yüksek Lisans, Fizik Bölümü

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlhan CANDAN

Mayıs 2025, 107 sayfa

Bu tez çalışmasında, plazmonik özelliklere sahip soy metallerin özellikle altın (Au) ve gümüş (Ag) sensör teknolojilerinde kullanımına yönelik çalışma prensipleri detaylı biçimde incelenmiştir. Plazmonik soy metaller, yüzeylerinde meydana gelen kollektif elektron salınımları sayesinde çevresel kırılma indisindeki küçük değişimleri algılayabilme yeteneğine sahip olup, yüksek hassasiyetli algılama sistemlerinin temel bileşenlerini oluşturmaktadır. Bu bağlamda, sensör tasarımlarında yaygın olarak kullanılan iki temel optik etkileşim tipi olan Yüzey Plazmon Rezonansı (SPR) ve Yerelleştirilmiş Yüzey Plazmon Rezonansı (LSPR) ele alınmış, özellikle LSPR tabanlı sensörlerin yapısı, üretim süreci ve optik yanıtları analiz edilmiştir.

Çalışma kapsamında, altın ve gümüş nanoparçacıklar cam yüzeyler üzerine Atımlı Lazer Biriktirme (PLD) yöntemiyle kontrollü olarak biriktirilmiş; elde edilen yüzeylerin morfolojik ve optik özellikleri çeşitli karakterizasyon teknikleri (SEM, EDS, UV-Vis, FTIR) ile incelenmiştir. Üretilen sensör yüzeyleri, farklı konsantrasyonlardaki biyotin çözeltileri ile etkileştirilerek, nanoparçacıkların çevresel kırılma indisindeki değişimlere verdiği spektral yanıtlar analiz edilmiştir. Ölçümler sonucunda, LSPR spektrumunda dalga boyu kaymalarının biyomolekül bağlanmasıyla doğrudan ilişkili olduğu belirlenmiş ve bu kaymaların sensör duyarlılığı açısından temel bir parametre olduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Plazmonik sensörler, Altın nanoparçacıklar, Yerelleştirilmiş Yüzey Plazmon Rezonansı (LSPR), Atımlı Lazer Biriktirme (PLD), Biyosensör

ABSTRACT

THE WORKING PRINCIPLES OF PLASMONIC NOBLE METAL SENSORS

YAŞAR, Muhammet

Master of Science in Department of Physics

Supervisor: Asst. Prof. Dr. İlhan CANDAN

May 2025, 107 pages

In this thesis, the working principles of plasmonic noble metal-based sensors particularly those employing gold (Au) and silver (Ag) nanoparticles have been comprehensively investigated. Plasmonic noble metals possess the ability to detect minor changes in the local refractive index due to collective oscillations of surface electrons, making them critical components in the development of high-sensitivity detection systems. In this context, two key optical interaction mechanisms commonly utilized in sensor designs, namely Surface Plasmon Resonance (SPR) and Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR), have been discussed in detail, with a particular focus on the structure, fabrication, and optical response of LSPR based sensors.

Gold and silver nanoparticles were deposited on glass substrates using the Pulsed Laser Deposition (PLD) method. The morphological and optical properties of the produced surfaces were characterized using various techniques including SEM, EDS, UV-Vis-NIR spectroscopy, and FTIR analysis. The prepared sensor surfaces were exposed to biotin solutions of varying concentrations, and their spectral responses to refractive index changes were recorded and analyzed. The results demonstrated that LSPR peak shifts were directly related to molecular binding on the nanoparticle surfaces, and these shifts were used as a measure of sensor sensitivity.

Keywords: Plasmonic sensors, Gold nanoparticles, Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR), Pulsed Laser Deposition (PLD), Biosensor

1. GİRİŞ

Plazmonik soy metal sensörler, nanoteknoloji ve optoelektronik alanlarının kesişiminde yer alan, özellikle altın (Au) ve gümüş (Ag) gibi soy metallerin optik özelliklerine dayalı olarak geliştirilen son derece hassas sensör sistemleridir. Bu sensörlerin çalışma prensibi, metal nanoparçacıkların yüzeyinde meydana gelen plazmonik rezonans olayı üzerinden işler. Bu rezonans, metal yüzeyindeki serbest elektronların ışıkla etkileşimi sonucu kolektif olarak salınım yapmalarıyla oluşur ve bu etki, çevresel değişikliklere son derece duyarlıdır.

Plazmonik sensörler temelde iki farklı prensibe göre çalışır: yüzey plazmon rezonansı (SPR) ve yerleştirilmiş yüzey plazmon rezonansı (LSPR). SPR, düzlemsel bir soy metal tabakası üzerinde ışığın belirli bir açıyla gönderilmesiyle ortaya çıkan bir optik olaydır. Bu durumda, ışık metal yüzeyindeki serbest elektronları uyararak yüzey boyunca ilerleyen bir plazmon dalgası oluşturur. Bu dalga, yalnızca belirli bir rezonans koşulu sağlandığında oluşur. Bu rezonans koşulu, yüzeye bağlanan herhangi bir biyomolekül ya da kimyasal maddenin varlığıyla değişebilir, çünkü bu bağlanma yüzeyin kırılma indisinde değişime neden olur. Bu değişim, sensör tarafından tespit edilir ve böylece analiz yapılabilir.

LSPR ise nanoparçacıklar üzerinde meydana gelir. Bu plazmonik rezonans, metal nanoparçacığın içine yönlendirilen ışığın, parçacık yüzeyindeki elektronları lokalize bir şekilde titreştirmesiyle oluşur. Bu titreşim, belirli bir dalga boyunda güçlü ışık Emilimi ya da saçılımına yol açar. LSPR, nanoparçacığın boyutu, şekli, malzeme türü ve çevresel kırılma indisi gibi birçok faktöre duyarlıdır. Özellikle biyolojik örneklerde, nanoparçacık yüzeyine bağlanan hedef moleküller çevredeki optik yoğunluğu değiştirdiğinden, LSPR sinyali de kayma gösterir. Bu kaymalar, UV-Vis spektroskopisi ile tespit edilir ve analiz edilir. Bu nedenle LSPR tabanlı sensörler, moleküler tanımlama işlemlerinde kullanılır.

Plazmonik soy metal sensörlerin en önemli avantajlarından biri, analiz yapılacak örneğin herhangi bir kimyasal işaretleyiciyle etiketlenmesine gerek olmamasıdır. Bu sistemler "label-free" yani işaretli analiz imkânı sunar. Aynı zamanda çok düşük konsantrasyonlardaki hedef molekülleri bile tespit edebilir, bu da onları son derece

hassas hale getirir. Ayrıca analizler hızlı, gerçek zamanlı ve temassız bir şekilde gerçekleştirilebilir. Bu yönleriyle klinik tanı, çevresel analiz, ilaç geliştirme, gıda güvenliği gibi çok geniş bir alanda kullanılırlar.

Sensörlerde kullanılan soy metallerin seçimi, uygulama amacına göre yapılır. Altın nanoparçacıklar genellikle biyolojik uygulamalarda tercih edilir çünkü biyouyumlu ve kimyasal olarak oldukça stabildir. Gümüş ise plazmonik etkisi daha güçlü olduğu için daha yüksek sinyal şiddeti verir, fakat oksitlenmeye karşı daha hassastır. Bu nedenle kullanım alanı ve çevre koşulları göz önünde bulundurularak metal seçimi yapılır.

Bu sensörler, çoğunlukla bir optik sistemle entegre edilir. Sistem, bir ışık kaynağı (lazer ya da LED), bir optik dedektör, bir veri analiz yazılımı ve üzerinde metal nanoparçacıklar bulunan sensör yüzeyinden oluşur. Örnek, sensör yüzeyine temas ettirildiğinde, optik sistem LSPR veya SPR sinyalinde meydana gelen değişiklikleri analiz ederek sonuç verir.

Sonuç olarak, plazmonik soy metal sensörlerin çalışma prensibi, ışığın metal yüzeyinde veya nanoparçacıklarda oluşturduğu plazmonik rezonansa dayanır. Bu rezonans, çevredeki moleküler değişikliklerle birlikte değişime uğradığı için, bu sensörler hedef moleküllerin varlığını ve miktarını yüksek hassasiyetle tespit edebilir. Gelişen nanoteknolojiyle birlikte bu sensörlerin kullanım alanı ve doğruluğu giderek artmakta, gelecekte sağlık, çevre ve savunma sanayii gibi stratejik alanlarda daha geniş yer bulması beklenmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 2D ve 3D Plazmonik Nanoyapı Dizilim Kalıplarının Bir İncelemesi

Sujan Kasani, Kathrine Curtin ve Nianqiang Wu ‘nun 2019 da kaleme aldığı ‘A review of 2D and 3D plasmonic nanostructure array patterns: fabrication, light management and sensing applications[1]’ adlı makalelerinde;

Işığın metal nanoyapılarla etkileşimi, araştırmacıların ilgisini çeken ve "plazmonik" adı verilen yeni bir alanın doğmasına neden olan benzersiz özellikler sergilemektedir. Son yirmi yılda hem fiziksel olayların anlaşılmasındaki ilerlemeler hem de üretim tekniklerindeki gelişmeler, plazmonik nanoyapıların araştırılması ve geliştirilmesini teşvik etmiş ve yönlendirmiştir. Üretim ve karakterizasyon tekniklerindeki son gelişmeler sayesinde, plazmonik modlar ve bunların nano-mimarilerle olan ilişkisi kapsamlı şekilde incelenebilmektedir. Temel ve optik özelliklerin anlaşılması, plazmonik nanoyapıların mühendisliğini kolaylaştırarak tıp, biyosensörler, görüntüleme, güneş enerjisi, kataliz ve optoelektronik gibi alanlardaki teknik ihtiyaçlara yanıt verilmesini ve karşılaşılan zorlukların üstesinden gelinmesini sağlamaktadır.

Nanoyapılı malzemeler, ışık soğurma, renk değişimi, elektriksel ve termal özellikler gibi ayarlanabilir fizikokimyasal özelliklere sahiptir; oysa hacimsel malzemeler yalnızca kendi içsel malzeme özellikleriyle sınırlıdır[2]. Işık serbest elektronlarla etkileştiğinde, elektron bulutu birlikte uyarılır ve bir plazmon oluşur [3]. Plazmon ve ışık etkileşimi, ışığın kırınım sınırının aşılmasına olanak sağlar ve ışığın alt dalga boyu boyutlarında yerelleşmesini mümkün kılar. Bu yerelleşme, yakın alan optik yoğunluğunun artmasına ve güçlü bir elektromanyetik (EM) alan kuvvetlendirmesine neden olur. Işığın yerelleşmesi metal-dielektrik ara yüzeyinde yayılan dalgalar olarak gerçekleşirse bu uyarım “yüzey plazmon polaritonu (SPP)” olarak, nanoyapının içinde gerçekleşirse “yerelleşmiş yüzey plazmon rezonansı (LSPR)” olarak adlandırılır[4]. İlginçtir ki, bu plazmonik olaylar, boya ve vitray camlar gibi uygulamalarda, temel fiziksel prensipleri anlaşılmadan yüzyıllardır kullanılmaktadır.

Bir plazmon tipik olarak iki tür yüzeyde uyarılır:
(i) Serbest haldeki bireysel nanoparçacıklar [5, 6] ve onların rastgele kümeleri [7],

(ii) İki boyutlu (2D) veya üç boyutlu (3D) nano-dizi desenleri içeren çip tabanlı yapılar. Kolloidal parçacıklar ile 2D ve 3D nano-diziler, yerel EM alan kuvvetlendirme faktörleri, üretim yöntemleri ve gerçek dünya uygulamaları açısından farklılık gösterir. Metal nanoküreler ile EM alan kuvvetlendirme faktörleri 10^4 – 10^6 seviyelerine ulaşabilirken [8], kolloidal agregalar için bu değerler 10^{14} 'e kadar çıkabilir [7, 9]. Kolloidal nanoparçacıkların plazmonik özellikleri, çevresel dielektrik ortam, boyut ve morfolojiye bağlı olarak ayarlanabilir. Bu yüksek kuvvetlendirme faktörleri nedeniyle, kolloidal nanoparçacıklar güneş enerjisi dönüşümü, fotokataliz, nanotıp ve yüzeyle geliştirilmiş Raman saçılımı (SERS) sensörleri gibi pek çok plazmonik uygulamada yaygın olarak kullanılmıştır.

Kolloidal nanoparçacıklardan farklı olarak, 2D veya 3D nano-dizi desenleri, katı bir yüzey veya çip üzerinde düzenli ve periyodik bir nanoyapı geometrisi oluşturur [10]. 2D nano-dizilerde, desen düzlemsel bir yüzey üzerinde oluşturulur ve bu yapıda nanoyapılar arasındaki mesafe değiştirilerek etkileşim özellikleri analiz edilir. Bu nedenle 2D dizilerde eşleşme yalnızca yatay yönde ve çevresindeki benzer yapılarla sınırlıdır; bu da yalnızca aynı tür plazmon modlarının eşleşmesine olanak tanır. Oysa 3B nano-dizilerde desen, bir diğer desenin veya bir film tabakasının üzerine, arada bir boşluk katmanı olacak şekilde yerleştirilir. Bu yapı, 3D nano-dizilerin hem yatay hem de dikey yöndeki etkileşimlerle yeni plazmon rezonans modları sergilemesini sağlar. Ayrıca, üst ve alt katmanlardaki desenler arasında plazmonik etkileşim de meydana gelebilir. 3D nanoyapıların bu tür eşleşmeleri sadece yeni plazmon modlarını ortaya çıkarmakla kalmaz, aynı zamanda ilginç optik olgular da gözlemlenir. Pek çok nano-dizi deseni, aşağıdaki gibi ayarlanabilir plazmonik özellikler üretecek şekilde rapor edilmiştir: Nano delik [11], Nano çubuk [12], Nano piramit [13], Nano halka [14], Nano küp [15], Piramit dizisiyle eşleştirilmiş film [16]. Özellikle, nano-dizilerdeki plazmonların kolektif davranışı, güçlü ve dar spektral özelliklere yol açan koherent optik tepkiler oluşturur [17]. Bir nano-dizinin optik spektrumu, yapının boyutu, şekli ve periyoduna bağlıdır; bu da plazmonik ve optik özelliklerde büyük bir esneklik ve ayarlanabilirlik sağlar. Nano-dizilerdeki bu ayarlanabilir plazmonik özellikler, elektromanyetik alan kuvvetlendirmesi ve ışık yönetimi açısından geniş fırsatlar sunar ve bu yapıları fotovoltaiik cihazlar, fotokatalizörler, biyosensörler, nanotıp ve optoelektronik cihazlar gibi uygulamalar için cazip hale getirir.

Plazmonik nanoyapılar, özellikle iki tür sensör için yaygın olarak kullanılmıştır [18]: Yüzey plazmon sensörleri ve SERS sensörleri. Yüzey plazmon sensörlerinde, plazmon rezonansı, yüzeye molekül adsorpsiyonu veya bağlanmasıyla oluşan çevresel kırılma indisi değişikliklerine karşı duyarlıdır. Bu sensörlerde plazmon rezonans frekansındaki değişim, algılama uygulamaları için kalibrasyon eğrileri oluşturmada kullanılabilir. SERS sensörleri ise Raman sinyallerinin plazmonik olarak kuvvetlendirilmesi prensibiyle çalışır. Raman saçılımı, esnek olmayan ışık saçılımının bir sonucu olup, moleküllerin titreşimsel ve dönme özelliklerini belirlemek için kullanılır. Bir molekül için indüklenen elektrik dipol momentini şu şekilde verilir [19, 20]:

$$\mu = \alpha E \quad (2.1)$$

Burada, α moleküler polarizabiliteyi ve E elektrik alan şiddetini temsil eder. Molekülün indüklenen elektrik dipol momentini, molekülün içinde bulunduğu ortamın elektrik alan şiddetiyle doğru orantılıdır. Raman saçılım yoğunluğu, dipol momentin karesiyle doğru orantılıdır; bu nedenle bir Raman molekülü yüksek elektrik alan içeren bir ortama yerleştirildiğinde, Raman sinyali SERS adı verilen bir olgu ile kuvvetlenir [21]. Nanoyapılar ışıkla ışınladığında, ışık alt dalga boyu boyutlarında sıkıştırılabilir ve SERS kuvvetlendirmesi için büyük bir EM alan üretebilir. Yüksek kuvvetlendirme faktörleri sayesinde SERS, düşük duyarlılık ve yüksek arka plan parazitini aşmak için umut verici bir algılama yöntemidir. 1997 yılında ilk kez tek molekül algılama için kullanıldığından beri [22, 23], biyosensör ve nanotıp alanlarında uygulamaları büyük ölçüde artmıştır.

Son 20 yılda, SERS sensörlerinin büyük çoğunluğu kolloidal nanoparçacık temelli sistemlerle tasarlanmıştır. Bu sistemlerde kolloidal nanoparçacıklar genellikle çözelti içinde algılama problemleri olarak kullanılır; ancak biyolojik ortamlarda istenmeyen şekilde agregasyon oluşabilir. Ayrıca, gümüş (Ag) ve altın (Au) gibi kolloidal nanoyapıların sentezi zor ve tekrarlanabilirliği düşüktür. Nanoparçacıklara kıyasla, nano-diziler oldukça kararlı ve düzenli yapılar sunar ve ışık yönetimi ile EM kuvvetlendirme için daha geniş bir alan sağlar. Sensör performansını daha da artırmak ve malzeme tasarımını çeşitlendirmek için, 2D ve 3D nano-diziler SERS algılama alt tabanları olarak dikkat çekmeye başlamıştır.

2.2 Metal Nanoparçacıkların Floresans Sinyallerini Güçlendirme Potansiyelini İnceleme

O. Stranik, H.M. McEvoy, C. McDonagh, B.D. MacCraith' nin kaleme aldığı 'Plasmonic enhancement of fluorescence for sensor applications[24]' adlı makalelerinde;

Floresans, tıbbi tanı, DNA dizileme ve genomik gibi biyoteknoloji ve biyomedikal bilimin birçok alanında önemli bir araçtır. Literatürde, floresan işaretleme kullanan optik biyoçiplerle ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak, bu floresan tabanlı sensör tespit sistemlerinde floresans emisyonunun optimize edilmesi için hâlâ daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Bu çalışmada, metal nanoparçacıkların yakınında bulunan floroforların floresansında büyük artışların elde edilebildiği "plazmonik yükseltme etkisi" olarak adlandırılan olgu kullanılmaktadır. Bu etki, metal parçacıkla ilişkili yüzey plazmon rezonansından kaynaklanır; bu rezonans, floroforun çevresindeki fotonik mod yoğunluğunu değiştirerek tespit edilen floresans sinyalini artırır [24].

Cy5, immünoassayler ve biyoçip dizilerinde biyolojik molekülleri etiketlemek için en yaygın kullanılan floresan boyalardan biridir. Absorpsiyon ve emisyon dalga boyları kırmızı spektral bölgede yer alır; bu da çoğu biyolojik dokunun doğal floresansından yeterince uzak olduğu için arka plan gürültüsünü azaltır. Plazmonik yükseltme elde etmede en büyük teknik zorluk, metalik nanoparçacıkların hazırlanmasıdır. Literatürde; elektron demeti litografisi [25], atom-ışık etkileşimli litografi [26], nanoparçacıkların kimyasal üretimi [27, 28], metal nanoparçacıkların elektrodpozisyonu [29] ve metal nanoparçacıkların elektrokimyasal şablon sentezi [30] gibi çeşitli yöntemler bildirilmiştir. Elektron demeti litografisi, yüksek üretim maliyeti gibi bir dezavantaja sahiptir. Küresel nanoparçacıklar kimyasal yollarla üretilbilse de, kırmızı spektral bölgede istenen optik özellikleri göstermezler. Kimyasal yollarla veya elektrodpozisyonla üretilen nanorodlar ise çok boyutlu dağılma (polidisperse) gösterirler. Bazı araştırma grupları, termal buharlaştırma ile kaplanmış filmleri tavlayarak, mavi ve yeşil bölgede emisyon yapan boyaların floresansını artırmayı başarmıştır [31, 32].

Bu çalışmada, Deckman tarafından ilk kez tanımlanan ve daha sonra görünür spektrumda plazmon soğurma özelliklerine sahip nanoparçacıkların üretimi için kullanılan nanosfer litografi (NSL) tekniği kullanılmaktadır [33, 34]. Bu teknik, düşük üretim maliyeti avantajına sahiptir. Ayrıca, nanoparçacıkların optik özelliklerinin, kırmızı bölge dahil olmak üzere, hassas bir şekilde ayarlanmasına olanak tanır ve diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında minimum polidispersite gösterir. Bu çalışmada, geniş alanlarda iyi tanımlanmış nanoparçacık yapıları üretmek ve nanoparçacık boyutlarını boya spektral özelliklerine göre hassas bir şekilde ayarlamak amacıyla bu teknik daha da optimize edilmiştir.

2.3 Manyetik-Optik Plazmonik Heteroyapı ile Sensör Uygulamaları

Daria O. Ignatyeva, Grigory A. Knyazev, Pavel O. Kapralov, Giovanni Dietler, Sergey K. Sekatskii & Vladimir I. Belotelov' nin kaleme aldığı 'Magneto-optical plasmonic heterostructure with ultranarrow resonance for sensing applications [35]' adlı makalelerinde;

Günümüzde sensörler, yaşam kalitesini artırmak, mükemmel tıbbi tanı koymak ve etkili güvenlik sağlamak amacıyla günlük hayatımıza girmektedir. Plazmonik biyosensörler, olağanüstü performanslarıyla çeşitli uygulamalar için en iyi adaylar arasında yer almaktadır. Ancak, duyarlılıklarının hâlâ sınırlı olması, daha fazla yaygınlaşmalarını engellemektedir. Bu çalışmada, son derece dar rezonanslara ve yüksek duyarlılığa sahip yeni bir manyeto-plazmonik sensör konsepti sunuyoruz. Yaklaşımımız, özel olarak tasarlanmış tek boyutlu bir fotonik kristalin ve bir ferromanyetik katmanın birleşimine dayanır. Bu yapı sayesinde çok uzun menzilli yayılabilen manyeto-plazmonlar elde edilir ve çevrenin kırılma indisindeki değişiklikler, Transversal Manyeto-Optik Kerr Etkisi (TMOKE) spektrumundaki değişiklikler aracılığıyla algılanabilir. Bu tür bir yapının üretimi, örneğin nanopatternli (nano-şekillendirilmiş) örneklerle kıyasla nispeten kolaydır. Üretilen heteroyapı, 0.06° gibi son derece keskin (açısal genişlik) yüzey plazmon rezonansı ve 0.02° gibi daha da keskin manyeto-plazmonik rezonans göstermektedir. Bu, 106 mikrometreye kadar ulaşan bir yayılma uzunluğu anlamına gelir ki bu, manyeto-plazmonlar için bir rekordur ve manyeto-optik enterferometri, plazmonik devreler ve manyetik alan algılama için umut vericidir. Kerr etkisinin %11'e ulaşan büyüklüğü, 10^{-6} kırılma

indisi birimi hassasiyetine ulaşılmasına olanak tanımaktadır. Bu yaklaşımın duyarlılığının daha da artırılması için gelecek perspektifler makale boyunca tartışılmıştır[35].

2.4 Yüzey Plazmonik Sensörlerde Algılama Mekanizması ve Güncel Uygulamalar

Qilin Duan, Yineng Liu, Shanshan Chang, Huanyang Chen ve Jin-hui Chen' nin kaleme aldığı 'Surface Plasmonic Sensors: Sensing Mechanism and Recent Applications [36]' adlı makalelerinde;

Geçtiğimiz yüzyılda birçok öncü araştırmacı, plazmonik optiğin temellerini atmıştır [21, 37-41]. Bu gelişmeler, negatif kırılma indisli malzemeler, optik meta yüzeyler ve entegre devreler gibi alanlarda önemli ilerlemeleri teşvik etmiştir [3, 42-46]. Yüzey plazmon rezonansı (SPR), elektromanyetik dalgaların dielektrik ve metal arayüzeyinde oluşan yük yoğunluğu salınımlarıyla rezonans halinde eşlenmesiyle oluşur ve bu durum, yüzey plazmon polaritonları (SPP) olarak da bilinir [47]. SPR modları ile serbest uzaydaki ışık arasında büyük bir optik momentum uyumsuzluğu olduğundan, SPR'ın optik olarak uyarılması genellikle Kretschmann [48] ve Otto [49] tarafından önerilen zayıflatılmış toplam yansıma yöntemleriyle gerçekleştirilir. Ayrıca optik kırınım ızgaraları [50, 51] ve kompakt eşleştirme yapısına sahip dalga kılavuzları [52] da SPR entegre devreleri için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Lokalize yüzey plazmon rezonansı (LSPR) ise, metal nanoparçacıklar içindeki kolektif elektron salınımlarının elektromanyetik alanla eşleşmesiyle oluşur [42]. Optik mod analizine göre, SPR modları dalga denkleminin sınırlandırılmış çözümleri iken, LSPR ise aydınlatılan ışık alanına karşılık gelen, yüksek derecede sönümlenmiş modlardır [53]. Bu nedenle, LSPR modları, SPR'ın aksine, serbest uzaydan doğrudan uyarılabilir ve özel momentum eşleştirmesi gerekmez.

Hem SPR hem de LSPR yapıları, yüzeydeki elektromanyetik alanı güçlü şekilde sınırlandırma ve yükseltme özelliklerinden dolayı optik sensörler için oldukça cazip platformlardır [54, 55]. SPR ve LSPR'ın duyarlılıklarının tipik bozulma uzunlukları sırasıyla 100–600 nm [56] ve 5–60 nm [57] civarındadır. Bu yüzden SPR yapılarının

daha büyük biyomoleküllerin tespiti için, LSPR'in ise daha küçük biyomolekülleri izlemek için daha uygun olduğu kabul edilir. Optik plazmonik sensörler, gerçek zamanlı ve etiket gerektirmeyen algılama yetenekleriyle olağanüstü hassasiyet göstermiş ve kimya [58], biyoloji [59-61], tıp [62] ve gıda güvenliği [63] gibi alanlarda başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Genel olarak bu sensörlerin çalışma mekanizmaları, SPR ve LSPR'in tekil modlarına ya da bu modların hibrit yapılarına dayanmaktadır. Teorik olarak, SPR ve LSPR modları dalga boyu, yoğunluk ve faz açısından ayarlanabilir rezonans yanıtlarına sahiptir; dolayısıyla, bu plazmonik sensörler geometrik yapılar ve fonksiyonel malzemelerin manipülasyonu yoluyla optimize edilebilir.

2.5 İki Boyutlu Nanomalzeme Tabanlı Plazmonik Algılama Uygulamaları

Jie Zhou, Tingqiang Yang, Jiajie Chen, Cong Wangb, Han Zhang Yonghong Shao'nin kaleme aldığı 'Two-dimensional nanomaterial-based plasmonic sensing applications: Advances and challenges [64]' adlı makalelerinde;

Yüzey plazmonları (SP'ler), ilk kez 1960 yılında Stern ve Ferrell tarafından adlandırılmış olup, bir malzemenin yüzeyindeki iletken elektronların fotonlar, elektronlar veya fononlar gibi kuantumlanmış enerjilerle uyarılması sonucu oluşan uyumlu salınımları ifade eder [65]. Genellikle, yüzey plazmonlarının iki formu vardır: yerleşmiş yüzey plazmonları (LSP) ve yayılan yüzey plazmon polaritonları (SPP). Bu iki form, plazmonik sensörlerin temel yapı taşlarını oluşturur [66].

LSP, plazmonik nanomalzeme elektromanyetik (EM) dalga ile, bu dalganın dalga boyu nanomalzemenin boyutundan büyük olacak şekilde ışınlığında ortaya çıkar. Bu durumda, nanoyapının yüzeyindeki elektronlar kolektif olarak salınır. LSPR (lokalize yüzey plazmon rezonansı) ise, yüzey elektronlarının bu kolektif salınımlarının gelen ışığın elektrik alanı ile rezonansa girmesiyle oluşur. Sonuç olarak, ışık enerjisi nanoyapı tarafından emilir ve bu yapı etrafında sadece birkaç nanometrelik bir bölgede EM alanında yüksek derecede yerleşmiş bir güçlenme meydana gelir [67].

LSP'lerden farklı olarak, SPP'ler, ince metal filmler üzerindeki yüzey elektronlarının yayılan salınımlarıdır. P-polarize ışık, metal-dielektrik arayüzüne kritik açıdan daha büyük bir açıyla girdiğinde, toplam yansıma gerçekleşir ve metal yüzeyinde sönümlü bir dalga oluşur. Bu sönümlü dalgalar, metal yüzeyindeki serbest elektronları uyarak yüzey plazmon dalgaları (SPW) oluşturur. Eğer gelen ışığın dalga vektörü SPW ile eşleşirse yüzey plazmon rezonansı (SPR) oluşur ve metal yüzeyinde güçlü bir EM alan meydana gelir. Bu da yansıyan ışığın şiddetinde büyük bir azalmaya yol açar [68]. SPP'lerin EM alan sönümlenme derinliği (yaklaşık 200 nm), LSPR'nin sönümlenme mesafesinden daha fazladır. Bu nedenle, SPP'ler metal filmde görece daha uzak mesafelerde ayarlanabilir.

SPR ve LSPR temelli algılamanın temel ilkesi, rezonans koşullarının çevredeki ortamın kırılma indisine (RI) son derece duyarlı olmasıdır. Bu nedenle, hedef analitin bağlanması veya çözülmesi gibi olaylar sonucunda kırılma indisinde meydana gelen değişim, SPR veya LSPR sinyalindeki değişim gözlemlenerek etiketsiz bir şekilde tespit edilebilir [69, 70].

Metallik nanoparçacıklar (NP'ler), görünür bölgede belirgin plazmonik soğurma bantlarına sahip olan en yaygın kullanılan metal nanoyapılardır. Bu soğurma zirveleri, çevresel dielektrik özelliklerdeki en ufak değişikliklere bile son derece hassastır [71]. Ayrıca LSPR'nin oluşturduğu kuvvetli EM alan, yüzey artırılmış Raman saçılması (SERS) gibi optik süreçleri de güçlendirebilir. Bu tür metallik NP'lerin üretimi hakkında birçok inceleme mevcuttur [72, 73]. Ancak, bu yapılar; yüksek maliyet, düşük kararlılık ve kimyasallar ya da biyomoleküllere karşı zayıf adsorpsiyon gibi bazı sınırlayıcı özellikler taşır. Bu da plazmonik algılamada kullanımını kısıtlamaktadır.

Son zamanlarda, iki boyutlu (2D) nanomalzemeler, sahip oldukları üstün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle yukarıda belirtilen dezavantajları ortadan kaldıracabilecek yapılar olarak büyük ilgi görmektedir. Örneğin grafen, ultra ince yapısından dolayı oldukça geniş bir yüzey alanına sahiptir ve bu sayede moleküler etkileşimler için bol miktarda aktif bölge sunar. Ayrıca katman sayısına bağlı optik özellikleri sayesinde plazmonik sensörlerin geliştirilmesinde büyük esneklik sağlar. Termal ve kimyasal kararlılığı ile grafen, metal NP'ler için koruyucu bir katman olarak da görev yapabilir.

Bunun yanı sıra, yüksek biyouyumluluğu nedeniyle biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak tercih edilir [74].

Dahası, grafenin başarılı kullanımı araştırmacıları geçiş metali dikalkojenitleri (TMDs), siyah fosfor (BP), MXene (geçiş metali karbürleri/nitrürleri), hekzagonal bor nitrür (h-BN), metal-organik kafes yapılar (MOF'ler) ve metalik oksitler gibi diğer birçok 2D nanomalzemenin plazmonik algılamada potansiyelini keşfetmeye yönlendirmiştir [75, 76]. Bu 2D nanomalzemeler, grafen gibi tabaka benzeri bir yapıya sahip olmalarına rağmen, benzersiz özellikleri sayesinde plazmonik algılamada cazip hale gelmiştir [77, 78].



3. MALZEME VE YÖNTEM

İnce film ve nanoparçacık üretiminde yaygın olarak kullanılan hassas teknikler, özellikle nanoteknoloji, malzeme bilimi ve sensör sistemleri gibi alanlarda büyük önem taşımaktadır. Bu teknikler, yüksek kontrollü ortamlar altında, hem yüzey kaplama hem de parçacık ölçekli yapıların sentezi amacıyla geliştirilmiştir. Bu alandaki yöntemler:

3.1 Pulsed Laser Deposition (PLD)

Lazerle hedef malzemenin ablasyonu yoluyla elde edilen iyon ve atomların yüzeye kontrollü şekilde biriktirilmesini sağlar. PLD, yüksek saflık, düşük kontaminasyon ve ince kalınlık kontrolü gibi avantajları nedeniyle özellikle optik uygulamalarda tercih edilmektedir. Ancak yalnızca PLD değil, benzer yüksek hassasiyetli yöntemler de geniş bir uygulama yelpazesi sunar.

3.2 Magnetron Sputtering

Plazma ortamında iyonlaştırılmış gazların metal hedef yüzeyine çarptırılması sonucu atomların koparılacak altlık üzerine taşındığı bir fiziksel buhar biriktirme yöntemidir. Büyük yüzeylerde homojen film üretimi sağlar ve düşük sıcaklıkta çalışabildiği için biyolojik materyallerle uyumlu uygulamalarda yaygın şekilde kullanılır.

3.3 Chemical Vapor Deposition (CVD)

Uçucu öncül maddelerin kontrollü ısıtma ve kimyasal reaksiyon yoluyla yüzeyde katı bir film oluşturması prensibine dayanır. CVD, özellikle yüksek kaliteli, kristal yapıya sahip ince film üretiminde tercih edilmektedir. Bununla birlikte, işlem sırasında yüksek sıcaklık gerekebildiğinden, altlık malzemesinin bu sıcaklıklara dayanıklı olması gerekir.

3.4 Atomic Layer Deposition (ALD)

Atomik düzeyde kalınlık kontrolü sağlayan en hassas film büyütme yöntemlerinden biridir. Bu teknikte yüzeye ardışık gaz öncülleri uygulanarak her adımda yalnızca tek bir atomik katman oluşturulur. Bu sayede ultra ince, homojen ve üç boyutlu yüzeylerde dahi kaplama yapılabilir. ALD, özellikle nanoölçekli sensörler ve yarı iletken endüstrisinde önemlidir.

3.5 Sol-Jel

Çözelti bazlı bir teknik olup metal alkoksitlerin ya da inorganik tuzların hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları sonucu jel fazına dönüştürülmesi esasına dayanır. Daha sonra ısıtma işlemi uygulanarak katı film elde edilir. Düşük sıcaklıkta çalışabilmesi ve geniş yüzeylere kolayca uygulanabilmesi, bu yöntemi özellikle optik ince film kaplamaları için cazip hale getirmektedir.

3.6 Isıl Buharlaştırma (termal evaporation)

Metal veya hedef malzemenin yüksek sıcaklıkla vakum altında buharlaştırılarak altlık üzerine çöktürülmesini sağlar. Yöntem basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle küçük laboratuvarlarda sık kullanılır. Metalik film kaplamalarında hızlı ve doğrudan çöktürme imkânı sunar. Bununla birlikte kalınlık ve yüzey homojenliği kontrolü sınırlı olabilir.

3.7 Elektrokimyasal Çöktürme (electrodeposition)

Çözeltideki metal iyonlarının elektrot üzerine elektriksel potansiyel farkı yardımıyla indirgenmesiyle gerçekleşir. Bu yöntem, düşük sıcaklık gereksinimi ve maliyet açısından avantajlıdır; ayrıca elektrot bazlı sensör yüzeylerinin hazırlanmasında oldukça yaygındır.

İnce film ve nanoparçacık üretiminde kullanılan bu hassas teknikler, uygulama amacına, istenen film kalınlığına, altlık özelliklerine ve laboratuvar olanaklarına göre seçilmelidir. PLD gibi lazer tabanlı yöntemler yüksek kontrollü yapılar için ideal olurken, sputtering, ALD ve CVD gibi yöntemler daha geniş yüzeylerde veya özel film morfolojilerinde tercih edilmektedir. Bu tekniklerin her biri, malzeme sentezi ve yüzey mühendisliğinde önemli avantajlar sağlayarak modern bilimsel araştırmaların temel araçları arasında yer alır.

Tablo 3.1 İnce film ve nanoparçacık üretiminde kullanılan hassas tekniklerin karşılaştırılması

Yöntem	Çalışma Prensipleri	Avantajları	Dezavantajları	Plazmonik Sensörler Açısından Uygunluk
Pulsed Laser Deposition (PLD)	Lazerle yüksek saflıktaki metal hedefin ablasyonu ve buharın cam yüzeye çöktürülmesi	Yüksek saflık, nanoyapı üretimi, kalınlık kontrolü, iyi yapışma	Ekipman maliyeti yüksek, sınırlı yüzey alanı	Çok yüksek – nanoparçacık tabanlı sensörler için idealdir
Magnetron Sputtering	Plazma iyonlarının metal hedefe çarpmasıyla atom sökülmesi ve altlık üzerine birikmesi	Homojen kaplama, büyük yüzeylerde uygulanabilir, düşük sıcaklık	Sistem kurulumu karmaşık, düşük büyüme hızı	Yüksek – homojen altın/gümüş filmler için uygundur
Chemical Vapor Deposition (CVD)	Gaz halindeki öncüllerin yüzeyde kimyasal reaksiyonla katı film oluşturmaları	Kristal yapı, düzgün kalınlık, endüstriyel ölçeklenebilirlik	Yüksek sıcaklık gerekebilir, toksik gazlarla çalışılması gerekebilir	Orta – dielektrik ara yüzey veya hibrit sensör tasarımlarında kullanılabilir
Atomic Layer Deposition (ALD)	Atomik düzeyde ardışık gaz tepkimeleriyle ultra ince film büyütülmesi	Atomik kalınlık kontrolü, yüksek homojenlik, 3D uyumluluk	Yavaş işlem, özel öncül malzeme gereksinimi	Yüksek – ultra ince sensör yüzeyleri ve hassas sensörler için ideal
Sol-Gel Yöntemi	Çözelti içinde metal bileşiklerinin jel haline geçmesi ve ardından ısıtılma işlemi	Ucuz, basit sistem, geniş yüzeylere kaplama yapılabilir	Film homojenliği ve gözenek yapısı parametrelere bağlı	Orta – laboratuvar ölçekli prototip sensör çalışmalarında kullanılabilir
Thermal Evaporation	Metalin ısıtılıp vakum ortamında buharlaştırılarak yüzeye kondensasyonu	Hızlı, düşük maliyetli, sistem kurulumu basit	Kalınlık kontrolü zayıf, yüzey yapışması sınırlı	Orta – basit metalik sensör yüzeylerinde kullanılabilir
Electrodeposition	Elektrolit çözeltisindeki metal iyonlarının elektriksel indirgenmeyle yüzeye çöktürülmesi	Düşük sıcaklık, seçici kaplama, maliyet avantajı	Kimyasal kalıntı riski, yüzey düzgünlüğü sınırlı	Yüksek – elektrot bazlı sensör yüzeylerinin fonksiyonlandırılmasında uygundur

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 2D ve 3D Plazmonik Nanoyapı Dizilim Kalıplarının İncelenmesi

Sujan Kasani, Kathrine Curtin ve Nianqiang Wu ‘nun 2019 da kaleme aldığı ‘A review of 2D and 3D plasmonic nanostructurearray patterns: fabrication, light management and sensing applications [1]’ adlı makalelerinde;

4.1.1 Nano-Dizilerin plazmonik modları ve optik Özellikleri

Işık dalgasındaki fotonlara benzer şekilde, plazmonlar; metal ile dielektrik arasındaki sınırda salınan iletken elektronlardan oluşan yarı-parçacıklardır (kuazi-parçacık) ve gelen ışığın elektrik alan vektörü tarafından uyarılırlar [79-81]. Uyarıcı ışığın frekansı, negatif gerçekte ve pozitif hayali dielektrik sabitine sahip malzemelerdeki elektron salınımlarıyla eşleştiğinde yüzey plazmon rezonansı (SPR) meydana gelir.

Malzeme özellikleri (örneğin boyut, şekil, düzenlilik ve dielektrik ortam) ile optik yanıt arasındaki ilişkiyi anlamaya ve incelemeye yönelik çalışmalar, yüzey geliştirilmiş Raman saçılması (SERS) [82, 83], sensörler [84, 85], floresans artırımı [32] ve kırılma indisi ölçümleri [86] gibi çok çeşitli nano-mimari yapıların ve uygulamaların geliştirilmesine olanak sağlamıştır.

Yüzey plazmon salınımları ve bu salınımlara ilişkin optik özellikler, yapısal mimariye ve yerel çevresel koşullara bağlı olarak değişkenlik gösterdiğinden, farklı türlerde yüzey plazmon salınımları, yani plazmon modları, ortaya çıkabilir. Bu modlar, hedeflenen uygulamaya uygun fiziksel özellikler doğrultusunda ayarlanabilir.

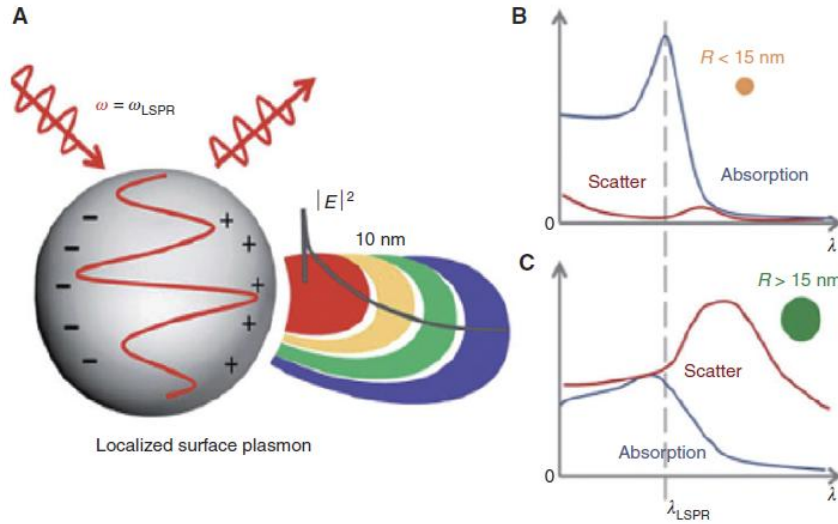
Plazmon modları, yakın alan elektrik alanı dağılımı, mod hacmi ve bant genişliği gibi temel özellikler bakımından birbirinden farklılık gösterir. Yüzey plazmon rezonansı (SPR), iki temel mod üzerinden gerçekleşir: yerel yüzey plazmon rezonansı (LSPR) ve yüzey plazmon polaritonu (SPP).

Bunun yanı sıra, Fano rezonansı, plazmonik fısıltı galerisi modu (WGM), yüzey örgü rezonansı (SLR) ve plazmonik boşluk modu gibi diğer plazmon modları da, LSPR ve

SPP modlarının etkileşimi ve nano-mimari yapı üzerindeki hassas kontrol aracılığıyla uyarılabilir.

Lokalize Yüzey Plazmon Rezonansı (LSPR), metal nanoparçacıklar tarafından oluşturulan bir yüzey olayıdır ve elektronların, gelen ışıkla rezonans hâlinde kolektif olarak salınmasıyla ortaya çıkar [5] (Şekil 4.1A). Lokalize plazmonlar etrafındaki elektrik alan birkaç kat artar ve bu alanın şiddeti mesafeyle birlikte üssel olarak azalır. Bu rezonanslar, keskin bir optik soğurma veya saçılımın yanı sıra güçlü elektromanyetik (EM) alanlar üretir.

Metal nanoparçacıklar ışıkla aydınlatıldığında, salınan elektrik alan iletken elektronlarda eşzamanlı (koherent) salınımları uyarır ve nanoparçacıkların yüzeyinde yük kutuplaşması oluşur [87, 88]. Nanoparçacıkların boyutu küçük olduğunda (<15 nm), rezonans soğurma tarafından; büyük olduğunda (>15 nm) ise saçılım tarafından baskın şekilde belirlenir (Şekil 4.1B ve 4.1C).



Şekil 4.1 LSPR salınımı ve optik özellikleri; (A) LSPR (yerel yüzey plazmon rezonansı), elektron salınımlarının, gelen ışığın frekansı ile faz halinde olduğu nanoskopik boyutlarda (ışığın dalga boyundan küçük) ortaya çıkar. Bu kolektif salınımlar, yerel elektromanyetik alanın güçlenmesine ve keskin bir spektral yanıtın (saçılma ve soğurma) oluşmasına neden olur. (B) 15 nm'den küçük nanoparçacıklarda spektral yanıt, ağırlıklı olarak soğurma ile belirlenir. (C) 15 nm'den büyük nanoparçacıklarda ise spektral yanıt, ağırlıklı olarak saçılma tarafından yönlendirilir. (A, B ve C, [67] numaralı kaynaktan The Royal Society of Chemistry izniyle yeniden üretilmiştir.)

Mie çözümü, küresel parçacıkların çapının gelen ışığın dalga boyundan küçük olduğu durumlarda soğurma ve saçılma kesitini açıklamak için Maxwell denklemleri temelinde geliştirilmiştir [38].

$$\sigma_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (4.1)$$

Burada $x = 2$ (küre için), $V_0 = (4\pi/3)R^3$, ω sönüm radyasyonunun açısal frekansı, ε_m metal nanoparçacıkların çevresindeki ortamın dielektrik fonksiyonu, ε_1 ve ε_2 ise metal nanoparçacıkların sırasıyla gerçekte ve sanal dielektrik fonksiyonlarıdır. LSPR zirve konumu, malzeme, çevresel ortamın dielektrik sabiti ve nanoyapının boyutuna oldukça duyarlıdır. Dielektrik fonksiyonun gerçekte kısmı (ε_1), LSPR sönümleme zirvesinin konumunu belirlerken; sanal kısmı (ε_2) rezonansın sönümlenmesi ve zirvenin genişliği üzerinde etkilidir. $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$ olduğunda kutuplaşma tekillik kazanır ve EM alan büyük oranda güçlenir. Mie teorisi yalnızca küresel parçacıklarla sınırlıdır. 1912’de Richard Gans, küçük parçacık yaklaşımı temelinde Mie denklemini elipsoit şekilli parçacıklar için genelleştirmiş ve prolat sferoitler için soğurma kesiti elde etmiştir [89].

$$\sigma_{abs} = \frac{\omega}{3c} \varepsilon_m^{3/2} V \frac{\left(\frac{1}{P_j^2}\right) \varepsilon_2}{\left\{ \varepsilon_1 + \left[\frac{1-P_1}{P_j} \right] \varepsilon_m \right\}^2 + \varepsilon_2^2} \quad (4.2)$$

Bu, hem enine hem de boyuna plazmon modlarından kaynaklı sönümleme spektrumunu verir. Şekle bağlı dielektrik fonksiyonu içeren bu denklem, LSPR tepe dalga boyunun şekle bağlılığını ortaya koyar.

Küre ve sferoit dışındaki şekiller için LSPR spektrumu sayısal olarak, sonlu fark zaman alanı (FDTD) yöntemiyle incelenir. Ag (gümüş) ve Au (altın) gibi asal metaller

için $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$ tekilliği görünür ve yakın-kızılötesi (NIR) bölgede sağlanır; bu da optoelektronik cihazların çalıştığı ve birçok biyolojik uygulamanın gerçekleştiği spektral bölgedir. Bu nedenle asal metaller, algılayıcı (sensör) uygulamaları açısından önemli bir avantaj sunar.

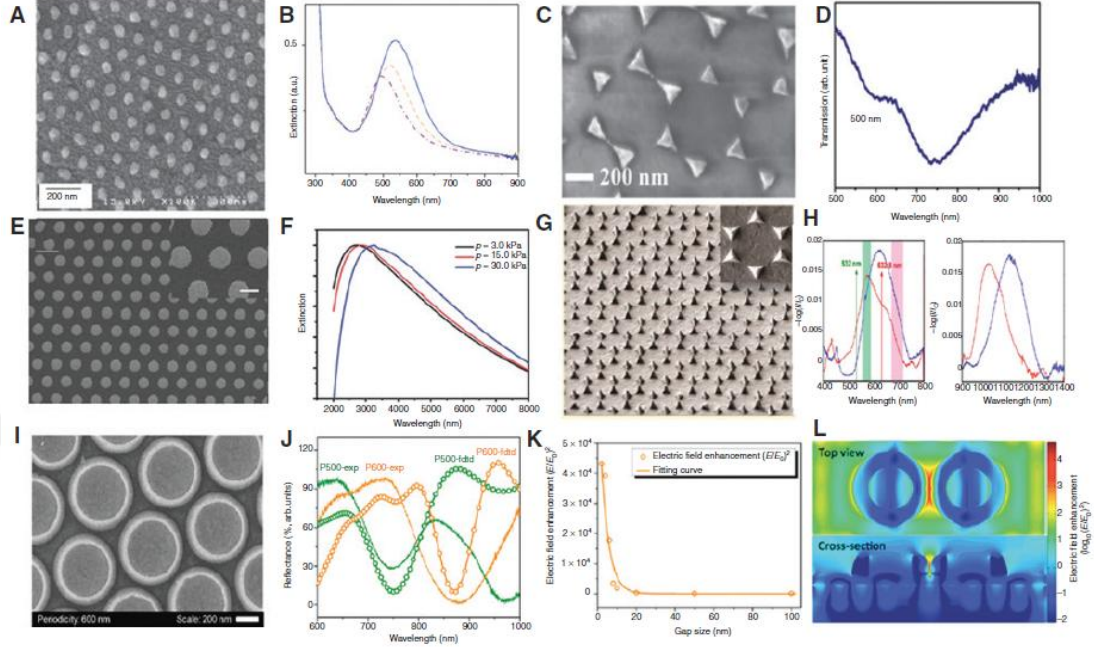
LSPR'nin keskin optik tepkisi ve lokal EM alanı; biyomolekül algılama, görüntüleme, metamadde uygulamaları ve rezonans enerji transferi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Lokal EM alan, SERS (Yüzey Geliştirilmiş Raman Saçılması) artışıyla doğru orantılıdır. Bu nedenle algılama performansını artırmak için, lokalize plazmonların yoğun olduğu plazmonik "sıcak noktalar" (hot spots) içeren SERS alt tabakaları optimize edilir [90, 91].

Sıcak noktalar, plazmonik nanoyapıların çevresine göre çok daha büyük EM alan artışı sergilediği bölgelerdir. Genellikle nanoyapıların keskin uçlarında ve kenarlarında oluşurlar. Metal nanoyapılar arasındaki mesafe azaldıkça, sıcak noktadaki EM alan üssel olarak artar [92]. Bir Raman molekülü bu sıcak noktaya yerleştiğinde, Raman sinyali SERS sayesinde olağanüstü biçimde artar. SERS artışı tipik olarak koloidal nanoparçacıklarda 10^4 – 10^8 mertebesinde, ancak yüksek yoğunluklu sıcak noktalara sahip nano-dizi alt tabakalarında bu değer 10^8 – 10^{12} düzeyine kadar çıkabilir [93, 94]. Nano-diziler, plazmonik sıcak noktaları destekleyen ve LSPR modülasyonuna olanak sağlayan çeşitli 2D ve 3D yapılar içerebilir. Örneğin Jung ve arkadaşları [95], anodize alümina (AAO) şablonu kullanarak düzgün deliklere sahip iyi düzenlenmiş bir Ag nanonokta dizisi üretmiştir (Şekil 4.2A). Bu dizide LSPR, yaklaşık 500 nm dalga boyunda maksimum sönümlenme dalga boyuna sahiptir (Şekil 4.2B) ve nokta çapına bağlı olarak değişmektedir. Her bir nokta bir sıcak nokta gibi davranır.

NSL (Nano Küre Litografisi) ile üretilen nanotriangle dizileri, periyodiklik ve boyutsal kontrol açısından avantaj sağlar. Bu yapıda metal, bir polistiren (PS) boncuk tek katmanı üzerine kaplanarak basit şekilde üçgen şekil elde edilir (Şekil 4.2C ve 4.2D). LSPR burada ışık saçılımına dayanır ve iletim spektrumunda belirgin bir düşüş sergiler. Sıcak noktalar, üçgenin köşelerinde yoğunlaşır.

Au nanodisk dizileri [96], koloidal litografi ve nano baskı yöntemi kombinasyonu ile üretilmiştir (Şekil 4.2E). PDMS yarımküre kalıbı altına kaplanarak nanodiskler elde

edilir. Baskı sırasında uygulanan basınca göre disk kalınlığı ve dolayısıyla LSPR ayarlanabilir (Şekil 4.2F).



Şekil 4.2 LSPR'yi destekleyen seçilmiş nano dizilerin SEM görüntüleri ve optik özellikleri (A) Cam yüzey üzerine yerleştirilmiş gümüş (Ag) nanonokta dizisinin SEM görüntüsü; (B) Farklı çaplara sahip Ag nanonokta dizilerinin ($D = 42$ nm (mor), $D = 60$ nm (turuncu), $D = 80$ nm (mavi)) cam üzerindeki soğurma (extinction) spektrumları (A ve B, [95] numaralı kaynaktan alınmıştır); (C) Nanotriangle (nano üçgen) dizisinin SEM görüntüsü; (D) 500 nm çapındaki polistiren kürelerden oluşturulmuş üçgenlerin iletim (transmission) spektrumu (C ve D, PCCP Owner Societies izniyle [11] numaralı kaynaktan yeniden üretilmiştir); (E) Kolloidal litografi ve nano transfer baskı yöntemlerinin birleşimiyle üretilmiş nanodisk dizisi (küçük görsel: yakınlaştırılmış görüntü); (F) Farklı sıkıştırma basınçları altında elde edilen altın (Au) nanodisk dizisinin soğurma spektrumları (E ve F, The Royal Society of Chemistry izniyle [96] numaralı kaynaktan alınmıştır); (G) Gümüş (Ag) nanopiramit dizisinin SEM görüntüsü (yan görünüm; küçük görsel: üstten görünüm); (H) Ag (kırmızı) ve Au (mavi) nanopiramit dizilerinin soğurma spektrumları (G ve H, [97] numaralı kaynaktan izin alınarak yeniden basılmıştır. © 2013 American Chemical Society); (I) Altın (Au) nanohalka dizisi (periyot: 600 nm, dış yarıçap: 500 nm, kalınlık: 50 nm, yükseklik: 120 nm); (J) 500 nm ve 600 nm periyoda sahip Au nanohalka dizilerinin deneysel (P500-exp) ve FDTD simülasyonlu (P500-FDTD) yansıma spektrumları; (K) İki altın halkadan oluşan çift sistemde aralık (gap) bağımlı elektromanyetik alan artışı; (L) Aralığı 2 nm olan bir halkalı çift sistemde elektromanyetik alan dağılımı (I, J, K ve L, [14] numaralı kaynaktan izin alınarak yeniden basılmıştır. © 2017 American Chemical Society).

Nanopiramit dizileri [97], nanotriangle dizilerine benzer şekilde ancak daha kalın metal kaplama ile oluşturulur. İnce metal kaplama üçgen, kalın kaplama ise piramit

oluşturur (Şekil 4.2G). Sıcak noktalar, yapının kenarları ve köşelerinde yer alır. Piramitte iki farklı plazmon modu oluşur: köşelerden uyarılan uzun dalga boyu modu ve kenarlardan uyarılan kısa dalga boyu modu (Şekil 4.2H).

Sıcak noktalar yalnızca keskin uçlarda değil, aynı zamanda yapıların arasındaki dar boşluklarda da oluşabilir ve bu alanlar EM alanını çok daha yoğun şekilde sıkıştırır. Bu, Au nanohalka dizilerinde gösterilmiştir (Şekil 4.2I). Bireysel halkada EM alan artışı 5×10^2 iken, 2 nm aralıklı iki nanohalkanın arasında EM alan 4.3×10^4 'e ulaşır. NSL yöntemi, optik yansıma tepkisi ve periyodikliği hassas şekilde kontrol etmeyi mümkün kılar (Şekil 4.2J).

FDTD simülasyonları ile nanohalka boşluklarındaki EM alan artışları modellenmiş ve Şekil 4.2K ile 4.2L'de gösterilmiştir. İleri nanofabrikasyon teknikleri sayesinde bu yapılar hedeflenen optik özelliklere göre üretilebilir ve ayarlanabilir.

LSPR, özellikle güçlü yakın alan EM etkileri sayesinde, biyosensör cihazlarında en çok çalışılan plazmonik moddur [98-100]. Plazmonik nano yapılar kullanılarak SERS artış faktörü 10^{11} düzeyine ulaşabilir, bu da tek molekül tespiti ve son derece hassas algılama için yeterlidir [101]. Renkimetrik ve floresan gibi geleneksel algılama teknikleri, yüksek arka plan paraziti nedeniyle hassasiyet ve performans açısından sınırlıdır. Oysa SERS, Raman uyarma ve saçılma dalga boylarının biyolojik şeffaflık penceresine göre seçilebilmesi sayesinde, örnek matriksinden ve sudan gelen parazitleri bertaraf edebilir [102].

Son 20 yılda, kolloidal nanoparçacıklar ile Raman moleküllerinin birleştirilmesiyle SERS sensörleri tasarlanmıştır. Bu sistemlerde tanıma elementleri, çözeltide serbest ya da bir alt tabaka (kağıt, plastik) üzerinde bulunan nanoparçacıklara bağlanır.

Farklı morfolojilere sahip nanoparçacıklar[98] klinik uygulamalarda iyi performans göstermiştir. Performansı daha da artırmak için nano-dizi yapıları geliştirilmiştir. Nano-diziler, kolloidal nanoparçacıklara göre daha geniş yüzey alanı, uzun menzilli düzen ve daha fazla plazmon modunu destekleme avantajlarına sahiptir [100].

Bu sensörlerde, nano-dizi katı bir algılama yüzeyi olarak görev yapar. LSPR modlarına dayalı sensör tasarımında, rezonans frekansı üretim yöntemiyle kontrol edilmelidir. Ayrıca SERS artış faktörünü maksimize etmek için morfoloji ve yapısal tasarım uygun şekilde seçilmelidir.

Gelişmiş üretim teknikleri sayesinde, karmaşık yapılı nano-diziler istenen optik özelliklere ayarlanabilir. LSPR'ye dayalı sensörlerde, nano-dizi özellikleri arasındaki EM etkileşimle sıcak noktalar oluşturulur [99, 100].

Nano-diziler, doğrudan ya da kolloidal nanoyapılarla birleştirilerek tanıma elementi olarak kullanılabilir. LSPR ve yapı morfolojisi üzerine yapılan sistematik çalışmalar, plazmonik modların ve cihaz tasarımının önemini göstermiştir. Örneğin: Au nanosphere@MGITC@SiO₂ yapıdaki nanoparçacıklar kombinasyonu kullanılarak, Au nanosphere@MGITC@SiO₂ Au film, nanosphere@MGITC@SiO₂ Au nanotriangle dizisi ve nanostar@MGITC@SiO₂ Au nanotriangle dizisi yapılandırmaları test edilmiştir.

Burada MGITC (malakit yeşili izotiyosiyanat) Raman işaretleyicisi olarak kullanılmıştır. En yüksek SERS artışı (10^6), Au nanostar@MGITC@SiO₂ parçacıklarının Au nanotriangle dizisiyle birleşiminde elde edilmiştir. Yapının karmaşıklığı, EM alanının sıcak noktalarda sıkı şekilde yoğunlaşmasını sağlar. Bu yapı, meme kanseri biyobelirteci olan VEGF'nin SERS ile tespitinde kullanılmış ve 7 fg/ml tespit sınırı elde edilmiştir[103].

Benzer tasarımlar; Ag nanopiramit, Au nanostar [13], nano delik dizileri, Au nanostar[104], Au nanotriangle array@graphene [105] ve 3 boyutlu Au nanoparçacık-monolayer grafen-Ag altıgen nano-dizileri [106] gibi sistemlerde de test edilmiştir.

Nanoyıldız [107, 108], nanoküp [109], nanotriangle [110] ve nanorod [108, 111] gibi karmaşık yapılar, keskin kenarlarında yoğun EM alanı üretmeleri nedeniyle, basit şekillerden (örneğin nanoküre) daha avantajlıdır[100]. Bu yapılarda, nanoparçacık ile nano-dizi optik olarak uyumlu ve sıcak nokta üretimi açısından optimize edilmiştir.

4.1.2 Yüzey plazmon polaritonu (SPP)

SPP'ler, metal-dielektrik ara yüzeyinde yayılan yüzey elektromanyetik (EM) dalgalarıdır (Şekil 4.3A). Bu dalgalar, görünür ya da kızılötesi dalga boylarında olup, EM alan şiddeti her iki ortama doğru mesafeyle birlikte üssel olarak azalır (Şekil 4.3B) [112-114]. LSPR'den farklı olarak, SPP doğrudan gelen ışıkla uyarılamaz çünkü daha yüksek momentum gerektirir. SPP'ye klasik bir örnek, altın (Au) film ile prizmanın eşlendiği ve metal yüzeyinde SPP'nin optik olarak uyarıldığı Kretschmann konfigürasyonudur [48, 49]. Yüksek kırılma indisli prizma, zayıflatılmış tam yansıma (attenuated total reflection) yoluyla sönümlü bir alan oluşturarak plazmonların uyarılmasını sağlar (Şekil 4.3C). Bu yapı, gelen ışığın yatay dalga vektörünün, belirli bir geniş açısında SPP dalga vektörü ile eşleşmesini mümkün kılar (Şekil 4.3D). Maxwell denklemlerine göre, SPP dispersiyon ilişkisi şu şekilde ifade edilebilir [115, 116]:

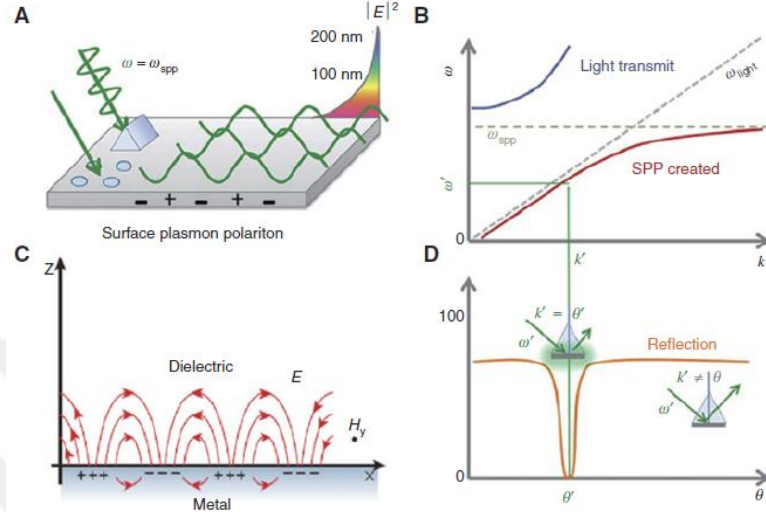
$$K_{spp} = k \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (4.3)$$

SPP'nin doğrusal olmayan doğası, ışık ve SPP arasında momentum uyumsuzluğuna neden olur. Bu uyumsuzluk, belirli koşullar altında ışık ve SPP modlarının eşlenmesiyle aşılabılır. Bu koşullarda, metalin dielektrik sabitinin gerçek kısmı negatiftir ve denklemdeki payda sıfıra yaklaşır; böylece rezonans frekansında bir rezonans durumu ortaya çıkar:

$$\frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} \quad (4.4)$$

ω_p – metalin hacimsel plazma frekansı olmak üzere, yüzeyde yayılan bir plazmon dalgası oluşur ve bu dalga, metal-dielektrik ara yüzey boyunca mesafe ile üssel olarak azalır. Dielektrikteki EM alanın nüfuz derinliği, metale göre daha fazladır ve bu fark daha uzun dalga boylarında belirginleşir [117]. SPP'nin bu özel davranışı, ışığın

nanometre ölçeğinde kontrolünü mümkün kılarak; fotonik [118, 119], SERS [11, 21, 120], spektroskopi [121], veri depolama [122] ve sensör [123, 124] gibi alanlarda önemli uygulamalara zemin hazırlamıştır.



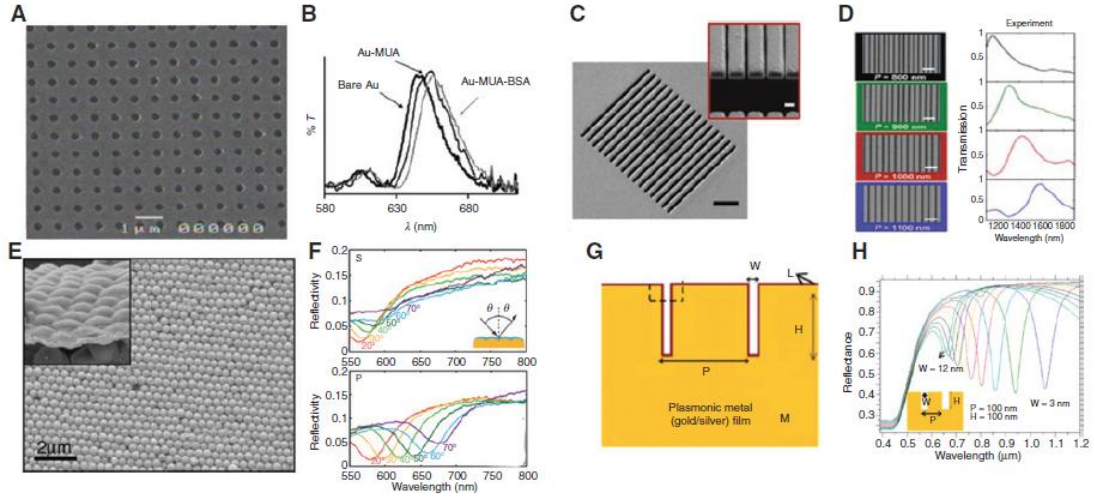
Şekil 4.3 SPP'nin (Yüzey Plazmon Polaritonu) elektron salınımları ve uyarılma koşulları (A) SPP dalgası, metal-dielektrik ara yüzeyinde oluşan ve elektromanyetik (EM) alanla birleşerek yayılan bir yük dalgasıdır. SPP dalgasının genliği, yüzeyden uzaklaştıkça üstel olarak azalır. (B) SPP yalnızca belirli dalga vektörlerinde uyarılabilir ve yüzeyden dışa doğru sönümlenen (evanescent) bir alan şeklinde varlık gösterir. (D) Momentum eşleşme koşulu, SPP rezonansının yalnızca belirli geliş açılarıyla sınırlı kalmasına neden olur (A, B ve D, The Royal Society of Chemistry izniyle [67] numaralı kaynaktan yeniden üretilmiştir). (C) SPP dalgasının bir çizimi: Metal ve dielektrik ortamlar içindeki göreceli nüfuz derinliklerinin karşılaştırılması (çizim [54] numaralı kaynaktan yeniden alınmıştır).

4.1.3 Sıradışı optik iletim (EOT)

Opak bir metal filmde, SPP'nin nanodelik dizileri üzerindeki uyarımıyla ışığın iletiminin büyük ölçüde arttığı bir olgudur [118]. Örneğin; lazer girişim litografisiyle üretilen bir Au nanodelik dizisi (Şekil 4.4A), iletim zirvesinin delik düzenine ve dielektrik ortama son derece duyarlı olduğunu göstermiştir. Bu yüzeye moleküller adsorblandığında, yüzeyin dielektrik özellikleri değişir ve iletim zirvesi kayar (Şekil 4.4B) [125].

SPP'nin uygulamalarından biri spektrum filtrelemesidir. Liang ve arkadaşları [126], yüksek açısal toleransa ve iletim verimliliğine sahip ultra ince bir bant geçiren filtre göstermiştir.

Altın-Si₃N₄-altın (Au-Si₃N₄-Au) yapısında periyodik bir metal-dielektrik-metal geometrisi, FIB ile üretilmiştir (Şekil 4.4C) ve dar optik iletim sergilemiştir. Gelen ışık, üst katmandaki yarıklar aracılığıyla plazmon moduna eşlenir.



Şekil 4.4 SPP'yi destekleyen nano dizilerin SEM görüntüleri ve optik özellikleri (A) Lazer girişim litografisi (LIL) yöntemiyle üretilmiş altın nanodelik dizisinin SEM görüntüsü ([127] numaralı kaynaktan alınmıştır); (B) Gelişmiş optik iletim (EOT) üzerindeki moleküler adsorpsiyon etkilerini gösteren iletim spektrumları ([123] numaralı kaynaktan izinle yeniden basılmıştır, © 2004 American Chemical Society); (C) MDM (metal-dielektrik-metal) yığın dizisi ile elde edilen plazmonik bantgeçiren filtre. Küçük görsel: kesit görünümü; (D) Farklı periyot (P, 800–1100 nm aralığında) ve yarık genişliği (L) değerlerine göre ölçülen iletim spektrumları (C ve D, [126] numaralı kaynaktan alınmıştır); (E) Silika küreler üzerinde oluşturulmuş kalın altın film tabakasının SEM görüntüsü, küçük görsel: silika ayırıcı katman eklendikten sonraki görünüm; (F) Plazmonik örneğin farklı geliş açılarıyla (20°–70°) elde edilen polarize yansıma spektrumları. Üstteki: s-polarize ışık, alttaki: p-polarize ışık (E ve F, [128] numaralı kaynaktan alınmıştır); (G) Oluk genişliği "w" ve periyot "p" ile tanımlanan dar oluklu plazmonik nanokafes yapısının şematik gösterimi; (H) Dar oluklu altın nanokafeslerde, yapı boyutlarının ("w") yansıma spektrumundaki plazmon rezonans çukurları üzerindeki etkisi (G ve H, [129] numaralı kaynaktan izinle yeniden basılmıştır, © 2011 Optical Society of America).

Altın ızgara, hapsolmuş plazmonları yayılan dalgalara dönüştürerek ışığı uzak alana iletir. Filtreleme uygulamaları için, yarıkların geometrik parametreleri değiştirilerek iletim dalga boyu ayarlanabilir (Şekil 4.4D). Benzer şekilde, NSL yöntemiyle silika küreler üzerine buharlaştırılan Au filmi, Au tabakasında periyodik bir dalgalanma oluşturur (Şekil 4.4E). Bu dalgalanma bir ızgara gibi davranır ve uzak alanı SPP modlarına bağlar [128]. Çalışmada, görünür bölge ışık yayımı tespit edilmiş ve SPP verimliliği polarizasyon özellikleri incelenerek değerlendirilmiştir (Şekil 4.4F). SPP modları, etiketsiz biyomolekül algılaması gibi sensör uygulamalarında da kullanılmıştır. LSPR'den farklı olarak, SPP yüzey boyunca yüzlerce mikrometre ilerleyebilir. Bu özellik, gelen lazer ışığının doğrudan örneğe temas etmeden

çalışmasını sağlar ve böylece hem parazit sinyalleri azaltır hem de yüksek enerjili lazerin örneğe vereceği zararı minimize eder [130]. Örneğin, plazmonik dar oluklu ızgaralar, miniaturize SPR sensörlerde kullanılmıştır (Şekil 4.4G) [129]. Bu yapıda gelen ışık, prizma olmaksızın yüzey plazmonlarına eşlenmiştir (Kretschmann konfigürasyonu gerekmez). Oluk parametrelerine göre rezonansın hangi dalga boyunda oluşacağını belirlemek için ayrıntılı dalga eşleşme simülasyonları yapılmıştır (Şekil 4.4H). Bu dar oluklu nanoyapı, açısal bağımlılığa gerek duymadan daha sağlam SPR sensörlerinin geliştirilmesine katkı sağlayabilir.

Kalachyova ve arkadaşları [120], SERS alt tabakası olarak sinüzoidal bir Ag ızgara kullanarak SPP modlarını uyarabilmiştir. Deneysel ve teorik sonuçlar, yapısal parametrelerin ayarlanmasıyla 10^5 'e kadar SERS artışı elde edildiğini göstermiştir. Benzer bir yapı olan 1D Ag/SiO₂ sinüzoidal nanoızgara, iz miktarda TNT'nin SERS ile tespiti için kullanılmış; EM alan artışı 10^5 olarak hesaplanmış, deneysel SERS artışı 10^4 bulunmuş ve 10^{-5} M'lik LOD (tespit sınırı) elde edilmiştir [131].

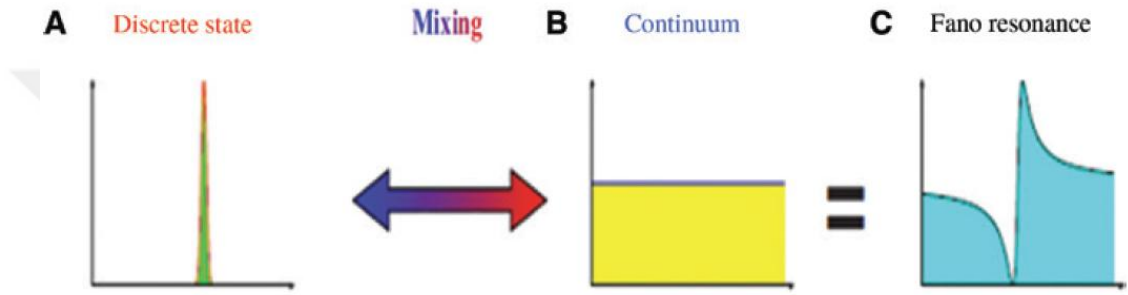
SPP ve LSPR eşlenmiş sensör tasarımları, lokal sıcak noktalar oluşturarak yakın alan şiddetini artırmakta ve böylece SERS tespit sınırı ile sensör performansını geliştirmektedir [132, 133]. Örneğin, SPP ve LSPR modları; SiO₂ ayırıcı üzerine yerleştirilen ve Au filmle desteklenen Au nanodisk dizilerinde eşleştirilmiştir. SERS artış faktörü deneylerinde, Au için 7.2×10^7 , Ag için 8.4×10^8 değerleri elde edilmiştir [132]. Benzer şekilde, metal kaplamalı 2D dielektrik ızgaralarda da 2×10^9 düzeyinde SERS artışı gösterilmiştir [133].

Bu çalışmalarda, deneysel veriler ve FDTD simülasyonları, morfolojinin plazmonik eşleşmeye, sıcak nokta bölgelerine ve SERS artışına etkisini detaylı biçimde ortaya koymuştur. Bu tür simülasyonlar, özellikle SPP ve LSPR modlarını içeren nano-dizi mimarilerinin tasarım, optimizasyon ve karakterizasyonunda son derece kullanışlıdır.

SPP ve LSPR eşleşmesine dayalı nanoyapılar tasarlanırken; modların morfoloji, düzenlilik (periyodiklik), yerel kırılma indisi ve geliş açısına göre dikkatle kontrol edilmesi gerekir. Bu eşleşmenin sonucunda rezonanslarda ayrılma (repulsion) ve yakın

alan şiddetinde belirgin bir artış oluşur; bu da soğurma/saçılma kesitinde iki baskın rezonans olarak kendini gösterir [134].

Fano Rezonansı Fano rezonansı, dar bir ayırık durum (Şekil 4.5A) ile geniş bir sürekli spektrum (Şekil 4.5B) arasındaki etkileşim sonucu ortaya çıkan, rezonans bastırımı ve güçlendirmesiyle karakterize edilen dar, asimetrik bir spektral yapıdır [135, 136]. İki modun yapıcı girişimi rezonansın güçlenmesine, yıkıcı girişimi ise rezonansın bastırılmasına neden olur. Ortaya çıkan optik spektrum, bu iki modun süperpozisyonunu tanımlayan Lorentz tipi formülle verilir.



Şekil 4.5 Fano rezonansının görsel açıklaması (A) Ayırık bir enerji seviyesinin Lorentz tipi spektral çizgi şekli; (B) Düz ve sürekli bir arka plan sinyali; (C) Ayırık seviye ile sürekli seviye (kontinyum) arasındaki süperpozisyon sonucu oluşan Fano rezonansı çizgi şekli (A, B ve C, [137] numaralı kaynaktan izinle yeniden basılmıştır, © 2010 American Physical Society).

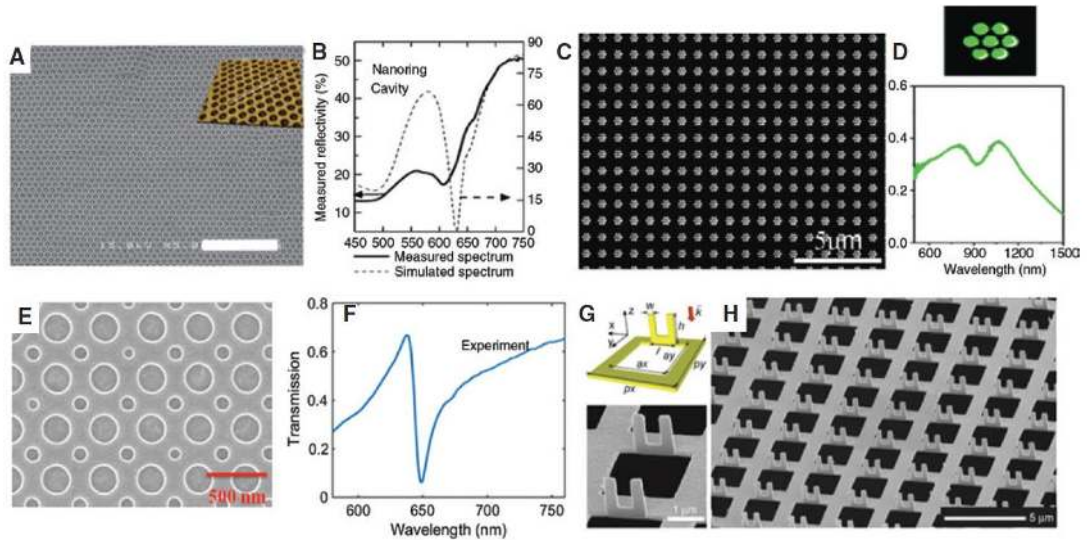
Fano rezonansının soğurma spektrumu aşağıdaki formülle tanımlanır [138]:

$$\sigma(E) = (t_D) \frac{(q+\xi)^2}{(1+\xi^2)} \quad (4.5)$$

Fano rezonansı, tek bir küresel plazmonik parçacık için Mie teorisinden türetilir. Manyetik ve elektrik genlikleri boyut parametresine bağlıdır. Küçük boyutlu parçacıklar için ($q \ll 1$) ve manyetik olmayan ortamda ($\mu = 1$), Rayleigh saçılması geçerlidir [139]:

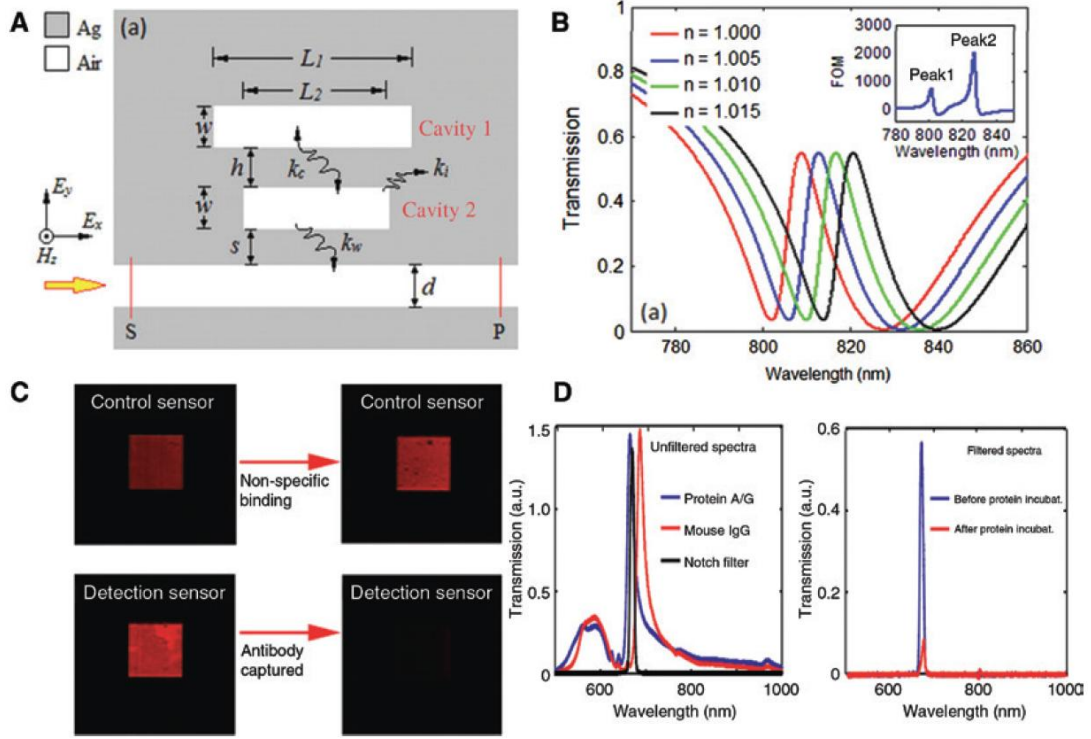
$$Q_{sca} = \frac{8}{3} \frac{|\varepsilon-1|^2}{|\varepsilon+2|} q^4 \quad (4.6)$$

Boyut arttıkça ($q > 1$), özmodlar çoğalır ve ek rezonanslar oluşur. $\varepsilon > 1$ olduğunda tüm rezonanslar genişir ve Fano rezonansı oluşmaz. Ancak $\varepsilon < 0$ olduğunda, özellikle asil metaller gibi dağıtıcı malzemelerde rezonans zayıf sönümlenir ve dar bir rezonans oluşur. Bu durumda hem geniş hem de dar rezonanslar belirli bir " ε " aralığında birlikte var olabilir ve bu da Fano rezonansına yol açar. Fano rezonansı, plazmonik nanoyapılarda da gözlemlenmiştir [140-142]. Burada, sürekli plazmon rezonansı ile ayrık bir durum arasında etkileşim gerçekleşir ve Fano rezonant modu oluşur (Şekil 4.5C). Bu ayrık durumlar bir molekülün uyarılması [143], karanlık bir plazmon modunun uyarılması [144] ya da kırınım kanalının uyarılması [39] olabilir. Örneğin, bir nanohalka boşluk dizisinde (Şekil 4.6A), nanoyapının LSPR'si ile periyodik dizideki Bloch dalga-SPP modları arasında eşleşme gerçekleşir ve 698 nm'de keskin bir Fano rezonansı gözlenir (Şekil 4.6B) [145]. Altılı (hexamer) yapıda



Şekil 4.6 Fano rezonansını destekleyen nano dizilerin SEM görüntüleri ve optik özellikleri (A) Nanohalka boşluk (cavity) dizisinin SEM görüntüsü ve (küçük görsel) AFM yüzey topografisi; (B) Nanohalka boşluk yapısının simülasyonla elde edilen ve deneysel olarak ölçülen yansıma spektrumlarının karşılaştırması (A ve B, The Royal Society of Chemistry izniyle [145] numaralı kaynaktan yeniden üretilmiştir); (C) Elektron demeti litografisi ile üretilmiş altın heptamer örneğinin SEM görüntüsü; (D) Heptamer yapısının üstten görünümü (üstte) ve parçacıklar arası boşluk < 60 nm olan bir altın heptamerin soğurma (extinction) spektrumu (altta) (C ve D, [144] numaralı kaynaktan izinle yeniden basılmıştır, © 2010 American Chemical Society); (E) İkili (binary) silikon nanodelik dizisinin SEM görüntüsü; (F) Büyük delik yarıçapı = 50 nm ve küçük delik yarıçapı = 110 nm olan ikili silikon nanodelik dizisinin ölçülen iletim spektrumu (E ve F, [146] numaralı kaynaktan alınmıştır); (G) Serbest duran metalik bir filmde, yatay dikdörtgen delik dizileri boyunca dikey duran U-şekilli rezonatörlerden (SRR) oluşan yapının şematik gösterimi (üstte) ve yüksek büyütme SEM görüntüsü (altta); (H) Geniş alanlı SEM görüntüsü: Bu yapıda oluşan Fano rezonansları (G ve H, [147] numaralı kaynaktan yeniden üretilmiştir).

(Şekil 4.6C), yalnızca dipolar plazmon rezonansı bulunurken (Şekil 4.6D), merkeze bir altın nanoparçacığın yerleştirilmesiyle dipol modlarının melezleşmesi Fano rezonansını oluşturur [148]. Bu rezonans, geniş parlak (super-radyant) mod ile dar karanlık (sub-radyant) mod arasındaki yıkıcı girişimle meydana gelir. Yüksek Q



Şekil 4.7 Algılama uygulamaları için Fano rezonansını destekleyen seçilmiş MIM (metal-dielektrik-metal) nano dizileri (A) Metal-dielektrik-metal (MIM) tabanlı plazmonik rezonatörün şematik yerleşim planı; (B) Kırılma indisi değişimine bağlı olarak Fano rezonans tepe noktasındaki kaymayı gösteren algılama tepkisi. Küçük görsel: buna karşılık gelen FOM (şekil faktörü) değişimi (A ve B, [149] numaralı kaynaktan alınmıştır); (C) CCD kamera ile algılama ve kontrol sensörlerinden elde edilen geçirgen ışık görüntülerinin karşılaştırması. Yakalayıcı antikorun bağlanmasıyla iletilen ışık yoğunlukları düşmektedir; (D) (sol) Antikor bağlanmadan önce (mavi eğri) ve sonra (kırmızı eğri) ölçülen iletim spektrumları. Yeşil eğri, notch (çentik) filtresinin spektral karakteristiğini göstermektedir. (sağ) Notch filtresi varlığında, antikor bağlanmadan önceki (mavi eğri) ve sonraki (kırmızı eğri) iletilen ışık yoğunlukları verilmiştir (C ve D, [150] numaralı kaynaktan yeniden üretilmiştir).

Fano rezonansına dayalı sensörler, sub-radyant ve parlak LSPR ya da SPP modları arasındaki zayıf eşleşme ve girişime dayanır; bu sayede zirve kaymaları tespit için kullanılır[151]. Bu rezonans tipi, geleneksel LSPR ve SPP sensörlerinin hassasiyetini EM alanları güçlendirerek artırır [151, 152]. SPP ve LSPR modlarından farklı olarak Fano rezonansı, çok dar, asimetric rezonans zirveleri ve büyük EM alan artışı ile karakterizedir [152]. Bu rezonans tipi, çevredeki küçük değişimlere oldukça duyarlıdır ve bu nedenle optik algılama alt tabakası olarak kullanılabilir. Tasarım açısından, Fano rezonansı genellikle nanoyapılarda simetri kırılması sonucu ortaya çıkar. Bu durum,

karanlık ve parlak modlar arasında girişimi teşvik eder. Nano-dizi tasarımlarında, metalik yapılar geniş parlak modları üretirken; nanoyapıların yakın alan etkileşimi ile karanlık modlar oluşur. Her iki mod da geometrik ve yapısal parametrelerle ayarlanabilir. Fano rezonansı esas alınarak tasarlanmış sensörler arasında Ag nanoküpler [153], nanohalkalar ile nanodisklerin eşleşimi [154] ve nanokümeler [155] yer alır. şekil 4.7A'da metal-dielektrik-metal dalga kılavuzuna dayalı plazmonik sensör yapısı görölmektedir. Üst boşluk zayıf, alt boşluk ise güçlü şekilde gelen dalgayla eşleşir; bu da sırasıyla sub-radyant ve super-radyant modları uyarır [149]. Modlar arasındaki bu eşleşme ile Fano rezonansı elde edilir. Sonuçta oluşan iletim zirvesi, yerel kırılma indisindeki değişikliklere duyarlıdır (şekil 4.7B). Dar rezonans aralığı sayesinde, bu tür sensörler kırılma indisine dayalı algılamada yüksek hassasiyet gösterir. şekil 4.7C'de, Fano rezonansı ile çıplak gözle biyomolekül tespiti deneysel olarak gösterilmiştir [144]. Plazmonik çipler, hedef biyomolekül ile işlevselleştirilmiş ve rezonans dışı işığı filtreleyen bir notch filtre ile birlikte kullanılmıştır. ip üzerinde fare IgG antikoru adsorblandığında, plazmonik rezonans 22 nm kayarak notch filtre ile çakışır; bu da iletimin keskin şekilde azalmasına yol açar (şekil 4.7D) ve bu değişim çıplak gözle görölebilir. Her ne kadar Fano rezonansı doğrudan SERS sensörlerinde gösterilmemiş olsa da, SPP ve LSPR modlarının Fano rezonansıyla güçlendirilmesi, SERS uygulamaları için ilgi çekicidir. Fano rezonansı ile ilişkili spektral zirve kaymaları genellikle küçük olsa da, EM alanın artışı SERS uygulamalarında kullanılabilir. Fano rezonansı içeren nanoizgara yapıları, kırılma indisi algılaması için de kullanılmıştır. Bu yapılar, RIU başına 2040 nm hassasiyet ve NIR bölgesine kadar uzanan Fano rezonansı göstermiştir [147].

4.1.4 Plazmonik fışıltı galerisi modu (WGM)

Fışıltı galerisi modları (WGM), elektromanyetik (EM) alanın tam yansıma nedeniyle bir yapının yüzeyinde hapsolması sonucu oluşur [156-159]. Bu modlar, yalnızca belirli bir kaviteye özgü olarak oluşur ve kavitenin geometrisine yüksek derecede bağımlıdır [160, 161].

WGM rezonatörleri, yüksek kalite faktörü (Q) değerine sahip olduklarından, biyosensör uygulamaları için potansiyel adaylardır. Optik yol uzunluğu, dalga boyunun tam katlarına eşit olduğunda, kavite içinde duran dalga (standing wave)

oluşur. Bu rezonans koşulunda mod, dielektrik ortamda hapsolür ve küçük bir kısmı dış ortama uzanır; bu da çevredeki ortama son derece duyarlı hale getirir. Rezonans frekansındaki değişim, molekül bağlanması ile doğrudan ilişkilidir ve bu özellik, WGM sensörlerinde kullanılır. WGM rezonatörlerinin performansı kalite faktörü (Q) ile ölçülür ve şu şekilde tanımlanır:

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega_{FWHM}} \quad (4.7)$$

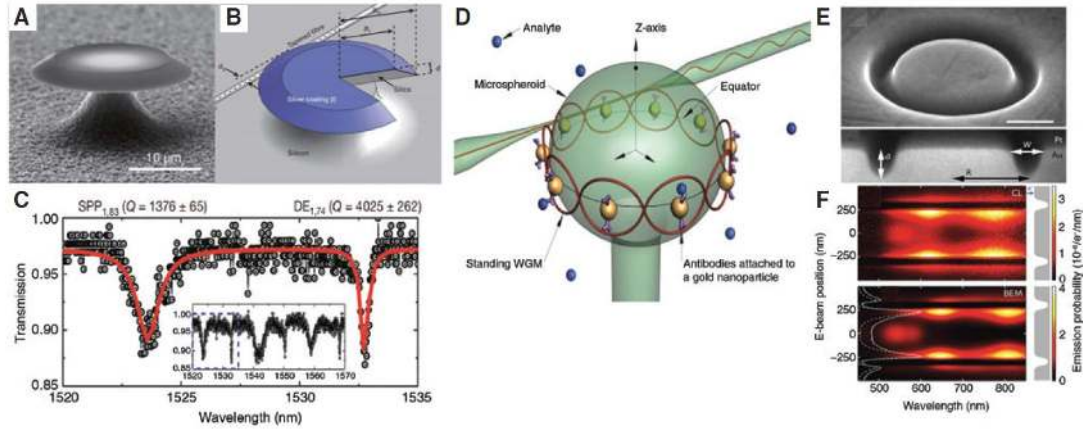
Ancak tek molekül tespiti için rezonans kayması genellikle yeterli hassasiyete sahip değildir. Rezonans kayması şu denklemlle verilir[162]:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_r} = \frac{\alpha|E(r)|^2}{2 \int \epsilon_r |E(r)|^2 dV} \quad (4.8)$$

Bu denklem, dalga boyundaki kaymanın, elektrik alan şiddetinin karesiyle orantılı olduğunu gösterir. Bu nedenle, yüksek elektrik alan yoğunluğuna sahip plazmonik nanoyapılar WGM rezonatörlerinde kullanılarak, plazmonik WGM adı verilen hibrit mod oluşturulur. Bu mod, klasik WGM rezonatörlere göre çok daha yüksek hassasiyet sunar. WGM rezonatörleri; küreler [163, 164], halkalar [165], diskler [166, 167] ve toroidler [168] gibi çeşitli şekillerde üretilebilir. Ayrıca polimerler, metal oksitler ve silikon gibi farklı malzemelerden yapılabilir [161]. Hassasiyeti artırmak için, plazmonik nanoyapılar WGM rezonatörlerine entegre edilerek hibrit plazmonik WGM modları tasarlanır. Bu modlar, yüzey plazmonlarının yerelleşmesini yüksek Q-faktörlü mikro-kavitelerle birleştirerek önemli avantajlar sağlar. Ancak plazmonik yapıların rastgele yerleştirilmesi, WGM modunun oluşumunu desteklemeyebilir. Bu nedenle, periyodik olarak yerleştirilmiş plazmonik nanoyapılar, yapıcı girişimi mümkün kılarak algılayıcının hassasiyetini artırır.

Örneğin:

Şekil 4.8A: İnce Ag kaplama ile örtülmüş bir silika mikro-disk yapısını gösterir. Bu yapı, $Q = 1376$ gibi yüksek bir kalite faktörü göstermiştir [169]. Başlangıçta disk şeklinde fotoresist yastıkçıkları fotolitografi ile üretilmiş, ardından BOE (buffer oxide etch) ile aşındırılmıştır. Fotoresist asetonla temizlendikten sonra, silikon disk izotropik aşındırma sonucu asılı kalır. Şekil 4.8D: WGM mikro-kavite yüzeyine periyodik plazmonik epitoplara bağlandığını göstermektedir. Bu düzenleme, hibrit bir mod oluşturarak frekans kayması artışını güçlendirir [170]. Şekil 4.8E: Tek kristalli altın



Şekil 4.8 Fısıltı-galerisi modu (WGM) rezonatör konfigürasyonları ve ilişkili optik özellikler (A) Gümüş (Ag) kaplı, SPP (yüzey plazmon polaritonu) fısıltı-galerisi mikro disk rezonatörünün SEM görüntüsü; (B) Kenarının altından geçen daraltılmış (tapered) optik fiber ile birlikte SPP mikro disk rezonatörün şematik gösterimi; (C) Gümüş kaplı mikro disk rezonatörler için Q-faktörü (kalite faktörü) ölçümleri. Normalleştirilmiş iletim spektrumu, en yüksek ölçülen SPP Q-faktörünü 1376 ± 65 ve dielektrik rezonansı için Q-faktörünü 4025 ± 262 olarak göstermektedir (A, B ve C, [169] numaralı kaynaktan alınmıştır); (D) Fonksiyonelleştirilmiş periyodik nano-plazmonik epitoplara sahip yassı küresel (oblate sferoidal) bir WGM rezonatörün çizimi. Rezonatör, simetrik duran dalga üreten bir frekansta çalıştırılmaktadır ([170] numaralı kaynaktan izinle yeniden basılmıştır, © 2012 Optical Society of America); (E) Tek kristalli altın (Au) üzerinde FIB (odaklanmış iyon demeti) ile oluşturulmuş halka-oluk yapısının SEM görüntüsü. Üstte: üstten görünüm, alta: yandan görünüm; (F) Katodoluminesans plazmon mikroskopisi ile modların mekansal haritalanması ([171] numaralı kaynaktan izinle yeniden basılmıştır, © 2009 American Chemical Society).

WGM sensörleri, genellikle rezonans frekansı veya hat genişliğindeki değişimlere dayanarak çalışır. Bu değişimler, analit kaynaklı yerel kırılma indisindeki değişimlerden kaynaklanır [161, 163]. Bu prensiple çalışan sensör uygulamaları arasında virüs [163], protein [172] tespiti, kırılma indisi algılama [165] ve çevre izleme [167] yer alır. WGM sensörleri yüksek hassasiyet sunsa da, optik ölçümdeki parazitler nedeniyle sinyal-gürültü oranını yüksek tutmak zordur [173]. Bu nedenle, WGM rezonatörlerin performansı, plazmonik nanoyapıların entegrasyonu ile iyileştirilir. Böylece hem WGM'in yüksek Q-faktörü hem de plazmonik yapıların EM alanı

birlikte kullanılır. Bu entegrasyonla birlikte çok düşük foton kaybı oranı elde edilir ve bu da doğrusal olmayan optik ve kuantum optiği gibi alanlarda yeni araştırmaların önünü açar [174, 175]. WGM rezonatörlerinden elde edilen güçlü güçlendirme etkisi sayesinde, tek molekül algılama ve etiketsiz tespit gibi uygulamalarda kullanılabilirler [161, 163]. Rezonans frekansı ve hat genişliğindeki değişimlere dayalı algılama, kalibrasyon ve veri analizi açısından karmaşık olabilir [161]. Ancak WGM rezonatörleri plazmonik nanoyapılarla eşleştirildiğinde, plazmonlar yerel EM alanı önemli ölçüde güçlendirir. Bu nedenle, nanoyapılarla eşlenmiş WGMs, yüksek hassasiyetli SERS sensörlerinde de kullanılabilir. Yapılan bir sayısal çalışmada, bir mikroküre plazmonik WGM yapısı için SERS güçlendirme faktörü hesaplanmıştır. Raman saçılma ışınımı WGM rezonansı ile örtüştüğü için, mikroküreler 10^8 'e kadar SERS artış faktörü göstermiştir [164]. Bu artışın elde edilmesi için, EM alanın rezonatör yüzeyine teğet olması gereklidir.

4.1.5 Yüzey kafes rezonansı (SLR)

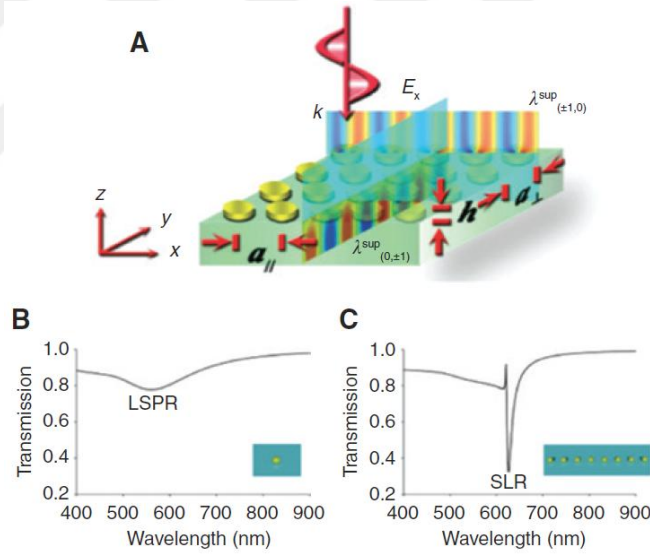
SLR, metal nanoparçacıklardan oluşan dizilerdeki LSPR modlarının optik olarak eşleşmesiyle meydana gelir (Şekil 4.9A) [176, 177]. Tekil nanoparçacıklardan elde edilen LSPR'nin optik soğurmasıyla (Şekil 4.9B) karşılaştırıldığında, nanoparçacık dizilerinden kaynaklanan SLR çok daha dar optik spektral özellikler gösterir (Şekil 4.9C). Bu da SLR'yi ışık soğurma uygulamaları ve algılama için cazip hâle getirir [178]. LSPR gibi, SLR modları da morfoloji, parçacık boyutu, malzeme türü, kırılma indisi ortamı ve dizilim periyodunda yapılan değişikliklerle ultraviyole-görünür-yakın kızılötesi (UV-Vis-NIR) spektrum aralığında ayarlanabilir [176, 177]. Eşleşmiş dipol yaklaşımı (Coupled Dipole Approximation, CDA), LSPR ve SLR arasındaki sönümlenme kesiti farkını anlamada kullanılır. Bu yaklaşıma göre, SLR'de dipol toplamı (periyodiklik, parçacık boyutu gibi) ilave bir serbestlik derecesi sunar ve bu, SLR modunun bant genişliğini kontrol eder [176]. Etkili polarizasyon şu şekilde tanımlanır:

$$\alpha_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_s} - S} \quad (4.9)$$

$$C_{ext} = 4\pi N k l m(\alpha_{eff}) \quad (4.10)$$

SLR'yi destekleyen nano-dizi yapıları, CDA yardımıyla tasarlanır. Bu yapılar için temel kontrol parametreleri parçacık boyutu ve kafes sabitidir, çünkü bu iki faktör plazmonların koherent (eşzamanlı) etkileşimini belirler [176, 177, 179]. Kafes sabiti arttıkça dipol toplamı daha negatif hale gelir, bu da rezonans frekansını kırmızıya kaydırır ve yarı maksimum bant genişliğini (FWHM) azaltır. Parçacık çapının küçültülmesi rezonansı maviye kaydırır.

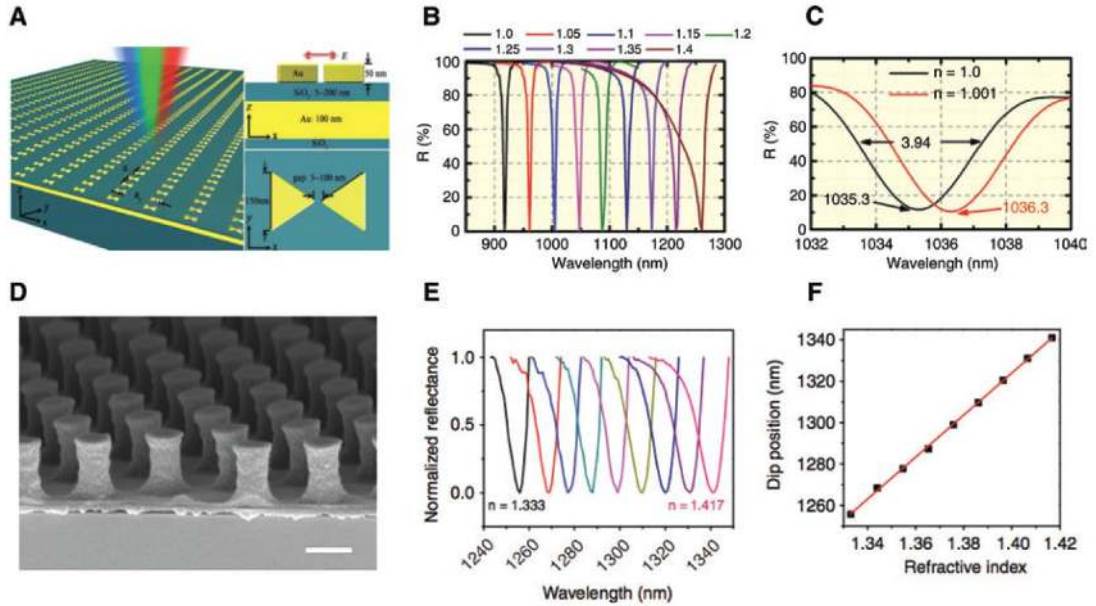
SLR, gelen ışığın polarizasyonu ile kırınım dalgası yönü arasındaki ilişkiye bağlı olarak hem dikey (orthogonal) hem de paralel (parallel) elektromanyetik eşleşmeyi destekler [177, 179]. Bu özellikler sayesinde, SLR modları elektromanyetik spektrum boyunca istenilen dalga boylarına göre ayarlanabilir.



Şekil 4.9 SLR'nin (Yüzey örgü rezonansı) elektrik alan dağılımı ve optik iletimi (A) SLR'de dik (ortogonal) ve paralel bağlaşım türleri (A, The Royal Society of Chemistry izniyle [180] numaralı kaynaktan yeniden üretilmiştir); LSPR (yerel yüzey plazmon rezonansı) ile SLR'nin hesaplanan iletim spektrumlarındaki farkının karşılaştırılması kullanılan yapıların şematik gösterimi: (B) Tekil bir nanoparçacık; (C) Periyodik 1 boyutlu (1D) zincir yapısı (B ve C, [176] numaralı kaynaktan alınmıştır, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.8b00243> bu materyalin yeniden kullanımı için ilgili izinler doğrudan American Chemical Society'ye yönlendirilmelidir).

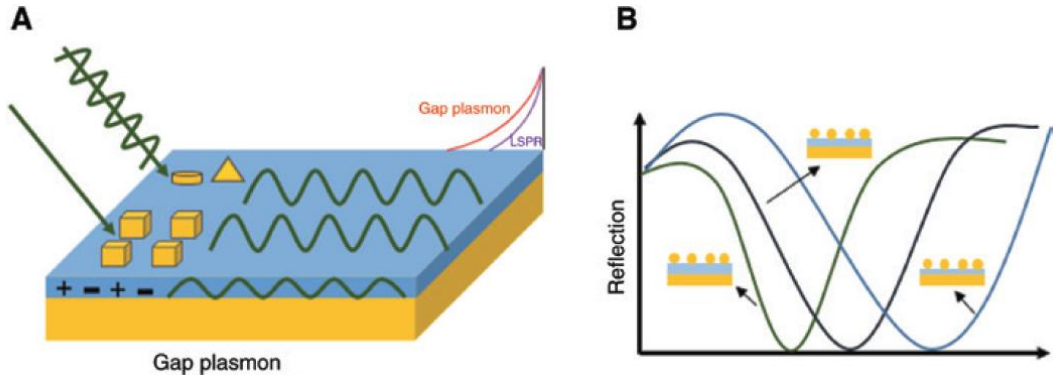
Pek çok nano-dizi yapısı ve malzeme SLR modlarını desteklemek üzere araştırılmıştır. Simetrik ve asimetrik nanodisk çiftleri [181], nanoparçacık dizileri ile kare, altıgen ve petek (honeycomb) düzenlemeler SLR'yi destekleyebilir [178]. Bu çalışmalarda

genellikle kafes sabiti, morfoloji ve boyut gibi faktörler incelenerek SLR'nin kaynağı ve büyüklüğü araştırılmıştır. İlginçtir ki, dizilimin uzamsal şekli, yani kare mi yoksa petek mi olduğu, SLR genliği ve konumu üzerinde belirgin bir etkiye sahip değildir. Bu durum, SLR'nin temel belirleyicisinin periyodiklik ve kafes sabiti olduğunu göstermektedir [178]. SLR'nin Uygulama Alanları: Optik Algılama ve Güneş Enerjisi Toplama SLR'nin dar ve güçlü plazmon rezonansı, optik algılama, fotovoltaiik ve fotokatalitik uygulamalarda oldukça faydalıdır. Güneş hücrelerinde, nanoparçacık dizilerindeki SLR, fotoelektron salınımını artırır. Bu diziler, yoğun nanoparçacık yerleşimlerine kıyasla benzer fotoyanıt verebildiği için, daha az parçacık kullanımıyla maliyet düşürülebilir. Ayrıca, dizideki parçacıkların boyutu, şekli ve periyodunun ayarlanmasıyla fotoelektron salınımı kontrol edilebilir [182]. Metal nanoparçacık dizilerinin yarı iletken malzemelerle birleştirilmesi, hem optik soğurma verimini hem de elektron uyarımını iyileştirmek için umut vadeder [183, 184]. Algılama (Sensör Teknolojileri) SLR'nin



Şekil 4.10 SLR'yi (Yüzey Örgü Rezonansı) destekleyen nano dizilerin konfigürasyonu ve optik özellikleri (A) MIM (metal-dielektrik-metal) konfigürasyonuna sahip altın (Au) bazlı BNA'ların (boşluklu nano antenlerin) şematik gösterimi; (B) BNA'ların, üst ortamın kırılma indisi 1.0'dan 1.4'e değıştikçe gösterdiği normalleştirilmiş yansıma spektrumu; (C) Üst ortamın kırılma indisi 1.0'dan 1.001'e çok küçük bir artışla değıştiğinde elde edilen yakınlaştırılmış yansıma spektrumları (A, B ve C, [183] numaralı kaynaktan yeniden üretilmiştir); (D) Altın nano-mantar dizilerinin (GMRA) kesitini gösteren SEM görüntüsü; (E) GMRA kullanılarak gerçekleştirilen kırılma indisi algılama deneyi. Gliserin-su karışımlarına daldırılan GMRA yapısının yansıma spektrumları; (F) D1 dalga boyunun (siyah kareler) kırılma indisi ile ilişkisi. Çizgi, doğrusal uyum eğrisidir. Kırılma indisi duyarlılığı 1015 nm/RIU, şekil faktörü (FOM) ise 80.108 olarak belirlenmiştir (D, E ve F, [185] numaralı kaynaktan yeniden üretilmiştir).

keskin spektral özelliği sayesinde, LSPR modlarına kıyasla daha düşük tespit sınırı (LOD) ve daha yüksek değerlik oranı (FOM) sunar. Tekil nanoparçacıklar genellikle geniş rezonans spektrumlarına sahiptir ve bu da küçük frekans değişimlerinin ayırt edilmesini zorlaştırır. SLR modları ile çalışan sensörlerde, genellikle plasmon pozisyonundaki kayma, kimyasal veya biyolojik tanıma için kullanılır [176]. SLR sensörlerinin tasarımı sırasında aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır: Alt tabaka ile çevresel ortam (örneğin tampon çözelti) arasındaki kırılma indisinin uyuşmaması, elektromanyetik alanın simetrisini bozabilir ve hat genişliğini artırabilir [176, 177]. Bu tür zorlukların üstesinden gelmek için bazı mimarilerde Fabry-Perot rezonans katkıları kullanılmıştır. Örneğin: Nano-bowtie metal-yalıtkan-metal (MIM) alt tabakaları, paralel eşleşme için 6 kat, dikey eşleşme için 24 kat artış sağlar (Şekil 4.10A) [183]. Bu yapı, ışığı MIM boşluğunda sıkıştırarak SLR'yi güçlendirir. Yerel kırılma indisindeki değişikliklere son derece hassastır (Şekil 4.10B, 4.10C) ve RIU başına binde bir duyarlılığa ulaşabilir. Nano-mantar (nano-mushroom) dizileri,



Şekil 4.11 Boşluk plazmonunun uyarılması ve optik özellikleri (A) Boşluk plazmonu (gap plasmon) duran dalgası, iki metal yapı arasına yerleştirilmiş ince bir ayırıcı (spacer) tabaka ile yakın şekilde ayrıldıklarında oluşur; (B) Boşluk plazmonu, ayırıcı tabakanın kalınlığına bağlı olarak güçlü soğurma ve yükseltilmiş elektromanyetik alan üretir.

sitokrom C tespiti için geliştirilmiştir ve 200 pM tespit sınırına ulaşmıştır (Şekil 4.10D) [185]. Su-gliserin karışımlarındaki kompozisyon değişimi gibi çevresel değişimlere karşı da hassasiyet göstermektedir (Şekil 4.10E, 4.10F). Hibrit yapılar: nanotel, nanohalka dizileri [186] ve mikrokavitelerdeki nanonokta dizileri [187], yüksek FOM sağlar ve SLR tabanlı alt tabaka etkilerini azaltır.

4.1.6 Gap plazmonu

İki metal yapı arasında yer alan ve yüksek elektromanyetik (EM) enerjiyi küçük bir boşlukta sıkı şekilde hapseden yüzey plazmonlarına gap plazmonları denir (Şekil 4.11). Metal yapılar birbirine çok yaklaştığında, yakın alan eşleşmesi baskın hale gelir ve EM alan, nanometre ölçeğindeki boşlukta yoğunlaşır [77, 188]. Boşluk arttıkça bu eşleşme zayıflar ve bireysel metal yapıların özellikleri daha belirgin hâle gelir. Son zamanlarda, bir ara katman (spacer) ile ayrılmış metalik filmlerle eşlenmiş nanoyapı dizileri, geniş dalga boyu aralığında kontrol edilebilir EM alan sağlamaları nedeniyle dikkat çekmektedir [16, 189, 190]. Boşlukta plazmon yoğunluğundaki yüksek artış, metamatzemeler, enerji transferi, sensörler ve güneş enerjisi toplama gibi uygulamalarda büyük ilgi görmektedir. Gap plazmonlarının oluşturulabildiği iki temel çok katmanlı yapı vardır: MIM (Metal-İzolatör-Metal) IMI (İzolatör-Metal-İzolatör) Her iki yapı da gap plazmonlarını hapseder; ancak MIM yapıları, mod hacmi, güçlü sıkışma ve kalite faktörü açısından daha üstündür [191, 192]. Basit bir MIM yapısında, ışığın yapıya girebilmesi için üstteki metal tabakanın yeterince ince olması gerekir. Işık bu metal şeritten geçtikten sonra, dielektrik katmanda hapsolür ve burada gap plazmonu olarak bilinen duran dalga oluşur (Şekil 4.11A). Bu rezonans, spektrumda güçlü bir soğurma zirvesi oluşturur. Gap plazmonu, Fabry–Perot (FP) rezonans formülü ile açıklanabilir [192, 193]:

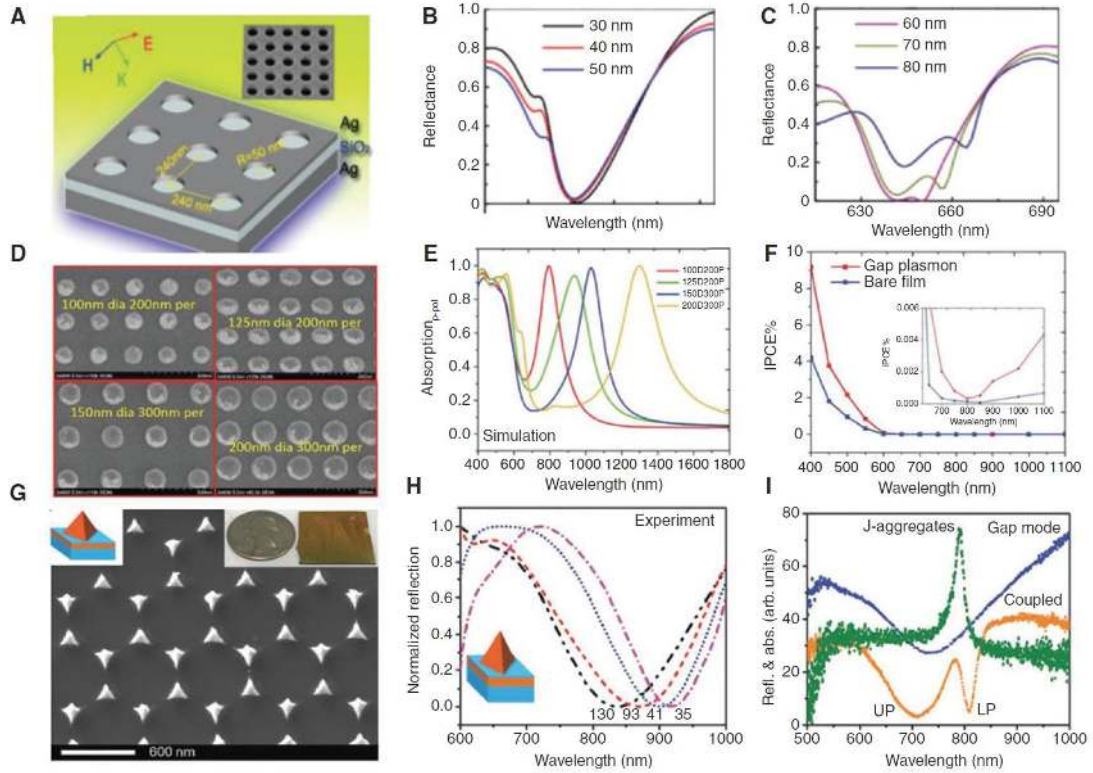
$$W \frac{2\pi}{\lambda} n_{eff} = p\pi + \Phi \quad (4.11)$$

Ara katman kalınlığı ayarlanarak, soğurma zirvesi geniş bir dalga boyu aralığında değiştirilebilir (Şekil 4.11B). Ara katman çok ince olduğunda (genellikle <8 nm), gap plazmonu son derece yoğun olur. Ancak kalınlık arttıkça EM alan şiddeti azalır. Bu nedenle MIM yapıları yalnızca belirli bir kalınlık aralığında gap plazmonlarını destekleyebilir. Periyodik desenli MIM yapıları, izolatör ile ayrılmış filmle birleştirilerek yarı-3B nanoyapı dizileri elde edilir. Bu yapılarda EM alanlar daha yoğun ve optik zirveler daha keskin olur. Bunun nedeni, SPR modları ile gap modları arasında güçlü etkileşimlerin oluşmasıdır. Klasik LSPR yapılarında EM alan, yapıdan

uzaklaştıkça üssel olarak azalır. Oysa gap modlarında EM enerji, boşluktaki manyetik ve elektrik bileşenler arasında salınım yapar. Bu sayede, boşluk boyunca hemen hemen sabit bir EM alan yoğunluğu elde edilir ve mod hacmi boşluğun fiziksel boyutuna eşittir. Gap Plazmonunun Uygulamaları Işık Soğurma ve Güneş Enerjisi Toplama Gap plazmonları, tam ışık soğurma ve geniş bantlı soğurma gibi güneş enerjisi uygulamalarında oldukça değerlidir. Örneğin; Ag delik dizisi, SiO₂ ara katmanla ayrılmış bir Ag film ile birleştirilerek görünür bölgede mükemmel bir ışık soğurucu oluşturur (Şekil 4.12A) [194]. Delik dizisinin geometrisi ve ara katman kalınlığı değiştirilerek yansıma düşüşü ayarlanabilir (Şekil 4.12B, 4.12C). Plazmonik sıcak elektronların yayılım verimi, yerel EM alanla doğrudan ilişkilidir. Bu yüzden gap modundaki güçlü alan, sıcak elektron üretimini artırmak için kullanılabilir [195]. Örneğin; hematit film, Au nanodisk dizisi ile Au film arasına yerleştirildiğinde, yoğun bir gap plazmon modu oluşur (Şekil 4.12D) ve bu mod hematit kalınlığına bağlıdır (Şekil 4.12E). Bu yapı, güneşle çalışan su ayırımı (solar water splitting) için başarıyla kullanılmıştır. IPCE artışıdaki bu yükselme, gap plazmonlarının sıcak elektron üretimini artırmasından kaynaklanır (Şekil 4.12F). Kuvvetli Eşleşme ve Plexiton Üretimi Gap plazmonları, kuvvetli eşleşme rejiminde yüzey plazmonlarının kuantum yayıcılarla (QE) birleştirilmesinde kullanılabilir.

Örneğin, Au film ile eşlenmiş Au nanopiramit dizisinde (Şekil 4.12G), boşluk kalınlığı değiştirilerek gap plazmon ayarlanabilir (Şekil 4.12H). Bu eşleşme, plasmon ve eksitonların koherent birleşimi olan plexitonları oluşturur [16, 196]. Şekil 4.12I, J aggregate gibi kuantum yayıcılarla yarı-3B yapılar arasında gap modlarının güçlü eşleşmesini ve plexiton oluşumunu göstermektedir. Bu sayede, optoelektronik cihazlardaki yüksek enerji kayıpları ve zayıf doğrusal olmayanlık giderilebilir. Gap Plazmonlarının SERS Uygulamaları Gap plazmonları, koloidal nanoparçacıklara kıyasla çok daha yüksek EM alan artışı sağladıkları için SERS sensörleri açısından avantajlıdır. Sivashanmugana ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada [197], FIB ile üretilmiş altıgen Au nanorod dizisi, yüzeydeki Ag nanoküplerle eşlenerek gap modu güçlendirme bölgeleri oluşturulmuştur. Bu yapıdan, 9.11×10^8 gibi yüksek bir SERS artışı elde edilmiştir. Bu artış, nanorod kenarlarında ve nanogap bölgelerinde oluşan plazmonik eşleşmeden kaynaklanmaktadır. Bu sensör, akciğer kanseri eksozomlarının tespiti için kullanıldığında 10^4 – 10^5 düzeyinde tespit sınırı (LOD) sağlamıştır. Bu değer, geleneksel biyokimyasal analizlerden daha düşüktür. Nanogap modları,

maksimum EM alan artışı için gap boyutu optimize edilerek ayarlanmıştır [197]. Ayrıca, sikad kanatlarından esinlenen biyolojik iskelet yapılarıyla oluşturulmuş 3D SERS alt tabakaları geliştirilmiştir [198].



Şekil 4.12 Boşluk plazmonunu destekleyen seçilmiş nano dizilerin SEM görüntüleri ve optik özellikleri (A) Gümüş (Ag) film üzerine yerleştirilmiş, SiO₂ ayırıcı tabakalı Ag nanodelik dizisinin şematik gösterimi ve SEM görüntüsü (küçük görsel); (B, C) Delik yarıçapının 30 nm'den 80 nm'ye değiştiği durumlar için deneysel yansıma spektrumları. Delik yarıçapı 50 nm olduğunda neredeyse mükemmel bir soğurucu (yaklaşık %99 soğurma) elde edilmiştir; 60–80 nm yarıçapları arasında ise belirgin spektral ayrılmalar gözlenmiştir (A, B ve C, [194] numaralı kaynaktan izinle yeniden basılmıştır, © 2012 AmericanPhysicalSociety);(D) Boşluk plazmon dizileri için dört farklı disk çapına sahip altın (Au) nanodisklerin SEM görüntüleri (dia: çap, per: periyot); (E) Tüm diziler için 20° geliş açısıyla yapılan deneysel soğurma spektrumları (farklı disk çaplarına göre); (F) Boşluk plazmon elektrodu ile çıplak hematit elektrotun karşılaştırmalı IPCE (gelen foton dönüşüm verimi) değerleri. Küçük görsel: yakın IR dalga boylarındaki IPCE karşılaştırması (D, E ve F, [195] numaralı kaynaktan The Royal Society of Chemistry izniyle yeniden üretilmiştir); (G) Filmle eşleştirilmiş altın nanopiramit dizisinin SEM görüntüsü (küçük görselde: çeyrek bozuk parayla örnek boyutu karşılaştırması ve nanoyapının şematik temsili); (H) Farklı silika kalınlıkları için boşluk plazmon modunun deneysel yansıma spektrumları. Küçük görsel: yapının yandan şematik görünümü; (I) J-agregaları, plazmonik boşluk modları ve bunların hibritleşmiş üst ve alt plexciton (plazmon + eksiton) durumlarının deneysel olarak ölçülmüş spektral profilleri (G, H ve I, [16] numaralı kaynaktan The Royal Society of Chemistry izniyle yeniden üretilmiştir).

Bu yapılar, Ag nano-adacıklar ve Ag çiçek benzeri yapılardan oluşur. Chitin nanopillerleri üzerine yerleştirilen nanogaplar sayesinde yüksek yoğunlukta sıcak

nokta (hot spot) oluşturulur. Bu yapılar, 5.8×10^7 düzeyinde SERS artışı sağlamış ve virüs tespiti için kullanılmıştır. Gap plazmon modlarına dayalı sensörler hâlâ yaygın olmasa da, bu alandaki temel araştırmalar sürmektedir. Özellikle, LSPR tabanlı gap plazmonları kızılötesi bölgeye kaydırılabilir ve yüksek FOM değerleriyle SERS uygulamaları için umut vaat etmektedir [199].

4.2 Plazmonik Yüzeylerde Floresans Artırımı

O. Stranik, H.M. McEvoy, C. McDonagh, B.D. MacCraith' nin kaleme aldığı 'Plasmonic enhancement of fluorescence for sensor applications' adlı makalelerinde;

4.2.1 Malzemeler

Karboksil yüzey kimyasına sahip polistiren boncuklar, Polyscience Europe GmbH (Almanya)'dan satın alınmıştır. Boncukların çapları 200, 350 ve 500 nm'dir. Standart mikroskop lamaları, Menzel-Glaser'den temin edilmiştir. %99.99 saflıkta gümüş teli (Ag-wire) ve SiO₂ tozu, Advent Research Materials Ltd. (İngiltere)'den satın alınmıştır. Saf etanol, amonyum hidroksit, sülfürik asit, hidrojen peroksit, glisidoksiipropiltrimetoksisilan ve metoksietil eter, Sigma-Aldrich (İrlanda)'dan alınmıştır. Floresan Cy5 boyası, Amersham Pharmacia Biotech UK Ltd. (İngiltere)'den temin edilmiştir. Anti-BSA (sığır serum albümini) antikorları, Dublin City Üniversitesi Biyoteknoloji Fakültesi'nden elde edilmiştir. Polidimetilsiloksan (PDMS), Thomson Group, Dublin'den Sylgard 184 formunda satın alınmıştır.

4.2.2 Nanoparçacık katmanlarının hazırlanması

Polistiren boncukların (PB) kaplanmasından önce, cam lamalar yaklaşık 15 mm × 26 mm boyutlarında kesilmiş ve aşağıdaki temizleme prosedürü uygulanmıştır: Piranha çözeltisine (3:1 H₂SO₄: %27 H₂O₂) daldırılmış ve 60°C'de 1 saat boyunca bekletilmiştir. Saf su ile durulandıktan sonra, H₂O:NH₄OH:%27 H₂O₂ (5:1:1) çözeltisinde 1 saat ultrasonik temizleme yapılmıştır. Bu işlem, yüzeyin hidrofilik yapısını artırmıştır ve lamalar deiyonize su içinde saklanmıştır.

Polistiren boncukların cam yüzeyine kaplanması için özel olarak üretilmiş bir daldırma kaplama (dip-coating) sistemi kullanılmıştır. Cam lamalar, belirli bir hızda PB

süspansiyonuna batırılmış ve çok yavaş bir şekilde çıkarılmıştır. PB'lerin çapı ve süspansiyon sıcaklığına bağlı olarak optimum çekme hızları belirlenmiştir:

- 500 nm PB'ler için 3–4 $\mu\text{m/s}$,
- 350 nm PB'ler için 6–7 $\mu\text{m/s}$.

Daldırma kaplamanın ardından, örnekler Edwards E306A kaplama sistemine yerleştirilmiş ve artan kalınlıkta bir gümüş tabaka biriktirilmiştir. Depozisyon işleminin ardından, numuneler etanolde 5 dakika sonikleştirilmiş, böylece polistiren boncuklar yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Bu işlem sonucunda, nanoparçacıkların üçgen kesitli olması beklenen bir yüzey yapısı oluşturulmuştur.

4.2.3 Cy5 noktalarının yüzeye sabitlenmesi

Hazırlanan nanoparçacık yüzeyleri, Cy5 floresan boyasının sabitlenmesi için modifiye edilmiştir. Örnekler, uygun pH ve iyonik güçte tampon çözeltilerinde inkübe edilerek Cy5 molekülleri ile etkileşime sokulmuştur.

Antikorların Sabitlenmesi : Sığır serum albümini (BSA) antikorları, nanoparçacık yüzeylerine immobilize edilmiştir. Bu işlem, antijen-antikor etkileşimlerini analiz etmek ve plazmonik iyileştirilmiş floresans sensörleri için kullanımı optimize etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

4.2.4 Karakterizasyon teknikleri

4.2.4.1 UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi

UV-Vis spektrumu, halojen bir lambadan gelen ışık kullanılarak transmisyon modunda ölçülmüştür. Işık, numunenin üzerine 3 mm²'lik bir alanda odaklanmıştır ve polarize edilmemiş ışık kullanılmıştır. Geçirilen ışık, bir fiber aracılığıyla spektrometreye (S2000 Ocean Optics, Inc.) yönlendirilmiştir.

4.2.4.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleme

SEM görüntüleri, Hitachi S-3000N cihazı kullanılarak 25 kV voltajda alınmıştır. Dielektrik yüzeylere sahip örneklerin görüntülenmesi için 5 nm kalınlığında gümüş tabaka kaplanmıştır.

4.2.4.3 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi

AFM görüntüleri, Nano-R AFM (Pacific Nanotechnology) cihazı ile temas modunda alınmıştır. Görüntü işleme için WSxM 4.0 yazılımı (Nanotec Electronica S.L.) kullanılmıştır. Taramalar, ortam koşullarında gerçekleştirilmiştir.

4.2.4.4 Floresans nalizi

Floresans sinyalleri, GMS 418 Array Scanner (Genetic Microsystems) cihazı ile ölçülmüştür. Cy5 boyasının emisyon dalga boyunda taramalar gerçekleştirilmiş ve floresans şiddeti gri tonlamalı haritalandırma yöntemiyle temsil edilmiştir.

4.3 Manyeto-Optik Plazmonik Heteroyapıların Sensör Uygulamalarındaki Potansiyeli

Daria O. Ignatyeva, Grigory A. Knyazev, Pavel O. Kapralov, Giovanni Dietler, Sergey K. Sekatskii & Vladimir I. Belotelov' nin kaleme aldığı 'Magneto-optical plasmonic heterostructure with ultranarrow resonance for sensing applications[35]' adlı makalelerinde;

Sensör testi için deneysel düzenek aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur. Thorlabs QL7816S-B-L lazer diyotu, 50:1 oranında doğrusal polarize radyasyon üreten ve 0,3 nm spektral genişliğe sahip bir ışık kaynağıdır. Diyot kristalinin sıcaklığı değiştirilerek 780–798 nm dalga boyu aralığında ayarlanabilir. Lazer kutusunun sıcaklığı 0,01 K hassasiyetle stabilize edilmiştir ve lazer dalga boyu Horiba HR-320 spektrometresi ile kontrol edilmiştir. Lazer ışını, 150 mm ve 18 mm odak uzaklığına sahip küresel ve silindirik lenslerin kombinasyonu kullanılarak sensör heteroyapısının yüzeyine odaklanmıştır. Gelen ışık TM-polarizasyonuna sahiptir. Deneylerde, manyeto-plazmonik heteroyapı içindeki ince metal filmde SPR (Yüzey Plazmon Rezonansı) uyarılması için Kretschmann konfigürasyonu kullanılmıştır. Yapı ve silindirik lens, BK7 camından yapılmış ve 42° taban açısına sahip prizmanın ilgili yüzeylerine faz eşleştirme yağı ile yapıştırılmıştır. Odaklanmadan yansıyan ışık, IDS UI-3360CP-M-GL CMOS kamera matrisi tarafından algılanmıştır. Kamera, 2048 × 1088 piksel çözünürlüğe sahiptir ve 11.264 mm × 5.984 mm ekran boyutlarına ve 5.5 µm piksel boyutuna sahiptir. Bu düzenek, açısal tarama yöntemi ile ölçüm yapılmasını sağlar. Manyeto-plazmonik heteroyapı, 30 mm interpolate aralığına sahip bir elektromıknatıs

içine yerleştirilmiştir. Bu elektromıknatıs, örnek manyetizasyonunun doygunluğa ulaşması için yeterli olan 30 mT'ye kadar manyetik alan üretebilir. CMOS kamera, özel olarak yazılmış bir LabVIEW programı aracılığıyla çalıştırılmıştır. Elektromıknatısın anahtarlanması kontrol edilerek manyetik alanın polaritesi değiştirilmiş ve gerçek zamanlı olarak yansıma açısıl spektrumları ile TMOKE (Transversal Manyeto-Optik Kerr Etkisi) spektrumları ölçülmüştür.

Gaz analizleri için, çapı 12 mm, yüksekliği 2 mm ve hacmi yaklaşık 200 µl olan özel bir silindirik hücre manyeto-plazmonik heteroyapının metal yüzeyine sabitlenmiştir. Deneylerde üç farklı gaz kullanılmıştır:

1. %99.8 saf helyum,
2. %30 nem içeren hava,
3. %70 bütan konsantrasyonuna sahip bütan ve propan karışımı.

Gaz hücresine atmosfer basıncında ve 21,6°C oda sıcaklığında gaz gönderilmiştir. Hava kaynağı için yağsız bir kompresör kullanılmıştır. Helyum ve bütan, sırasıyla 2 ve 1.5 atmosfer basıncında gaz silindirlerinden sağlanmıştır. Ölçümler arasında, gaz hücresi büyük miktarda hava ile temizlenmiştir. Gaz hücresi, en az 400 ml hacmindeki gazla doldurularak tamamen doygun hale getirilmiştir.

Çıkış hortumu açık bırakılarak hücre içindeki basınç atmosfer basıncı seviyesine ayarlanmıştır, böylece yapıda herhangi bir mekanik deformasyonun önüne geçilmiştir. Optik ölçümler, gaz hücresinin analiz gazıyla tamamen dolmasından 2 dakika sonra gerçekleştirilmiştir, böylece olası termal etkiler ortadan kaldırılmıştır.

Sensör ile ilgili yapılan deneylerde, gaz bileşimindeki değişiklikler ve bunlara karşılık gelen kırılma indisi değişimleri, yansıma ve TMOKE açısıl spektrumlarında kaymalar olarak kaydedilmiştir.

4.4 Yüzey Plazmon Rezonans ve Lokalize Yüzey Plazmon Rezonans

Qilin Duan, Yineng Liu, Shanshan Chang, Huanyang Chen ve Jin-hui Chen' nin kaleme aldığı 'Surface Plasmonic Sensors: Sensing Mechanism and Recent Applications[36]' adlı makalelerinde;

4.4.1 Optik fiber tabanlı plazmonik sensörler

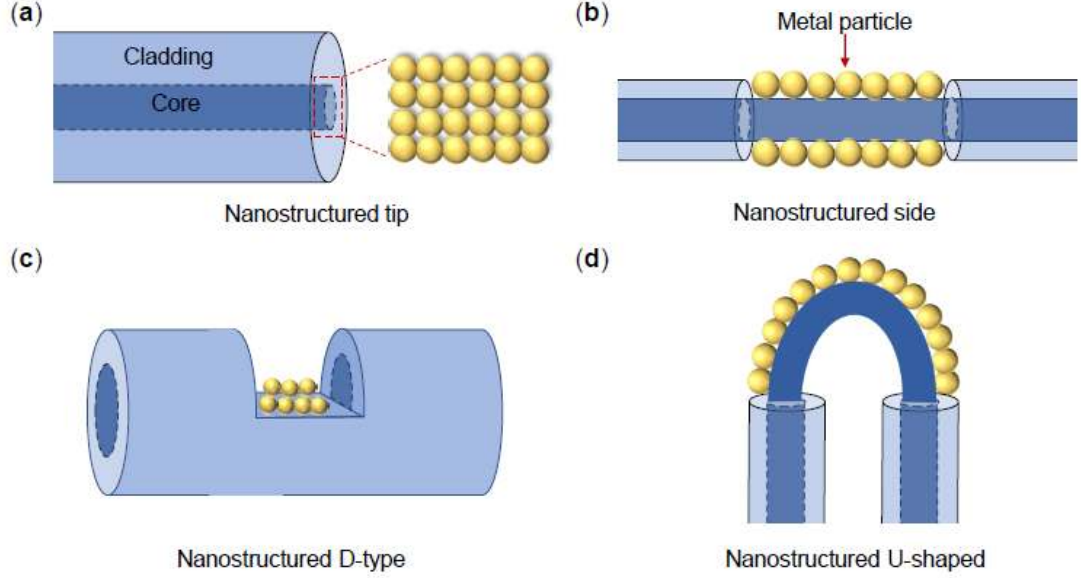
Optik fiber teknolojisi 1970'lerde hızla gelişti ve modern fiber iletişimin ilerlemesini sağladı [200, 201]. Optik fiberlerde ışığın yönlendirilmesinin yanı sıra, yayılan ışık çevreyle de etkileşime girerek optik sinyallerde değişikliklere neden olabilir; bu da optik fiberlerin algılayıcı bileşenler olarak kullanımına olanak tanır [202]. Son yıllarda, optik fiber sensörleri elektromanyetik girişimlere karşı bağışıklık, hızlı yanıt süresi, hafiflik ve zorlu ortamlara dayanıklılık gibi avantajları nedeniyle büyük ilgi görmüştür [203]. Fiber sensörlerin performansını daha da geliştirmek amacıyla, araştırmacılar fiber yapılarını ve malzeme entegrasyonunu önemli ölçüde iyileştirmiştir [204]. Bu bölümde, Jorgenson ve ark.'nın 1992'de kimyasal sensörler için fiber-optik SPR yapılarını ilk kez kullanmasına dayanan plazmonik fiber sensörleri ele alınacaktır [205]. Bu sensörler yalnızca geleneksel fiber sensörlerinin performansını SPR ve LSPR yapılarıyla geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda küçük algılama birimleri, sade optik tasarımlar ve uzaktan algılama gibi avantajlar sunar [206]. Optik fiber tabanlı plazmonik sensörler başlıca üç kategoriye ayrılır: LSPR-fiber, SPR-fiber ve 2D malzemelerle entegre fiber sensörler. Bu alt bölümlerde bunlar detaylandırılacaktır.

4.4.2 Optik fiber-LSPR kırılma indisi sensörleri

Optik fiberler genellikle yüksek kırılma indisli bir cam çekirdekten ve düşük kırılma indisli bir kılıftan oluşur. Bu yapı ışığın çekirdekte kalmasını sağlar. Desteklenen mod sayısına göre tek modlu ve çok modlu (MMF) fiberler olarak sınıflandırılırlar; genellikle MMF'ler daha geniş çekirdek çapına sahiptir. LSPR modunu uyarabilmek için fiber yapısında değişiklikler gerekir [206, 207]. Şekil 4.13, fiber uç veya yan duvarına entegre edilen metal nanoparçacıkların bazı yapılarını gösterir.

LSPR, fiber uçlarında veya yan duvarlarında yer alan metal nanoparçacıklarla yakın alan etkileşimi yoluyla uyarılır. Fiber ucu, serbest ışıkla etkileşim ve uzaktan ışık kontrolü açısından avantajlıdır. Bu uçta genellikle metal NP dizileri [208, 209] veya nano delikler (NHs) [210] bulunur. Örneğin, Jia ve ark. çok modlu fiberin uç yüzeyine NH dizileri yerleştirerek 559 nm/RIU hassasiyet elde etmiştir [210]. Yayılım kılavuzlu yapıda, çekirdekten sızan sönümlü alan metal NP'lerle etkileşir. Cao ve ark [211].

çıplak fiber üzerine iki tür altın NP (nanosfer ve nanorod) yerleştirmiştir; nanospheres için 914 nm/RIU, nanorods için 601 nm/RIU duyarlılık elde edilmiştir.



Şekil 4.13 Fiber tabanlı LSPR sensörlerinde yaygın olarak kullanılan yapıların şematik gösterimi (a) Fiber ucuna yerleştirilmiş plazmonik nanoyapılar, (b) Fiberin yan duvarı üzerine entegre edilmiş yapılar, (c) D-tipi fiber, (d) U-şekilli fiber.

Cennamo ve ark. [212], plastik optik fiber üzerine beş kollu altın nanoyıldızlar entegre ederek 580 nm/RIU duyarlılık göstermiştir. Song ve ark. [213] U şeklindeki fiberlere yerleştirilen üçgen ve küresel NP'leri karşılaştırmış, üçgen gümüş NP'lerin 1116.8 nm/RIU ile daha iyi performans sergilediğini bulmuştur.

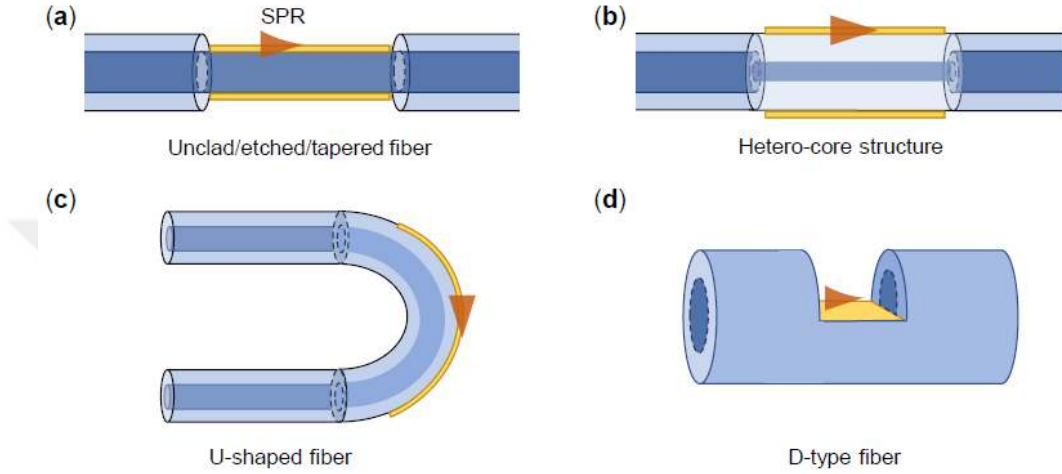
4.4.3 Optik fiber-SPR kırılma indisi sensörleri

LSPR'den farklı olarak SPR'nin uyarılması için momentum eşleşmesi gerekir. Bu nedenle fiberin optik dağılımı önemlidir. SPR'nin tipik dağılımı şöyle tanımlanır:

$$k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{n_a^2 \epsilon_m}{n_a^2 + \epsilon_m}} \quad (4.12)$$

Işık fiberde toplam iç yansıma ile yayılır ve yayılma sabiti eşit olduğunda SPR etkili

biçimde uyarılır. Fiber-SPR yapıları, prizma tabanlı SPR sensörlerine kıyasla daha küçük ve ayarlanabilir avantajlar sunar. Fiber-SPR sensörlerinin tasarımı genelde iki adımda yapılır: Fiberin şeklini değiştirmek (kılıfı çıkarmak, bükmek, taşlamak) ve ardından metal kaplama yapmak. Bu sayede çekirdekten sızan alan metal tabaka ile etkileşerek SPR modunu uyarabilir.



Şekil 4.14 Geometrisi değiştirilmiş farklı optik fiber-SPR sensör yapılarına ait şematik gösterimler (a) Kaplamasız, aşındırılmış (etched) veya daraltılmış (tapered) fiberler, (b) Hetero-çekirdek (hetero-core) yapıya sahip fiberler, (c) U-şekilli fiberler, (d) D-tipi fiberler.

Şekil 4.14'da farklı geometriye sahip fiber-SPR sensör örnekleri verilmiştir: kaplamasız, konik, U-şekilli, D-tipi ve hetero-core fiberler. Özellikle D-tipi fiberlerde yan yüzey taşlanarak düzleştirilir ve metal film kaplanarak SPR için ortam hazırlanır [214, 215].

Optik fiber kırılğan olabilir, bu yüzden fiber örgü yapılar (grating) geliştirilmiştir. Uzun periyotlu fiber örgüler (LPFGs) [216] ve eğimli fiber Bragg örgüler (TFBGs) [217, 218] gibi yapılar, sönümlü alanın fiber çekirdeğinden dış ortama çıkmasını sağlar. Bu yapılar SPR modlarını verimli biçimde uyarabilir.

4.4.4 2D Malzemelerle entegre edilmiş plazmonik fiber sensörleri

2D malzemelerin fiber-optik plazmonik sensörlere entegrasyonu, sensör performansını artırmak için etkili bir stratejidir. Bu malzemeler hem metal yüzeyleri

koruyabilir hem de molekül adsorpsiyonunu ve elektromanyetik alan yoğunluğunu artırabilir.

Wei ve ark. [219], LPFG-SPR yapısına grafen entegre ederek metan gazına karşı duyarlılığı artırmıştır. Jiang ve ark. [220], U-şekilli plastik optik fiberi gümüş nanoparçacıklar ve grafenle kaplamıştır. 700.3 nm/RIU duyarlılıkla yüksek performans göstermiştir.

Kaushik ve ark. [221], MoS₂ tabanlı fiber-SPR biyosensör geliştirmiştir. Bu sensör, BSA proteini için duyarlılığı artırarak 0.29 µg/mL algılama sınırına ulaşmıştır.

4.5 iki boyutlu nanomalzemelerin plazmonik sensör uygulamalarındaki rolü

Jie Zhou, Tingqiang Yang, Jiajie Chen, Cong Wangb, Han Zhang Yonghong Shao' nin kaleme aldığı 'Two-dimensional nanomaterial-based plasmonic sensing applications: Advances and challenges [64]' adlı makalelerinde;

4.5.1 2D Nanomalzemelerin sentezi ve plazmonik sensörlerin üretimi

Bu bölümde, yukarıda bahsi geçen 2D nanomalzemelerin sentezi ve 2D nanomalzeme tabanlı plazmonik sensörlerin üretim prosedürleri tanıtılmaktadır. Burada tanıtılan sentez yöntemlerinin nispeten olgunlaştığı ve 2D nanomalzeme tabanlı plazmonik sensörlerin üretiminde başarıyla kullanıldığı vurgulanmalıdır.

4.5.2 2D Nanomalzemelerin sentezi

2D nanomalzemelerin sentezi genellikle iki temel yaklaşıma dayanır: yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up). Top-down yöntemler; mekanik eksfoliasyon, sonikasyon eksfoliasyonu, interkalasyon eksfoliasyonu ve kimyasal aşındırma gibi yöntemleri içerir. Bottom-up yöntemler ise genel olarak üç türe ayrılır: buhar fazı biriktirme, sıvı faz yöntemi ve katı faz yöntemi. Top-down yöntemler çoğunlukla tabakalı 2D nanomalzemelerin hazırlanmasında kullanılırken, bottom-up yöntemler hem tabakalı hem de tabakasız 2D nanomalzemelerin hazırlanmasında uygulanabilir.

4.5.3 Yukarıdan aşağıya yöntemler

4.5.3.1 Mekanik eksfoliasyon

İlk olarak grafitten grafen eksfoliye etmek için önerilmiştir [222, 223]. Tipik olarak, tabakalı hacimsel malzemeler bir fotoresiste bağlanır, ardından Scotch bantla soyularak atomik incelikte grafen tabakası elde edilir. Bu yöntem, tek katmanlı ve büyük yüzeyli 2D malzemeleri yüksek kristallilikte elde etmeyi sağlar. Ancak üretim verimi düşüktür.

4.5.3.2 Sonikasyon eksfoliasyonu

Bu yöntemde 2D nanomalzemeler ultrasonik işlem ile eksfoliye edilir [224]. Kullanılan çözücü, ultrasonik güç, sıcaklık ve süre; morfoloji ve verimi etkileyen temel parametrelerdir. Teorik analizlere göre NMP ve DMF gibi yüzey gerilimi yaklaşık 40 mJ/m² olan çözücüler tercih edilir [225-229]. Yüksek ultrasonik güç kullanılan sistemlerde çözücü sıcaklığı hızla artar, bu nedenle sonikasyon işlemi genellikle buz banyosunda gerçekleştirilir [227, 230, 231]. Uzun süreli sonikasyon, daha ince ve küçük tabakalar üretir. Bu yöntemin avantajı yüksek verim ve dispersiyon sağlamasıdır, ancak boyut ve kalınlık açısından homojenlik düşüktür.

4.5.3.3 İnterkalasyon eksfoliasyonu

Bu yöntemde iyonlar tabakalı malzemenin katmanları arasına sokularak van der Waals etkileşimi zayıflatılır. Ardından sonikasyonla kolayca eksfoliye edilir. Küçük yarıçaplı iyonlar, örneğin lityum iyonları, tercih edilir [232-236]. Joensen ve arkadaşları, 1986 yılında MoS₂'yi n-bütil lityum çözeltisi içinde bekleterek interkalasyon yapmış ve ardından sonikasyonla monolayer MoS₂ elde etmiştir [232]. Bu yöntemde lityum iyonlarının su ile tepkimesi sonucu H₂ gazı oluşur ve tabakalar arası boşluk genişler.

Bu işlemi hızlandırmak için elektrokimyasal eksfoliasyon yaygın olarak kullanılır [235-239]. Katı madde elektrot olarak görev yapar ve lityum tuzu elektrolit olarak kullanılır. Singh ve arkadaşları, grafit eksfoliasyonu için kalem elektrot ve iyonik sıvı kullanarak yenilikçi bir yöntem geliştirmiştir [239]. Hummers yöntemi de bir interkalasyon eksfoliasyonu sayılabilir [240-245]. Bu yöntem yüksek kaliteli ve büyük

yüzeyli 2D nanomalzemeler elde edilmesini sağlar. Ayrıca, yüksek tekrarlanabilirliğiyle diğer eksfoliasyon yöntemlerine üstünlük sağlar.

4.5.3.4 Kimyasal aşındırma

Bu yöntem, hacimsel malzemenin ara katmanındaki sp-metal atomunun çıkarılmasına dayanır ve çoğunlukla MXene üretiminde kullanılır. Örneğin, Naguib ve arkadaşları, Ti_3AlC_2 'den HF çözeltisi ile Al atomunu ayırarak Ti_3C_2Tx üretmiştir [103]. Bu işlem sırasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:

- $Ti_3AlC_2 + 3HF \rightarrow AlF_3 + 3/2H_2 + Ti_3C_2$
- $Ti_3C_2 + 2H_2O \rightarrow Ti_3C_2(OH)_2 + H_2$
- $Ti_3C_2 + 2HF \rightarrow Ti_3C_2F_2 + H_2$

Güvenlik nedeniyle, HF yerine NH_4HF_2 gibi alternatifler de kullanılmıştır[246-248].

4.5.4 Aşağıdan yukarıya yöntemler

4.5.4.1 Buhar fazı biriktirme (CVD)

Yüksek sıcaklıkta buharlaştırılan malzemeler düşük sıcaklıktaki bir yüzeye çöktürülür. 2009 yılında, CVD yöntemiyle Cu folyo üzerinde büyük yüzeyli grafen başarıyla üretilmiştir [249]. Daha sonra h-BN [250, 251] ve MoS_2 [252] gibi 2D malzemeler de bu yöntemle sentezlenmiştir. Polsen ve ark., CVD sistemini sürekli üretim için geliştirmiştir [253].

4.5.4.2 Sıvı faz yöntemi

Hidrotermal veya solvotermal reaksiyonlar, genellikle TMD'lerin üretiminde kullanılır [254-258]. Aynı zamanda MOF'lar ve amorf metal oksitler için de kullanılabilir [259, 260].

4.5.4.3 Katı faz yöntemi

Termal ayrışma ile TMD'ler hazırlanır. Örneğin, $(NH_4)_2MoS_4$ ısıtılarak MoS_2 üretilir [220, 261-263]. Bu yöntemle hedef yüzey üzerine doğrudan nano yapılar çöktürülebilir.

Özet:

- Mekanik eksfoliasyon: Yüksek kalite, düşük verim

- Sonikasyon eksfoliasyonu: Yüksek verim, düşük homojenlik
- İnterkalasyon: Yüksek kalite ve verim
- Kimyasal aşındırma: Özellikle MXene için etkili
- CVD: Yüksek kalite, geniş yüzey, ancak zor koşullar
- Sıvı faz: Basit ve yüksek verim, malzeme sınırlı
- Katı faz: Yüzeye doğrudan çökeltme avantajı

4.5.5 2D Nanomalzeme tabanlı plazmonik sensörlerin üretimi

2D nanomalzemeler, görünür ve yakın IR bölgesindeki zayıf plasmonik etkileri nedeniyle genellikle saf halde değil, metalik yapıların performansını artırmak için kullanılır. Sensör üretimi iki ana aşamadan oluşur:

4.5.5.1 Biriktirme

CVD ve katı faz yöntemleri doğrudan yüzey üzerine biriktirme imkânı sağlar. Sıvı fazda üretilenler ise damlatma, spin-coating, spreyc-coating ya da katman-katman (LBL) montajla biriktirilebilir [243, 264-269]. CVD ile üretilen grafen gibi malzemeler ise önce yüzeyden ayrılır, ardından hedef yüzeye transfer edilir. Bu işlem korozyon (örneğin Fe^{3+} çözeltisi ile) ya da elektrokimyasal kabarcıklanma yöntemleriyle yapılır [249, 270-277].

4.5.5.2 Dekorasyon

Metal NP'ler, fiziksel (buharlaştırma, püskürtme) veya kimyasal yollarla (in-situ ya da ex-situ) 2D yüzeylere yerleştirilir [278, 279]. Ex-situ yöntemlerde önceden üretilmiş NP'ler, yüzeye elektrostatik veya kimyasal etkileşimle bağlanır. GO yüzeyinde bulunan hidroksil ve karboksil grupları bu bağlanmayı kolaylaştırır[241, 242]. Spray-coating yöntemi ile üniform dağılım sağlanabilir [280, 281]. In-situ yöntemlerde ise metal iyonları doğrudan 2D yüzey üzerinde indirgenir. Bu indirgeme; ısıtma [227, 282, 283], fotokimyasal[284], indirgeme ajanları ($NaBH_4$ gibi) [256, 285] veya 2D malzemenin kendisi ile yapılabilir [261, 262].

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 2D ve 3D Plazmonik Nanoyapı Dizi Kalıplarının İncelemesi

Sujan Kasani, Kathrine Curtin ve Nianqiang Wu ‘nun 2019 da kaleme aldığı ‘A review of 2D and 3D plasmonic nanostructure array patterns: fabrication, light management and sensing applications[1]’ adlı makalelerinde;

Üretim tekniklerinin kullanılabilirliği ile plazmonik modların keşfi ve anlaşılması, plazmon araştırmalarının başarısında kilit rol oynamaktadır. Son yirmi yılda, geleneksel fotolitografinin sınırlamalarını aşmak amacıyla birçok üretim yöntemi geliştirilmiştir. Ancak, nanoskopik çözünürlükte, düşük maliyetli, mükemmel tekrarlanabilirlik ve kontrol kabiliyeti ile optik özelliklerin hassas biçimde ayarlanabildiği nano-dizi yapıların seri üretimi hâlâ önemli zorluklar barındırmaktadır. Pek çok durumda, simülasyonlar, hiyerarşik yapıların olağanüstü optik özellikler sergileyebileceğini göstermektedir. Ancak, gerçek nanoyapıların üretimi için uygun bir yöntem henüz mevcut değildir. Özellikle, geniş alanlı ve uzun menzilli düzenli periyodik nano-dizi desenlerinin üretimi konusunda teknik engeller devam etmektedir.

Bunun yanı sıra, plazmonik nano-diziler, fotovoltailer, fotoelektrokimyasal hücreler (PEC’ler) ve optoelektronik gibi pratik uygulamalarda kullanıldığında, metal–yarıiletken heteroeklemlere ihtiyaç duyulur. Bu heteroeklemler, metaller ve yarıiletkenler arasında plazmonik etkileşim sağlar. Ancak, bu tür entegre metal–yarıiletken hetero-yapıların üretimi genellikle yüksek sıcaklık işlemleri gerektirir ve bu sıcaklıklar metal nanoyapıların yapısını bozabilir. Bu durum, uygulanabilir üretim yolları ve teknikleri açısından kısıtlayıcı bir unsur oluşturmaktadır.

Plazmonik nano-diziler; sensörler, fotovoltailer, PEC’ler, fotodedektörler ve diğer optoelektronik alanlarda çeşitli uygulamalar bulmaktadır. Bu uygulamalarda, plazmonik dizilerin cihazın diğer bileşenleriyle etkin biçimde bütünleşmesi gerekir. Ne yazık ki, bazı durumlarda plazmonik diziler cihaza rastgele entegre edilir ve bu durumda plazmonik etki verimli biçimde kullanılmaz. Bu durum, plazmoniklerin bilimsel olarak ilginç ama pratikte işe yaramaz olduğu yönünde yanlış bir algıya neden olabilir. Bu sorunu çözmek için, plazmonik uygulamalar “cihaz tasarımı odaklı” (device-by-design) bir yaklaşımla gerçekleştirilmelidir.

Çoğu durumda, nanoyapıların plazmonik etkileri ya yeterince bilinmemektedir ya da tam olarak anlaşılmamıştır. Bu nedenle, plazmonik cihaz tasarımında elektromanyetik (EM) alanların ve optik tepkilerin teorik hesaplamaları ve simülasyonları yardımcı olmalıdır. Bu “cihaz odaklı tasarım” stratejisi, çeşitli plazmonik modların kavramlarının ve prensiplerinin tam anlaşılması ile nanoyapı üretim tekniklerinin bilinmesini gerektirir.

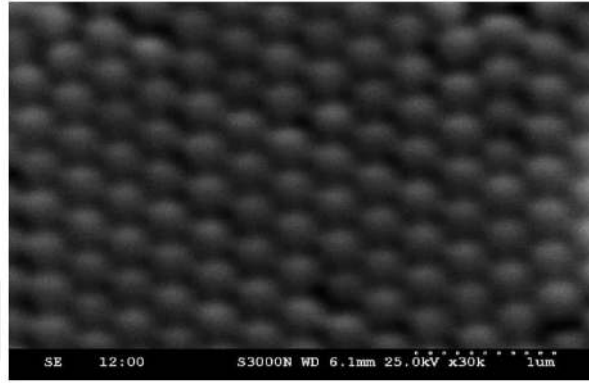
Son yıllarda, 2D ve 3D plazmonik nano-dizilerde şu konularda hızlı ilerlemeler kaydedilmiştir [67, 283]: (i) Yeni üretim tekniklerinin geliştirilmesi sayesinde istenilen optik özelliklere sahip 2D ve 3D plazmonik diziler üretilenmiştir; (ii) yeni plazmonik modlar keşfedilmiştir; (iii) mevcut plazmonik modlara dair anlayış derinleşmiştir; (iv) 2D ve 3D plazmonik diziler çeşitli alanlarda giderek artan uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu konularda ilerlemenin devam edeceği öngörülebilir. Son yirmi yılda yapılan SPR çalışmalarının çoğu, genellikle 10 nm’den büyük nanoyapılar üzerine odaklanmıştır. Bu görece büyük yapılar üzerindeki yakın alan ve uzak alan plazmonik özellikler, hem elektronların hem de elektromanyetik alanların klasik davranışları ile açıklanabilir. Bu durumda, değerlik elektronlarının dinamiği, elektron yük yoğunluğunun kollektif harmonik salınımı olarak değerlendirilir; karşılık gelen EM alanları ise Maxwell denklemleri çerçevesinde tanımlanır. Ancak üretim ve sentez tekniklerinin hızlı gelişimi sayesinde artık parçacıklar moleküler ve hatta atomik seviyeye kadar kontrol edilebilmektedir. Bu tür kuantum boyutundaki parçacıkların plazmonik özellikleri, artık klasik değil, elektronların kuantum etkileşimleri ve dinamikleriyle açıklanmaktadır. Böylece “kuantum plazmonik” adı verilen yeni bir alan doğmuştur. 2D ve 3D periyodik dizilerde uyarılan plazmonların kuantize koşullardaki kuantum özelliklerini incelemek ilginçtir. Bu küçültülmüş yapılarda ışık–madde etkileşimlerinin kuantum düzeyde temel olarak anlaşılması, kuantum kontrollü yeni plazmonik cihazların geliştirilmesine yol açacaktır.

5.2 Plazmonik Yüzeylerde Floresans Artırımı

O. Stranik, H.M. McEvoy, C. McDonagh, B.D. MacCraith’ nin kaleme aldığı ‘Plasmonic enhancement of fluorescence for sensor applications[24]’ adlı makalelerinde;

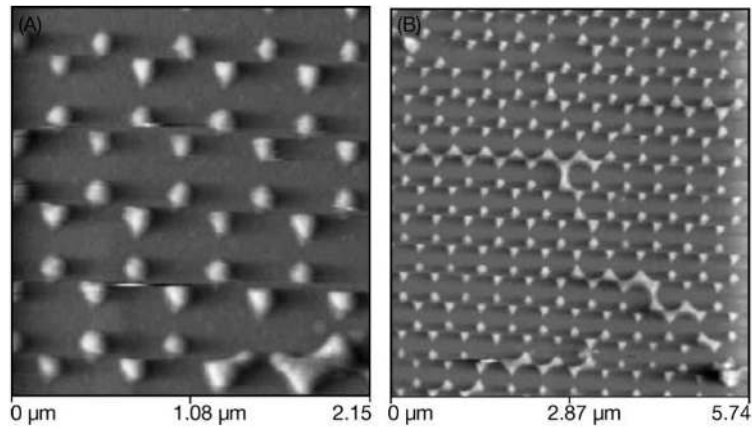
5.2.1 Nanoparçacıkların optik özelliklerinin ayarlanması

Polistiren boncukların (PB) cam yüzey üzerinde tek katman halinde düzenli olarak yerleştirilmesi, nanoparçacık üretiminin en zorlu adımıydı. Yaklaşık $0,5 \text{ cm}^2$ büyüklüğünde düzgün bir monolayer elde edildi. PB tabakalarının oluşturduğu girişim etkisi nedeniyle, çıplak gözle farklı katman sayıları ayırt edilebildi. Metalin termal buharlaştırılması sonrasında PB tabakasının düzgünlüğü SEM ile incelendi.



Şekil 5.1 Polistiren boncuk (PB) tabakasının SEM görüntüsü Cam slayt üzerinde oluşturulmuş, çapı 300 nm olan polistiren boncuklardan oluşan tabaka. Boncuklar altıgen bir dizilim (hexagonal paketleme) oluşturmuştur.

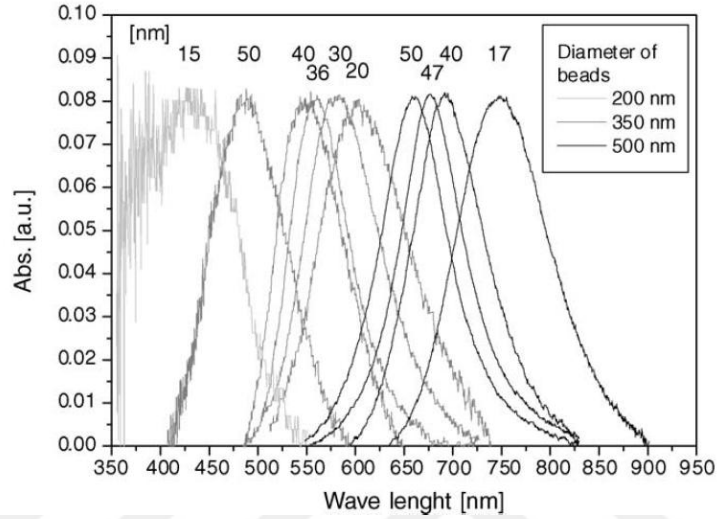
Şekil 5.1’de görüldüğü gibi boncuklar altıgen düzenle paketlenmişti. AFM ile elde edilen görüntülerde ise



Şekil 5.2 AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) görüntüleri Bölüm A’da nanoparçacıkların (NP’ler) üçgensel şekli görülmektedir. Bölüm B’de ise daha geniş bir NP alanı sunulmuştur. Bu bölümde görülen kusurlar, polistiren boncuk (PB) tabakasındaki yer değişimlerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 5.2’de nanoparçacıkların üçgen şekli gözlemlendi. Şekil 5.2B’de PB’lerin kusurlu sıralanmasından kaynaklanan hatalar görülebilir.

Farklı yatay boyutlara ve buharlaştırılmış yüksekliklere sahip nanoparçacıkların optik özellikleri incelendi.

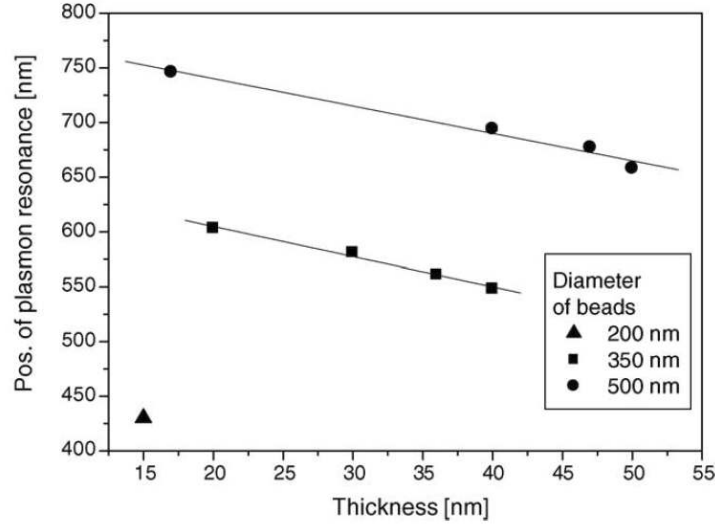


Şekil 5.3 Farklı şekillere sahip nanoparçacıkların (NP’ler) normalleştirilmiş soğurma spektrumları Yatay boyutlar, kullanılan polistiren boncukların (PB) farklı çaplarına göre belirlenmiştir. Tepe noktalarının üzerindeki sayılar, NP’lerin gerçek yüksekliklerini göstermektedir. Rezonans dalga boyu (λ_{res}), görünür spektrumun tamamı boyunca değişim göstermiştir.

Şekil 5.3’te gösterilen soğurma spektrumları, PB çapı artırıldıkça rezonans dalga boyunun (λ_{res}) kırmızı bölgeye kaydığını göstermektedir. 500 nm PB kullanılarak λ_{res} , Cy5 boyasının soğurma ve emisyon bölgelerine ayarlandı. Ayrıca, NP yüksekliği değiştirilerek λ_{res} daha hassas biçimde kontrol edildi. Termal buharlaştırma ile elde edilen metal kalınlığının yüksek hassasiyeti sayesinde λ_{res} nanometre seviyesinde hassasiyetle ayarlanabildi. Böylece kırmızı spektral bölgedeki rezonans elde etme sorunu aşılmış oldu.

Şekil 5.4, λ_{res} ’in PB boyutu ve metal tabaka kalınlığına bağlı değişimini göstermektedir. Hazırlanan NP katmanlarının cam yüzeye zayıf yapıştığı gözlemlendi. Örneğin numune suya daldırılıp N_2 ile kurutulduktan sonra alınan spektrumlar, işlem öncesine kıyasla yaklaşık 150 nm daha kısa dalga boyuna kayma ve tepe genişlemesi

gösterdi. Bunun, NP'lerin uç noktalarının aşınmasından kaynaklandığı sonucuna varıldı; bu sonuç, teorik hesaplamalarla da uyuşmaktadır [286].



Şekil 5.4 NP'lerin kalınlığı ve çapındaki değişime bağlı olarak rezonans dalga boyunun (λ_{pes}) değişimi. Verilere doğrusal bir uyum (linear fit) uygulanmıştır.

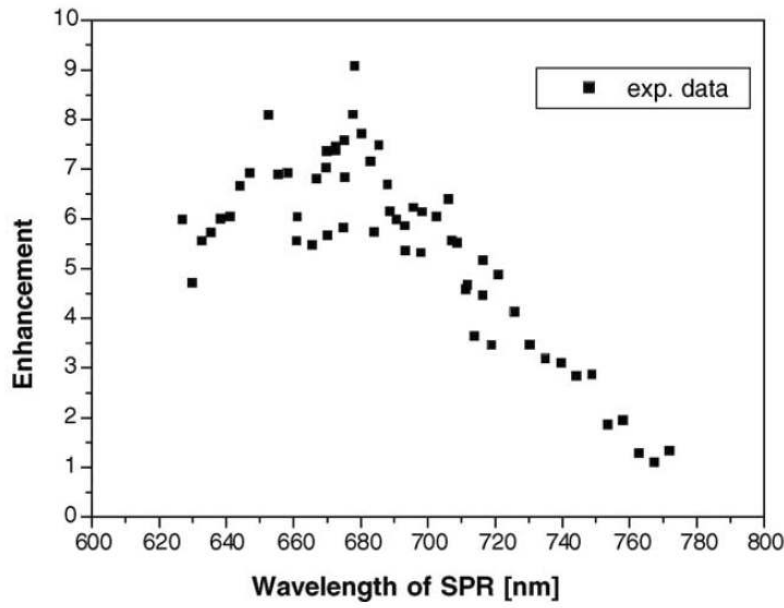
Gümüşün cam yüzeye yapışması genellikle zayıftır. Bu durum, cam ile gümüş arasında başka bir metal katmanı eklenerek iyileştirilebilir. Ancak iki metal içeren NP'ler SPR etkisinde azalma gösterir. Bu nedenle, farklı bir yaklaşım olarak, NP'lerin bulunduğu yüzeye ince bir SiOx dielektrik katmanı kaplandı. Bu katman SPR dalga boyunu hafifçe etkileyerek yaklaşık 20 nm'lik bir kırmızıya kayma oluşturdu [287]. Ayrıca, bu katman suya daldırılıp kurutulsa dahi rezonans dalga boyunda değişiklik göstermedi. Bunun yanı sıra, bu katman metal ile boya arasında bir mesafe oluşturarak, önceki bölümlerde bahsedilen floresans söndürmeyi (quenching) önledi.

5.2.2 Çip üzerine sabitlenmiş Cy5'ten gelen floresans

Bu çalışmada, Cy5 boyasının floresans kuvvetlendirmesinin optimizasyonuna ve bu kuvvetlendirmenin nanoparçacıkların λ_{res} 'ine olan bağımlılığına odaklanıldı. Farklı λ_{res} değerlerine sahip NP'lerin yer aldığı çeşitli çipler hazırlandı. Bu değerler, NP boyutu değiştirilerek ayarlandı. 500 nm PB'ler ve farklı kalınlıklardaki metal tabakalar kullanılarak Cy5'in soğurma ve emisyon bölgeleri boyunca uzanan λ_{res} değerlerine sahip NP'ler üretildi. Her çipte, farklı λ_{res} değerlerine sahip NP tabakalarının üzerine

Cy5 boya noktaları basıldı. Ayrıca, referans olarak, NP içermeyen cam yüzey üzerine de iki sıra Cy5 noktası basıldı.

Floresans sinyalleri tarayıcı ile kaydedildi. Nokta başına 1 mm²'lik alan üzerinden floresans yoğunluğu entegre edildi (her bir noktanın çapı yaklaşık 0.1 mm²). Arka plan sinyali çıkarıldıktan sonra, elde edilen değerler referans noktalarındaki ortalama sinyallerle karşılaştırıldı. Farklı numunelerden alınan veriler ortalama alınarak Şekil 5.4'te λ_{res} pozisyonuna karşılık gelen kuvvetlendirme faktörü sunuldu. Yaklaşık 645–695 nm aralığında, yaklaşık 8 katlık bir maksimum kuvvetlendirme elde edildi. Bu bölge, Cy5'in soğurma ve emisyon dalga boyları ile maksimum çakışmaya sahiptir. $\lambda_{res} > 695$ nm olduğunda kuvvetlendirme giderek azalmış ve 760 nm'nin üzerinde hiç kuvvetlendirme gözlenmemiştir.



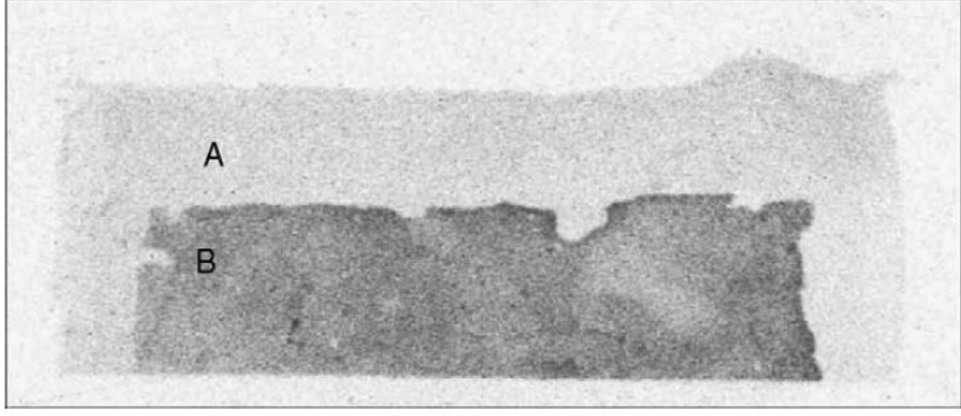
Şekil 5.5 Güçlendirme faktörünün (enhancement factor) rezonans dalga boyuna (λ_{res}) bağılılığı

Şekil 5.5'te görülen zirvelerin birinci bölümde açıklanan iki kuvvetlendirme mekanizmasının ayrı katkıları mı yoksa sadece sinyal-gürültü etkileri mi olduğu ilerideki deneylerle netleştirilecektir.

5.2.3 Cy5 ile etiketlenmiş antikordardan gelen floresans

Şekil 5.6, Cy5 ile etiketlenmiş antikorların bulunduğu bir yüzeyin floresans görüntüsünü göstermektedir. A bölgesi, NP içermeyen düz cam üzerindeki referans

bölgeyi; B bölgesi ise NP içeren yüzeydeki floresans sinyalini temsil eder. Görüldüğü üzere, B bölgesindeki floresans A'ya kıyasla belirgin şekilde daha güçlüdür. Ölçülen kuvvetlendirme faktörü yine yaklaşık 8'dir ve bu, önceki bulgularla tutarlıdır.



Şekil 5.6 Çip üzerindeki işaretlenmiş antikordardan alınan floresans görüntüsü Bölüm A: Düz yüzey (referans) üzerindeki antikorlar, Bölüm B: $\lambda_{\text{pes}} = 674$ nm olan nanoparçacıklarla kaplı yüzey üzerindeki antikorlar.

Bu çalışmada, nanoküre litografi (NSL) tekniği ile yüzey geliştirmeli floresans (SEF) yönteminin bir arada kullanımı, Cy5 floresan boyasına dayalı biyosensör çiplerinin duyarlılığını artırmak amacıyla bir strateji olarak sunulmuştur. Metalik nanoparçacıkların plazmon rezonans pozisyonuna bağlı olarak floresans kuvvetlendirmesinin değişimi deneysel olarak ölçülmüştür.

Maksimum floresans kuvvetlendirmesi için ideal λ_{res} değeri belirlenmiştir. Simüle edilmiş bir biyolojik test ortamında, ortalama 8 katlık bir floresans artışı elde edilmiştir.

5.3 Manyeto-Optik Plazmonik Heteroyapılar

Daria O. Ignatyeva, Grigory A. Knyazev, Pavel O. Kapralov, Giovanni Dietler, Sergey K. Sekatskii & Vladimir I. Belotelov' nin kaleme aldığı 'Magneto-optical plasmonic heterostructure with ultranarrow resonance for sensing applications[35]' adlı makalelerinde;

Magneto-plazmonik heteroyapı [288], bir numaralı çalışmada özetlenen yöntemine uygun olarak tasarlanmıştır. Yapı, ardışık olarak yerleştirilmiş $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$

katmanlarından oluşan bir boyutsal fotonik kristalden ve en dışta yer alan ek bir Ta₂O₅ katmanından oluşmaktadır. Bu katmanlar, BK7 cam destek plaka üzerine magnetron püskürtme (sputtering) yöntemiyle biriktirilmiştir.

Katmanların kalınlıkları ve alternatif katman çiftlerinin sayısı, 8 nm kalınlığında bir Co (kobalt) katmanı ile üzerine yerleştirilecek koruyucu bir altın (Au) tabakası kullanıldığında, hava (yaklaşık 1.0003 kırılma indisli ortam) ile temas halinde olan koşullarda yüzey plazmonlarının ultra uzun menzilli yayılımı için optimize edilmiştir [288].

Kobalt ve altın tabakaları, tamamlanmış fotonik kristal üzerine RF magnetron püskürtme yöntemiyle biriktirilmiştir. Gerçek numunelerde elde edilen rezonans kalite faktörleri ve TMOKE büyüklükleri, hesaplanan değerlere kıyasla biraz daha düşüktür. Bu fark, katman kalınlıklarının ideal değerlere tam olarak uymaması ve altın ile kobalt yüzeylerinde oluşabilecek pürüzlülüğünden kaynaklanmaktadır. Yardımcı analiz, katman kalınlıklarından sapmalar durumunda algılama hassasiyetindeki düşüşü ortaya koymaktadır. Bu analiz, modern üretim sistemlerinin hassasiyetinin, gerçek örneklerde ultra yüksek kalite faktörleri elde etmeye yeterli olduğunu göstermektedir.

Üretilen numunelere ait ayrıntılı parametreler şu şekildedir: SiO₂ katmanlarının kalınlığı: 164.7 nm Ta₂O₅ katmanının kalınlığı: 118.8 nm Ek Ta₂O₅ katmanı: 107.5 nm Kobalt (Co) katmanı: 10 nm Altın (Au) katmanı: Örnek-1 için 9 nm, örnek-2 için 18 nm Sayısal simülasyonlar, ideal rezonans gözlemleri için şu kalınlıkların en uygun olduğunu göstermektedir: SiO₂: 164.0 nm Ta₂O₅: 119.4 nm Ek Ta₂O₅: 108 nm Co: 8 nm Au: 8 nm Yürütülen sayısal simülasyonlar, katı dalga etkileşimleri yöntemine (RCWA) dayanılarak yapılmıştır. Dağılım (dispersion), SiO₂ [289], Ta₂O₅ [290], Au [291] ve Co [291] için yayımlanmış verilere göre dikkate alınmış ve deneysel sonuçlarla uyumlu hale getirilmiştir. 786 nm dalga boyunda aşağıdaki elektriksel izinlilik (permittivite) değerleri elde edilmiştir: SiO₂: 2.11 Ta₂O₅: 4.47 Au: $-24.14 + 5.17i$ Co: $-9.22 + 33.00i$ Tam mıknatıslanmış Co katmanının dönme katsayısı (gyration coefficient) şu şekilde belirlenmiştir: $g = 0.51 + 1.17i$

5.4 Yüzey Plazmonik Sensörlerde Algılama Mekanizması ve Güncel Uygulamalar

Qilin Duan, Yineng Liu, Shanshan Chang, Huanyang Chen ve Jin-hui Chen' nin kaleme aldığı 'Surface Plasmonic Sensors: Sensing Mechanism and Recent Applications [36]' adlı makalelerinde;

Bu çalışmada, yüzey plazmonik sensörlerdeki son gelişmeleri kısaca gözden geçirdik. Özellikle düzlemsel meta-yapılar ve optik fiber platformlarına odaklandık ve bunların algılama mekanizmalarını, yapısal tasarımlarını ve malzeme entegrasyonlarını tartıştık. Sadece geleneksel metallerle oluşturulan yapı taşlarının ötesinde, plazmonik sensörlere entegre edilen 2D malzemeler, esnek ve giyilebilir biyosensörler gibi uygulamalarda devrim yaratma potansiyeline sahip yükselen bir alandır [292]. Klasik ölçüm yöntemlerinden kuantum metrolojiye kadar, ortaya çıkan kuantum plazmonikler, geleneksel yöntemlerin ötesinde benzeri görülmemiş performanslar sağlayan yeni bir paradigma değişimi sunmaktadır. Yakın gelecekte, kuantum teknolojisine dayalı biyokimya ve tıpta daha gerçekçi uygulamaların hayata geçmesi beklenmektedir.

Plazmonik sensörlerin gelecekteki gelişimi açısından, klasik optik kategorisinde hâlâ keşfedilecek çok alan olduğunu öngörüyoruz. Düzlemsel meta-yapılar ve optik fiber platformlarının yanı sıra, fısıltı galerisi modlu (whispering-gallery mode, WGM) mikro-kaviteler ve fotonik kristaller (PC'ler), ultra yüksek Q-faktörleri ve orta seviyede mod hacimleri sayesinde büyük ilgi görmektedir [293-298]. Plazmonik yapıların WGM ve PC sistemlerine entegrasyonu sayesinde, tek molekül ve tek iyon tespiti için ultra yüksek duyarlılıklar elde edilmiştir [298-300].

Plazmonik malzemelere gelince, en çok kullanılan asil metaller olan gümüş ve altın, içsel optik kayıpları, yüksek maliyetleri (özellikle altın için) ve oksidasyon sorunları (gümüş için) nedeniyle bazı sınırlamalara sahiptir. Alüminyum [301-303] ve sodyum[304] gibi yeni nesil plazmonik malzemeler, düşük kayıpları ve nispeten düşük maliyetleri nedeniyle olası alternatifler olarak değerlendirilmektedir. Sodyum bazlı plazmonik cihazlar için hava kararsızlığı ciddi bir sorun teşkil etse de, kuvars ve epoksi

gibi malzemelerle uygun şekilde paketlenerek performans kararlılığı sağlanabilmektedir [304].

Üretim yöntemleri açısından, elektron demeti litografisi ve odaklanmış iyon demeti, nanoscale plazmonik cihazların üretiminde yaygın şekilde kullanılan yukarıdan-aşağıya (top-down) tekniklerdir; ancak bu yöntemler yüksek maliyetleri ve zaman alıcı doğaları nedeniyle seri üretim için uygun görülmemektedir [305]. Öz-düzenlenme (bottom-up) teknikleri [306, 307] ve nano-kalıp litografisi [301, 308] gibi daha uygun maliyetli yöntemler, ticarileşme için büyük potansiyel taşımaktadır. Kontrollü mimarilerle oluşturulan plazmonik nanoparçacıklar (NP'ler), nicel yüzey destekli Raman spektroskopisi (SERS) için başarıyla kullanılmıştır [309].

Optik sorgulamalarda, geleneksel plazmonik sensörler çoğunlukla karmaşık optik araçlar gerektiren spektral tespit yöntemlerine dayanmaktadır. Tittel ve arkadaşları [310], pikselleştirilmiş dielektrik bir metasurface ile görüntü tabanlı moleküler barkodlama göstermiştir. Bu görüntü tabanlı algılama tekniği, spektrometri, frekans taraması veya mekanik bileşenlere gerek kalmadan absorpsiyon izlerini çözebilir ve bu da çoklu analiz maddelerinin hızlı tanımlanması için yeni bir yol açar [310-313].

Analit tespitinde, biyolojik ve kimyasal algılamanın yanı sıra, elektrokimyasal aktivitenin *operando* izlenmesi [314, 315], yeşil enerji geliştirme açısından cazip bir alandır. Ayrıca, gelişmekte olan derin öğrenme alanının önemine dikkat çekmek gerekir; bu alan, elektromanyetik tepkisi artırılmış optik mikro yapıların tersine tasarımında büyük başarılar göstermektedir [316-319]. Bu ileri düzey bilim ve teknoloji, yüzey plazmonik sensörlerin gelişimi için daha fazla olanak sunacaktır.

5.5 İki Boyutlu Nanomalzeme Tabanlı Plazmonik Algılama Uygulamaları

Jie Zhou, Tingqiang Yang, Jiajie Chen, Cong Wangb, Han Zhang Yonghong Shao' nin kaleme aldığı 'Two-dimensional nanomaterial-based plasmonic sensing applications: Advances and challenges [64]' adlı makalelerinde;

Bu derlemede, 2D (iki boyutlu) nanomalzemelerin plazmonik algılamaya uygulanmasıyla ilgili temel ilkeleri ve son gelişmeleri tartıştık; bu kapsamda

özellikleri, sentezi, 2D nanomalzeme tabanlı plazmonik sensörlerin üretimi ve bunların LSPR-, SPR- ve SERS-tabanlı algılama yöntemlerindeki uygulamaları ele alındı. 2D nanomalzemeler, geniş özgül yüzey alanı, yüksek termal ve kimyasal stabilite, iyi optik özellikler ve biyouyumluluk gibi geleneksel malzemelere göre doğuştan gelen avantajları sayesinde plazmonik sensörlerin geliştirilmesinde yaygın olarak incelenmiş ve kullanılmıştır. Ancak, plazmonik algılama uygulamaları için 2D nanomalzemeler üzerine yapılan araştırmalar hâlâ erken aşamadadır. Bu çalışmada, bu alanın karşı karşıya olduğu zorluklar ve engeller sunulmakta ve buna dayanarak, 2D nanomalzeme tabanlı plazmonik algılama uygulamaları için birkaç araştırma yönü önerilmektedir.

Antimonen ve MXene gibi bazı yeni ortaya çıkan 2D nanomalzemeler plazmonik sensörlerde mükemmel performans sergilemiş olsalar da, yüksek kaliteli ve geniş alanlı tek katmanlı 2D nanomalzemelerin elde edilmesi hâlâ zordur; bu durum da hassas plazmonik sensör üretimi açısından dezavantaj oluşturmaktadır. Çeşitli hazırlama yöntemleri arasında, CVD (kimyasal buhar biriktirme), bu sorunu çözmek için en umut verici yöntem olarak öne çıkmakta ve grafen ile TMD'lerin sentezinde üstün başarılar göstermektedir. Yakın zamanda, CVD yöntemiyle antimonen ve tellüren de başarıyla sentezlenmiştir [320, 321]. Ancak, elde edilen antimonen ve tellüren örneklerinin alanı oldukça küçüktür ve gelecekte önemli ölçüde iyileştirilmesi gerekmektedir. 2D nanomalzemelerin kalitesi ve boyutu, CVD büyümesi sırasında kullanılan öncül madde, sıcaklık, basınç ve alt tabaka gibi faktörlere sıkı şekilde bağlı olduğundan [322], bu temel ilişkilerin ortaya konulması yüksek kaliteli 2D nanomalzemelerin kontrollü üretimi ve seri üretimi açısından büyük fayda sağlayacaktır.

Halihazırda, CVD ile büyütülen 2D nanomalzemelerin hedef alt tabakaya aktarımı için ana yöntem ıslak transferdir. Kırışma veya çatlamayı önlemek için bir destek katmanı gereklidir; bu katman aynı zamanda 2D nanomalzemelerin araştırmacılar tarafından görünür olmasını da sağlar. PMMA ile temsil edilen birçok makromoleküler polimer bu destek katmanı olarak kullanılmıştır. Ancak, PMMA 2D nanomalzemelerle güçlü şekilde etkileşime girdiğinden tamamen uzaklaştırılması zordur. Sonuç olarak, PMMA kalıntıları plazmonik sensörlerin performansını kesinlikle etkileyecektir.

5.6 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, plazmonik soy metallerin, özellikle altın (Au) ve gümüş (Ag) nanoparçacıkların, sensör teknolojileri içerisindeki yeri detaylı bir biçimde incelenmiştir. Plazmonik rezonans olaylarının, metal yüzeylerde ve nanoparçacıklarda çevresel kırılma indisindeki değişimlere karşı yüksek duyarlılık göstermesi sayesinde, etiket gerektirmeyen ve gerçek zamanlı algılama yapabilen sensör sistemleri için güçlü bir temel oluşturduğu belirlenmiştir. Yüzey Plazmon Rezonansı (SPR) ve Yerelleştirilmiş Yüzey Plazmon Rezonansı (LSPR) mekanizmaları yzerinden yürütülen analizlerde, LSPR tabanlı yapıların daha küçük ölçekteki biyomoleküllerin tespitine olanak tanıdığı ve daha kompakt sensör tasarımları için uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

PLD yöntemiyle cam yüzeyler yzerine biriktirilen altın ve gümüş nanoparçacıkların optik ve morfolojik özellikleri, kullanılan karakterizasyon teknikleriyle detaylı biçimde değerlendirilmiştir. Yapılan deneyler, LSPR spektrumunda gözlemlenen dalga boyu kaymalarının, nanoparçacık yüzeyine bağlanan moleküller aracılığıyla tespit edilebildiğini göstermiştir. Bu kaymalar, sensörün duyarlılığı hakkında nicel bilgi sağlamaktadır.

Elde edilen bulgulara göre, altın nanoparçacıklar biyoyumlu yapıları ve kimyasal stabiliteleri sayesinde uzun süreli ve güvenli kullanım sunarken, gümüş nanoparçacıklar daha güçlü plazmonik yanıt yretmeleri nedeniyle kısa süreli ve yüksek duyarlılık gerektiren uygulamalar için daha uygun görünmektedir. Sensör tasarımı aşamasında malzeme seçiminin bu bağlamda uygulama alanına göre belirlenmesi gerektiği ortaya konmuştur.

Bu alışma, plazmonik soy metal sensörlerin temel çalışma prensiplerinin anlaşılmasına katkı sağlamakta; aynı zamanda bu sensörlerin optik karakterizasyonu, yretim yöntemleri ve kullanım senaryoları hakkında bütüncül bir yaklaşım sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, gelecekteki sensör tasarımlarında daha gelişmiş ve uygulama odaklı sistemlerin oluşturulmasına yönelik önemli bir alt yapı oluşurmaktadır.

5.7 Öneriler

Bu tez çalışması, plazmonik soy metal sensörlerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulama alanlarına ilişkin bazı öneriler ele alınmıştır. Gelecekte çalışmalar yapacak araştırmacılar için aşağıdaki noktalar dikkate alınabilir:

Yüzey kaplama sürecinde kullanılan PLD yöntemi, yüksek saflıkta ve kontrollü nanoparçacık biriktirme imkânı sunmakla birlikte, yüzey homojenliği ve üretim hızı açısından geliştirmeye açıktır. Bu nedenle, farklı enerji düzeyleri, atım sayıları ve vakum koşullarının sistematik olarak karşılaştırıldığı deneyler yapılması, daha optimum kaplama parametrelerinin belirlenmesini sağlayacaktır.

Gümüş ve altın nanoparçacıkların sensör performansları arasındaki farklar daha ayrıntılı şekilde incelenebilir. Özellikle nanoparçacık şekli (küresel, çubuk, yıldız vb.), boyutu ve yoğunluğu gibi değişkenlerin LSPR tepkisi üzerindeki etkileri deneysel olarak test edilebilir. Bu bağlamda ileri düzey görüntüleme teknikleri (AFM, TEM gibi) kullanılarak morfoloji–optik ilişkisinin daha derinlemesine analiz edilmesi önerilmektedir.

Sensör performansını daha da artırmak amacıyla, yüzey fonksiyonelleştirme çalışmaları (örneğin aptamer, antikor, polimer kaplama) gerçekleştirilerek spesifik moleküllere karşı seçiciliğin artırılması mümkündür. Ayrıca, biyolojik örnekler üzerinde çalışılması, sistemin gerçek çevresel ya da klinik koşullarda uygulanabilirliğini test etme açısından önemlidir.

Bu sensörler non-invaziv ve hızlı teşhis araçları haline gelip kanser, alzheimer, parkinson gibi hastalıklarda erken teşhis yapabilecek hale gelecek.

Plazmonik sensörler, yarı iletken üretiminde süreç izleme için devrim niteliğinde potansiyel taşımaktadır. Özellikle nanoyapı destekli, hibrit optik sistemlerle birleşen sensörler, gelecekte çok daha hassas, kompakt ve entegre sistemlerin gelişimini mümkün kılacaktır. Ayrıca, fotovoltaiik hücre üretiminden çalışmasına kadar tüm süreçlerde daha akıllı, verimli ve sürdürülebilir bir enerji geleceği inşa etmeye adaydır.

Yapay zekâ, nanoteknoloji ve optoelektronik gelişmelerin entegrasyonu ile plazmonik sensörler, enerji devriminde anahtar bir rol oynayacaktır.

Son olarak, optik ölçümlerin yalnızca spektral kayma ile sınırlı kalmayıp, zamanla değişim (reaksiyon kinetiği) gibi parametreleri de kapsayacak şekilde genişletilmesi, sensörlerin dinamik algılama kabiliyetine dair daha kapsamlı sonuçlar sunabilir.

Bu öneriler doğrultusunda yapılacak ileri çalışmaların, plazmonik soy metal sensörlerin özellikle biyomedikal, çevresel analiz ve gıda güvenliği gibi alanlardaki uygulama potansiyelini daha da genişleteceği değerlendirilmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] S. Kasani, K. Curtin, and N. Wu, "A review of 2D and 3D plasmonic nanostructure array patterns: fabrication, light management and sensing applications," *Nanophotonics*, vol. 8, no. 12, pp. 2065-2089, 2019.
- [2] H. Gleiter, "Nanostructured materials: basic concepts and microstructure," *Acta materialia*, vol. 48, no. 1, pp. 1-29, 2000.
- [3] S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer, 2007.
- [4] W. A. Murray, S. Astilean, and W. L. Barnes, "Transition from localized surface plasmon resonance to extended surface plasmon-polariton as metallic nanoparticles merge to form a periodic hole array," *Physical Review B*, vol. 69, no. 16, p. 165407, 2004.
- [5] A. Henglein, "Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles," *Chemical reviews*, vol. 89, no. 8, pp. 1861-1873, 1989.
- [6] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, no. 1, pp. 267-297, 2007.
- [7] C.-G. Blatchford, J. Campbell, and J. A. Creighton, "Plasma resonance—enhanced raman scattering by absorbates on gold colloids: the effects of aggregation," *Surface Science*, vol. 120, no. 2, pp. 435-455, 1982.
- [8] H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll, and P. Apell, "Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering," *Physical Review E*, vol. 62, no. 3, p. 4318, 2000.
- [9] K. Kneipp *et al.*, "Extremely large enhancement factors in surface-enhanced Raman scattering for molecules on colloidal gold clusters," *Applied spectroscopy*, vol. 52, no. 12, pp. 1493-1497, 1998.
- [10] W. Wang, M. Ramezani, A. I. Väkeväinen, P. Törmä, J. G. Rivas, and T. W. Odom, "The rich photonic world of plasmonic nanoparticle arrays," *Materials today*, vol. 21, no. 3, pp. 303-314, 2018.
- [11] P. Zheng, S. K. Cushing, S. Suri, and N. Wu, "Tailoring plasmonic properties of gold nanohole arrays for surface-enhanced Raman scattering," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 33, pp. 21211-21219, 2015.
- [12] B. M. Van der Zande, M. R. Böhmer, L. G. Fokkink, and C. Schönenberger, "Aqueous gold sols of rod-shaped particles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 6, pp. 852-854, 1997.

- [13] P. Zheng *et al.*, "Detection of nitrite with a surface-enhanced Raman scattering sensor based on silver nanopyramid array," *Analytica chimica acta*, vol. 1040, pp. 158-165, 2018.
- [14] S. Kasani, P. Zheng, and N. Wu, "Tailoring optical properties of a large-area plasmonic gold nanoring array pattern," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 25, pp. 13443-13449, 2017.
- [15] P. Zheng, H. Tang, B. Liu, S. Kasani, L. Huang, and N. Wu, "Origin of strong and narrow localized surface plasmon resonance of copper nanocubes," *Nano Research*, vol. 12, pp. 63-68, 2019.
- [16] P. Zheng, S. Kasani, and N. Wu, "Converting plasmonic light scattering to confined light absorption and creating plexcitons by coupling a gold nano-pyramid array onto a silica-gold film," *Nanoscale horizons*, vol. 4, no. 2, pp. 516-525, 2019.
- [17] F. J. García de Abajo, "Colloquium: Light scattering by particle and hole arrays," *Reviews of modern physics*, vol. 79, no. 4, pp. 1267-1290, 2007.
- [18] H. Li and B. M. Cullum, "Dual layer and multilayer enhancements from silver film over nanostructured surface-enhanced Raman substrates," *Applied spectroscopy*, vol. 59, no. 4, pp. 410-417, 2005.
- [19] C. Raman, "A new radiation [Reproduced from Indian J. Phys., 1928, 2, 387–398]," *Current Science*, vol. 74, no. 4, pp. 382-386, 1998.
- [20] P. Graves and D. Gardiner, "Practical raman spectroscopy," *Springer*, vol. 10, pp. 978-3, 1989.
- [21] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode," *Chemical physics letters*, vol. 26, no. 2, pp. 163-166, 1974.
- [22] K. Kneipp *et al.*, "Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)," *Physical review letters*, vol. 78, no. 9, p. 1667, 1997.
- [23] S. Nie and S. R. Emory, "Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering," *science*, vol. 275, no. 5303, pp. 1102-1106, 1997.
- [24] O. Stranik, H. McEvoy, C. McDonagh, and B. MacCraith, "Plasmonic enhancement of fluorescence for sensor applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 107, no. 1, pp. 148-153, 2005.
- [25] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. Krenn, B. Lamprecht, and F. Aussenegg, "Optical properties of two interacting gold nanoparticles," *Optics communications*, vol. 220, no. 1-3, pp. 137-141, 2003.

- [26] M. K. Oberthaler and T. Pfau, "One-, two- and three-dimensional nanostructures with atom lithography," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 6, p. R233, 2003.
- [27] S. Link, Z. L. Wang, and M. El-Sayed, "Alloy formation of gold– silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 18, pp. 3529-3533, 1999.
- [28] D. H. Everett, *Basic principles of colloid science*. Royal society of chemistry, 2007.
- [29] M. P. Zach and R. M. Penner, "Nanocrystalline nickel nanoparticles," *Advanced Materials*, vol. 12, no. 12, pp. 878-883, 2000.
- [30] N. A. Al-Rawashdeh, M. L. Sandrock, C. J. Seugling, and C. A. Foss, "Visible region polarization spectroscopic studies of template-synthesized gold nanoparticles oriented in polyethylene," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 2, pp. 361-371, 1998.
- [31] N. Stich, A. Gandhum, V. Matushin, C. Mayer, G. Bauer, and T. Schalkhammer, "Nanofilms and nanoclusters: Energy sources driving fluorophores of biochip bound labels," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1, no. 4, pp. 397-405, 2001.
- [32] K. Sokolov, G. Chumanov, and T. M. Cotton, "Enhancement of molecular fluorescence near the surface of colloidal metal films," *Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 18, pp. 3898-3905, 1998.
- [33] H. Deckman and J. Dunsmuir, "Natural lithography," *Applied Physics Letters*, vol. 41, no. 4, pp. 377-379, 1982.
- [34] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics," vol. 105, ed: ACS Publications, 2001, pp. 5599-5611.
- [35] D. O. Ignatyeva, G. A. Knyazev, P. O. Kapralov, G. Dietler, S. K. Sekatskii, and V. I. Belotelov, "Magneto-optical plasmonic heterostructure with ultranarrow resonance for sensing applications," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, p. 28077, 2016.
- [36] Q. Duan, Y. Liu, S. Chang, H. Chen, and J.-h. Chen, "Surface plasmonic sensors: Sensing mechanism and recent applications," *Sensors*, vol. 21, no. 16, p. 5262, 2021.
- [37] R. W. Wood, "XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 4, no. 21, pp. 396-402, 1902.
- [38] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Annalen der physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377-445, 1908.

- [39] U. Fano, "The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld's waves)," *Journal Of The Optical Society Of America*, vol. 31, no. 3, pp. 213-222, 1941.
- [40] R. H. Ritchie, "Plasma losses by fast electrons in thin films," *Physical review*, vol. 106, no. 5, p. 874, 1957.
- [41] A. Hessel and A. Oliner, "A new theory of Wood's anomalies on optical gratings," *Applied optics*, vol. 4, no. 10, pp. 1275-1297, 1965.
- [42] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. Requicha, and H. A. Atwater, "Plasmonics—a route to nanoscale optical devices," *Advanced materials*, vol. 13, no. 19, pp. 1501-1505, 2001.
- [43] Y. Xu, C. Gu, B. Hou, Y. Lai, J. Li, and H. Chen, "Broadband asymmetric waveguiding of light without polarization limitations," *Nature communications*, vol. 4, no. 1, p. 2561, 2013.
- [44] J. Hao, J. Wang, X. Liu, W. J. Padilla, L. Zhou, and M. Qiu, "High performance optical absorber based on a plasmonic metamaterial," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 25, 2010.
- [45] R. F. Oulton *et al.*, "Plasmon lasers at deep subwavelength scale," *nature*, vol. 461, no. 7264, pp. 629-632, 2009.
- [46] N. Fang, H. Lee, C. Sun, and X. Zhang, "Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens," *science*, vol. 308, no. 5721, pp. 534-537, 2005.
- [47] K. M. Mayer and J. H. Hafner, "Localized surface plasmon resonance sensors," *Chemical reviews*, vol. 111, no. 6, pp. 3828-3857, 2011.
- [48] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 23, no. 12, pp. 2135-2136, 1968.
- [49] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, vol. 216, no. 4, pp. 398-410, 1968.
- [50] K. Lin, Y. Lu, J. Chen, R. Zheng, P. Wang, and H. Ming, "Surface plasmon resonance hydrogen sensor based on metallic grating with high sensitivity," *Optics express*, vol. 16, no. 23, pp. 18599-18604, 2008.
- [51] A. Motogaito, S. Mito, H. Miyake, and K. Hiramatsu, "Detecting high-refractive-index media using surface plasmon sensor with one-dimensional metal diffraction grating," *Optics and Photonics Journal*, vol. 6, no. 7, pp. 164-170, 2016.

- [52] J. Dostalek *et al.*, "Surface plasmon resonance biosensor based on integrated optical waveguide," *Sensors and actuators B: Chemical*, vol. 76, no. 1-3, pp. 8-12, 2001.
- [53] C. Lee, B. Lawrie, R. Pooser, K.-G. Lee, C. Rockstuhl, and M. Tame, "Quantum plasmonic sensors," *Chemical Reviews*, vol. 121, no. 8, pp. 4743-4804, 2021.
- [54] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 824-830, 2003.
- [55] D. K. Gramotnev and S. I. Bozhevolnyi, "Plasmonics beyond the diffraction limit," *Nature photonics*, vol. 4, no. 2, pp. 83-91, 2010.
- [56] H. Šípová and J. Homola, "Surface plasmon resonance sensing of nucleic acids: A review," *Analytica chimica acta*, vol. 773, pp. 9-23, 2013.
- [57] Y. Liang *et al.*, "Comparative investigation of sensing behaviors between gap and lattice plasmon modes in a metallic nanoring array," *Nanoscale*, vol. 10, no. 2, pp. 548-555, 2018.
- [58] M. Fan, G. F. Andrade, and A. G. Brolo, "A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry," *Analytica chimica acta*, vol. 1097, pp. 1-29, 2020.
- [59] A. A. Rifat, R. Ahmed, G. A. Mahdiraji, and F. M. Adikan, "Highly sensitive D-shaped photonic crystal fiber-based plasmonic biosensor in visible to near-IR," *IEEE Sensors Journal*, vol. 17, no. 9, pp. 2776-2783, 2017.
- [60] E. Mauriz, A. Calle, L. M. Lechuga, J. Quintana, A. Montoya, and J. Manclus, "Real-time detection of chlorpyrifos at part per trillion levels in ground, surface and drinking water samples by a portable surface plasmon resonance immunosensor," *Analytica Chimica Acta*, vol. 561, no. 1-2, pp. 40-47, 2006.
- [61] E. Mauriz, P. Dey, and L. M. Lechuga, "Advances in nanoplasmonic biosensors for clinical applications," *Analyst*, vol. 144, no. 24, pp. 7105-7129, 2019.
- [62] L. R. Hirsch *et al.*, "Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 100, no. 23, pp. 13549-13554, 2003.
- [63] G. Bülbül, A. Hayat, and S. Andreescu, "Portable nanoparticle-based sensors for food safety assessment," *Sensors*, vol. 15, no. 12, pp. 30736-30758, 2015.
- [64] J. Zhou, T. Yang, J. Chen, C. Wang, H. Zhang, and Y. Shao, "Two-dimensional nanomaterial-based plasmonic sensing applications: Advances and challenges," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 410, p. 213218, 2020.

- [65] X. Luo, T. Qiu, W. Lu, and Z. Ni, "Plasmons in graphene: recent progress and applications," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 74, no. 11, pp. 351-376, 2013.
- [66] A. E. Willner *et al.*, "Optics and photonics: Key enabling technologies," *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, no. Special Centennial Issue, pp. 1604-1643, 2012.
- [67] M. Li, S. K. Cushing, and N. Wu, "Plasmon-enhanced optical sensors: a review," *Analyst*, vol. 140, no. 2, pp. 386-406, 2015.
- [68] Y. Zeng *et al.*, "Recent advances in surface plasmon resonance imaging: detection speed, sensitivity, and portability," *Nanophotonics*, vol. 6, no. 5, pp. 1017-1030, 2017.
- [69] S. Szunerits, N. Maalouli, E. Wijaya, J.-P. Vilcot, and R. Boukherroub, "Recent advances in the development of graphene-based surface plasmon resonance (SPR) interfaces," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 405, pp. 1435-1443, 2013.
- [70] Y. Zeng, J. Zhou, X. Wang, Z. Cai, and Y. Shao, "Wavelength-scanning surface plasmon resonance microscopy: A novel tool for real time sensing of cell-substrate interactions," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 145, p. 111717, 2019.
- [71] A. Splendiani *et al.*, "Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂," *Nano letters*, vol. 10, no. 4, pp. 1271-1275, 2010.
- [72] J. Zhou *et al.*, "Functionalized gold nanorods for nanomedicine: Past, present and future," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 352, pp. 15-66, 2017.
- [73] I. Choi and Y. Choi, "Plasmonic nanosensors: review and prospect," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 18, no. 3, pp. 1110-1121, 2011.
- [74] P. Zheng and N. Wu, "Fluorescence and sensing applications of graphene oxide and graphene quantum dots: a review," *Chemistry—An Asian Journal*, vol. 12, no. 18, pp. 2343-2353, 2017.
- [75] Y. Wang *et al.*, "Emerging 2D material-based nanocarrier for cancer therapy beyond graphene," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 400, p. 213041, 2019.
- [76] H. Zhang, H.-M. Cheng, and P. Ye, "2D nanomaterials: beyond graphene and transition metal dichalcogenides," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 16, pp. 6009-6012, 2018.
- [77] X. Li, J. Zhu, and B. Wei, "Hybrid nanostructures of metal/two-dimensional nanomaterials for plasmon-enhanced applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 11, pp. 3145-3187, 2016.
- [78] P. Karthick Kannan, P. Shankar, C. Blackman, and C. H. Chung, "Recent advances in 2D inorganic nanomaterials for SERS sensing," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 34, p. 1803432, 2019.

- [79] C. Powell and J. Swan, "Effect of oxidation on the characteristic loss spectra of aluminum and magnesium," *Physical Review*, vol. 118, no. 3, p. 640, 1960.
- [80] D. Bohm and D. Pines, "A collective description of electron interactions. I. Magnetic interactions," *Physical Review*, vol. 82, no. 5, p. 625, 1951.
- [81] D. Bohm and D. Pines, "A collective description of electron interactions: III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas," *Physical Review*, vol. 92, no. 3, p. 609, 1953.
- [82] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, "Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 84, no. 1, pp. 1-20, 1977.
- [83] M. G. Albrecht and J. A. Creighton, "Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode," *Journal of the american chemical society*, vol. 99, no. 15, pp. 5215-5217, 1977.
- [84] A. J. Haes and R. P. Van Duyne, "A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 35, pp. 10596-10604, 2002.
- [85] L. Hirsch, J. Jackson, A. Lee, N. Halas, and J. West, "A whole blood immunoassay using gold nanoshells," *Analytical Chemistry*, vol. 75, no. 10, pp. 2377-2381, 2003.
- [86] J. Zeng, D. Liang, and Z. Cao, "Applications of optical fiber SPR sensor for measuring of temperature and concentration of liquids," in *17th International Conference on Optical Fibre Sensors*, 2005, vol. 5855: SPIE, pp. 667-670.
- [87] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nature materials*, vol. 7, no. 6, pp. 442-453, 2008.
- [88] A. J. Haes and R. P. Van Duyne, "A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 379, no. 7, pp. 920-930, 2004.
- [89] R. Gans, "Über die form ultramikroskopischer goldteilchen," *Annalen der Physik*, vol. 342, no. 5, pp. 881-900, 1912.
- [90] J. P. Camden *et al.*, "Probing the structure of single-molecule surface-enhanced Raman scattering hot spots," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 38, pp. 12616-12617, 2008.

- [91] P. Aravind, A. Nitzan, and H. Metiu, "The interaction between electromagnetic resonances and its role in spectroscopic studies of molecules adsorbed on colloidal particles or metal spheres," *Surface Science*, vol. 110, no. 1, pp. 189-204, 1981.
- [92] P. K. Jain, W. Huang, and M. A. El-Sayed, "On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: a plasmon ruler equation," *Nano letters*, vol. 7, no. 7, pp. 2080-2088, 2007.
- [93] N. G. Greeneltch, M. G. Blaber, A.-I. Henry, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Immobilized nanorod assemblies: fabrication and understanding of large area surface-enhanced Raman spectroscopy substrates," *Analytical chemistry*, vol. 85, no. 4, pp. 2297-2303, 2013.
- [94] N. A. Hatab *et al.*, "Free-standing optical gold bowtie nanoantenna with variable gap size for enhanced Raman spectroscopy," *Nano letters*, vol. 10, no. 12, pp. 4952-4955, 2010.
- [95] M. Jung, J.-H. Kim, and Y.-W. Choi, "Preparation of Anodic Aluminum Oxide Masks with Size-Controlled Pores for 2D Plasmonic Nanodot Arrays," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2018, no. 1, p. 6249890, 2018.
- [96] T. Wang *et al.*, "Nanotransfer printing of gold disk, ring and crescent arrays and their IR range optical properties," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 13, pp. 2333-2340, 2014.
- [97] M. Tabatabaei, A. Sangar, N. Kazemi-Zanjani, P. Torchio, A. Merlen, and F. Lagugné-Labarhet, "Optical properties of silver and gold tetrahedral nanopyramid arrays prepared by nanosphere lithography," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 28, pp. 14778-14786, 2013.
- [98] W. Xie, P. Qiu, and C. Mao, "Bio-imaging, detection and analysis by using nanostructures as SERS substrates," *Journal of materials chemistry*, vol. 21, no. 14, pp. 5190-5202, 2011.
- [99] M. Kahraman, E. R. Mullen, A. Korkmaz, and S. Wachsmann-Hogiu, "Fundamentals and applications of SERS-based bioanalytical sensing," *Nanophotonics*, vol. 6, no. 5, pp. 831-852, 2017.
- [100] T. Y. Jeon, D. J. Kim, S.-G. Park, S.-H. Kim, and D.-H. Kim, "Nanostructured plasmonic substrates for use as SERS sensors," *Nano Convergence*, vol. 3, pp. 1-20, 2016.
- [101] B. Sharma, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, "SERS: Materials, applications, and the future," *Materials today*, vol. 15, no. 1-2, pp. 16-25, 2012.
- [102] H. Marks, M. Schechinger, J. Garza, A. Locke, and G. Coté, "Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) for in vitro diagnostic testing at the point of care," *Nanophotonics*, vol. 6, no. 4, pp. 681-701, 2017.

- [103] M. Li, S. K. Cushing, H. Liang, S. Suri, D. Ma, and N. Wu, "Plasmonic nanorice antenna on triangle nanoarray for surface-enhanced Raman scattering detection of hepatitis B virus DNA," *Analytical chemistry*, vol. 85, no. 4, pp. 2072-2078, 2013.
- [104] M. Li *et al.*, "Three-dimensional hierarchical plasmonic nano-architecture enhanced surface-enhanced Raman scattering immunosensor for cancer biomarker detection in blood plasma," *ACS nano*, vol. 7, no. 6, pp. 4967-4976, 2013.
- [105] X. Zhang *et al.*, "Ultrasensitive SERS substrate integrated with uniform subnanometer scale "hot spots" created by a graphene spacer for the detection of mercury ions," *Small*, vol. 13, no. 9, p. 1603347, 2017.
- [106] Y. Zhao, S. Zhao, L. Zhang, Y. Liu, X. Li, and Y. Lu, "A three-dimensional Au nanoparticle-monolayer graphene-Ag hexagon nanoarray structure for high-performance surface-enhanced Raman scattering," *RSC Advances*, vol. 7, no. 20, pp. 11904-11912, 2017.
- [107] X. Gao *et al.*, "based surface-enhanced Raman scattering lateral flow strip for detection of neuron-specific enolase in blood plasma," *Analytical chemistry*, vol. 89, no. 18, pp. 10104-10110, 2017.
- [108] M. Li *et al.*, "Shape-dependent surface-enhanced Raman scattering in gold-Raman-probe-silica sandwiched nanoparticles for biocompatible applications," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 11, p. 115501, 2012.
- [109] J.-E. Park, Y. Lee, and J.-M. Nam, "Precisely shaped, uniformly formed gold nanocubes with ultrahigh reproducibility in single-particle scattering and surface-enhanced Raman scattering," *Nano letters*, vol. 18, no. 10, pp. 6475-6482, 2018.
- [110] L. Scarabelli, M. Coronado-Puchau, J. J. Giner-Casares, J. Langer, and L. M. Liz-Marzán, "Monodisperse gold nanotriangles: size control, large-scale self-assembly, and performance in surface-enhanced Raman scattering," *ACS nano*, vol. 8, no. 6, pp. 5833-5842, 2014.
- [111] S. Chen, D. Liu, Z. Wang, X. Sun, D. Cui, and X. Chen, "Picomolar detection of mercuric ions by means of gold-silver core-shell nanorods," *Nanoscale*, vol. 5, no. 15, pp. 6731-6735, 2013.
- [112] V. Agranovich and D. Mills, "Surface polaritons: electromagnetic waves at surfaces and interfaces," *Journal of the Optical Society of America B Optical Physics*, vol. 1, no. 3, p. 410, 1984.
- [113] A. D. Boardman, "Electromagnetic surface modes," (*No Title*), 1982.
- [114] H. Raether, "Springer tracts in modern physics," in *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*: Springer Berlin, 1965, p. 84.
- [115] J. R. Lakowicz, "Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence," *Plasmonics*, vol. 1, pp. 5-33, 2006.

- [116] J. Dostálek and W. Knoll, "Biosensors based on surface plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy," *Biointerphases*, vol. 3, no. 3, pp. FD12-FD22, 2008.
- [117] J. Zhang, L. Zhang, and W. Xu, "Surface plasmon polaritons: physics and applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 11, p. 113001, 2012.
- [118] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays," *nature*, vol. 391, no. 6668, pp. 667-669, 1998.
- [119] Y. Fang and M. Sun, "Nanoplasmonic waveguides: towards applications in integrated nanophotonic circuits," *Light: Science & Applications*, vol. 4, no. 6, pp. e294-e294, 2015.
- [120] Y. Kalachyova, D. Mares, O. Lyutakov, M. Kostejn, L. Lapcak, and V. Svorcik, "Surface plasmon polaritons on silver gratings for optimal SERS response," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 17, pp. 9506-9512, 2015.
- [121] C. L. Haynes, A. D. McFarland, and R. P. Van Duyne, "Surface-enhanced Raman spectroscopy," ed: ACS Publications, 2005.
- [122] P. Zijlstra, J. W. Chon, and M. Gu, "Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods," *nature*, vol. 459, no. 7245, pp. 410-413, 2009.
- [123] D. S. Grubisha, R. J. Lipert, H.-Y. Park, J. Driskell, and M. D. Porter, "Femtomolar detection of prostate-specific antigen: an immunoassay based on surface-enhanced Raman scattering and immunogold labels," *Analytical chemistry*, vol. 75, no. 21, pp. 5936-5943, 2003.
- [124] Y. Liu, Q. Liu, S. Chen, F. Cheng, H. Wang, and W. Peng, "Surface plasmon resonance biosensor based on smart phone platforms," *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, p. 12864, 2015.
- [125] A. G. Brolo, R. Gordon, B. Leathem, and K. L. Kavanagh, "Surface plasmon sensor based on the enhanced light transmission through arrays of nanoholes in gold films," *Langmuir*, vol. 20, no. 12, pp. 4813-4815, 2004.
- [126] Y. Liang, S. Zhang, X. Cao, Y. Lu, and T. Xu, "Free-standing plasmonic metal-dielectric-metal bandpass filter with high transmission efficiency," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 4357, 2017.
- [127] C. Valsecchi, L. E. Gomez Armas, and J. Weber de Menezes, "Large area nanohole arrays for sensing fabricated by interference lithography," *Sensors*, vol. 19, no. 9, p. 2182, 2019.
- [128] H. Frederich *et al.*, "Determination of the surface plasmon polariton extraction efficiency from a self-assembled plasmonic crystal," *Plasmonics*, vol. 9, pp. 917-924, 2014.

- [129] A. Dhawan, M. Canva, and T. Vo-Dinh, "Narrow groove plasmonic nano-gratings for surface plasmon resonance sensing," *Optics express*, vol. 19, no. 2, pp. 787-813, 2011.
- [130] L. Li, *Manipulation of Near Field Propagation and Far Field Radiation of Surface Plasmon Polariton*. Springer, 2017.
- [131] C. Xiao, Z. Chen, M. Qin, D. Zhang, and L. Fan, "Composite sinusoidal nanograting with long-range SERS effect for label-free TNT detection," *Photonic Sensors*, vol. 8, no. 3, pp. 278-288, 2018.
- [132] Y. Chu, M. G. Banaee, and K. B. Crozier, "Double-resonance plasmon substrates for surface-enhanced Raman scattering with enhancement at excitation and stokes frequencies," *ACS nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2804-2810, 2010.
- [133] L. Du, X. Zhang, T. Mei, and X. Yuan, "Localized surface plasmons, surface plasmon polaritons, and their coupling in 2D metallic array for SERS," *Optics express*, vol. 18, no. 3, pp. 1959-1965, 2010.
- [134] J. Wang, W. Lin, E. Cao, X. Xu, W. Liang, and X. Zhang, "Surface plasmon resonance sensors on Raman and fluorescence spectroscopy," *Sensors*, vol. 17, no. 12, p. 2719, 2017.
- [135] U. Fano, "Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts," *Physical review*, vol. 124, no. 6, p. 1866, 1961.
- [136] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, T. Roschuk, R. Fernández-García, and S. A. Maier, "Controlling light localization and light-matter interactions with nanoplasmonics," *small*, vol. 6, no. 22, pp. 2498-2507, 2010.
- [137] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, "Fano resonances in nanoscale structures," *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, no. 3, pp. 2257-2298, 2010.
- [138] M. F. Limonov, M. V. Rybin, A. N. Poddubny, and Y. S. Kivshar, "Fano resonances in photonics," *Nature photonics*, vol. 11, no. 9, pp. 543-554, 2017.
- [139] B. Luk'Yanchuk *et al.*, "The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials," *Nature materials*, vol. 9, no. 9, pp. 707-715, 2010.
- [140] J. A. Fan *et al.*, "Self-assembled plasmonic nanoparticle clusters," *science*, vol. 328, no. 5982, pp. 1135-1138, 2010.
- [141] F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri, and J. Aizpurua, "Resonant plasmonic and vibrational coupling in a tailored nanoantenna for infrared detection," *Physical review letters*, vol. 101, no. 15, p. 157403, 2008.
- [142] M. Shapiro, "Electromagnetically induced transparency with structured multicontinua," *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, vol. 75, no. 1, p. 013424, 2007.

- [143] F. Neubrech, D. Weber, D. Enders, T. Nagao, and A. Pucci, "Antenna sensing of surface phonon polaritons," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 16, pp. 7299-7301, 2010.
- [144] B. Gallinet, A. Lovera, T. Siegfried, H. Sigg, and O. Martin, "Fano resonant plasmonic systems: Functioning principles and applications," in *AIP Conference Proceedings*, 2012, vol. 1475, no. 1: American Institute of Physics, pp. 18-20.
- [145] C.-C. Ho, K. Zhao, and T.-Y. Lee, "Quasi-3D gold nanoring cavity arrays with high-density hot-spots for SERS applications via nanosphere lithography," *Nanoscale*, vol. 6, no. 15, pp. 8606-8611, 2014.
- [146] W. Zhao, H. Jiang, B. Liu, Y. Jiang, C. Tang, and J. Li, "Fano resonance based optical modulator reaching 85% modulation depth," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 17, 2015.
- [147] A. Cui *et al.*, "Directly patterned substrate-free plasmonic "nanograter" structures with unusual Fano resonances," *Light: Science & Applications*, vol. 4, no. 7, pp. e308-e308, 2015.
- [148] M. Hentschel, M. Saliba, R. Vogelgesang, H. Giessen, A. P. Alivisatos, and N. Liu, "Transition from isolated to collective modes in plasmonic oligomers," *Nano letters*, vol. 10, no. 7, pp. 2721-2726, 2010.
- [149] S. Zhan *et al.*, "Tunable nanoplasmonic sensor based on the asymmetric degree of Fano resonance in MDM waveguide," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, p. 22428, 2016.
- [150] A. A. Yanik *et al.*, "Seeing protein monolayers with naked eye through plasmonic Fano resonances," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, no. 29, pp. 11784-11789, 2011.
- [151] T. Huang, S. Zeng, X. Zhao, Z. Cheng, and P. P. Shum, "Fano resonance enhanced surface plasmon resonance sensors operating in near-infrared," in *Photonics*, 2018, vol. 5, no. 3: MDPI, p. 23.
- [152] J. Chen, F. Gan, Y. Wang, and G. Li, "Plasmonic sensing and modulation based on Fano resonances," *Advanced Optical Materials*, vol. 6, no. 9, p. 1701152, 2018.
- [153] S. Zhang, K. Bao, N. J. Halas, H. Xu, and P. Nordlander, "Substrate-induced Fano resonances of a plasmonic nanocube: a route to increased-sensitivity localized surface plasmon resonance sensors revealed," *Nano letters*, vol. 11, no. 4, pp. 1657-1663, 2011.
- [154] A. E. Cetin and H. Altug, "Fano resonant ring/disk plasmonic nanocavities on conducting substrates for advanced biosensing," *ACS nano*, vol. 6, no. 11, pp. 9989-9995, 2012.

- [155] H.-D. Deng, X.-Y. Chen, Y. Xu, and A. E. Miroshnichenko, "Single protein sensing with asymmetric plasmonic hexamer via Fano resonance enhanced two-photon luminescence," *Nanoscale*, vol. 7, no. 48, pp. 20405-20413, 2015.
- [156] A. Matsko, A. Savchenkov, D. Strekalov, V. Ilchenko, and L. Maleki, "Review of applications of whispering-gallery mode resonators in photonics and nonlinear optics," *IPN Progress Report*, vol. 42, no. 162, pp. 1-51, 2005.
- [157] A. B. Matsko and V. S. Ilchenko, "Optical resonators with whispering gallery modes I: basics," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron*, vol. 12, no. 3, p. 3, 2006.
- [158] V. S. Ilchenko and A. B. Matsko, "Optical resonators with whispering-gallery modes-part II: applications," *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, vol. 12, no. 1, pp. 15-32, 2006.
- [159] A. Chiasera *et al.*, "Spherical whispering-gallery-mode microresonators," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 4, no. 3, pp. 457-482, 2010.
- [160] P. Feron, "Whispering gallery mode lasers in erbium doped fluoride glasses," in *Annales de la Fondation Louis de Broglie*, 2004, vol. 29, no. 1-2: Fondation Louis de Broglie, pp. 317-329.
- [161] M. R. Foreman, J. D. Swaim, and F. Vollmer, "Whispering gallery mode sensors," *Advances in optics and photonics*, vol. 7, no. 2, pp. 168-240, 2015.
- [162] S. Arnold, M. Khoshshima, I. Teraoka, S. Holler, and F. Vollmer, "Shift of whispering-gallery modes in microspheres by protein adsorption," *Optics letters*, vol. 28, no. 4, pp. 272-274, 2003.
- [163] F. Vollmer and S. Arnold, "Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules," *Nature methods*, vol. 5, no. 7, pp. 591-596, 2008.
- [164] L. K. Ausman and G. C. Schatz, "Whispering-gallery mode resonators: Surface enhanced Raman scattering without plasmons," *The Journal of chemical physics*, vol. 129, no. 5, 2008.
- [165] H. Fan, C. Xia, L. Fan, L. Wang, and M. Shen, "Graphene-supported plasmonic whispering-gallery mode in a metal-coated microcavity for sensing application with ultrahigh sensitivity," *Optics Communications*, vol. 410, pp. 668-673, 2018.
- [166] T. Y. Kang *et al.*, "Plasmon-coupled whispering gallery modes on nanodisk arrays for signal enhancements," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 11737, 2017.
- [167] A. Schweinsberg, S. Hocdé, N. N. Lepeshkin, R. W. Boyd, C. Chase, and J. E. Fajardo, "An environmental sensor based on an integrated optical whispering gallery mode disk resonator," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, no. 2, pp. 727-732, 2007.

- [168] C. Li, M. Teimourpour, E. McLeod, and J. Su, "Enhanced whispering gallery mode sensors," in *Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XIX*, 2018, vol. 10629: SPIE, pp. 79-85.
- [169] B. Min *et al.*, "High-Q surface-plasmon-polariton whispering-gallery microcavity," *Nature*, vol. 457, no. 7228, pp. 455-458, 2009.
- [170] S. Arnold, V. R. Dantham, C. Barbre, B. A. Garetz, and X. Fan, "Periodic plasmonic enhancing epitopes on a whispering gallery mode biosensor," *Optics express*, vol. 20, no. 24, pp. 26147-26159, 2012.
- [171] E. J. R. Vesseur, F. J. García de Abajo, and A. Polman, "Modal Decomposition of Surface- Plasmon Whispering Gallery Resonators," *Nano letters*, vol. 9, no. 9, pp. 3147-3150, 2009.
- [172] V. R. Dantham, S. Holler, C. Barbre, D. Keng, V. Kolchenko, and S. Arnold, "Label-free detection of single protein using a nanoplasmonic-photonic hybrid microcavity," *Nano letters*, vol. 13, no. 7, pp. 3347-3351, 2013.
- [173] A. Bozzola, S. Perotto, and F. De Angelis, "Hybrid plasmonic-photonic whispering gallery mode resonators for sensing: a critical review," *Analyst*, vol. 142, no. 6, pp. 883-898, 2017.
- [174] K. J. Vahala, "Optical microcavities," *nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 839-846, 2003.
- [175] S. Noda, M. Fujita, and T. Asano, "Spontaneous-emission control by photonic crystals and nanocavities," *Nature photonics*, vol. 1, no. 8, pp. 449-458, 2007.
- [176] V. G. Kravets, A. V. Kabashin, W. L. Barnes, and A. N. Grigorenko, "Plasmonic surface lattice resonances: a review of properties and applications," *Chemical reviews*, vol. 118, no. 12, pp. 5912-5951, 2018.
- [177] B. B. Rajeeva, L. Lin, and Y. Zheng, "Design and applications of lattice plasmon resonances," *Nano Research*, vol. 11, pp. 4423-4440, 2018.
- [178] A. D. Humphrey and W. L. Barnes, "Plasmonic surface lattice resonances on arrays of different lattice symmetry," *Physical Review B*, vol. 90, no. 7, p. 075404, 2014.
- [179] C. L. Haynes *et al.*, "Nanoparticle optics: the importance of radiative dipole coupling in two-dimensional nanoparticle arrays," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 30, pp. 7337-7342, 2003.
- [180] L. Lin and Y. Zheng, "Engineering of parallel plasmonic-photonic interactions for on-chip refractive index sensors," *Nanoscale*, vol. 7, no. 28, pp. 12205-12214, 2015.

- [181] A. D. Humphrey, N. Meinzer, T. A. Starkey, and W. L. Barnes, "Surface lattice resonances in plasmonic arrays of asymmetric disc dimers (dataset)," 2016.
- [182] S. V. Zhukovsky, V. E. Babicheva, A. V. Uskov, I. E. Protsenko, and A. V. Lavrinenko, "Enhanced electron photoemission by collective lattice resonances in plasmonic nanoparticle-array photodetectors and solar cells," *Plasmonics*, vol. 9, pp. 283-289, 2014.
- [183] L. Lin and Y. Zheng, "Optimizing plasmonic nanoantennas via coordinated multiple coupling," *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, p. 14788, 2015.
- [184] C. Ng, S. Dligatch, H. Amekura, T. J. Davis, and D. E. Gómez, "Waveguide-Plasmon Polariton Enhanced Photochemistry," *Advanced Optical Materials*, vol. 3, no. 11, pp. 1582-1590, 2015.
- [185] Y. Shen *et al.*, "Plasmonic gold mushroom arrays with refractive index sensing figures of merit approaching the theoretical limit," *Nature communications*, vol. 4, no. 1, p. 2381, 2013.
- [186] Z. Li, S. Butun, and K. Aydin, "Ultrannarrow band absorbers based on surface lattice resonances in nanostructured metal surfaces," *ACS nano*, vol. 8, no. 8, pp. 8242-8248, 2014.
- [187] M. Bahramipanah, S. Dutta-Gupta, B. Abasahl, and O. J. Martin, "Cavity-coupled plasmonic device with enhanced sensitivity and figure-of-merit," *ACS nano*, vol. 9, no. 7, pp. 7621-7633, 2015.
- [188] T. Søndergaard, J. Jung, S. I. Bozhevolnyi, and G. Della Valle, "Theoretical analysis of gold nano-strip gap plasmon resonators," *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 10, p. 105008, 2008.
- [189] J. Cesario, R. Quidant, G. Badenes, and S. Enoch, "Electromagnetic coupling between a metal nanoparticle grating and a metallic surface," *Optics letters*, vol. 30, no. 24, pp. 3404-3406, 2005.
- [190] P. Nordlander and F. Le, "Plasmonic structure and electromagnetic field enhancements in the metallic nanoparticle-film system," *Applied Physics B*, vol. 84, pp. 35-41, 2006.
- [191] S. I. Bozhevolnyi, "Effective-index modeling of channel plasmon polaritons," *Optics express*, vol. 14, no. 20, pp. 9467-9476, 2006.
- [192] T. Søndergaard and S. Bozhevolnyi, "Slow-plasmon resonant nanostructures: Scattering and field enhancements," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, no. 7, p. 073402, 2007.
- [193] S.-W. Chang, T.-R. Lin, and S. L. Chuang, "Theory of plasmonic Fabry-Perot nanolasers," *Optics Express*, vol. 18, no. 14, pp. 15039-15053, 2010.

- [194] Z. Fang, Y.-R. Zhen, L. Fan, X. Zhu, and P. Nordlander, "Tunable wide-angle plasmonic perfect absorber at visible frequencies," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 85, no. 24, p. 245401, 2012.
- [195] A. Dutta, A. Naldoni, F. Malara, A. O. Govorov, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, "Gap-plasmon enhanced water splitting with ultrathin hematite films: The role of plasmonic-based light trapping and hot electrons," *Faraday discussions*, vol. 214, pp. 283-295, 2019.
- [196] N. T. Fofang, N. K. Grady, Z. Fan, A. O. Govorov, and N. J. Halas, "Plexciton dynamics: exciton– plasmon coupling in a J-aggregate– Au nanoshell complex provides a mechanism for nonlinearity," *Nano letters*, vol. 11, no. 4, pp. 1556-1560, 2011.
- [197] K. Sivashanmugan *et al.*, "Bimetallic nanoplasmonic gap-mode SERS substrate for lung normal and cancer-derived exosomes detection," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 80, pp. 149-155, 2017.
- [198] W. Kubo and S. Fujikawa, "Au double nanopillars with nanogap for plasmonic sensor," *Nano Letters*, vol. 11, no. 1, pp. 8-15, 2011.
- [199] F. Shao *et al.*, "Hierarchical nanogaps within bioscaffold arrays as a high-performance SERS substrate for animal virus biosensing," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6281-6289, 2014.
- [200] K. Kao and G. Hockham, "Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies," *IEE Proceedings J (Optoelectronics)*, vol. 133, no. 3, pp. 191-198, 1986.
- [201] G. Keiser, *Optical fiber communications*. McGraw-Hill New York, 2000.
- [202] B. Culshaw, "Optical fiber sensor technologies: opportunities and-perhaps-pitfalls," *Journal of lightwave technology*, vol. 22, no. 1, p. 39, 2004.
- [203] J.-H. Chen, D.-R. Li, and F. Xu, "Optical microfiber sensors: sensing mechanisms, and recent advances," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 37, no. 11, pp. 2577-2589, 2019.
- [204] J.-h. Chen, Y.-f. Xiong, F. Xu, and Y.-q. Lu, "Silica optical fiber integrated with two-dimensional materials: towards opto-electro-mechanical technology," *Light: Science & Applications*, vol. 10, no. 1, p. 78, 2021.
- [205] R. C. Jorgenson and S. S. Yee, "A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 12, no. 3, pp. 213-220, 1993.
- [206] C. Caucheteur, T. Guo, and J. Albert, "Review of plasmonic fiber optic biochemical sensors: improving the limit of detection," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 407, pp. 3883-3897, 2015.

- [207] A. Urrutia, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Optical Fiber Sensors Based on Nanoparticle-Embedded Coatings," *Journal of Sensors*, vol. 2015, no. 1, p. 805053, 2015.
- [208] H.-H. Jeong, N. Erdene, J.-H. Park, D.-H. Jeong, H.-Y. Lee, and S.-K. Lee, "Real-time label-free immunoassay of interferon-gamma and prostate-specific antigen using a Fiber-Optic Localized Surface Plasmon Resonance sensor," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 39, no. 1, pp. 346-351, 2013.
- [209] S. Kaye *et al.*, "Label-free detection of DNA hybridization with a compact LSPR-based fiber-optic sensor," *Analyst*, vol. 142, no. 11, pp. 1974-1981, 2017.
- [210] P. Jia and J. Yang, "Integration of large-area metallic nanohole arrays with multimode optical fibers for surface plasmon resonance sensing," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 24, 2013.
- [211] J. Cao, M. H. Tu, T. Sun, and K. T. Grattan, "Wavelength-based localized surface plasmon resonance optical fiber biosensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 181, pp. 611-619, 2013.
- [212] N. Cennamo *et al.*, "Localized surface plasmon resonance with five-branched gold nanostars in a plastic optical fiber for bio-chemical sensor implementation," *Sensors*, vol. 13, no. 11, pp. 14676-14686, 2013.
- [213] H. Song, H. Zhang, Z. Sun, Z. Ren, X. Yang, and Q. Wang, "Triangular silver nanoparticle U-bent fiber sensor based on localized surface plasmon resonance," *AIP Advances*, vol. 9, no. 8, 2019.
- [214] J. Dong *et al.*, "Side-polished few-mode fiber based surface plasmon resonance biosensor," *Optics express*, vol. 27, no. 8, pp. 11348-11360, 2019.
- [215] S. Cao *et al.*, "Highly sensitive surface plasmon resonance biosensor based on a low-index polymer optical fiber," *Optics express*, vol. 26, no. 4, pp. 3988-3994, 2018.
- [216] G. Rego, "A review of refractometric sensors based on long period fibre gratings," *The Scientific World Journal*, vol. 2013, no. 1, p. 913418, 2013.
- [217] T. Guo *et al.*, "Highly sensitive detection of urinary protein variations using tilted fiber grating sensors with plasmonic nanocoatings," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 78, pp. 221-228, 2016.
- [218] C. Caucheteur, T. Guo, F. Liu, B.-O. Guan, and J. Albert, "Ultrasensitive plasmonic sensing in air using optical fibre spectral combs," *Nature communications*, vol. 7, no. 1, p. 13371, 2016.
- [219] W. Wei *et al.*, "Graphene-based long-period fiber grating surface plasmon resonance sensor for high-sensitivity gas sensing," *Sensors*, vol. 17, no. 1, p. 2, 2016.

- [220] S. Jiang *et al.*, "A novel U-bent plastic optical fibre local surface plasmon resonance sensor based on a graphene and silver nanoparticle hybrid structure," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, no. 16, p. 165105, 2017.
- [221] S. Kaushik, U. K. Tiwari, A. Deep, and R. K. Sinha, "Two-dimensional transition metal dichalcogenides assisted biofunctionalized optical fiber SPR biosensor for efficient and rapid detection of bovine serum albumin," *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, p. 6987, 2019.
- [222] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [223] W. Xu, J. Xiao, Y. Chen, Y. Chen, X. Ling, and J. Zhang, "Graphene-veiled gold substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 6, pp. 928-933, 2013.
- [224] Z. Guo *et al.*, "From black phosphorus to phosphorene: basic solvent exfoliation, evolution of Raman scattering, and applications to ultrafast photonics," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 45, pp. 6996-7002, 2015.
- [225] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, "Liquid exfoliation of layered materials," *Science*, vol. 340, no. 6139, p. 1226419, 2013.
- [226] J. Zhou *et al.*, "Black phosphorus nanosheets for rapid microRNA detection," *Nanoscale*, vol. 10, no. 11, pp. 5060-5064, 2018.
- [227] G. Yang *et al.*, "Facile synthesis of black phosphorus–Au nanocomposites for enhanced photothermal cancer therapy and surface-enhanced Raman scattering analysis," *Biomaterials science*, vol. 5, no. 10, pp. 2048-2055, 2017.
- [228] Y. Wang *et al.*, "Plasmon resonances of highly doped two-dimensional MoS₂," *Nano letters*, vol. 15, no. 2, pp. 883-890, 2015.
- [229] J. Li *et al.*, "Black phosphorus: a two-dimension saturable absorption material for mid-infrared Q-switched and mode-locked fiber lasers," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, p. 30361, 2016.
- [230] Z. Lu, X. Chen, and W. Hu, "A fluorescence aptasensor based on semiconductor quantum dots and MoS₂ nanosheets for ochratoxin A detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 246, pp. 61-67, 2017.
- [231] S. Lu *et al.*, "Ultrafast nonlinear absorption and nonlinear refraction in few-layer oxidized black phosphorus," *Photonics Research*, vol. 4, no. 6, pp. 286-292, 2016.
- [232] P. Joensen, R. Frindt, and S. R. Morrison, "Single-layer mos₂," *Materials research bulletin*, vol. 21, no. 4, pp. 457-461, 1986.
- [233] C. S. Kumar and R. Anbazhagan, "Investigation on chalcogenide and silica based photonic crystal fibers with circular and octagonal core," *AEU-International Journal of Electronics and Communications*, vol. 72, pp. 40-45, 2017.

- [234] S. Su *et al.*, "Creating SERS hot spots on MoS₂ nanosheets with in situ grown gold nanoparticles," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 21, pp. 18735-18741, 2014.
- [235] A. Geldert, X. Zhang, H. Zhang, and C. T. Lim, "Enhancing the sensing specificity of a MoS₂ nanosheet-based FRET aptasensor using a surface blocking strategy," *Analyst*, vol. 142, no. 14, pp. 2570-2577, 2017.
- [236] Kenry, A. Geldert, X. Zhang, H. Zhang, and C. T. Lim, "Highly sensitive and selective aptamer-based fluorescence detection of a malarial biomarker using single-layer MoS₂ nanosheets," *ACS Sensors*, vol. 1, no. 11, pp. 1315-1321, 2016.
- [237] Y. Zhang *et al.*, "Single-layer transition metal dichalcogenide nanosheet-based nanosensors for rapid, sensitive, and multiplexed detection of DNA," *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 27, no. 5, pp. 935-939, 2014.
- [238] C. Zhu, Z. Zeng, H. Li, F. Li, C. Fan, and H. Zhang, "Single-layer MoS₂-based nanoprobe for homogeneous detection of biomolecules," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 16, pp. 5998-6001, 2013.
- [239] V. V. Singh *et al.*, "Greener electrochemical synthesis of high quality graphene nanosheets directly from pencil and its SPR sensing application," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 11, pp. 2352-2362, 2012.
- [240] N.-F. Chiu, C.-C. Chen, C.-D. Yang, Y.-S. Kao, and W.-R. Wu, "Enhanced plasmonic biosensors of hybrid gold nanoparticle-graphene oxide-based label-free immunoassay," *Nanoscale Research Letters*, vol. 13, pp. 1-11, 2018.
- [241] J. K. Nayak and R. Jha, "Graphene-oxide coated Ag-island-based inline LSPR fiber sensor," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 30, no. 19, pp. 1667-1670, 2018.
- [242] H. Hou, P. Wang, J. Zhang, C. Li, and Y. Jin, "Graphene oxide-supported Ag nanoplates as LSPR tunable and reproducible substrates for SERS applications with optimized sensitivity," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 32, pp. 18038-18045, 2015.
- [243] K. Chung *et al.*, "Systematic study on the sensitivity enhancement in graphene plasmonic sensors based on layer-by-layer self-assembled graphene oxide multilayers and their reduced analogues," *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 144-151, 2015.
- [244] C.-F. Huang, G.-H. Yao, R.-P. Liang, and J.-D. Qiu, "Graphene oxide and dextran capped gold nanoparticles based surface plasmon resonance sensor for sensitive detection of concanavalin A," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 50, pp. 305-310, 2013.

- [245] H. Chang, L. Tang, Y. Wang, J. Jiang, and J. Li, "Graphene fluorescence resonance energy transfer aptasensor for the thrombin detection," *Analytical chemistry*, vol. 82, no. 6, pp. 2341-2346, 2010.
- [246] J. Halim *et al.*, "Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 7, pp. 2374-2381, 2014.
- [247] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, "Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance," *Nature*, vol. 516, no. 7529, pp. 78-81, 2014.
- [248] P. Urbankowski *et al.*, "Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti₄N₃ (MXene)," *Nanoscale*, vol. 8, no. 22, pp. 11385-11391, 2016.
- [249] X. Li *et al.*, "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils," *science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312-1314, 2009.
- [250] G. Kim, A.-R. Jang, H. Y. Jeong, Z. Lee, D. J. Kang, and H. S. Shin, "Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil," *Nano letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1834-1839, 2013.
- [251] J. Kim, J. B. You, S. M. Nam, S. Seo, S. G. Im, and W. Lee, "Rollable microfluidic systems with microscale bending radius and tuning of device function with reconfigurable 3D channel geometry," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 12, pp. 11156-11166, 2017.
- [252] Y.-H. Lee *et al.*, "Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition," *arXiv preprint arXiv:1202.5458*, 2012.
- [253] E. S. Polsen, D. Q. McNerny, B. Viswanath, S. W. Pattinson, and A. John Hart, "High-speed roll-to-roll manufacturing of graphene using a concentric tube CVD reactor," *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1-12, 2015.
- [254] H. Wang, C. Li, P. Fang, Z. Zhang, and J. Z. Zhang, "Synthesis, properties, and optoelectronic applications of two-dimensional MoS₂ and MoS₂-based heterostructures," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 16, pp. 6101-6127, 2018.
- [255] Y.-Y. Fan *et al.*, "Chimeric aptamers-based and MoS₂ nanosheet-enhanced label-free fluorescence polarization strategy for adenosine triphosphate detection," *Analytical chemistry*, vol. 90, no. 22, pp. 13708-13713, 2018.
- [256] X. Liang *et al.*, "Interfacial synthesis of a three-dimensional hierarchical MoS₂-NS@Ag-NP nanocomposite as a SERS nanosensor for ultrasensitive thiram detection," *Nanoscale*, vol. 9, no. 25, pp. 8879-8888, 2017.
- [257] K. Srinivasan, K. Subramanian, K. Murugan, and K. Dinakaran, "Sensitive fluorescence detection of mercury (II) in aqueous solution by the fluorescence quenching effect of MoS₂ with DNA functionalized carbon dots," *Analyst*, vol. 141, no. 22, pp. 6344-6352, 2016.

- [258] N. P. Mani, M. Ganiga, and J. Cyriac, "MoS₂ nanohybrid as a fluorescence sensor for highly selective detection of dopamine," *Analyst*, vol. 143, no. 7, pp. 1691-1698, 2018.
- [259] X.-m. Hai, N. Li, K. Wang, Z.-q. Zhang, J. Zhang, and F.-q. Dang, "A fluorescence aptasensor based on two-dimensional sheet metal-organic frameworks for monitoring adenosine triphosphate," *Analytica chimica acta*, vol. 998, pp. 60-66, 2018.
- [260] L. He *et al.*, "2D zirconium-based metal-organic framework nanosheets for highly sensitive detection of mucin 1: consistency between electrochemical and surface plasmon resonance methods," *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 025098, 2017.
- [261] Y. Zhao *et al.*, "Dense AuNP/MoS₂ hybrid fabrication on fiber membranes for molecule separation and SERS detection," *RSC advances*, vol. 7, no. 58, pp. 36516-36524, 2017.
- [262] T. Li *et al.*, "Self-assembly of the stretchable AuNPs@ MoS₂@ GF substrate for the SERS application," *Applied Surface Science*, vol. 423, pp. 1072-1079, 2017.
- [263] Z. Li *et al.*, "Controlled-layer and large-area MoS₂ films encapsulated Au nanoparticle hybrids for SERS," *Optics Express*, vol. 24, no. 23, pp. 26097-26108, 2016.
- [264] T. Xue *et al.*, "Ultrasensitive detection of miRNA with an antimonene-based surface plasmon resonance sensor," *Nature communications*, vol. 10, no. 1, p. 28, 2019.
- [265] Y. Chen *et al.*, "MoS₂ nanosheets modified surface plasmon resonance sensors for sensitivity enhancement," *Advanced Optical Materials*, vol. 7, no. 13, p. 1900479, 2019.
- [266] H. Wang *et al.*, "Sensitivity-enhanced surface plasmon resonance sensor utilizing a tungsten disulfide (WS₂) nanosheets overlayer," *Photonics Research*, vol. 6, no. 6, pp. 485-491, 2018.
- [267] S. P. Ng, G. Qiu, N. Ding, X. Lu, and C.-M. L. Wu, "Label-free detection of 3-nitro-L-tyrosine with nickel-doped graphene localized surface plasmon resonance biosensor," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 89, pp. 468-476, 2017.
- [268] M. Cittadini, M. Bersani, F. Perrozzi, L. Ottaviano, W. Wlodarski, and A. Martucci, "Graphene oxide coupled with gold nanoparticles for localized surface plasmon resonance based gas sensor," *Carbon*, vol. 69, pp. 452-459, 2014.
- [269] A. Sarycheva *et al.*, "Two-dimensional titanium carbide (MXene) as surface-enhanced Raman scattering substrate," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 36, pp. 19983-19988, 2017.

- [270] P. Wang, O. Liang, W. Zhang, T. Schroeder, and Y. H. Xie, "Ultra-sensitive graphene-plasmonic hybrid platform for label-free detection," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 35, pp. 4918-4924, 2013.
- [271] J. A. Kim *et al.*, "Graphene based fiber optic surface plasmon resonance for biochemical sensor applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 187, pp. 426-433, 2013.
- [272] L. He *et al.*, "Label-free femtomolar cancer biomarker detection in human serum using graphene-coated surface plasmon resonance chips," *Biosensors and bioelectronics*, vol. 89, pp. 606-611, 2017.
- [273] N. Reckinger, A. Vlad, S. Melinte, J.-F. Colomer, and M. Sarrazin, "Graphene-coated holey metal films: Tunable molecular sensing by surface plasmon resonance," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 21, 2013.
- [274] Z. Osváth *et al.*, "The structure and properties of graphene on gold nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 7, no. 12, pp. 5503-5509, 2015.
- [275] A.-R. Jang *et al.*, "Wafer-scale and wrinkle-free epitaxial growth of single-orientated multilayer hexagonal boron nitride on sapphire," *Nano letters*, vol. 16, no. 5, pp. 3360-3366, 2016.
- [276] L. Gao *et al.*, "Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum," *Nature communications*, vol. 3, no. 1, p. 699, 2012.
- [277] Y. Wang *et al.*, "Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: toward the recyclable use of copper catalyst," *ACS nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9927-9933, 2011.
- [278] J. Miao *et al.*, "Surface plasmon-enhanced photodetection in few layer MoS₂ phototransistors with Au nanostructure arrays," *small*, vol. 11, no. 20, pp. 2392-2398, 2015.
- [279] M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. Macfarlane, M. R. Langille, and C. A. Mirkin, "Templated techniques for the synthesis and assembly of plasmonic nanostructures," *Chemical reviews*, vol. 111, no. 6, pp. 3736-3827, 2011.
- [280] N.-Y. Kim, Y.-C. Leem, S.-H. Hong, J.-H. Park, and S.-Y. Yim, "Ultrasensitive and stable plasmonic surface-enhanced Raman scattering substrates covered with atomically thin monolayers: Effect of the insulating property," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, no. 6, pp. 6363-6373, 2019.
- [281] J. Li, W. Zhang, H. Lei, and B. Li, "Ag nanowire/nanoparticle-decorated MoS₂ monolayers for surface-enhanced Raman scattering applications," *Nano Research*, vol. 11, pp. 2181-2189, 2018.

- [282] M. Shorie, V. Kumar, H. Kaur, K. Singh, V. K. Tomer, and P. Sabherwal, "Plasmonic DNA hotspots made from tungsten disulfide nanosheets and gold nanoparticles for ultrasensitive aptamer-based SERS detection of myoglobin," *Microchimica Acta*, vol. 185, pp. 1-8, 2018.
- [283] N. Wu, "Plasmonic metal–semiconductor photocatalysts and photoelectrochemical cells: a review," *Nanoscale*, vol. 10, no. 6, pp. 2679-2696, 2018.
- [284] P. Zuo *et al.*, "Metal (Ag, Pt)–MoS₂ hybrids greenly prepared through photochemical reduction of femtosecond laser pulses for SERS and HER," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 6, pp. 7704-7714, 2018.
- [285] J. Zhao, Z. Zhang, S. Yang, H. Zheng, and Y. Li, "Facile synthesis of MoS₂ nanosheet-silver nanoparticles composite for surface enhanced Raman scattering and electrochemical activity," *Journal of alloys and compounds*, vol. 559, pp. 87-91, 2013.
- [286] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment," vol. 107, ed: ACS Publications, 2003, pp. 668-677.
- [287] T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: tunable localized surface plasmon resonance spectra of silver nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 45, pp. 10549-10556, 2000.
- [288] V. N. Konopsky, "Plasmon-polariton waves in nanofilms on one-dimensional photonic crystal surfaces," *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 9, p. 093006, 2010.
- [289] I. H. Malitson, "Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica," *Journal of the optical society of America*, vol. 55, no. 10, pp. 1205-1209, 1965.
- [290] L. Gao, F. Lemarchand, and M. Lequime, "Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering," *Optics express*, vol. 20, no. 14, pp. 15734-15751, 2012.
- [291] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*. Academic press, 1998.
- [292] S.-H. Oh *et al.*, "Nanophotonic biosensors harnessing van der Waals materials," *Nature communications*, vol. 12, no. 1, p. 3824, 2021.
- [293] Y. Xu *et al.*, "Optical refractive index sensors with plasmonic and photonic structures: promising and inconvenient truth," *Advanced Optical Materials*, vol. 7, no. 9, p. 1801433, 2019.
- [294] J. Zhu *et al.*, "On-chip single nanoparticle detection and sizing by mode splitting in an ultrahigh-Q microresonator," *Nature photonics*, vol. 4, no. 1, pp. 46-49, 2010.

- [295] W. Liu, Y.-L. Chen, S.-J. Tang, F. Vollmer, and Y.-F. Xiao, "Nonlinear sensing with whispering-gallery mode microcavities: From label-free detection to spectral fingerprinting," *Nano Letters*, vol. 21, no. 4, pp. 1566-1575, 2020.
- [296] D.-Q. Yang *et al.*, "Operando monitoring transition dynamics of responsive polymer using optofluidic microcavities," *Light: Science & Applications*, vol. 10, no. 1, p. 128, 2021.
- [297] Q. Quan, I. B. Burgess, S. K. Tang, D. L. Floyd, and M. Loncar, "High-Q, low index-contrast polymeric photonic crystal nanobeam cavities," *Optics express*, vol. 19, no. 22, pp. 22191-22197, 2011.
- [298] D. Yang, X. Liu, X. Li, B. Duan, A. Wang, and Y. Xiao, "Photonic crystal nanobeam cavity devices for on-chip integrated silicon photonics," *Journal of Semiconductors*, vol. 42, no. 2, p. 023103, 2021.
- [299] M. D. Baaske, M. R. Foreman, and F. Vollmer, "Single-molecule nucleic acid interactions monitored on a label-free microcavity biosensor platform," *Nature nanotechnology*, vol. 9, no. 11, pp. 933-939, 2014.
- [300] S. Vincent, S. Subramanian, and F. Vollmer, "Optoplasmonic characterisation of reversible disulfide interactions at single thiol sites in the attomolar regime," *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, p. 2043, 2020.
- [301] F. Jiao *et al.*, "Wafer-scale flexible plasmonic metasurface with passivated aluminum nanopillars for high-sensitivity immunosensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 344, p. 130170, 2021.
- [302] M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Aluminum for plasmonics," *ACS nano*, vol. 8, no. 1, pp. 834-840, 2014.
- [303] N. S. King *et al.*, "Fano resonant aluminum nanoclusters for plasmonic colorimetric sensing," *ACS nano*, vol. 9, no. 11, pp. 10628-10636, 2015.
- [304] Y. Wang *et al.*, "Stable, high-performance sodium-based plasmonic devices in the near infrared," *Nature*, vol. 581, no. 7809, pp. 401-405, 2020.
- [305] Y. Yao *et al.*, "Recent progresses on metamaterials for optical absorption and sensing: A review," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 54, no. 11, p. 113002, 2021.
- [306] G. M. Whitesides and B. Grzybowski, "Self-assembly at all scales," *Science*, vol. 295, no. 5564, pp. 2418-2421, 2002.
- [307] N. Li *et al.*, "DNA-assembled bimetallic plasmonic nanosensors," *Light: Science & Applications*, vol. 3, no. 12, pp. e226-e226, 2014.
- [308] S.-W. Lee, K.-S. Lee, J. Ahn, J.-J. Lee, M.-G. Kim, and Y.-B. Shin, "Highly sensitive biosensing using arrays of plasmonic Au nanodisks realized by nanoimprint lithography," *ACS nano*, vol. 5, no. 2, pp. 897-904, 2011.

- [309] A. Klinkova, R. M. Choueiri, and E. Kumacheva, "Self-assembled plasmonic nanostructures," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 11, pp. 3976-3991, 2014.
- [310] A. Tittl *et al.*, "Imaging-based molecular barcoding with pixelated dielectric metasurfaces," *Science*, vol. 360, no. 6393, pp. 1105-1109, 2018.
- [311] F. Yesilkoy *et al.*, "Ultrasensitive hyperspectral imaging and biodetection enabled by dielectric metasurfaces," *Nature Photonics*, vol. 13, no. 6, pp. 390-396, 2019.
- [312] M. Qin *et al.*, "Bioinspired hydrogel interferometer for adaptive coloration and chemical sensing," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 21, p. 1800468, 2018.
- [313] X. He *et al.*, "Transmission enhancement in coaxial hole array based plasmonic color filter for image sensor applications," *IEEE Photonics Journal*, vol. 10, no. 4, pp. 1-9, 2018.
- [314] J. Lao *et al.*, "In situ plasmonic optical fiber detection of the state of charge of supercapacitors for renewable energy storage," *Light: Science & Applications*, vol. 7, no. 1, p. 34, 2018.
- [315] Y. Jin *et al.*, "In operando plasmonic monitoring of electrochemical evolution of lithium metal," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 115, no. 44, pp. 11168-11173, 2018.
- [316] I. Malkiel, M. Mrejen, A. Nagler, U. Arieli, L. Wolf, and H. Suchowski, "Plasmonic nanostructure design and characterization via deep learning," *Light: Science & Applications*, vol. 7, no. 1, p. 60, 2018.
- [317] X. Li, J. Shu, W. Gu, and L. Gao, "Deep neural network for plasmonic sensor modeling," *Optical Materials Express*, vol. 9, no. 9, pp. 3857-3862, 2019.
- [318] A. Tittl, A. John-Herpin, A. Leitis, E. R. Arvelo, and H. Altug, "Metasurface-based molecular biosensing aided by artificial intelligence," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no. 42, pp. 14810-14822, 2019.
- [319] J. C. M. Gomes, L. C. Souza, and L. C. Oliveira, "SmartSPR sensor: Machine learning approaches to create intelligent surface plasmon based sensors," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 172, p. 112760, 2021.
- [320] J. Ji *et al.*, "Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy," *Nature communications*, vol. 7, no. 1, p. 13352, 2016.
- [321] X. Zhang *et al.*, "Hydrogen-assisted growth of ultrathin Te flakes with giant gate-dependent photoresponse," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 49, p. 1906585, 2019.

[322] Z. Cai, B. Liu, X. Zou, and H.-M. Cheng, "Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures," *Chemical reviews*, vol. 118, no. 13, pp. 6091-6133, 2018.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyad, Ad

YAŞAR, Muhammet

Eğitim Bilgileri

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Tezsiz Yüksek Lisans	Dicle Üniversitesi	2011
Lisans	Dicle Üniversitesi	2007
Lise	Fatih Lisesi	1999

İş Deneyimi

Dönem (Yıl)	Şirket, Kurum	Görev
2015	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Özel İlgiler

Doğa yürüyüşü yapmak, kitap okumak, elektronik projeler yapmak

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK BİLDİRİMİ FORMU

Öğrencinin Adı, Soyadı	Muhammet YAŞAR
Öğrenci No	22802013
Ana Bilim Dalı	Fen Bilimleri
Program Türü	Proje ☐ Yüksek Lisans ☒ Doktora ☐
Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	Dr. Öğr. Üyesi İlhan CANDAN
Tez Başlığı	Plazmonik Soy Metal Sensörlerin Çalışma Prensiplerinin İncelenmesi
RAPOR BİLGİLERİ	
Raporlama Aşaması	Tez Savunma Sınavı Sonrası
Sayfa Sayısı	107
Raporlama Tarihi	11/06/2025
Benzerlik Oranı (%)	5

Yukarıda bilgileri verilen tez çalışmamın toplam 107 sayfalık kısmına ilişkin, 11/06/2025 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin isimli intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5 olarak tespit edilmiştir.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☐ Başlangıç Bölümleri (Kabul ve Onay sayfası, Teşekkür sayfası, Özet/Abstract) hariç
☒ Kaynaklar hariç
☐ Alıntılar hariç/dâhil
☐ Diğer (Açıklayınız)

Tezimin benzerlik oranı, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İntihal Raporu Uygulama Esaslarında belirtilen üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır. Tez benzerlik oranı üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu bildirir, gereğini arz ederim.

Öğrencinin Adı, Soyadı: Muhammet YAŞAR

Tarih:

İmza:

Danışman

Adı, Soyadı: Dr. Öğr. Üyesi İlhan CANDAN

İmza:

Tarih:

Ana Bilim Dalı Başkanı

Adı, Soyadı: Prof. Dr. Mehmet Zafer KÖYLÜ

İmza:

Tarih: