



**Si güneş gözelerinde arttırılmış kızılötesi verimi için
doğrusal olmayan plazmonik çevirici tasarımı ve üretimi**

Program Kodu: 1001

Proje No: 113F239

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Alpan BEK

Danışman:
Prof. Dr. Raşit TURAN

EYLÜL 2016
ANKARA



Önsöz

Proje Doç. Dr. Alpan Bek yürütücülüğünde, Prof. Dr. Raşit Turan'ın danışmanlığında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi (GÜNAM)'da 01/03/2014 - 01/09/2016 tarihleri arasında 30 ay boyunca yürütülmüş olup 113F239 proje numarasıyla TÜBİTAK ARDEB 1001 programı tarafından desteklenmiştir. Proje aynı zamanda "The European Upconversion Network - From the Design of Photon Upconverting Nanomaterials to Biomedical Applications" başlıklı CM1403 kodlu COST Aksiyonunun da üyesi olup uluslararası statüdedir.



İçindekiler

Önsöz	ii
İçindekiler	iii
Şekil Listesi	iv
Özet	vi
Abstract	vii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
3. GEREÇ VE YÖNTEM	12
4. BULGULAR	13
4.1 Deşik-maske ve holografik litografi yöntemiyle plazmonik yapıların üretimi	13
4.1.1 Deşik Maske Litografisi	15
4.1.2 Nanoküre Litografisi	21
4.1.3 Holografik Litografi	22
4.2 Plazmonik yapılarda doğrusal olmayan çevrimin gerçekleşmesi	26
4.2.1 RCWA metodu ile kırınım ağlarının özelliklerinin incelenmesi	26
4.2.2 Plazmonik nano parçacıkların çiftlenmesinin yüksek harmonik çevriminin arttırılmasına katkısı	31
4.3 Doğrusal olmayan etkinlikli plazmonik nanoyapıların güneş pili prensibi ile bütünleştirilmesi	37
4.3.1 Isı ise yüzey ıslatma metoduyla üretilmiş gümüş nanoparçacıklar yardımıyla fotoakım arttırımı	37
4.3.2 Plazmonik kırınım ağlarının ve iki boyutlu kırınım ağlarının girişim litografisiyle üretilmesi	40
4.3.3 Nanotel nanoparçacık çiftlenmiş plazmonik yapısından elde edilen arttırılmış ikinci harmonik cevabı	42
4.4 Girişim litografisiyle üretilmiş metal yapıların plazmonik etkilerinden faydalanarak kızılaltı bölgede arttırılmış fotoakım ölçümleri	44
5. TARTIŞMA/SONUÇ	48

Şekil listesi

Şekil 1. a) Metal-dielektrik arayüzündeki yüzey plasmon polaritonu (YPP),...	3
Şekil 2. a) 100 nm büyüklüğünde Au ve Ag yarıküresel nanoparçacıklar için...	3
Şekil 3. a) Yüzeyine YPP plazmonları bulunduran Au...	4
Şekil 4. Metal dielektrik yapıda YPP ve UEYPP kiplerinin geometrisi	6
Şekil 5. a) Üst-çevrim enerji şeması, b) çift çınlamalı plazmonik yapı...	7
Şekil 6. Silisyum temelli güneş gözelerinin güneş foton tayfıyla karşılaştırılması	7
Şekil 7. Çeşitli doğrusal olmayan plazmonik yapılar	9
Şekil 8. Cam üzerine ilk nanoküre kaplamaları	13
Şekil 9. Cam üzerine optimizasyonu yapılmış nanoküre kaplamaları	14
Şekil 10. Üstteki SEM görüntüsünün 2 boyutlu Fourier dönüşümü ve...	14
Şekil 11. Soldan sağa: alttaş üstüne fotodirenç kaplama, nanoküre yerleştirme	15
Şekil 12. a) Nanokürelerin yerleştirilmesi, b) metal kaplama ve nanokürelerin...	17
Şekil 13. Dönme ve eğme tablası	17
Şekil 14. Deşik maske litografisi tekniği ile üretilen plazmonik dimer.	18
Şekil 15. Deşik maske litografisi tekniği ile üretilen plazmonik trimer.	19
Şekil 16. Deşik maske litografisi tekniği ile üretilen plazmonik kuvadrimer.	19
Şekil 17. Plazmonik yüzeyin optik mikroskop görüntüsü.	20
Şekil 18. Dimer arası mesafe ayarlama çalışmaları, soldan sağa: örtüşen dimer...	20
Şekil 19. Asimetrik dimer: Biri altın biri gümüş diskten oluşan malzeme asimetrisi.	20
Şekil 20. Asimetrik dimer 2: Biri altın biri gümüş diskten oluşan malzeme asimetrisi.	21
Şekil 21. Nanoküre litografisiyle üretilen küre kaplı yüzeyler ve kaplama yapıldıktan ...	22
Şekil 22. Holoğrafik litoğrafi deney düzeneği	23
Şekil 23. Örnek kırınım ağının değişik açılardaki görüntüsü	23
Şekil 24. 60 saniye 50 mW'ta pozlanmış fotodirenç filmlerde oluşan kırınım ağları...	25
Şekil 25. 70 saniye 50 mW'ta pozlanmış fotodirenç filmlerde oluşan kırınım ağları...	25
Şekil 26. Solda 90 ve sağda 100 saniye 50mW da pozlanmış fotodirenç filmlerde...	25
Şekil 27. 160 saniye 50mW da pozlanmış fotodirenç filmlerde oluşan kırınım ağları...	26
Şekil 28. Sayısal hesapta kullanılan yapının kırınım indeks haritası	27
Şekil 29. Değişik kalınlıklarla elde edilen soğurma ve soğurma arttırımı grafikleri	27
Şekil 30. Yarım daire şeklinde modellenmiş metal parçacıklar	28

Şekil 31. Yarım daire şeklinde modellenmiş metal parçacıkların değişik kalınlıklarla	28
Şekil 32. Kare kırınım ağıında periyodun soğurma ile ilişkisini gösteren...	29
Şekil 33. Saf sinuzoid kırınım ağı	29
Şekil 34. Saf sinuzoid kırınım ağı için yansıma renk haritası şeklinde...	30
Şekil 35. Çift harmonikli kırınım ağı	30
Şekil 36. Çift harmonikli kırınım ağı için yansıma renk haritası şeklinde...	31
Şekil 37. Sistem ω frekansındaki kaynak alan ile sürülür ve kırmızı...	32
Şekil 38. Artırım faktörü sistemdeki 2ω plazmon sayısının iki parçacığın...	35
Şekil 39. ω_b 'nin 2ω dolaylarındaki farklı değerleri sabit alınarak değişen...	37
Şekil 40. Isıl işlem ile yüzey ıslatma metoduyla üretilen gümüş nano...	38
Şekil 41. SEM resimlerinden faydalanılarak ortaya konulan parçacık çap...	38
Şekil 42. Üretilen yapıların grafik şeması; cam alttaş üzerine...	39
Şekil 43. a Üretilen yapıların deneysel ölçümleri, b Birinci yakınsama...	39
Şekil 44. Simülasyonu gerçekleştirilen yapılar ve aynı dalgaboyunda düz...	40
Şekil 45. Kendi hazırladığımız kod ile tahmin ettiğimiz yapılar	41
Şekil 46. İki boyutlu deşik ağı gümüş film üzerine	41
Şekil 47. Silisyum üzerine kırınım ağı ve iki boyutlu parçacık ağı, fotodirenç...	42
Şekil 48. Silisyum üzerine 45 (sol), 60 (orta), 90 (sağ) derece döndürmelerle...	42
Şekil 49. Nano kesitli mikrotel ve nanoparçacıktan oluşan sistemin...	43
Şekil 50. Arttırılmış ikinci harmonik verimi ölçüm düzeneği	43
Şekil 51. İkinci harmonik sinyalinde görülen artış ve sistemin SEM resimleri	44
Şekil 52. Fotoakım ölçümleri için hazırlanan örnekler	46
Şekil 53. Hazırlanan ilk örneklerin akım voltaj eğrileri	47
Şekil 54. Hazırlanan ikinci örneklerin akım voltaj eğrileri	47



Özet

Projemiz plazmonik yapıların doğrusal olmayan özelliklerinin irdelenerek, bunların ikinci harmonik üst çevirici olarak kullanılabilmesi için gereken tasarımların yapılması, üretim tekniklerinin geliştirilmesi ve üretilen yapılardan üst çevirim elde edilmesini kapsamaktadır. Projenin geliştirilme motivasyonu silisyum güneş gözelerinin kızılötesi dalga boyu bölgesinde soğurmasının düşük kalması ile baş edebilmek üzere üst çevirici tabaka olarak plazmonik yapıların klasik doğrusal olmayan malzemelere bir alternatif olarak kullanılmasının olasılığını tartmaktır. Bu bağlamda hedef doğrusal olmayan plazmonik ilkelerinin ayrıntılı çalışılması, plazmonik çevirici tasarımlarından etkin bir şekilde doğrusal olmayan yanıt almak için teknik geliştirilmesidir, belirlenen ilkeler doğrultusunda ışığı kızılötesinden görünür bölgeye çevirecek olan plazmonik aygıt tasarımının olgunlaştırılması ve silisyum güneş gözesinin kızılötesindeki verimliliğini arttırmak için doğrusal olmayan plazmonik çeviriciyle tümleştirilmesidir. Kuramsal çalışmalarımızda yapılarda alan dağılımını hesaplayacak çeşitli sayısal benzeşim araçları kullanmamızın yanı sıra üst çevirim Hamilton'unu kurarak bir takım varsayımlarla analitik sonuçlar elde ettik. Deneysel çalışmalarımızda kimyasal nanoparçacık sentezi, yüzey ıslatma, nanoküre litografisi, deşik-maske litografisi, holografik litografi üretim tekniklerini kullandık. Plazmonik nanoyapıların üst çevirim etkinliklerini spektroskopik yöntemlerle ölçtük ve ince film güneş gözesi tasarımı ve üretimi gerçekleştirdik. Yüzey ıslatma yöntemiyle elde edilen yapılarda kızılötesinde fotoakım artışı tespit ettik.

Anahtar kelimeler: güneş gözeleri, doğrusal olmayan optik, plazmon



Abstract

The project consists of investigation of nonlinear properties of plasmonic structures, performing necessary design efforts, development of production techniques of these structures as second harmonic up-converters, and obtaining upconversion from these structures. The motivation behind the project idea is to test the feasibility of utilisation of plasmonic structures as alternatives to classical upconverter materials in silicon solar cells which suffer from low absorption in the infrared portion of the spectrum. In this respect study of the principles behind nonlinear plasmonics, developing techniques to receive efficient nonlinear response from plasmonic structures, maturing the device design that lead to conversion of radiation from infrared to visible, and integrating them to the silicon solar cell device can be listed as the main goals. In our theoretical methodology we used numerical solvers to calculate field distribution in the structures and we constructed upconversion Hamiltonian that has lead us to be able to express upconversion efficiencies analytically under appropriate assumptions. In our experimental studies we have performed chemical nanoparticle synthesis, surface dewetting, nanosphere lithography, hole-mask lithography, and holographic lithography for the fabrication of plasmonic structures. We have measured the plasmonic upconversion properties by spectroscopy and we have performed thin-film solar cell design and fabrication. We have obtained increase photocurrent in the infrared spectrum of a silicon solar cell with upconverting plasmonic interfaces produced by surface dewetting technique.

Keywords: solar cells, nonlinear optics, plasmon



1. GİRİŞ

Kullanılmakta olan enerji kaynaklarının yerini alabilecek alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi, yükselen enerji talebi ve fosil yakıtlarının kullanımından kaynaklanan çevre sorunlarını da içeren nedenlerden dolayı her geçen gün daha önemli hale gelmektedir. Güneş enerjisi yükselen enerji talebini karşılayabilme konusunda en çok gelecek vadeden enerji kaynağı olarak görünmektedir. Bu bağlamda Silisyum tabanlı yarı iletken malzemeler, güneş gözesi üretmek için en uygun malzemeler olarak karşımızda durmaktadır. Silisyum, Oksijen'den sonra yeryüzünde en bol bulunan ikinci element olmasının yanısıra enerji bant aralığı açısından güneş tayfını iyi oranda soğurmaya elverişli bir katkısız yarı iletkendir. Her yarı iletken gibi Silisyum tabanlı güneş gözelerinin verimlilikleri için de sınırlamalar vardır. En önemli sınırlamalardan biri Silisyum'un 1 eV'tan daha az olan enerjilerde belirgin bir soğurmaya sahip olmaması ile ilgilidir ki güneş tayfının kızılötesi kısmına ait olan bu bölgede göz ardı edilemez miktarda güneş enerjisi vardır. Projemizde plazmonik [plasmonics] adı verilen fotonik dalının çözüm olarak kullanılması önerilmektedir. Plazmonik yapılar, plazmon adı verilen toplu elektriksel yük salınmalarının çınlama durumlarının gözlemlendiği iki boyutlu metal-dielektrik arayüzeyleri, tek boyutlu metal yapıları ve nanometre büyüklüğündeki metal parçacıkları kapsamaktadır. Toplu yük salınmalarının çınlama için gereken şartlarını bu yapılar sağlamaktadır. Plazmonik yapılar ışık ile güçlü bir etkileşim göstermekte, ışığı çınlanım kip dalgaboylarında kuvvetli bir şekilde saçmaktadırlar. Plazmonik, fotonik alanında sınıflandırabileceğimiz bir araştırma koludur. Aynı zamanda plazmonik, var olma ortamı olan nanometre büyüklüğünde iletken yapılar sayesinde ışığın nanometrik hacimlerde istenildiği gibi yönlendirilebilmesi konusunda çok kullanışlı ve yetkin olanaklar ortaya koymaktadır. Literatürde ilk kez bu projeye, Silisyum güneş gözelerinin soğuramadığı kızılötesi güneş enerjisini özgün bir şekilde plazmonik doğrusal olmayan optik çeviriciler kullanarak Silisyum'un etkin bir biçimde soğurabileceği görünür bölgeye taşımak ve böylece Silisyum güneş gözelerinin verimliliğini arttırmak hedeflenmektedir.

Plazmonik yapıların doğrusal olmayan özellikleri 1974'ten beri bilinmesine rağmen bu özellikleri kullanılarak verimli aygıtlar ortaya konamamıştır. Bugüne kadar plazmonik aygıtların çoğunlukla doğrusal optik özelliklerinden faydalanılması araştırılmıştır. Bu yapılardaki doğrusal olmayan özelliklerin verimli bir şekilde kullanılamamasının nedeni bu konuda yaygın bilgi ve üretim teknolojisindeki yetersizliktir. Projemizde yerleştirilmiş yüzey plazmon (YYP) [localised surface plasmon, LSP] taşıyan metal nano parçacıklar ve ince film katmanları temelli iki boyutlu plazmonik yapılar olmak üzere iki çeşit plazmonik yapı kullanılması önerilmektedir. İnce film temelli yapılar, yüzey plazmon polariton kiplerini (YPP) [surface plasmon polariton, SPP] desteklemenin yanında hem uzun erimli yüzey plazmon

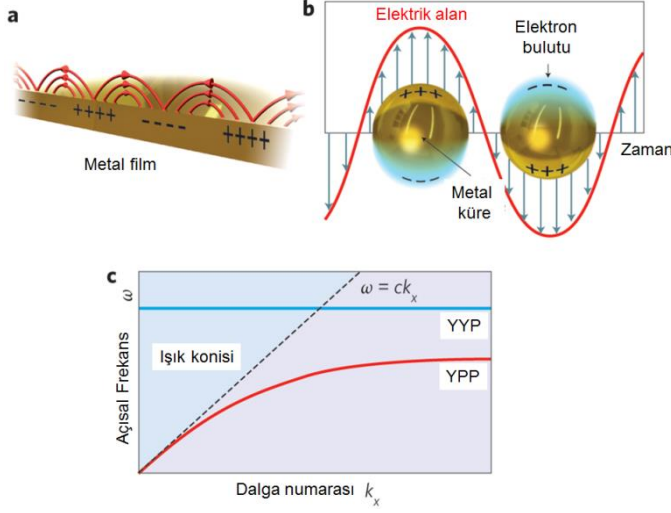


polariton (UEYPP) [long range SPP, LRSP] hem de yığın plazmon polariton (YİPP) [bulk plasmon polariton, BPP] kiplerini de desteklemektedir. Plazmonik çeviricilerin özel tasarımlarının, her bir nanoyapının doğrusal olmayan yanıt vermesi sayesinde kızılötesi enerjideki fotonları görünür enerjide fotonlara çevirmesi beklenmektedir. Projede optik anten işlevi görecek periyodik bir plazmonik nanoyapı kümesi oluşturulması ve her bir YYP'den bileşik doğrusal olmayan yanıtı bir eşleme elde edilmesi hedeflenmiştir. Plazmonik çeviricilerin güneş tayfının kızılötesi bölgesinde çalışacak şekilde tasarlanıp üretilmesi planlanmıştır. Bu büyüklükteki yapıların üretimi için standart litografi cihazları kullanılacaktır. Plazmonik çeviricilerin uygun litografi adımları uygulandıktan sonra standart ince film kaplama teknolojisi kullanılarak üretilmesi düşünülmüştür. Bu yapılar UEYPP kiplerini de içeren çeşitli plazmon kiplerini destekleyebilirler. Özellikle yüzeyi kıvrımlandırılmış metal-dielektrik çoklu katman yapıların üç önemli yararından ötürü kullanılması uygundur: 1) plazmonik çeviricilere giren ve onlardan çıkan optik sinyallerin kırınım sayesinde açılabilir olarak kontrol edilebilirliği; 2) temel frekans ve üst harmonik sinyaller arasında etkin bir faz eşleşmesinin sağlanabilirliği; 3) kıvrımlandırmanın üst harmonik üretiminde ek bir artışa neden olması. Bu alanda yapmış olduğumuz deneysel ön araştırmada 106 katlı doğrusal olmayan sinyal artışı elde edilmiştir. UEYPP kiplerinin ise YYP ile karşılaştırıldığında çok daha uzun bir yayılma uzaklığına sahip olması, hedefimize ulaşmak için en uygun plazmon kipi olduğunu göstermektedir.

Projemizde üç ana hedefimiz bulunmaktadır. Birinci hedef doğrusal olmayan plazmonik ilkelerinin ayrıntılı çalışılması, plazmonik çevirici tasarımlarından doğrusal olmayan yanıt almak için teknik geliştirilmesidir. İkinci hedef belirlenen ilkeler doğrultusunda ışığı kızılötesinden görünür bölgeye çevirecek olan plazmonik aygıt tasarımının olgunlaştırılması ve çeviricilerin üretimidir. Üçüncü hedef ise Silisyum güneş gözesinin kızılötesindeki verimliliğini arttırmak için doğrusal olmayan plazmonik çeviriciyle tümleştirilmesidir.

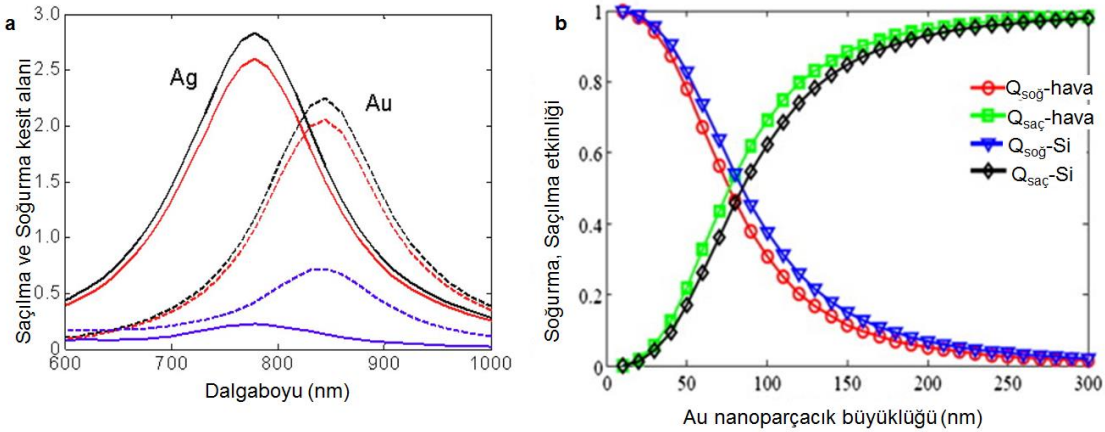
2. LİTERATÜR ÖZETİ

Plazmonik; elektromanyetik ışınımın metal-dielektrik arayüzünde metaldeki serbest elektronlarla olan etkileşimini tanımlar. Metal yüzeye düşen fotonlar YPP'a dönüşebilirler ki bunlar metal ve dielektrik arasındaki yüzey boyunca ilerleyen eş fazlı elektron salınımlarıdır. YPP'ların metal ortamında dalgaboyları dielektriğe göre çok daha kısadır ve ilerlemelerinin dağılımı ışığın dielektrik ortamdaki ortam gurup hızının eğimine karşılık geldiği basit bir doğrudan daha farklıdır. YPP salınımlarının gurup hızları elektromanyetik salınımın yüzeye bağlı yük salınımlarına çiftlenme miktarı arttıkça ışık hızına oranla azalır. Plazmon dalgaboyu mertebesinde bir büyüklüğe sahip metal yapıların yüzeylerinde ise YYP salınımları oluşur. Şekil 1'de YPP ve YYP salınımları ile bunlara ait dağılım grafiği gösterilmiştir.



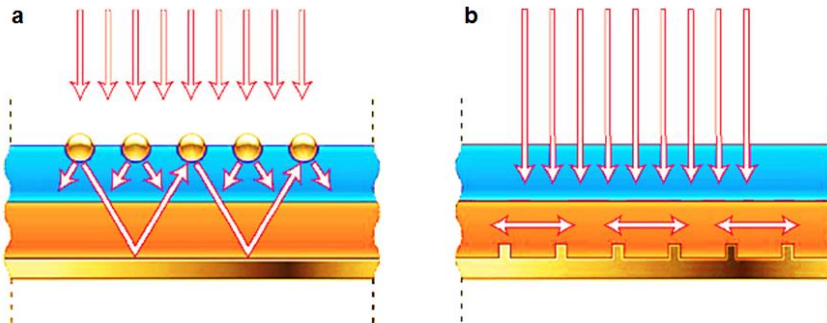
Şekil 1. **a** Metal-dielektrik arayüzündeki yüzey plazmon polaritonu (YPP), **b** Metal nanoparçacık ve yapılarında gözlenen yerelleşmiş yüzey plazmonu (YYP), **c** YPP ve YYP dağılım eğrileri

Metal yüzey ve nanoyapıların büyüklük, şekil, içinde buldukları dielektrik ortam ve kendisini oluşturan metalin özelliklerine bağlı olarak bazı dalga boylarında yüzey plazmonlarının çınlamasından kaynaklanan güçlü soğurulmalar ve saçılmalar meydana gelir. Dolayısıyla metal yüzeyin doğru tasarımı ile istenilen dalgaboyu bölgelerinde güçlü saçılmalar elde edilebilmektedir. (Şekil 2a) Bu bir bakıma anten fikriyle benzeşmekte, plazmonik çınlaçlar optik dalgaboylarında çalışan anten görevi yapmaktadır. Işığın çınlama dalgaboylarında metal yapıda meydana gelen ve kayıp olarak nitelendirilebilecek soğurulmanın ise metal nanoyapının karakteristik büyüklüğüne bağlı olarak neden olduğu saçılmaya oranla önemsiz kaldığı parçacık büyüklüğü bölgeleri vardır. Şekil 2b'de Au için 80-100 nm'den büyük nanoparçacıkların saçılma miktarının soğurmayı geçtiği görülmektedir.



Şekil 2. a 100 nm büyüklüğünde Au ve Ag yarıküresel nanoparçacıklar için saçılma ve soğurma kesit alanları. Sürekli eğriler Ag, kesikli eğriler Au'a aittir. Siyah eğriler toplam saçılmayı, kırmızı eğriler havadan gelen fotonların Si içine doğru yaptıkları saçılmayı, mavi eğriler soğurmayı göstermektedir. **b** Küresel Au nanoparçacıklar için parçacık büyüklüğüne bağlı olarak saçılma-soğurma etkinliğindeki değişim. 80-100 nm üzerinde saçılma daha baskındır.

Işığın metal tarafından fazla bir soğurulmaya maruz kalmadan plazmonlar yardımıyla saçılmasını belirgin bir şekilde güçlendirebilmek, elektromanyetik ışınım tabanlı güç üretim sistemlerini geliştirmek için plazmonik konusunu ilginç bir teknoloji haline getiriyor. Örneğin plazmonik çınılamaların neden olduğu güçlü saçılma etkisi fotovoltaik sistemlere tümleştirildiğinde etkin bir şekilde foton tuzaklaması meydana getirerek fotoakım üretiminin verimini arttırmak için kullanılabilir. Silisyum ya da diğer yarı iletken fotovoltaik malzemenin aktif alanı içerisinde fotonların aldığı optik mesafeyi artırarak aktif bölgede soğurulma olasılığını yükseltir. Sonuç olarak fotovoltaik aygıtların (güneş gözelerinin) dönüşüm verimliliğinin artmasını sağlar, bu da sonuç olarak enerjinin maliyetini düşürür. Bu etki özellikle yığın Silisyum malzemelerde yapıldığı gibi göze yüzeyinin mikrometre büyüklüğünde şekillendirilmesi sayesinde elde edilen ışık tuzaklamasının kullanılmasının boyutsal nedenlerle mümkün olmadığı ince film Silisyum tabanlı güneş gözeleri için kullanılabilir bir alternatif olması açısından ilgi çekicidir. Plazmonik çınılamaların görünür bölgede olduğu boyutlar Au, Ag ve Al gibi metal malzemeler için 50-250 nm aralığında olup tipik Si ince film aygıt kalınlığı olan 2-3 μm 'ye göre oldukça küçük kalarak bu aygıtlarla tümleştirilmelerine olanak vermektedir. Şekil 3'te plazmonik yapılar tümleştirilmiş güneş gözelerine örnekler verilmiştir.



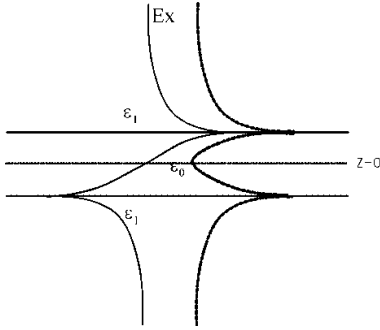
Şekil 3. a Yüzeyine YYP plazmonları bulunduran Au nanoparçacıklar yerleştirilmiş bir amorf-Silisyum p-n eklemlili ince film güneş gözesi şeması, **b** aynı gözenin taban yansıtıcısı kıvrımlandırılarak YYP plazmonların oluşmasını sağlanmış hali. Mavi bölge p-tipi kırmızı bölge n-tipi katkılıdır. Kırmızı oklar güneşten gelen, aygıtın içine saçılan ve aygıtın içinde yol alan fotonları göstermektedir.

Nano yapılandırılmış metal yüzeyler konusunda yaşanan son zamanlardaki gelişmeler; örneğin, metal nano yapıların eskiye göre daha kesin ve kontrollü boyut, büyüklük ve şekillerde üretilebilmesi, plazmonik alanındaki uygulama araştırmalarını hızlandırdı. Plazmonik ayrıca fotonik bileşenler ve modern nanoteknoloji arasındaki boşluğu doldurma fırsatı sunmaktadır. Plazmonik bir yandan optiğin bir parçasıyken (çünkü geleneksel lazer ışık kaynaklarıyla YPP'lar uyaramaktadır), diğer yandan da plazmonik elemanların boyutları Rayleigh ölçütü tarafından belirlenen boyutlardan daha küçük olabilmektedirler. Dalga boyundan daha küçük boyutlarda kısıtlanmış ışık YPP tabanlı dalga kılavuzlarıyla elde edilebilmektedir. Metal nanoyapılardaki yüzey elektronlarının belli frekanslardaki salınımlarında çınlama oluşması o frekanslarda elektromanyetik yayılımla yani fotonlarla güçlü etkileşme doğurduğundan yüzey yakın bölgesindeki dielektrik alan genliklerinde yüzlerce kat arttırıma neden olmaktadır. Bu yakınlık arttırımının da ışığın güneş gözelerinde etkin olarak Silisyum tarafından soğurulmasına ve fotoakım artışına yarar sağlayacağı düşünülmektedir. Plazmonik nanoyapıların kullanılmasında ek olarak bu şekilde yararlanım elde edileceği öngörülebilir.

Projemizde metal “nano” yapıları kullanılması planlanmaktadır, çünkü onlar büyük hacimli metal yapılardan alan kısıtlanması ve yakın alan arttırımı, yüzey durumu, boyut ve şekil gibi açılardan farklılıklar göstermektedirler. Bu nano parçacıklardan elde edilecek optik yanıt; frekans, kuvvet ve bant aralığı gibi özellikleri yönünden ayarlanabilirler. Bu esneklik nanoparçacık içindeki elektronların toplu salınımlarından gelmektedir ve salınımlar parçacığın yüzeyindeki sınır koşulları değiştirilerek kontrol edilebilir. Homojen bir ortamda ışığın küresel bir parçacık tarafından saçılması ya da soğurulması problemi Mie saçılma teorisi kullanılarak çözümlenebilir. Birinci dereceden bir sadeleştirmede nano parçacıklar uyarma ışığının dalga boyundan daha küçük olabilirler. Bu yaklaşım yöntemi ‘dipol’ yaklaşımı denmektedir. Farklı şekillerde nano parçacıklar üretmek için birçok teknoloji bulunmaktadır, örneğin; ıslatma sentezi, nano küreler, nano çubuklar ve diğer özel tasarlanmış nano yapılar. Birçok değişik geometri daha iyi sonuçlar elde edebilmek için incelenecektir.

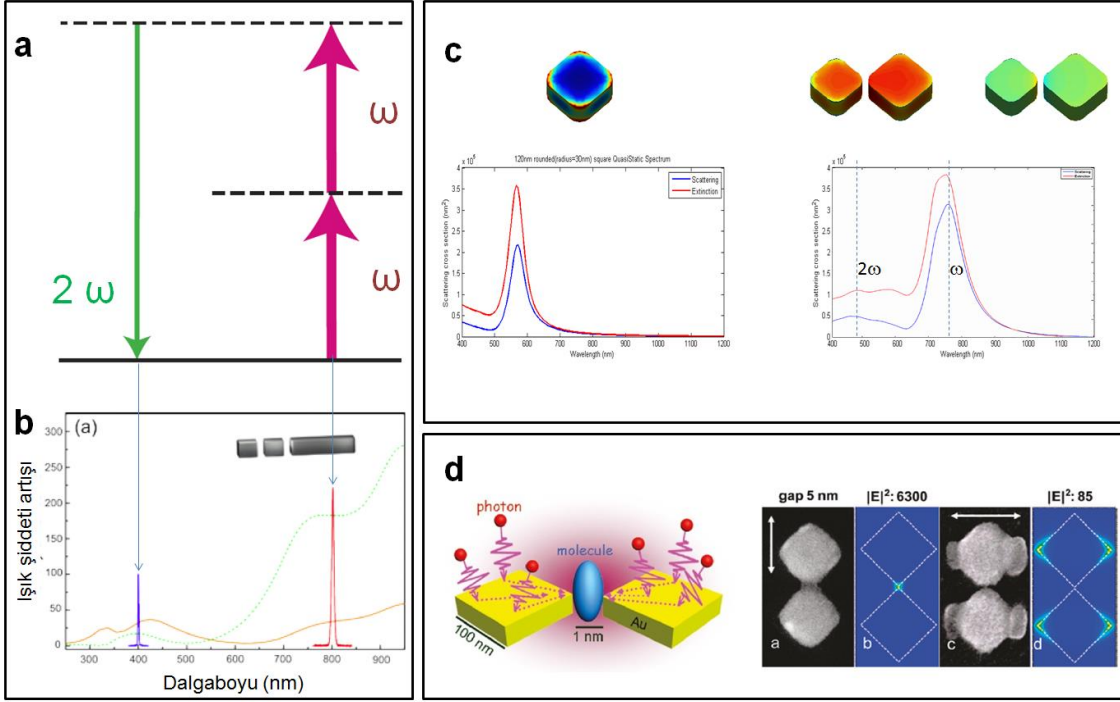
Nano parçacıklar ve ilgili YPP kipleri ile ilintili, kiplerin metal katmanlar arasında bulunmasından kaynaklanan bir yakınlık problemi bulunmaktadır. Bu problemin sebebi aygıtlar içinde yayılım uzaklığının sınırlı olması ve yüksek düzeylerde soğurulma kayıplarının var olmasıdır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için başka bir yaklaşımımız bulunmaktadır. YPP’u pratik aygıtlarda kullanabilmek ile ilgili en temel engel, metal film üzerinde ilerleyen elektromanyetik dalganın soğurularak metali ısıtmasıdır ve bu durum YPP’nun yayılım uzaklığını ciddi bir biçimde kısıtlamaktadır. Bu probleme çözüm D. Sarid

tarafından bulunmuştur: metal katman üzerine kırılma indisi metal katmanla aynı olan bir dielektrik katman ekleyerek UEYPP için gerekli yayılım şartını sağlamak. Bir dielektrik katman eklemek elektromanyetik alan dağılımını metal yüzeyden bu dielektrik içine kalmaya zorlar (Şekil 4). Bu, metaldeki ısınmayı engeller ve sonuç olarak metal katmanın kalınlığının 10 nm'ye kadar indirilebilmesine yarar ki bu durumda yapının etkin kırılma indisi dielektrik katmanın kırılma indisine çok yakın hale gelir. Dış ortamın ve kılavuz kipinin içinde olduğu ortamın arasındaki düşük kırılma indisi farklarından dolayı bu yapının fotonik kristallerde kullanılamayacağı açıktır fakat bu yapı düşük kayıplı dalga kılavuzlama için oldukça verimli bir seçenektir. Görece yeni bir sınıf kılavuzlama elemanı olan UEYPP nano yapıları YPP tabanlı yapılara oranla daha yüksek bir yayılım uzaklığına sahip olmalarından dolayı 25 yıldan fazla bir süredir incelenmektedirler. Tasarım olarak UEYPP modu taşıyabilen iki dielektrik katman arası ince bir metal katmanı üretmek kolaydır. Omik kayıplarla sınırlanmış YPP kiplerinin yakın kızılötesi bölgedeki yayılma uzaklıkları 100 mikrondan daha kısadır. Diğer taraftan aynı dalga boyu bölgesinde UEYPP kiplerinin yayılma uzaklığı santimetreler boyunda olabilmektedir.



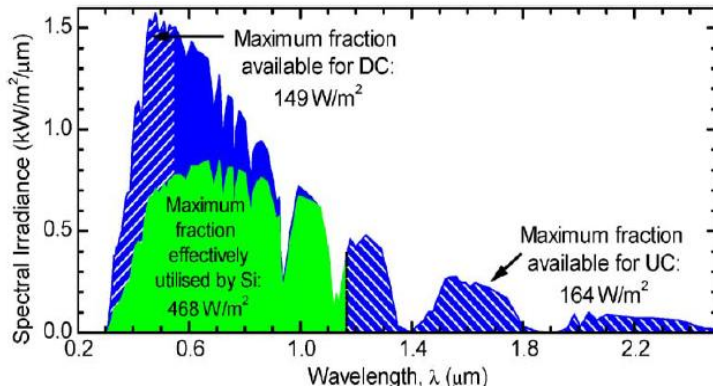
Şekil 4. Metal dielektrik yapıda YPP ve UEYPP kiplerinin geometrisi.

Projemizdeki hedeflere varmak için plazmonik yapıların kullanacağımız en önemli özelliği ise doğrusal olmayan optik üst-çevrim [upconversion] etkinlikleridir. Plazmonik yapılardan, üzerlerine gönderilen foton frekanslarının ikinci harmoniğini elde etmek konusunda yapılmış çalışmalar bunun çeşitli şekillerde mümkün olduğunu göstermektedir. Şekil 5a'da iki kızılötesi fotonun soğurularak tek bir görülmür bölge fotonu ortaya çıkmasının enerji diyagramı, 5b'de bunun çift çınlama frekansı olan bir plazmonik yapıda çınlamaların birinin kızılötesi foton frekansı ile diğerinin ise onun ikinci harmoniği ile örtüştüğü durumda deneysel olarak gözlemlendiğini, Şekil 5c'de tek bir kare metal nanoyapının tek bir çınlama frekansı, ama asimetrik bir kare dimer yapının birbirinin harmonikleri olan iki çınlama frekansı olabildiği, bu çınlama kiplerinin yük dağılımları, 5d'de ise yine kare dimer plazmonik nanoyapıların aynı anda soğurduğu iki kızılötesi fotonu morötesi fotona çevirerek morötesi duyarlı bir fotodirenci polimerize edebildiğini görmekteyiz.



Şekil 5. a Üst-çevrim enerji şeması, **b** çift çinlmalı plazmonik yapı ve 800 nm dalgaboylu fotonların 400 nm dalgaboylu fotonlara üst-çevrimi, **c** tek plazmonik kare yapının tek çinlama frekansına karşılık asimetric dimer yapının birbirinin harmonikleri olan iki çinlama frekansı olması, **d** plazmonik metal dimer yapının aynı anda iki kızılötesi foton soğurarak morötesine duyarlı fotodirenci polimerize edebilmesi

Her ne kadar Silisyum yarı iletkenler arasında birçok nedenden ötürü yaygın kullanımlı ucuz güneş gözeleri için açık ara ile en uygun malzeme olsa da Güneş tayfı ile Silisyum soğurma bandı arasında gözardı edilemez bir uyumsuz bölge vardır. Bu bölgedeki fotonlar toplam güneşten gelen fotonların yaklaşık yarısını oluştururlar. Şekil 6 her iki tayfı karşılaştırmaktadır.



Şekil 6. Silisyum temelli güneş gözelerinin güneş foton tayfıyla karşılaştırılması. Mavi bölgeler silisyum tarafından elektrik akımına dönüştürülemeyen fotonlara, yeşil bölge akıma dönüştürülebilir fotonlara karşılık gelmektedir. 1.1 mikrondan uzun dalgaboyunda kalan mavi bölge fotonları elektrik akımına katkı sağlayamamakta, gözelerin aktif olmayan bölgelerinde soğurularak ısınmaya neden olmakta ya da geçirgen ince film gözeler tarafından soğurulmayarak kaybolmaktadır.

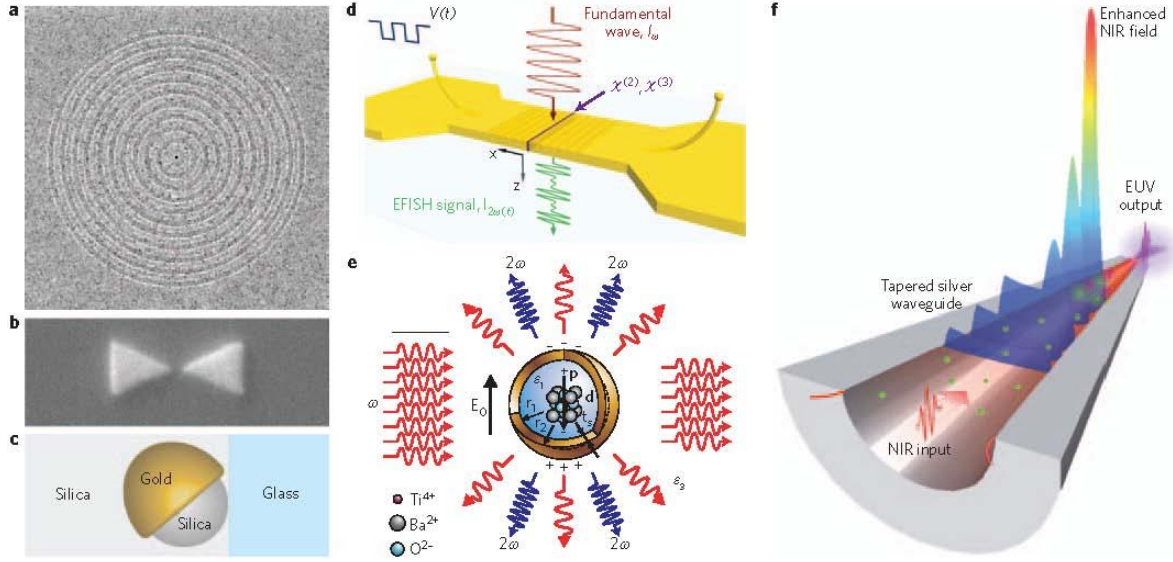
Şekil 5'te özetlendiği gibi metalik dimer, asimetric metalik dimer, çift çinlamalı optik anten gibi plazmonik nanoyapıların Si güneş gözelerinin yüzeylerinde ya da alt yansıtıcılarına tümleştirmeleri ile Şekil 6'da görülen mavi bölgedeki fotonların doğrusal olmayan plazmonik çevrimi sayesinde yeşil bölgeye yani Silisyumun aktif soğurma bölgesine transferleri sağlanacaktır. Bu da gözenin kızılötesi bölgedeki verimliliğini arttıracaktır.

Silisyum güneş gözelerinin doğal kısıtlamaları olduğu çok uzun zaman önce ortaya konmuştur. Tedje vd. (1984)'te gösterildiği gibi silisyumun 1 eV'un altındaki enerjilerde belirgin soğurması yoktur. Bu problemi çözebilmenin yollarından biri, güneş tayfından gelen kızılötesi ışınları Silisyumun enerji bant aralığına dönüştüren doğrusal olmayan plazmonik yapılar kullanmaktır.

Plazmonik yapıların doğrusal olmayan etkileri ilk olarak 1974 yılında gözlemlenmiştir (Simon vd.,1974). Gümüşün doğrusal olmayan yanıtın kaynağı olduğu bulunmuştur. Daha sonraları ise kırınım ağlarının doğrusal olmayan yanıtı arttırdığı anlaşılmıştır (Rather,1988). Fakat bu alanda yapılan bu çalışmalar daha sonra uzun bir süre için unutulmuştur. Bunun iki belirgin nedeni vardır:

1. Verim o zamanlarda yapılan araştırmalar için önemli bir parametreydi ve doğrusal olmayan dielektrik kristallere kıyasla plazmonik yapılarda doğrusal olmayan dönüşümün verimi hiç yeterli değildi.
2. Daha verimli doğrusal olmayan dönüşümü gerçekleştirecek yapıların üretim teknolojisi henüz yeterince olgunlaşmamıştı.

Plazmonik aygıtları kullanarak doğrusal olmayan etki elde etmeye duyulan ilginin canlanması temel olarak iki gerçeğe ilintilidir. İlki, doğrusal olmayan aygıtların kontrolü gibi birçok önemli uygulama için, yüksek bir dönüşüm veriminin o kadar da önemli olmadığıdır. Bununla birlikte plazmonik, fotonun tam anlamıyla bağımsız bir kolu olarak geliştiğinde daha iyi sonuçlar elde edebilecek teknolojiler de ortaya çıkmıştır. Geçen son üç yıl içerisinde etkin doğrusal olmayan plazmonik aygıt üretmek için birçok yeni yaklaşımlar geliştirildiğini görülmektedir.



Şekil 7. Çeşitli doğrusal olmayan plazmonik yapılar.

Doğrusal olmayan plazmonik hakkında en son yayımlanan inceleme (Kauranen ve Zayats, 2012) güncel doğrusal olmayan plazmonik aygıtlardaki ana eylem doğrultularını ortaya koymuş ve bu çeşit aygıtların örneklerini sunmuştur (Şekil 7). Aşağıdaki listede bu örnekler yer almaktadır.

- Daire şeklinde kırınım ağırlarıyla birleştirilmiş gümüş film (Nahata vd., 2003). Kırınım ağı gelen ışınları gümüş filme doğrultmaktadır. Işığın çok daha etkin bir biçimde kontrol edilmesi sebebiyle, makalenin yazarları kırınım ağı kullanılmayan gümüş filme oranla 4 kat daha güçlü doğrusal olmayan yanıt elde etmişlerdir.
- Papyon plazmonik nano-antenler (Hanke vd., 2012). Plazmonik nano-anten yapılar değişik plazmonik aygıt ve uygulamalarda çokça kullanılmışlardır. Bu örnekte gösterilen yapı verimli bir üçüncü harmonik üreticidir.
- Simetrik olmayan altın nano-kupalar (Zhang vd., 2011). Bu yapılar ikinci harmonik üretimi için önerilmişlerdir ve geleneksel doğrusal olmayan malzemeler kadar verimlidirler.
- Plazmonik yarıklar (Cai vd., 2011). Organik polimerlerin doğrusal olmayan özellikleri plazmonik yarıklarla birleştirilerek, uygulanan voltaj yardımıyla ikinci harmonik üretimi yapılabilir ve kontrol edilebilir hale getirilmiştir.
- Altın kabuklu nanoparçacıklar (Pu vd., 2010). Baryum titanat nanoparçacıklar kullanılarak ikinci harmonik üretimi gerçekleştirilmiştir. Altını kabuk kaplaması olarak kullanarak ikinci harmonik sinyalinde 500 kat güçlenme sağlamışlardır.

- f) Çekilerek inceltilmiş plazmonik dalga kılavuzları (Park vd., 2011). Aydınlatma olarak derin-morötesi ışık kaynağı kullanılan bu yapıda elektromanyetik enerji çekerek inceltilmiş konik plazmonik dalga kılavuzunda yüksek oranlarda yerleştirilmiştir. Makalenin yazarları temel frekansın 43. harmoniğine ulaşmışlardır.

Tüm bu çalışmalar çok ilginç olmalarına karşın, her biri çeşitli eksiklikler barındırmaktadır:

- (a)'da bahsedilen yapı YPP kullanan bütün yapıların taşıdığı bir probleme sahiptir: YPP'nin yayılım uzaklığı çok sınırlıdır. Sonuç olarak dönüşüm verimi de görece olarak azdır.
- (b)'de bahsedilen yapı çok kuvvetli bir üçüncü derece doğrusal olmayan yanıt göstermektedir. Öte yandan yapı simetrik bir geometriye sahiptir. Sonuç olarak bu yapının ikinci harmonik üretebileceğine dair ciddi kuşkular vardır.
- (c)'de bahsedilen yapı ilginç bir doğrusal olmayan geniş çaplı plazmonik yapı üretme çabasıdır. Bu yapının güneş enerjisi plazmoniğinde kullanılmasını nerdeyse olanaksız kılacak ciddi bir sorunu vardır: yapının plazmonik özellikleri açısız değişikliklere çok sıkı bir şekilde bağlıdır.
- (d)'de bahsedilen yapıda makalenin yazarları elektromanyetik ışınımı kontrol etmek için kırınım ağlarını kullanmışlardır. Ne yazık ki kontrol mekanizması olarak dışarıdan elektrik alan uygulanmıştır bu durum plazmonik güneş uygulamaları için kabul edilemeyecek bir şeydir.
- (e)'de bahsedilen yapının eksiklikleri şunlardır: ilk olarak yapı teknolojik olarak çok belirsiz ve tekrar edilmesi çok zordur, ikinci olarak yapının çınlamaları Silisyum temelli güneş gözelerinin zaten yeterince iyi çalıştığı bölgededir.
- (f)'de bahsedilen yapıda da daha öncekilere benzer sorunlar bulunmaktadır: önerilen yapının karmaşıklığı ve lineer olmayan süreçlerin çalışıldığı tayf bölgesi güneş enerjisi uygulamaları için uygun değildir.

Yaptığımız doğrusal olmayan plazmonik alanındaki son teknoloji ürünü literatür verileri çözümlenmesi sonucunda güneş enerjisi uygulamaları için verimli doğrusal olmayan plazmonik aygıt üretebilme yolları ile ilgili aşağıdaki değerlendirmeleri yapabiliriz.

1. Merkezi simetriyi kırabilmek için yapılar asimetric olmalıdır. Özel simetride yapılar tasarlayarak ya da kontrol edilebilir saçılma merkezleri ekleyerek bu simetrikler kırılabilir.

2. Güçlü doğrusal olmayan yanıt iki yolla elde edilebilir:
 - a) Özel tasarlanmış yapılarda güçlü sinyal yerelleşmesi;
 - b) Plazmonik kiplerin yayılım uzaklıklarını arttırarak temel frekans ve ikinci harmonik kiplerinin arasındaki etkileşim uzunluklarını arttırmak.
3. İkinci harmonik sinyalinin kontrolü, plazmonik kiplerin etkin çiftleşmelerini sağlamak için dikkatlice tasarlanmış periyodik yapılarla sağlanabilir.

Son yıllarda güneş gözelerinin etkinliğinin arttırılması konusunda yapılmış birçok çalışmaya rastlamaktayız. En karakteristik örneklere Atwater gurubunun yayınlarında rastlanmaktadır (Nakayama vd., 2010; Atwater ve Polman, 2010). Görüldüğü gibi bu yayınlarda da araştırmalar özel plazmonik yapılar yardımıyla güneşten gelen fotonların göze içerisine tuzaklanarak optik yolun uzatılması fikrine dayanmaktadır. Bu çabalar güneş tayfıyla silisyumun uyumsuz olduğu bölgedeki fotonları kapsamamakta ve doğrusal optik etkiler üzerinden yürütülmektedir. Literatürde üzerinde çalışmak istediğimiz fikre sahip bir ikinci yayına rastlanmamıştır. Proje ekibimizin üyelerinin daha önceki yayınlarını da içeren bir gurup yayın proje temel fikrini destekler nitelikte sonuçlar rapor etmiştir.

Papyon tipi yapılar YPP ve aralık plazmonlarının birleştirilmesi ile elektromanyetik alanı kayda değer ölçüde arttırmaktadırlar (Gramotnev vd., 2012). Bu yapıların simetri kırıcı modifikasyonlar ile güçlü bir üst-çevirim etkinliğine ulaşacağı düşünülmektedir. Birbirine yaklaştırılan plazmonik parçacıkların çok yüksek alan artırımına yol açtığı daha önce proje yürütücüsü A. Bek tarafından yayınlanmıştır (Bek vd., 2008). J. L. Coutaz'a ait daha eski bir çalışmada metal kırınım ağlarının kendilerinin plazmonik uyarılmalar sonucu alan arttırımı gösterdiği rapor edilmiştir (Coutaz, 1985). Bu yaklaşımdaki tek sorun YPP kiplerinin sınırlı yol katetmeleridir. Proje danışmanı olan İ. Salakhutdinov tarafından yapılan bir çalışmada özel tasarım ile YPP'ların UEYPP'lara dönüştürülebileceği ve bu uyarımın oldukça uzun yol alabileceği gösterilmiştir (Salakhutdinov vd., 1998). Nikolajsen tarafından daha sonra yapılan araştırmada UEYPP kiplerinin yol alma kayıplarının konvansiyonel fotonik dalga kılavuzlarıyla aynı düzeye kadar inebildiği görülmüştür (Nikolajsen vd., 2003). Çok katmanlı metal-dielektrik yapılarda YPP benzeri yerelleşmiş ama hala YPP ve UEYPP özelliği barındıran çok özel tür plazmonik uyarımlar taşıdığı görülmüştür (Avrutsky vd., 2007; Elser vd., 2007).

Son zamanlarda yapılmış birkaç yeni yayın yaklaşımımızı destekler niteliktedir. Güneş gözelerine tümleştirmeyi önerdiğimiz asimetrik dimer, çift çınlamalı anten gibi özel plazmonik yapıların yüksek bir üst-çevirime sahip oldukları belgelenmiştir.

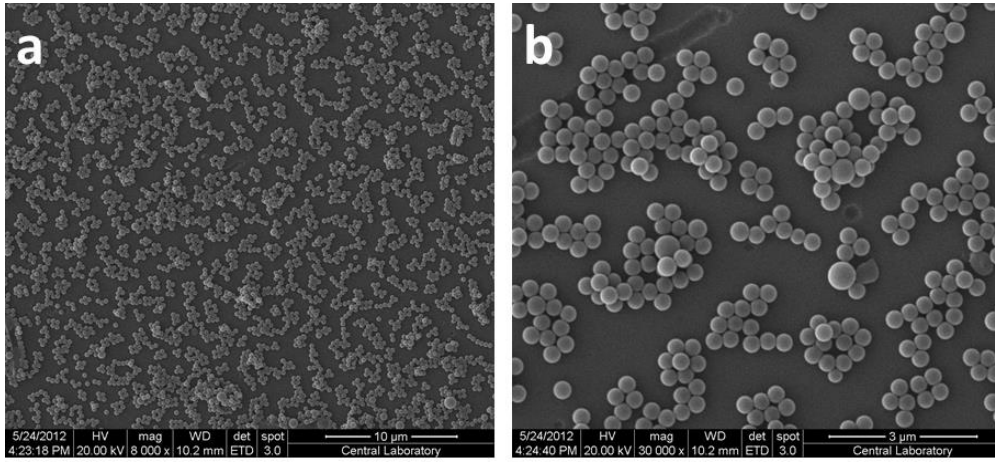
3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu projede 1. İş paketi kapsamında plazmonik dönüştürücülerin üretilmesi için iki yöntem olan deşik maske ve holografik litografi (girişim litografisi) metodlarının geliştirilmesi ve fonksiyonel yapıların üretilmesi üzerine çalışılmıştır. Bu kapsamda deşik maske yöntemiyle tek, çiftlenmiş ve yoğun plazmonik dönüştürücü yapılar başarıyla üretilmiştir. Bunun yanında holografik litografi yönteminin geliştirilmesi için altyapı çalışmaları gerçekleştirilmiş olup güvenilir ve tekrar edilebilir yapılar üretmek için ilk çalışmalar gerçekleştirilip olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca nanoküre litografisi yöntemi ile plazmonik yapıların üretimi de denenmiştir. 2. İş paketi kapsamında tek çiftlenmiş ve yoğun plazmonik parçacık sistemlerinden nasıl ve hangi koşullarda arttırılmış verim elde edileceği konusunda teorik ve sayısal çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda plazmonik çiftlenmiş yapıların yüksek harmoniklerinin uyarılmasının ve ömürlerinin hangi yapılandırmalarda uzadığına dair öngörüler elde edilmiştir. Bulguların deneyle kıyaslanması sonucunda 30 kata kadar arttırımın Fano tınlaşımını (rezonansını) kullanarak nasıl elde edileceğinin yanında ikinci harmoniğin nasıl tam olarak yok edilebileceğinin de mekanizması öngörülmüştür. Bunun yanında kırınım ağlarında plazmonik yapıların şekile bağlı özellikleri RCWA (rigorously coupled wave analysis) benzeşim yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Kırınım ağlarında ilerleyen plazmonların faz eşlenmesi sağlaması için deneye destek olacak şekilde nasıl kullanılacağı anlaşılmıştır. 3. İş paketi kapsamında ise deşik maske ve holografik litografi ile yapıların üretilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Deşik maske yöntemi ve döner tablası bulunan kaplama sistemi ile değişik periyodik elde edilmesi incelenmiştir. Holografik litografi yöntemi ile üretim süreci sonuca erdirilerek cam alttaşlar üzerine güvenilir bir şekilde kırınım ağlarının nasıl üretilceği belirlenmiştir. Bunun yanında kırınım ağlarından farklı iki boyutlu plazmonik yapılar başarıyla üretilmiştir. Bu yöntem alttaş olarak cam yapıları kullanmasına rağmen kristal silisyum alttaş olarak denenmiş ve hem kırınım ağları hemde iki boyutlu yapılar silisyum alttaşta da başarıyla üretilmiştir. 4. İş paketi kapsamında ise üretim tekniklerinden holografik litografi kullanılarak fonksiyonel yapılar üretilmiştir. Bu yapılara öncülük eden ve projenin sayısal çıktılarından faydalanılarak kızılötesi bölgede fotoakım arttırımı elde edilen çalışmaların tekrarı denenmiştir. Üretilen yapılar gümüş kırınım ağları üzerine kaplanan fotoaktif amorf silisyum yapılardır. Fotoakım ölçebilmek için karşılaşılan kısadevre sorunu (gümüş nano yapılar ve temas halindeki fotoaktif malzeme arasına ayırıcı malzeme kullanımı) çözüme ulaştırmak için atomik katman kaplama sistemi (atomic layer deposition-ALD) kullanılmıştır.

4. BULGULAR

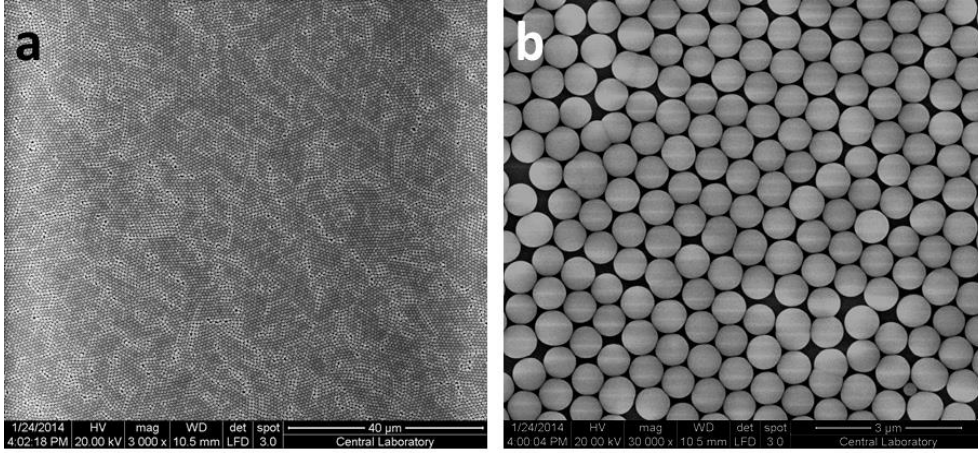
4.1 Deşik-maske, nanoküre ve holografik litografi yöntemleriyle plazmonik yapıların üretimi

Proje önerisi 1. iş paketinde yöntemsel olarak açıklanan deşik maske litografisinin başarısı nanokürelerin istenildiği şekilde yüzeylere konumlandırılması ile ilintilidir. Bu yöntemle geçmeden önce nanokürelerin yüzey dekorasyon özellikleri üzerine yapılması gereken ön çalışmalar bulunmaktadır. Nanoküre litografisi bu ön çalışmaları kapsamaktadır. Çalışmalara 350 nm çapında lateks nanokürelerle başlanılmış, bu nanokürelerin cam yüzeylere kaplanmalarının kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesine çalışılmıştır. Yapılan ilk denemelerde nanokürelerin yüzeylere oldukça düzensiz ve çoklu tabakalar halinde ve kümeli halde kaplandığı taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntülerinden anlaşılmıştır (Şekil 8a ve 8b).



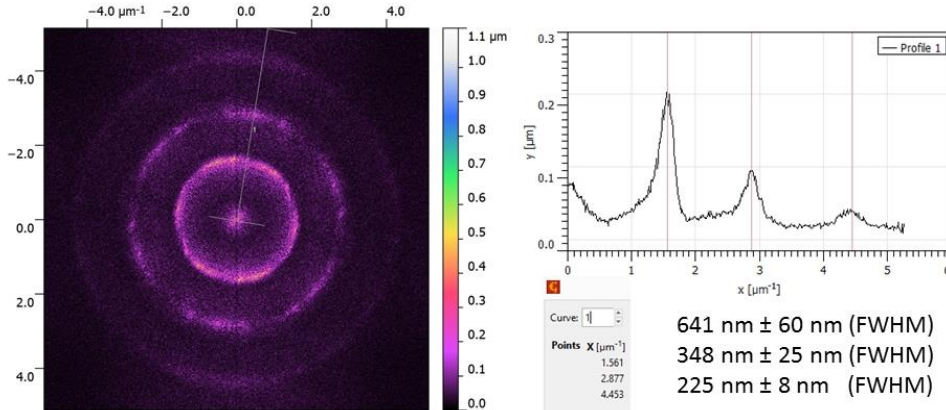
Şekil 8. Cam üzerine ilk nanoküre kaplamaları (farklı büyütmelelerde alınmış SEM görüntüleri a ve b'de verilmiştir)

Daha sonra yaptığımız çalışmalarda cam temizliği ve yüzey yük miktarının değiştirilmesiyle ve satın alındığı sırada nanoküre süspansiyonunda agregasyonu engellemek üzere konulan molekül ve iyonların süspansiyondan uzaklaştırılmasıyla daha kontrollü ve düzenli yüzeyler elde edilebileceğini bulduk. Bu çalışmalarda ilk çalışmada kullanılan nanokürelerin sağlandığından farklı bir üreticiden temin edilen 650 nm çapında nanoküreler kullanılmıştır (Şekil 9).



Şekil 9. Cam üzerine optimizasyonu yapılmış nanoküre kaplamaları (farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri a ve b'de verilmiştir)

Şekil 9'da gösterilen nanoküre kaplamalarına ait SEM görüntülerinin Fourier dönüşümü alınarak işlenmesinden elde edilen veriler aşağıda verilmektedir (Şekil 10). 2 boyutlu Fourier dönüşümü görülen iç içe üç halka SEM görüntüsünde üç ayrı periyodik değişim olduğunu anlatmaktadır. Dönüşüm görüntüsünden alınan şekilde gösterilen çizgisel kesitte üç belirgin tepe noktası görülmektedir. Bu üç tepe sırasıyla 640, 348 ve 225 nm periyotlara karşılık gelmektedir. 640 nm'lik ilk periyot temin edilen nanokürelerin üretici spesifikasyonlarına uyumludur. Yaklaşık 350 nm'lik ikinci periyot nanokürelerin arasında kalan boşluk çiftlerinin tipik büyüklüğüne, 225 nm'lik üçüncü periyot ise üç nanoküre arası tek bir boşluğun karakteristik büyüklüğüne denk gelmektedir.



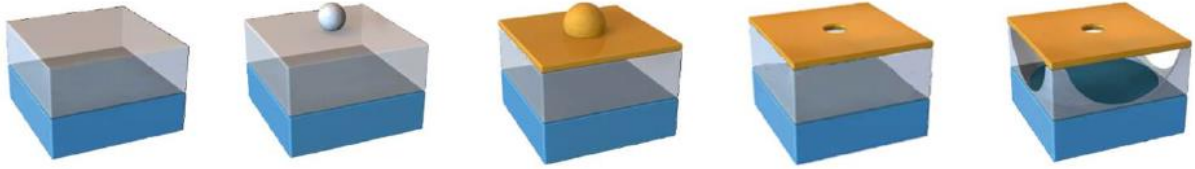
Şekil 10. Üstteki SEM görüntüsünün 2 boyutlu Fourier dönüşümü ve içinden alınan çizgisel kesit. Tepe noktaları ve FWHM tepe genişlikleri verilmiştir.

Deşik maske litografisi için yüzeydeki nanoküre sayısının çok daha azının yeterli olacağı düşünülmektedir, ancak yapılan bu ön çalışmalarda yüzeye yüksek miktarda nanoküre

yüklendiğinde dahi nanokürelerin bağımsız kümeler oluşturmadan bir tekli tabaka halinde yüzeye kaplanmasının geliştirilebilmesi önemli bir aşamadır.

4.1.1 Deşik Maske Litografisi

Proje kapsamında ilk dönemde 1. iş paketi kapsamında yaptığımız çalışmalarda deşik maske litografisi için *maske eldesi* için alttaki işlem basamaklarını geliştirdik. Bu basamakların özet bir anlatımı aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 11).



Şekil 11. Soldan sağa: alttaş üstüne fotodirenç kaplama, nanoküre yerleştirme, metal kaplama, nanoküre kaldırma, fotodirenç pozlama ve banyo işleminden sonra metal filmdeki deşik altındaki fotodirençte boşluk eldesi ile maskenin tamamlanması.

Maske üretimi için geliştirilen işlem basamakları aşağıda detaylı şekilde açıklanmıştır:

1. Alttaş temizliği: Sırasıyla deiyonize su, aseton ve izopropil alkol içinde 10ar dakika ultrasonik banyo. Cam alttaşları organiklerden temizlemek için 15 dakika piranha çözeltisinde (3:1; H_2SO_4 : H_2O_2) bekletme. Si alttaşları %10 HF içinde bekletme. Bu basamak yüzeyleri yüksek derecede hidrofobik hale getirerek ayrıca fotodirenç yapışmasını arttırır.

2. Fotodirenç kaplama: Fotodirenç kalınlığı kullanılan nanoküre çapının yaklaşık iki katı kadar olmalıdır. Temizlenen alttaşlar dönü-kaplama ile AZ5214 fotodirençle kaplanır. 750 nm çapındaki nanoküreler için fotodirencin yaklaşık 1,3-1,5 mikron kalınlığında kaplanması gereklidir. Fotodirenci doğrudan kaplayarak bu kalınlık elde edilebilmektedir. Daha küçük nanoküreler için gerekli olan daha ince fotodirenç kaplamaları için fotodirenci kendine özel inceltici ile belli oranda incelterek elde ediyoruz. 4000 rpm dönü hızında 45 saniyede kaplama gerçekleştirilerek 100C'de kaplı alttaşlar 1 dakika ön tavllanır.

3. Plazma işlemi: Fotodirenç kaplı örnekler 1 dakika boyunca oksijen plazmasına maruz bırakılır. Bu basamak daha sonra fotodirenç üzerine yerleştirilecek nanokürelerin yüzeye tutunmaları için kritik bir basamaktır.

4. Polielektrot kaplama: Deiyonize su içinde ağırlıkça %0,2 derişimde hazırlanan PDDA (poli(diallildimetilamonyum klorit)) çözeltisine örnekler batırılır. Bunu takiben deiyonize suyla durulama ve N₂ ile kurutma yapılır.

5. Nanoküre kaplama: Nanoküre süspansiyonu 750 nm çapında nanoküreler için ağırlıkça %0,125 ve 250 nm çapında nanoküreler için %0,026 oranında deiyonize suyla deriştirilir. Süspansiyonda kümeleşen nanoküreleri birbirinden ayırmak için 20 dakika ultrasonik banyo yapılır. Bu süspansiyon kaplama yapılacak alttaş yüzeyine damlatılarak kaplanır ve 1 dakika beklenip deiyonize suyla durulanır. N₂ ile kurutulur.

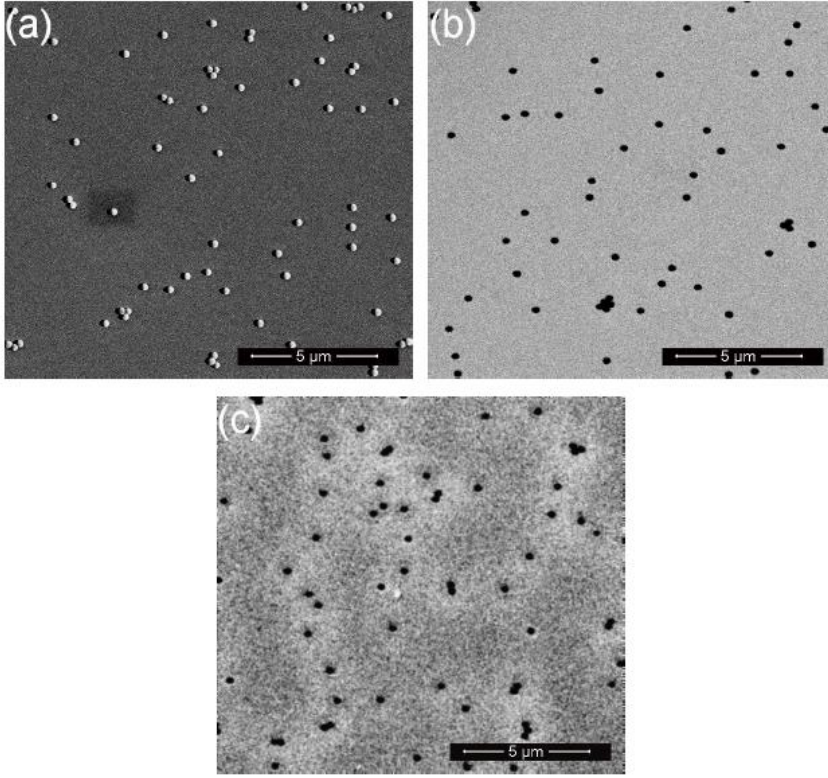
6. Au tabaka kaplama: 40 nm kalınlığında Au tabaka termal ya da elektron demeti ile örnek yüzeyine buharlaştırılır.

7. Nanoküre kaldırılması: Au kaplı örnekler deiyonize suya batırılarak 10 dakika ultrasonik banyoya konularak nanoküreler kaldırılır. Bu aşamadan sonra örnek yüzeyinde kaplı fotodirencin üzeri nanoküre çapında yuvarlak deşikleri olan 40 nm Au tabaka ile kaplıdır.

8. Pozlama ve banyo: Örnekler 10 saniye boyunca optik litografi cihazıyla morötesi ışıkla pozlanır ve AZ317mif fotodirenç banyosunda 2 dakika banyo edilir. Altın tabakadaki deşiklerden girerek fotodirenci aşındıran banyo sonrası altın tabakaların altındaki deşiklerin altında deliklerin boyutlarında oyuklar oluşur.

9. Oksijen plazma ile aşındırma: Deşiklerin içindeki oyuklarda kalan fotodirenç artıklarını ortadan kaldırmak ve oyuk ebatlarını deşik ebatlarına görece daha büyük hale getirmek amacıyla 30 dakika boyunca oksijen plazmaya maruz bırakılır. Bu aşama sonunda deşik maskeler hazır hale gelmiş olur.

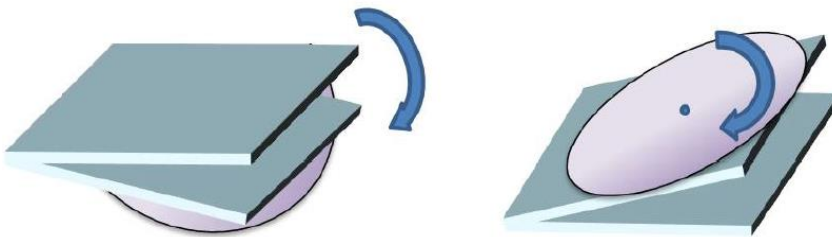
Bu basamaklar sırasında üretilen yüzeylere ait üç SEM görüntüsü aşağıda verilmektedir (Şekil 12).



Şekil 12. a Nanokürelerin yerleştirilmesi, b metal kaplama ve nanokürelerin kaldırılmasıyla oluşan deşikler, c pozlama ve banyo ile deşiklerin altında boşluk oluşturulması.

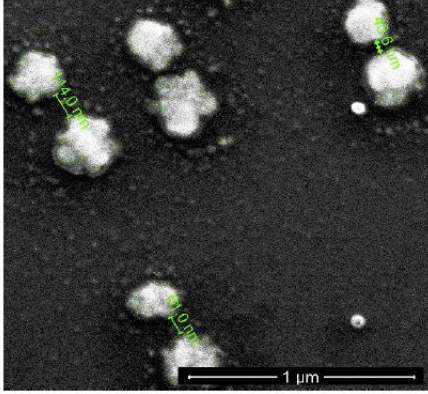
Elde edilen maskeleri kullanarak açılı metal buharlaştırma ile çoklu plazmonik nano yapıların ve nano yapı kümelerinin eldesi:

Üretilen maskeler üzerine aşağıda şematik olarak gösterilen proje için geliştirdiğimiz basit bir dönme ve eğme tablasının metal buharlaştırma kazanına yerleştirilmesiyle çeşitli eğim açılarında ve yönlerde Au ya da Ag kaplamaları yapılmıştır. Sonuç itibarıyla proje önerisi Şekil 13'te basitçe gösterilen işlem adımları gerçekleştirilmiş ve birbirine olan uzaklıkların kontrollü şekilde ayarlanmasına izin verecek ve geniş alanlarda bu yapıların oluşturulmasını sağlayabilecek çoklu plazmonik yapı üretim tekniği laboratuvarımıza kazandırılmıştır.



Şekil 13. Dönme ve eğme tablası

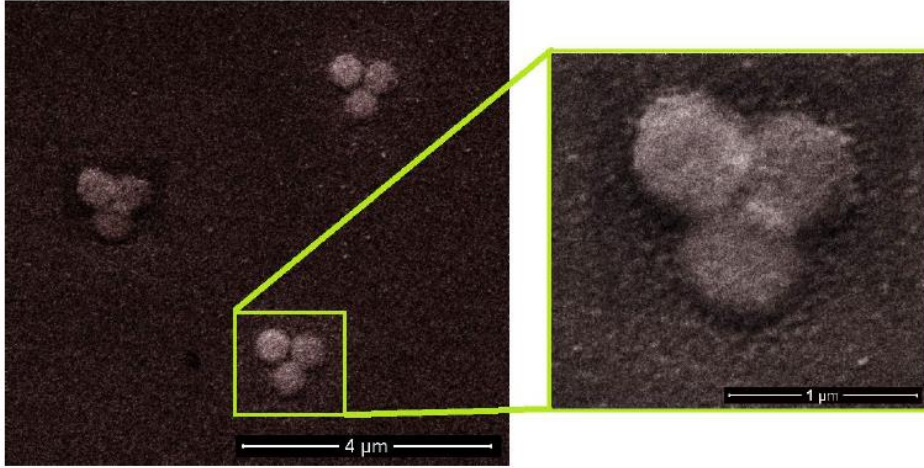
Bu kaplamaların ardından aseton içerisinde fotodirenç kaldırma işleminden sonra ikili, üçlü ve dördümlü nanodisk yapı gurupları elde edilebilmiştir. Bunlardan ikili nanoparçacık kümeleri aşağıda şekilde görülmektedir (Şekil 14). Metal buharlaştırma sırasında vakumda yaşanan bir sorun nedeniyle parçacıkların olmaları gereken disk şeklini alamamış olması problemi ortaya çıkmışsa da yapılan bu ilk denemede dahi metal nanoyapıların projede hedeflendiği şekilde aralarında boşluklar olan ikililer olarak üretilebildiği görülmüştür.



Şekil 14. Deşik maske litografisi tekniği ile üretilen plazmonik dimerler.

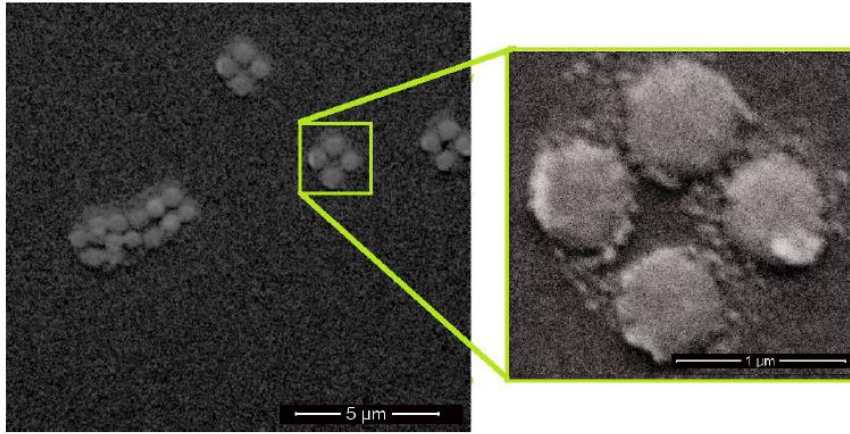
Yapıların şekilsizliğinden ötürü ortalama parçacık aralığı değerinden bahsetmek anlamlı olmasa da 50-100 nm mertebesinde aralıklar elde edilebilmiştir. İkili yapı oluşturmak için örnek tutucu tabla yaklaşık 20 derece eğilerek yapılan ilk buharlaştırmayı takiben örnek bu sefer döndürme tablasıyla 180 derece döndürülmüş ve ikinci buharlaştırma gerçekleştirilmiştir. Burada 250 nm çapındaki nanokürelerle üretilmiş deşik maskeleri kullanılmıştır. Üretilen şekilsiz nanoparçacıkların yaklaşık çapları maskedeki bu orijinal deşik büyüklüğünü yansıtmaktadır.

Benzer şekilde üretilen üçlü nanoparçacık kümeleri aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 15). Burada 750 nm çapında nanoküreler kullanılmıştır. Elde edilen yapıların geometrilerinin bu ebatlarda daha dairesel olduğu rahatça gözlemlenebilmektedir. Burada üretim sırasında birbirinden 120 derece dönme açısı farkıyla üç ardışık buharlaştırma adımı uygulanmıştır. Üretilen yapılardaki üçlü görüntü bunu yansıtmaktadır. Parçacıklar arası boşluk bu üretimde sıfır ya da altında kalmış, bazı üçlü guruplarda üstüste örtüşme olduğu görülmüştür. Eğim açısının buharlaştırma öncesi doğru hesaplanması gerektiğinin önemi anlaşılmaktadır.



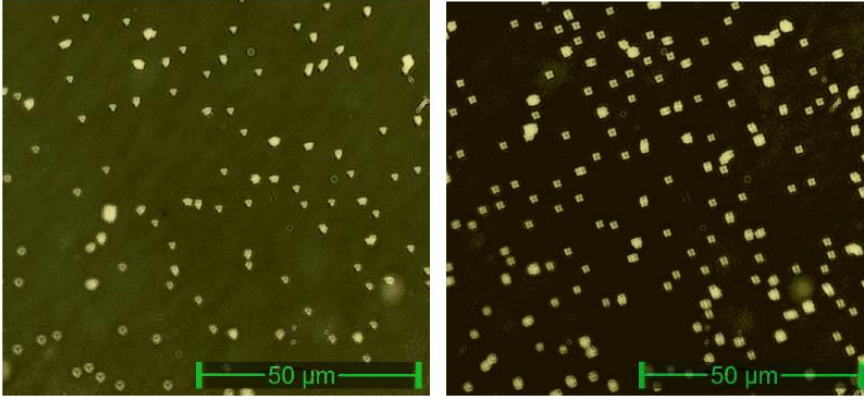
Şekil 15. Deşik maske litografisi tekniği ile üretilen plazmonik trimerler.

Benzer şekilde 90 derece döndürme açıları ile ayrılmış dört ardışık metal buharlaştırma işleminden elde edilen dörtlü nanoparçacık kümeleri aşağıdaki şekilde görülmektedir (Şekil 16). Bu dörtlü grup da 250 nm nanokürelerle oluşturulmuştur. Buharlaştırma sırasında kazan basıncının yükselmesi sonucu metal buharı fazlaca saçılmaya uğrayarak bir miktar yönelimini yitirmekte olduğundan diskler etrafında daha küçük metal parçacık dağılımı oluşmaktadır. Bu problemi projenin ilerleyen dönemlerinde aşabileceğimizi düşünüyoruz.



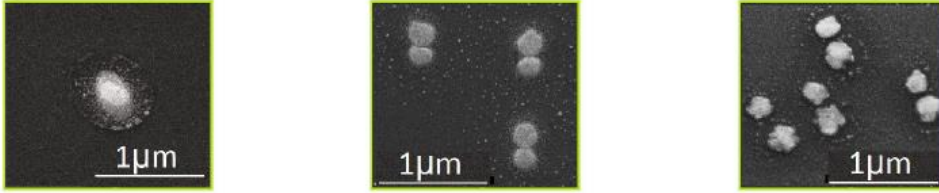
Şekil 16. Deşik maske litografisi tekniği ile üretilen plazmonik kuvadrimerler.

Çoklu plazmonik nanoyapıların oluşturulabildiğinin ilk tespiti için optik mikroskop kullanımı yeterli olabilmektedir. Aşağıdaki şekilde üçlü ve dörtlü kümelerin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir (Şekil 17). Ancak parçacıklar arası mesafelerin ölçülebilmesi için SEM ya da atomik kuvvet mikroskopu (AFM) gibi yüksek çözünürlüklü görüntüleme cihazlarına ihtiyaç bulunmaktadır.



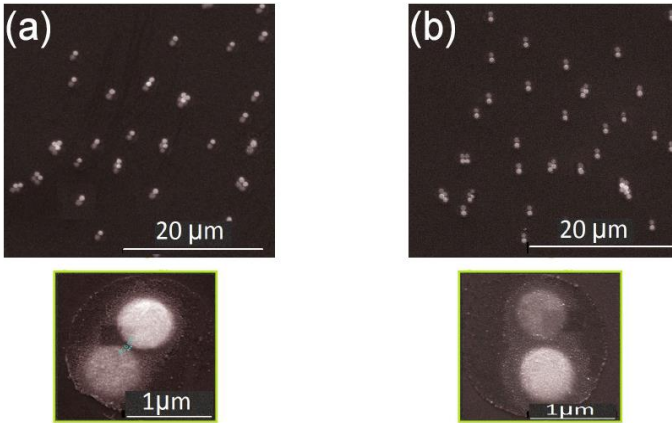
Şekil 17. Plazmonik yüzeyin optik mikroskop görüntüsü.

Yukarıda anlatıldığı şekilde buharlaştırma kazanına takılan ilave örnek tutucu tablanın eğim açısını değiştirerek nanoparçacık yapılar arası mesafenin kontrol edilebildiğini sınıadık. Aşağıdaki şekilde aynı deşik maske yapısı kullanılarak üst üste binmiş, kenar kenara temas halinde ve araları açıkça ayrılmış şekilde üretilmiş üç ayrı metal çifti görülmektedir (Şekil 18).



Şekil 18. Dimer arası mesafe ayarlama çalışmaları, soldan sağa: örtüşen dimer, dokunan dimer, aralıklı dimer.

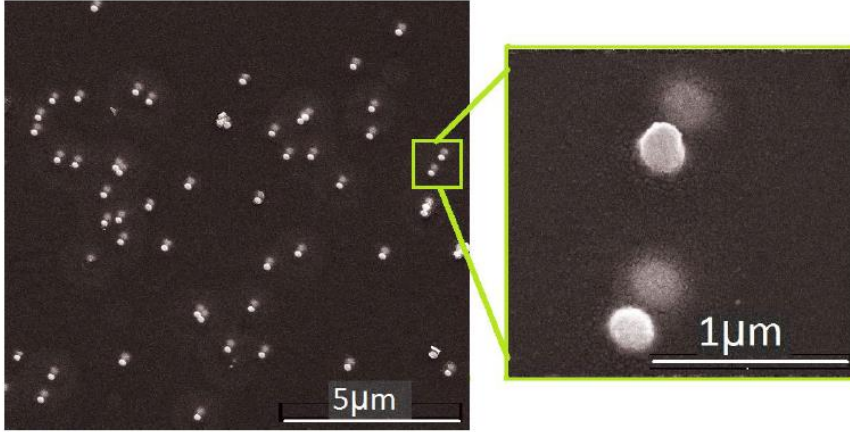
Soldan sağa ilk görüntüde 10, ikincide 20 ve üçüncüde 25 derece eğim açısı kullanılmıştır. Geliştirilen deşik maske yöntemiyle asimetrik yükseklikte nanoparçacık kümelerinin de üretilebileceği aşağıda gösterilmektedir (Şekil19).



Şekil 19. Asimetrik dimer 1: Biri yüksek biri alçak diskten oluşan geometrik asimetri.

Bu şekilde açık renkli disk 40 nm'lik bir kaplama kalınlığıyla, koyu renkli disk ise 20 nm'lik bir kaplama kalınlığıyla elde edilmiştir. Nanoparçacıkların yönelimlerdeki doğrultusallığın kazan basıncının artmasıyla bozulduğu yine bu şekilde de görülmektedir.

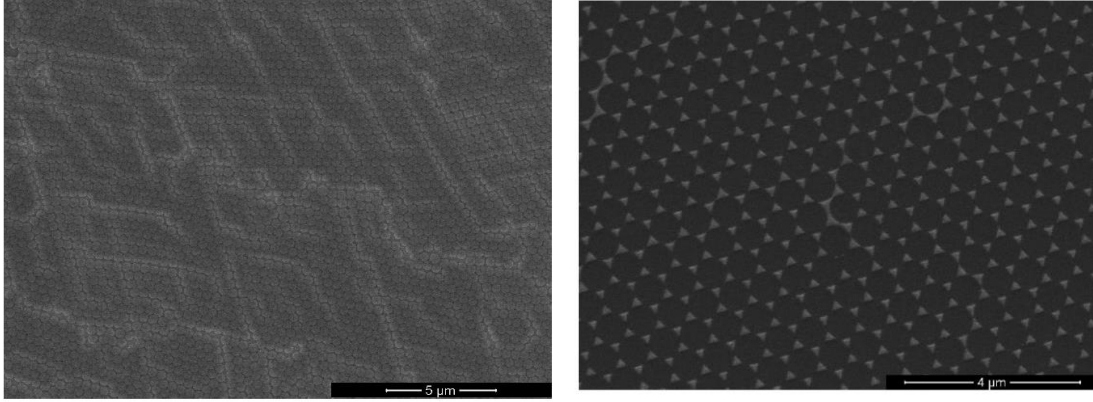
Geliştirdiğimiz teknik farklı metal malzemelerin kullanılmasına tamamen açık olup aşağıda biri gümüş (yüksek/açık renkli) biri altından (alçak/koyu renkli) oluşan ikili küme gösterilmektedir (Şekil 20).



Şekil 20. Asimetrik dimer 2: Biri altın biri gümüş diskten oluşan malzeme asimetrisi.

4.1.2 Nanoküre Litografisi

Deşik maske litografisinin yanında benzer üretim özelliklerine sahip olan diğer bir yöntem de nanoküre litografisidir. Bu yöntem ile yukarıda anlatıldığı gibi tek katman nanokürelerden oluşan yüksek düzenliliğe sahip yapılar yüzey üzerine kaplanabilmektedir. Daha sonra bu yüksek oranda düzenli küre yapıları birer maske olarak kullanılarak kürelerin aralarında kalan boşluklardan yüzey üzerine periodik plazmonik yapılar oluşturulabilmektedir. Projede plazmonik yapıların üretimi kapsamında bu yöntem geliştirilmiştir ve geniş alanlı plazmonik yapıların oluşturulabilmesi için kullanılabilir. Aşağıda bu yöntemle üretilmiş nanoküre yüzeyleri ve bu yapıların gölge maskesi olarak kullanıldıktan sonra oluşan periodik plazmonik yapılar görülmektedir (Şekil 21).

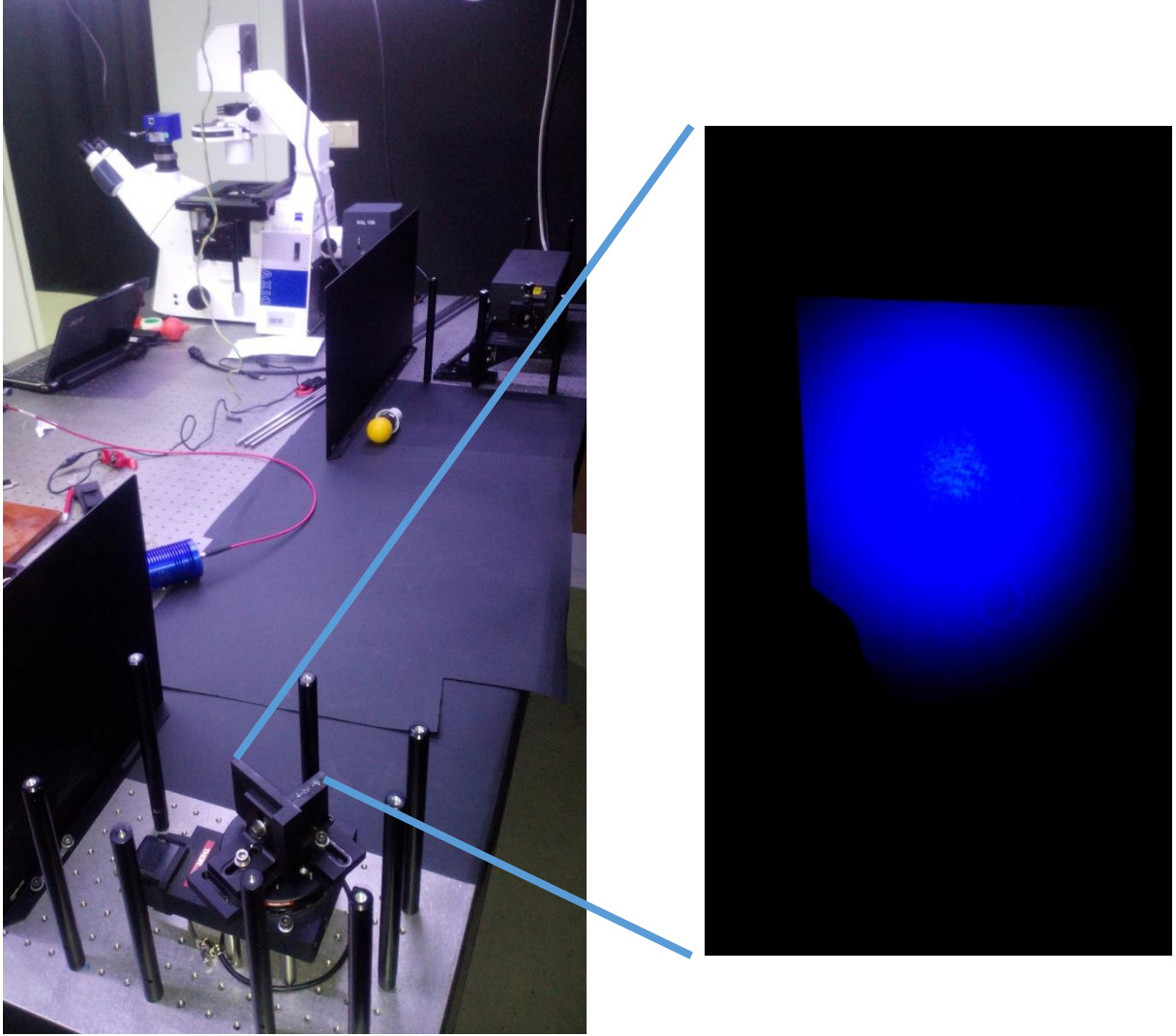


Şekil 21. Nanoküre litografisiyle üretilen küre kaplı yüzeyler ve kaplama yapıldıktan sonra elde edilen periyodik plazmonik yapılar

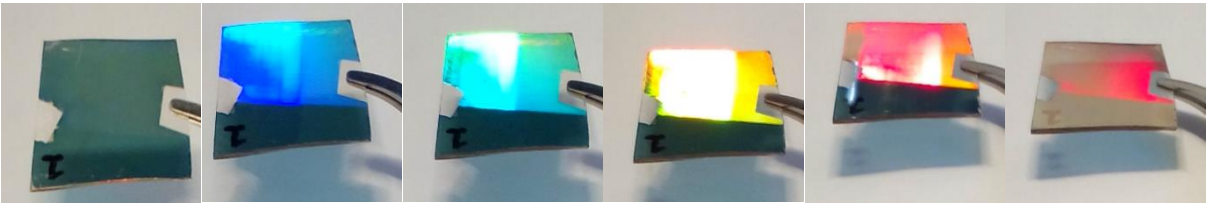
4.1.3 Holografik litografi

Girişim litografisi yönteminin ayrıntıları edebiyat kısmında anlatılmıştır. Bu verilere uygun şekilde Lloyd's aynası düzeneği laboratuvarımızda kurulmuştur. Kurulu olan düzeneğin resmi aşağıda verilmiştir (Şekil 22).

Bu düzenek ile üretilen kırınım ağlarından bazıları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 23). Bu yapılar fotodirenç üzerine üretilmişlerdir. Bu projede önerilen kırınım ağlarının fotodirenç malzemedan üretilmesi sonraki aşamalarda gerçekleştirilen işlemlere (metal buharı ile kaplama, plazma enhanced chemical vapor deposition-PECVD vb.) dayanamayacağı için yapıların cam üzerine metal (gümüş, altın) olarak şekillendirilmeleri gerekmiştir.



Şekil 22. Holografik litografi deney düzeneği



Şekil 23. Örnek kırınım ağının değişik açılardaki görüntüsü

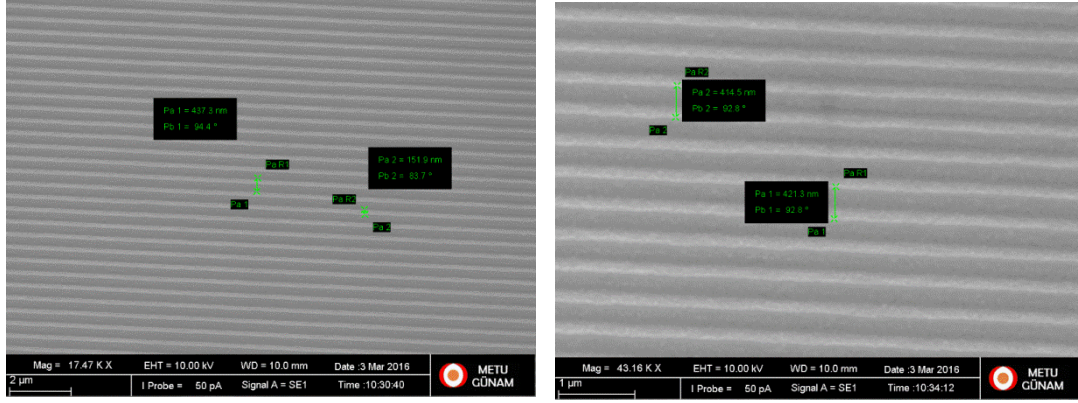
Bir eniyileme çalışması sonrası cam üzerine gümüş kırınım ağları üretilmiştir. Bu üretimin reçetesi aşağıdaki gibidir;

- Shipley S1805 fotodirencinin inceltilmesi;
 - 2(S1805):3(PGMEA) oranında (propilen glikol metil eter asetat) PGMEA

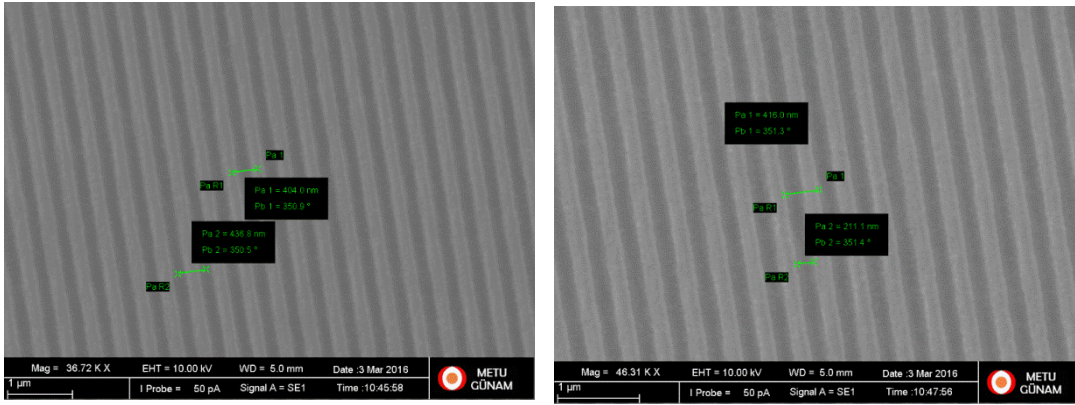
çözücüsü yardımıyla inceltirilmiştir. Elde edilen filmin kalınlığı yüzey profilometresi kullanılarak 170 nm ile 190 nm arası olarak ölçülmüştür.

- Elde edilen ince fotodirencin kaplanacağı yüzey olarak AF32 türü cam seçilmiştir. Camın yüzeyine fotodirencin yapışabilmesi için hekzametil disilazan (HMDS) ile yüzey hazırlama aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir;
 - Camlar aseton içinde 5 dakika boyunca ultrasonik titreştiricide temizlenir,
 - Asetonu temizlemek için 5 dakika boyunca izopropil alkol içinde 5 dakika boyunca ultrasonik titreştiricide temizlenir,
 - Camların üzerinde kalan su moleküllerini uçurmak için 150 – 200 dereceye kadar ısıtılmış sıcak ocakta 10 dakika boyunca bekletilir,
 - Sıcaklık 130-150 dereceye ayarlanarak cam bir kaptaki saf HMDS ocakta dizili camların yanına konur ve hepsinin üzeri cam bir petri kabıyla kapatılır,
 - HMDS 7,5-10 dakikada bir tekrar eklenerek 2 ya da 3 kez uygulanır,
 - Camlar ocaktan alınarak soğumaya bırakılır.
- İnceltirilmiş fotodirenç dönü kaplayıcıda 4000 rpm'de 1 dakika boyunca cama uygulanır, kaplanan camlar 1 dakika boyunca ocakta 115 derecede pişirilir ve UV ışıkla şekillendirilmeye hazır hale getirilir.
- Yukarıda gösterilen düzenekte fotodirenç filmi cama kadar pozlamak için 50 mW güçte 160 saniye boyunca pozlanır.
- Pozlanan filmler 4:1 oranında sulandırılmış MF726'da (tetrametil amonyum hidroksit-TMAH içerikli çözücü) 5 – 10 saniye arası banyo edilir.
- Görsel olarak kırınım ağlarının durumu incelenir ve mikroskop altında cama kadar inildiğinden emin olana kadar kısa süreler boyunca banyo edilip saf suda yıkanır.
- Elde edilen fotodirenç kırınım ağları metal buharlaştırma sisteminde fotodirenç filmin kalınlığını geçmeyecek kadar istenilen metalle (gümüş) kaplanır.
- Aseton yardımıyla camdaki fotodirenç ve üzerindeki istenmeyen metal temizlenir, aseton ise izopropil alkol ile temizlenir ve azot tabancasıyla alkolden arındırılır.

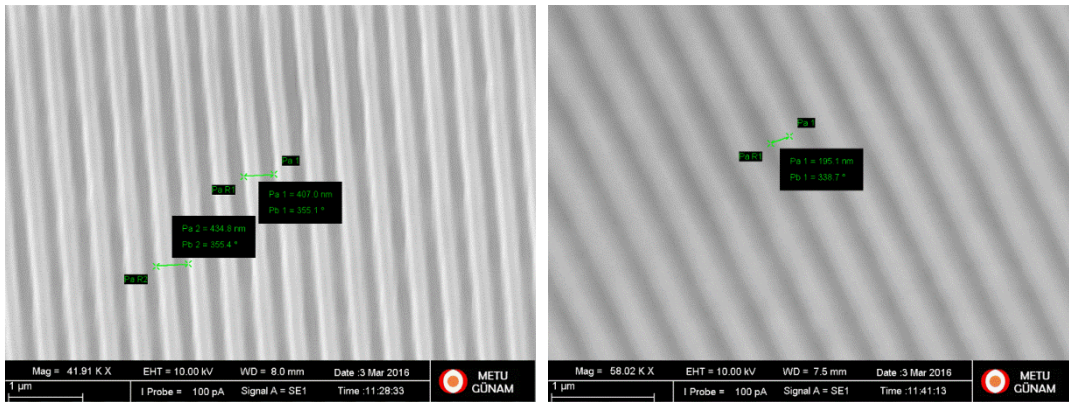
Bu aşamada elde edilen metal (gümüş) kırınım ağları sonraki aşamalarda kaplama ve diğer işlemlere hazır durumdadır. Bu sürecin geliştirilmesi ve eniyilenmesi sırasında ve sonrasında fotodirenç yapıların ve metal yapıların SEM ile alınmış görüntüleri aşağıdaki gibidir (Şekil 24-27).



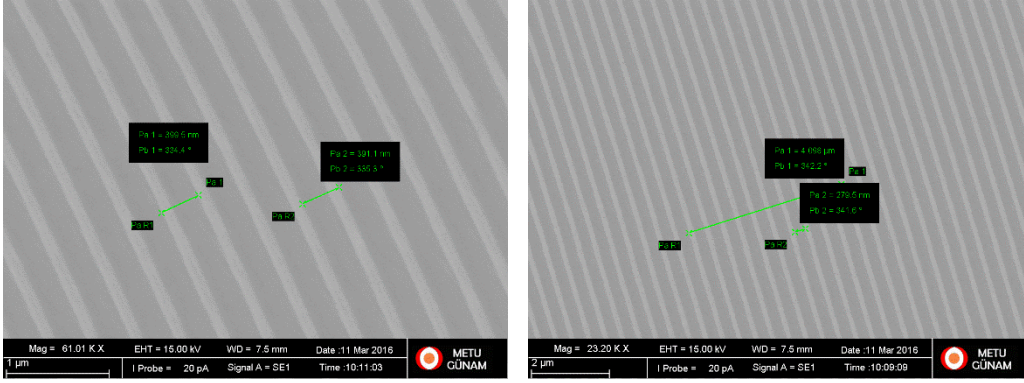
Şekil 24. 60 saniye 50 mW'ta pozlanmış fotodirenç filmlerde oluşan kırınım ağları, cama kadar inilememiş.



Şekil 25. 70 saniye 50mW'ta pozlanmış fotodirenç filmlerde oluşan kırınım ağları, cama kadar inilememiş.



Şekil 26. Solda 90 ve sağda 100 saniye 50mW'ta pozlanmış fotodirenç filmlerde oluşan kırınım ağları, cama kadar inilememiş.



Şekil 27. 160 saniye 50mW'ta pozlanmış fotodirenç filmlerde oluşan kırınım ağları ve sonuç olarak cama kadar inilebilmiştir.

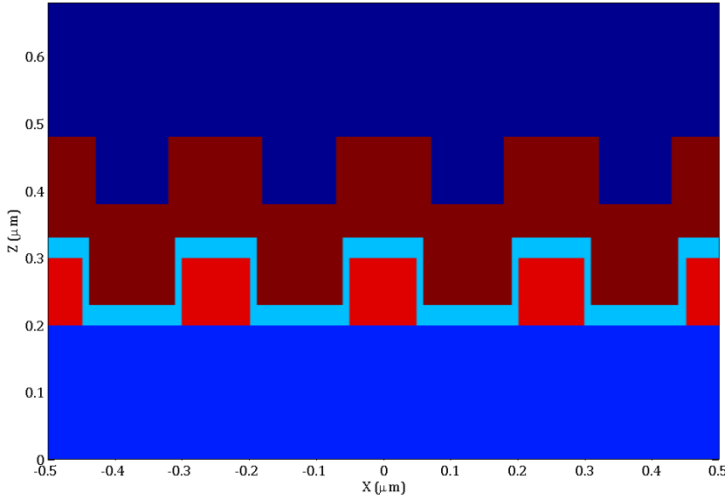
Bu süreçte cam yüzeyine kadar olan fotodirenç filmi kaldırabildiğimizi üzerlerine yapılan metal kaplamanın aseton ile uygulanan kaldırma sürecinde tamamen soyulup soyulmamasından anlayabiliyoruz.

4.2 Plazmonik yapılarda doğrusal olmayan çevrimin gerçekleşmesi

4.2.1 RCWA metodu ile kırınım ağlarının özelliklerinin incelenmesi

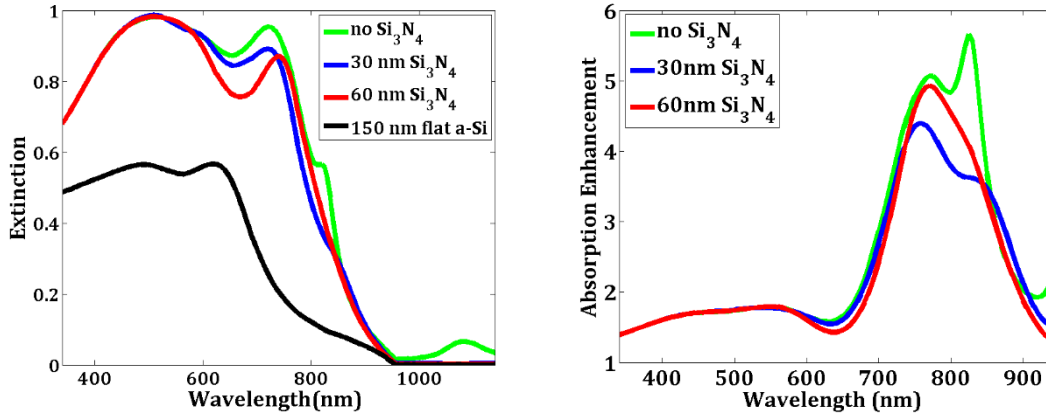
Üretilen olan değişik profilli kırınım ağlarının güneş gözelerinde arka yansıtıcı olarak kullanılmasının, gözelerin etkinliklerini artırması beklenmektedir. Fakat bu yansıtıcı tabakaların hangi profilde ve hangi periyotta olması gerektiği konusunda önerildiği gibi RCWA metodu kullanılarak eniyileme yapılmaya başlanmıştır. Aşağıda GÜNAM bünyesinde yapılan çalışmaları desteklemek amacı ile gerçekleştirilmiş, amorf silisyum gözelerin arka yansıtıcısı olabilecek kırınım ağlarının bahsedilen yöntem ile gerçekleştirilen teorik çalışmalar gösterilmiştir.

Aşağıda şekilde (Şekil 28) görülen yapı 100 nm genişliği ve 100 nm yüksekliği olan 250 nm periyotlu gümüş kırınım ağı üzerine kaplanmış silisyum nitrat ayırıcı kaplama ve üzerinde 150 nm aktif amorf silisyumdan oluşmaktadır. Nitrat ayırıcı tabaka kullanılmasının sebebi aktif amorf silisyum ve metal yansıtıcı arasında tampon bölge oluşturarak parazitik soğurmaları en aza indirmektir. Bütün yapı alttaş olarak cam üzerinde bulunmaktadır. Yapıdaki kırınım ağının kenar kalınlıkları özellikle ince seçilmiştir. Bunun nedeni tam kare bir yapının üzerine kaplanacak gerçek bir kaplamanın kenar kalınlıkları ya hiç olmayacağından ya da çok az olacağındandır. Bu çalışmada amaç kırınım ağının 150 nm kalınlığında düz bir amorf silisyuma oranla soğurmanın ne kadar artacağını gözlemlemektir.



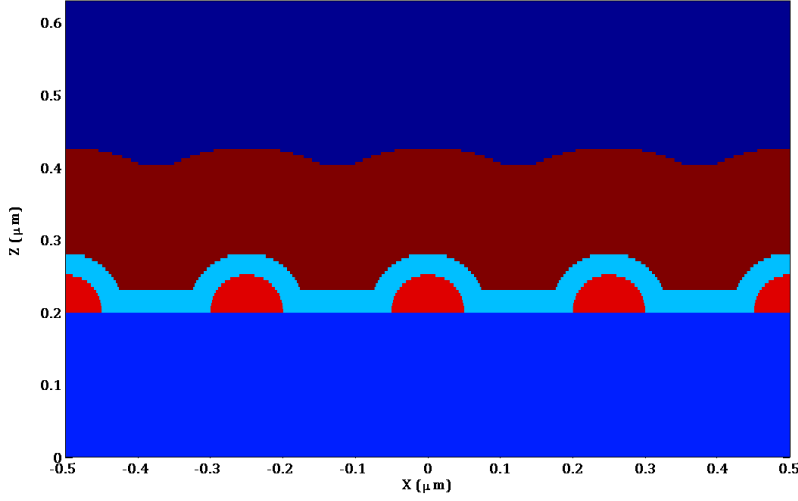
Şekil 28. Sayısal hesapta kullanılan yapının kırınım indeks haritası

Aşağıdaki grafiklerde (Şekil 29) hesaplanan yapının tamamında meydana gelen soğurmadır. Teorik olarak RCWA metodu yalnızca yansıma ve geçmeyi bire oranla hesapladığı için, soğurmaya yansıma ve geçmenin toplamını birden çıkartarak buluyoruz. Soldaki grafikte görüldüğü gibi ayırıcı kaplamanın kalınlığı arttıkça yakın kızılötesi bölgedeki soğurma azalmaktadır. Bu etki fiziksel olarak beklenen bir etkidir. Metalin oluşturduğu saçılma etken bölgeye ulaşmadan önce ikinci bir katmandan geçmek zorundadır. Buna rağmen düz bir amorf silisyum katmanına oranla soğurma çok artmıştır. Bu soğurmanın tamamını etken bölgeye maletmek yanlış olacaktır. Metalin soğurma katsayısı ve bu boyutlardaki plazmonik rezonanslar soğurmanın bir kısmını meydana getirmektedir. Fakat metalin plazmonik rezonansı daha çok görünür bölgede kalmaktadır bundan dolayı yakın kızılötesi bölgedeki soğurma tamamen etken bölgeye maledilebilir. İkinci grafikte de görüldüğü gibi kırınım açılı olan yapıların soğurmasını düz yapının soğurmasına böldüğümüz zaman yakın kızılötesi bölgede elde edilen artırım 4-5 kattır.



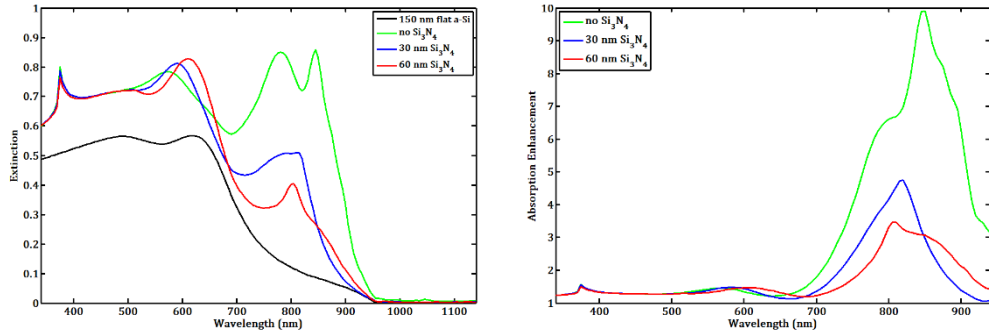
Şekil 29. Değişik kalınlıklarla elde edilen soğurma ve soğurma artırım grafikleri

Yukarıdaki senaryo hesap kolaylığı için seçilmiştir. RCWA tekniğini kullanarak hesaplama kolaylığı göz önünde bulundurulmuştur. Fakat bu durum gerçekçi değildir. Aşağıdaki şekilde (Şekil 30) daha gerçekçi bir durum söz konusudur. Metal parçacıklar yarım daire şeklinde modellenmiş ve dolayısıyla kaplama kalınlıkları ve şekilleri daha gerçekçi olmuştur.



Şekil 30. Yarım daire şeklinde modellenmiş metal parçacıklar

Aşağıdaki grafikler (Şekil 31) incelendiğinde, kare kırınımı ağından oluşan yukarıdaki örneğin gerçek sistemi temsil etmek için uygun olduğu anlaşılmaktadır. İki temsilin de aynı eğilimleri gösterdiği 60 nm yakınlarındaki tepelerin hareketine bakılarak anlaşılabilir.

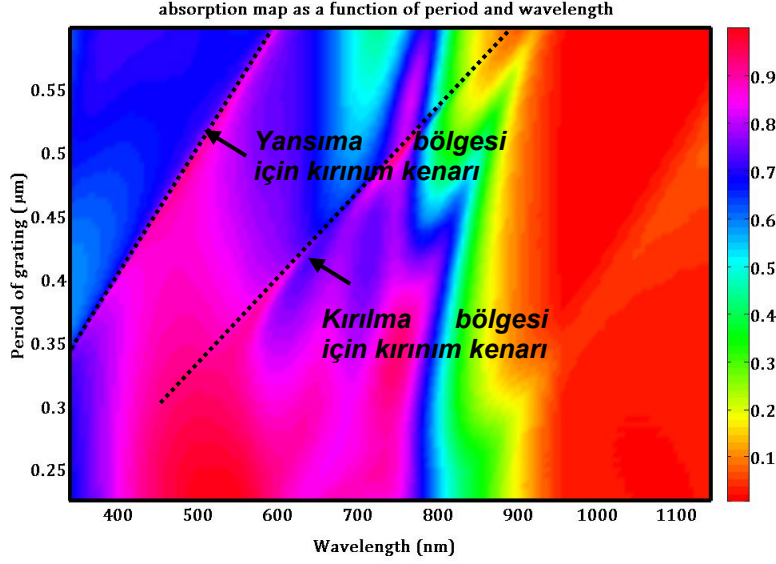


Şekil 31. Yarım daire şeklinde modellenmiş metal parçacıkların değişik kalınlıklarla elde edilen soğurma ve soğurma arttırımı grafikleri

Bu teorik çalışmadan çıkartılacak sonuç, kırınım ağından oluşan arka yansıtıcının tayfın her bölgesinde soğurmayı arttırdığıdır. Metalin plazmon rezonanslarının 400 nm ile 600 nm arasında olduğu düşünüldüğünde, bu bölgedeki soğurmanın bir kısmını metale ait olması beklenebilir. Dolayısıyla sistemden elde edilen yakın kızılötesi bölgedeki artırım tamamen

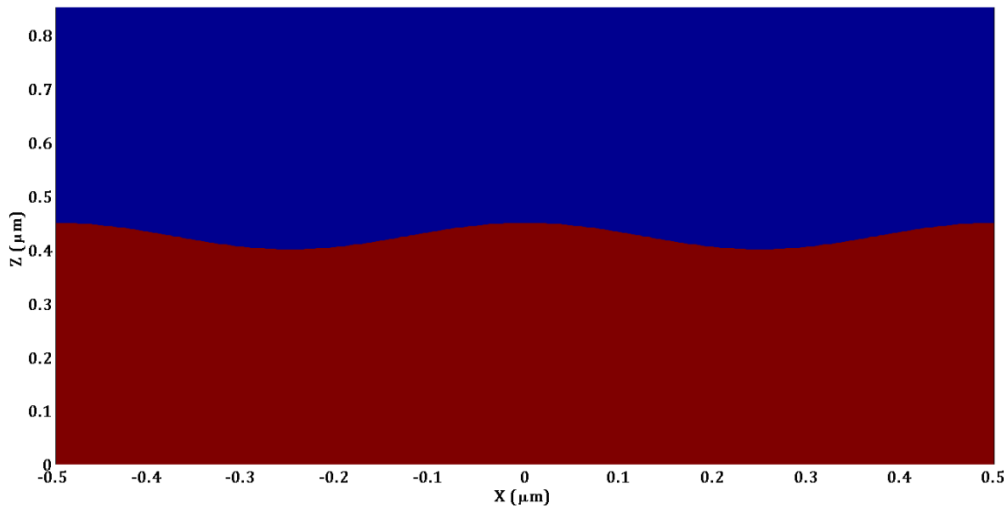
düz olan amorf silisyuma oranla 4-5 kat fazladır. Bu bilgi bu şekilde üretilecek olan gözelerin etkinliklerinin düz, geleneksel gözelerle oranla daha iyi olacağı sonucunu göstermektedir.

Aşağıda çalışmanın bütünlüğü açısından, kare kırınım ağına periyodun soğurma ile ilişkisini gösteren, renk haritası çıkarılmıştır (Şekil 32).



Şekil 32. Kare kırınım ağına periyodun soğurma ile ilişkisini gösteren renk haritası.

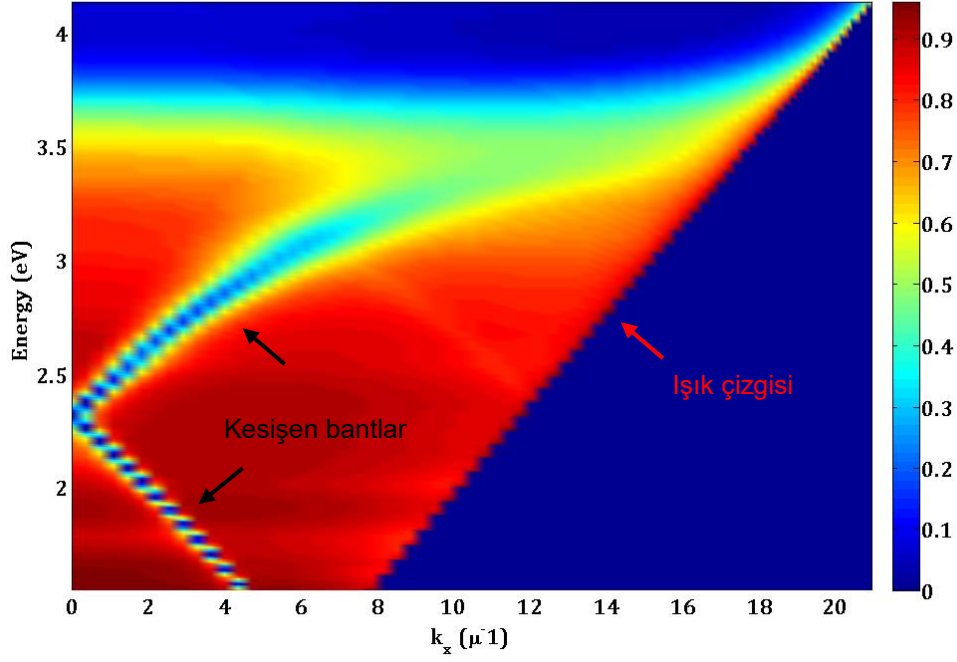
Son olarak aşağıda (Şekil 33) girişim litografisiyle üretilebilecek diğer bir çeşit kırınım ağı olan sinüzoidal kırınım ağı için yapılmış başlangıç teorik çalışmalarından örnekler verilmiştir. İlk olarak 500 nm periyotlu 50 nm genliğe sahip olan ve temsili çizimi aşağıdaki gibi olan saf sinüzoid kırınım ağı verilmiştir.



Şekil 33. Saf sinüzoid kırınım ağı

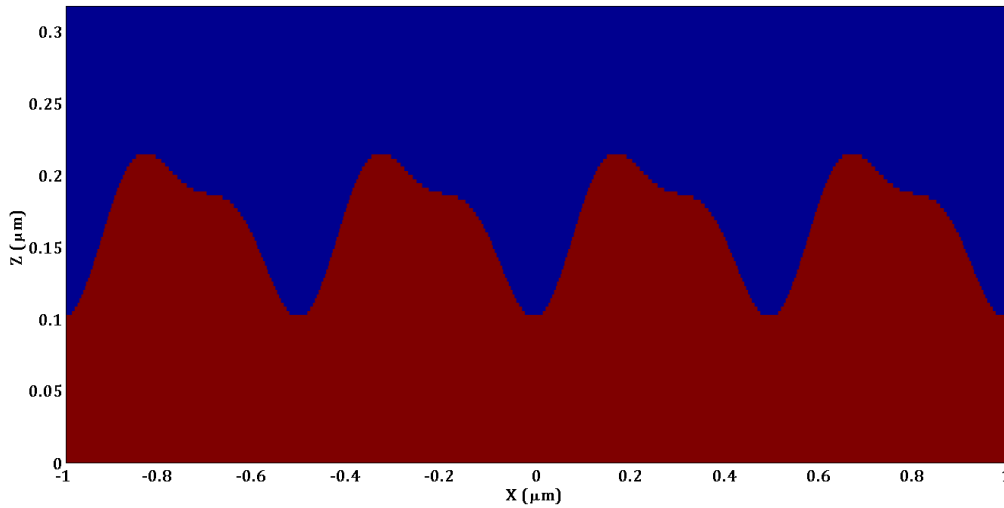
Aşağıda (Şekil 34) saf sinüzoid kırınım ağı için yansıma renk haritası şeklinde dağılım diyagramı verilmiştir. Şekilde de gösterildiği gibi periyodiklikten kaynaklanan çoklu bantların

kesişmesi ve herhangi bir fotonik bant aralığının oluşmamasının sebebi, bantların kesiştiği periyotta yıkıcı girişimle plazmonik kipi söndürecek bileşenin olmamasıdır.



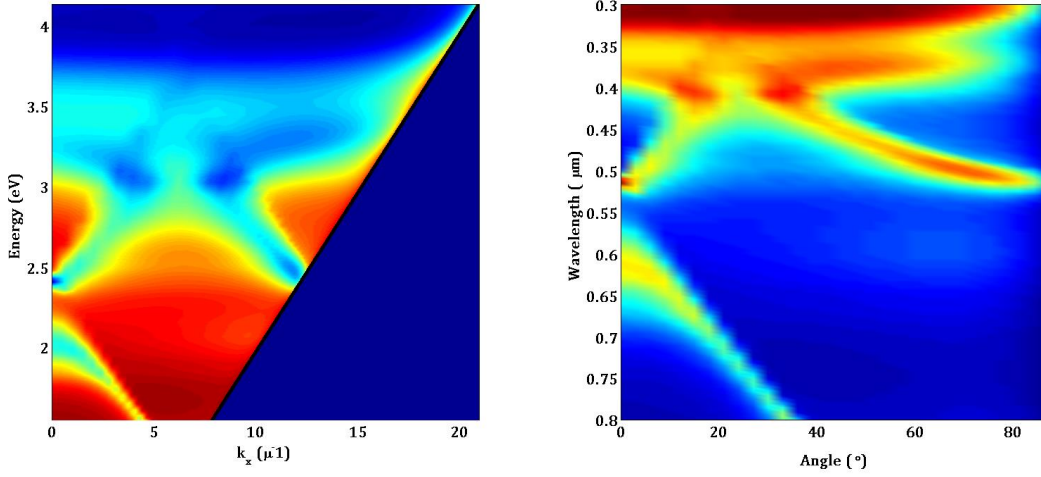
Şekil 34. Saf sinüzoid kırınım ağı için yansıma renk haritası şeklinde dağılım diyagramı

İkinci olarak aşağıda (Şekil 35) yukarıdaki yapıda bant aralığı oluşturacak katkı eklediğimiz çift harmonikli kırınım ağının temsili şeklini ve renk haritasını veriyoruz.



Şekil 35. Çift harmonikli kırınım ağı

Yapının periyodu 500 nm ve sinüzoidlerin genlikleri 50 nm ve 20 nm dir. Aralarındaki faz farkı $\pi/2$ 'dir. Aşağıda da (Şekil 36) bu yapıya ait yansıma haritası ışığın geliş açısı ve dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir.



Şekil 36. Çift harmonikli kırınım ağı için yansıma renk haritası şeklinde dağılım diyagramı

4.2.2 Plazmonik nano parçacıkların çiftlenmesinin yüksek harmonik çevriminin arttırılmasına katkısı

Plazmonik yapılarda doğrusal olmayan çevrimin elde edilmesi başlığı altında yürütülen teorik çalışmalar, iki plazmonik nano-yapının eşleşmesi ile ortaya çıkan Fano rezonans sayesinde ikinci harmonik çevrimin 30 kat civarı arttırılabileceğini göstermiştir. Bu sonuç Journal of Optics'te yayınlanmıştır [4 no'lu proje çıktısı].

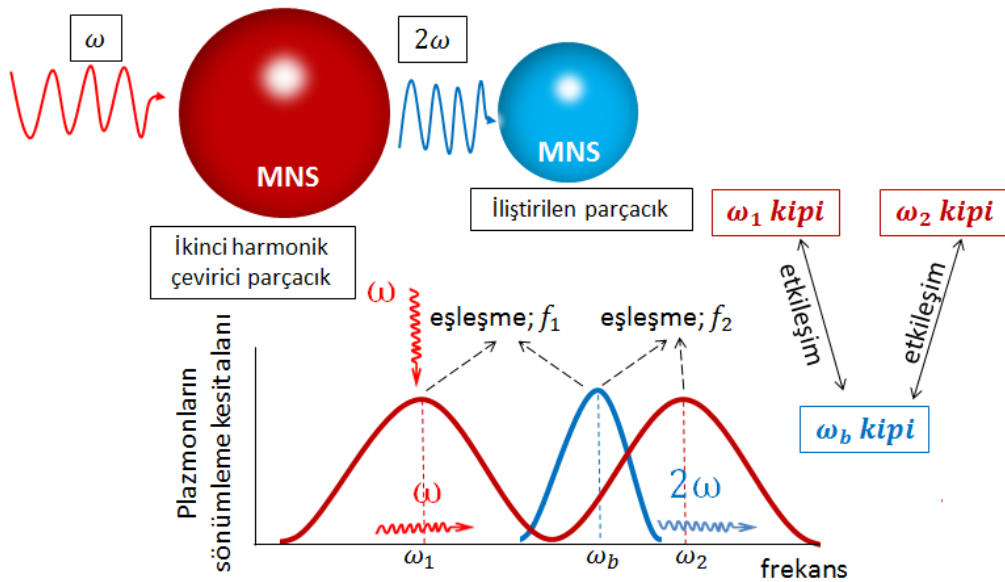
Oluşturulan modelde, biri tek kip, diğeri iki kip destekleyen iki metal nanoparçacık (MNP) sistemi ele alınmıştır. Bu modeli geliştirmedeki amaç, zaten tek başına ikinci harmonik çevrim yapabilen iki kip destekleyen parçacığa, tek kip destekleyen, basit, ikinci bir parçacık ilıştirdiğimizde ikinci harmonik çevrimin ne ölçüde arttırılabileceğini anlamaktır.

İki kip destekleyen parçacığın rezonansları sırası ile ω_1 ve ω_2 'dir. Bu frekansların ilki lineer ikincisi ise ikinci harmonik frekansa karşılık gelmektedir ve parçacığın ikinci harmonik çevrimi sağlayabilecek bir geometrik yapıya sahip olduğu kabul edilmiştir. O halde bu parçacığın ω_1 ile salınan ilk kipi uyarıldığında, eğer yeterince yoğunlaştırılmış bir polarizasyon indüklenebilirse, gelen ışığın iki katı frekansa sahip olan ikinci harmonik polarizasyon elde edilebilmesi mümkündür. Ancak ikinci harmonik polarizasyon lineer polarizasyona göre çok küçük olduğu için, deneylerde bu sinyalin gözlenebilmesi ancak çok güçlü atımlı lazerlerle mümkün olabilmektedir. Sürekli dalga kaynağı kullanılan deneylerde ise ikinci harmonik frekansın gözleendiği durumlar literatürde bulunmamaktadır. Eğer ikinci harmonik çevrim, ikinci bir parçacığın sisteme sokulması ve Fano rezonans eşleşmesi sağlanarak arttırılabilirse, bu durum daha düşük enerjili lazerlerin kullanıldığı deneylerde de

doğrusal olmayan sinyalin gözlenmesi için ümit verici olabilir. Tek kip destekleyen parçacık ikinci harmonik çevirici parçacığa ilişitirildiğinde, Fano rezonansı adı verilen, sistemde meydana gelen polarizasyonların girişimleri sayesinde doğrusal olmayan frekanstaki plazmonların sayısının artması mümkündür ve istenen budur. Tek kip destekleyen parçacığın rezonansı ω_b 'dir ve bu frekansın ω_1 ile ω_2 frekansları arasında bir yerde olduğu kabul edilmiştir. ω_1 ve ω_2 frekansları ile salınan polarizasyon alanları ile sisteme ilişitiren parçacığın polarizasyon alanları girişim gösterecek ve ikinci harmonik çevirim değeri, eşleşme terimleri optimize edilerek artırılabilir.

Burada ikinci harmonik plazmonların sayısının artışının altında yatan neden Fano rezonansı adı verilen, plazmon polarizasyon alanlarının girişimleri ile kipler arasında sağlanan enerji transferleridir. Eşleşen parçacıklardan birinin yaşam süresini diğerine göre bir basamak daha fazla ise, sistemde kayda değer derecede Fano rezonansı gözlenir ve eşleşme parametreleri uygun şekilde seçilerek ikinci harmonik çevirim artırılabilir ya da baskılanabilir.

Sistemin uyarılması ve sistemde meydana gelen polarizasyon alanları Şekil.37'de gösterilmiştir. Sistemde yaratılan ikinci harmonik plazmonların sayısını ve eşleşmelerin getirdiği artışı hesaplayabilmek için önce sistemin enerji operatörünü, yani Hamilton'ı yazılır, sonra Heisenberg deklami ile osilasyon operatörlerinin eşleşmiş diferansiyel denklemleri elde edilir. Bu denklemler sistemin dinamiğini anlatan, doğrusal olmayan eşleşmiş diferansiyel denklemlerdir ve yaklaşım yapılarak tam analitik olarak ya da yaklaşımsız sayısal olarak çözülebilir.



Şekil 37. Sistem ω frekansındaki kaynak alan ile sürülür ve kırmızı renk ile gösterilen, ikinci harmonik çevirici parçacığın ilk kipi olan ω_1 kipi uyarılır. Meydana gelen çok güçlü ve lokalize plazmon alanındaki ω plazmon çiftlerinden bazıları yok olarak 2ω 'lık plazmonlara dönüşürler. 2ω 'lık plazmon alanı ω_2 kipi ile desteklenmektedir. Sisteme iliştirilen, mavi renkte gösterilen ve ω_b kipini destekleyen parçacık sistemdeki her iki polazirasyon alanı ile de eşleşir. Bu eşleşmelerin şiddeti modelde f_1 ve f_1 kompleks sabitleri ile ele alınmıştır.

Sistemin enerjisini aşağıdaki Hamilton (\hat{H}) olarak yazabiliriz. İlk terim (\hat{H}_a) ikinci harmonik çevirimi yapan ilk çevirici MNP'ye aittir. \hat{a}_1 ve \hat{a}_2 operatörleri ω_1 ve ω_2 kiplerindeki plazmon sayılarını ölçmektedir. İkinci terim (\hat{H}_b) ise çevirim yapmayan ikinci MNP'ye aittir ve \hat{b} operatörü ω_b kipindeki plazmon sayısını ölçer. Üçüncü terim (\hat{H}_{int}) ise etkileşim enerjisidir. f_1 ve f_1 genliğindeki örtüşme integralleri ile orantılı olarak \hat{a} ve \hat{b} operatörleri içerir. Dördüncü terim (\hat{H}_{source}) sistemin üzerine düşen ve aktiviteyi besleyen ω frekansındaki ışık kaynağını temsil etmektedir. Son olarak beşinci terim (\hat{H}_{SH}) ikinci harmonik çevriminin enerjisini göstermektedir. Burada iki \hat{a}_1 plazmonunun yok olarak tek bir \hat{a}_2 plazmonunun oluşturulduğu durumları sayan operatörleri görmekteyiz. Bu durumun görülme olasılığı ikinci derece suseptabilite terimi olan $\chi^{(2)}$ ile verilir.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{H}_{int} + \hat{H}_{source} + \hat{H}_{SH} \\ \hat{H}_a &= \hbar\omega_1\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1 + \hbar\omega_2\hat{a}_2^\dagger\hat{a}_2 \\ \hat{H}_b &= \hbar\omega_b\hat{b}^\dagger\hat{b} \\ \hat{H}_{int} &= \hbar(f_1\hat{a}_1^\dagger\hat{b} + f_1^*\hat{a}_1\hat{b}^\dagger) + \hbar(f_2\hat{a}_2^\dagger\hat{b} + f_2^*\hat{a}_2\hat{b}^\dagger) \\ \hat{H}_{source} &= i\hbar(\hat{a}_1^\dagger\varepsilon_p e^{-i\omega t} - \hat{a}_1\varepsilon_p^* e^{i\omega t}) \\ \hat{H}_{SH} &= \hbar\chi^{(2)}(\hat{a}_2^\dagger\hat{a}_1\hat{a}_1 + \hat{a}_1^\dagger\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2)\end{aligned}$$

Kuantum mekaniğine göre herhangi bir \hat{A} gözlemlenebilir için hareket denklemi Heisenberg bağıntısından çıkarılabilir:

$$i\hbar\frac{d\hat{A}}{dt} = [\hat{A}, \hat{H}]$$

Buna göre \hat{a}_1 , \hat{a}_2 ve \hat{b} operatörlerini, beklenen değerleri olan α_1 , α_2 ve α_b ile gösterip γ_1 , γ_2 ve γ_b sönümlenme katsayılarını kattığımızda:

$$\begin{aligned}\dot{\alpha}_1 &= (-i\omega_1 - \gamma_1)\alpha_1 - if_1\alpha_b + \varepsilon_p e^{-i\omega t} - 2i\chi^{(2)}\alpha_1^*\alpha_2 \\ \dot{\alpha}_2 &= (-i\omega_2 - \gamma_2)\alpha_2 - if_1\alpha_b - i\chi^{(2)}\alpha_1^2 \\ \dot{\alpha}_b &= (-i\omega_b - \gamma_b)\alpha_b - if_1\alpha_1 - if_2\alpha_2\end{aligned}$$

şeklinde hareket denklemleri elde etmiş oluruz. Bu denklem sistemini yaklaşımda bulunmadan, sayısal olarak çözmeden önce, çiftlenmelerden birini ihmal ederek, kararlı durum için tam analitik çözümlere bakalım. ω_1 ile ω_b kipleri arasındaki çiftlenmeyi iptal edelim, yani $f_1 = 0$, ve kolaylık olsun diye $f_2 = f$ olarak alalım. Kararlı durumda osilasyon modları için aşağıdaki çözüm formlarını kullanabiliriz.

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \tilde{\alpha}_1 e^{-i\omega t} \\ \alpha_2 &= \tilde{\alpha}_2 e^{-i2\omega t} \\ \alpha_b &= \tilde{\alpha}_b e^{-i2\omega t}\end{aligned}$$

Bu formları kullanarak bulduğumuz çözüm aşağıdaki gibidir:

$$\tilde{\alpha}_2 = \frac{-i\chi^{(2)}}{\frac{|f|^2}{i(\omega_b - 2\omega) + \gamma_b} + i(\omega_2 - 2\omega) + \gamma_2} \tilde{\alpha}_1^2$$

Bu çözümün paydasında bulunan f , ω_b , γ_b gibi çiftlenme terimlerini kullanarak α_2 osilasyonunun değerini ayarlayabiliriz. Bu denklemin mutlak karesi sistemdeki ikici harmonik plazmonların sayısını vereceğinden, çiftlenme sayesinde ikinci harmonik çevirim artırımını sağlayabiliriz sonuncunu çıkarabiliriz.

Heisenberg denklemleri kullanılarak elde eden eşleşmiş doğrusal olmayan denklemler herhangi bir yaklaşım yapılmaksızın MATLAB'da sayısal olarak çözülmüş ve α_1 , α_2 ve α_b osilasyonlarının zamanla nasıl seyrettiği sayısal olarak elde edilmiştir. Uyarımların üzerinden uzunca bir zaman geçmesi durumunda her bir kiplin ağırlıklı olarak ω ve 2ω terimleri içerdiğini kabul edebiliriz:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \alpha_1^{(1)} e^{-i\omega t} + \alpha_1^{(2)} e^{-i2\omega t} \\ \alpha_2 &= \alpha_2^{(1)} e^{-i\omega t} + \alpha_2^{(2)} e^{-i2\omega t} \\ \alpha_b &= \alpha_b^{(1)} e^{-i\omega t} + \alpha_b^{(2)} e^{-i2\omega t}\end{aligned}$$

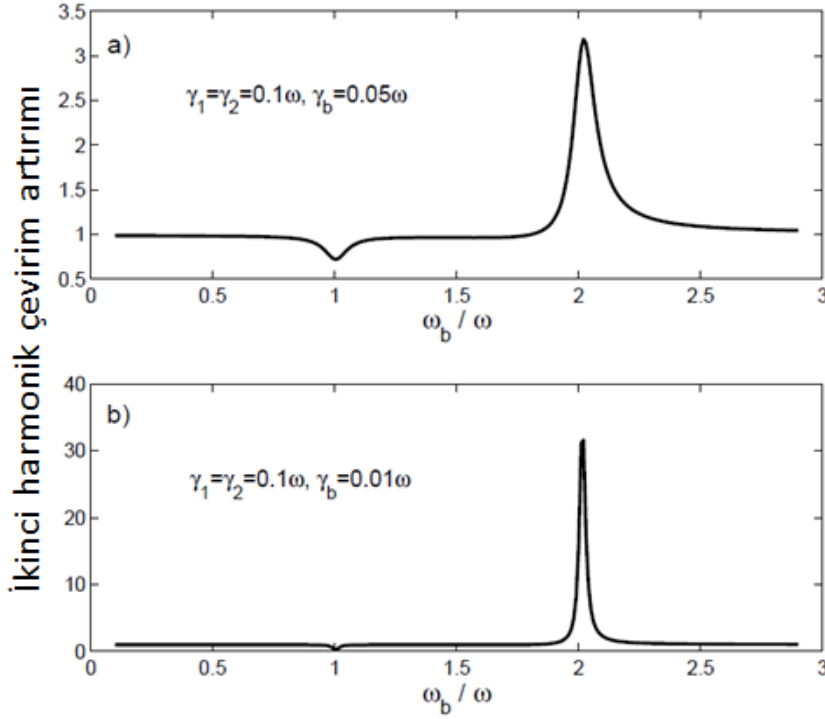
2ω frekansında salınan plazmon sayısı

$$n \equiv |\alpha_1^{(2)}|^2 + |\alpha_2^{(2)}|^2 + |\alpha_b^{(2)}|^2$$

olarak bulunur.

Örnek olarak bir plazmonik MNP çiftlenmesi durumunu gerçekçi değerleri kullanarak hesapladığımızda yaklaşık 30 kata yakın bir artırım elde edilebileceği görülmektedir (Şekil.38)

Rastgele seçilen farklı $f_1 - f_2$ değerleri için maksimum artırım 2ω dolaylarında çıkmaktadır, bu yüzden ω_b 'nin 2ω dolaylarındaki farklı değerleri sabit alınarak değişen $f_1 - f_2$ değerleri için ikinci harmonik çevirim artırımı hesapları yaptırılmıştır.



Şekil 38. Artırım faktörü sistemdeki 2ω plazmon sayısının iki parçacığın çiftlendiği ve çiftlenmediği durumlardaki değerlerinin birbirine oranı olarak tanımlanır. Buna göre ikinci harmonik çevirim artırımı tek kip destekleyen parçacığın rezonans frekansı $\omega_b = 2.02\omega$ koşulunu sağladığından maksimum olarak bulunmuştur. Seçilen parametreler şöyledir:

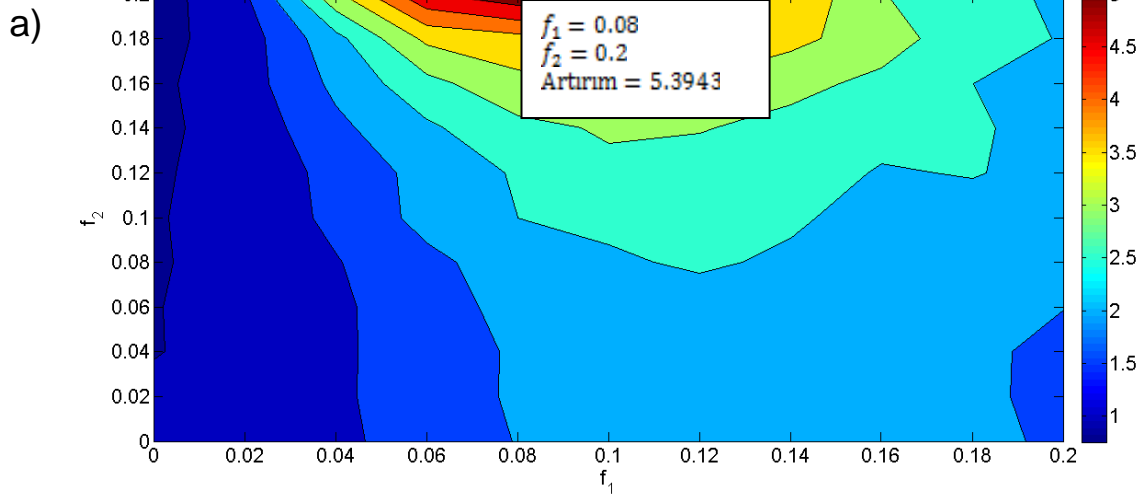
(a): $f_1 = 0.02\omega, f_2 = 0.08\omega, \gamma_1 = \gamma_2 = 0.1\omega, \gamma_b = 0.05\omega, \varepsilon_p = 0.01\omega$

(b): $f_1 = 0.02\omega, f_2 = 0.08\omega, \gamma_1 = \gamma_2 = 0.1\omega, \gamma_b = 0.01\omega, \varepsilon_p = 0.01\omega$

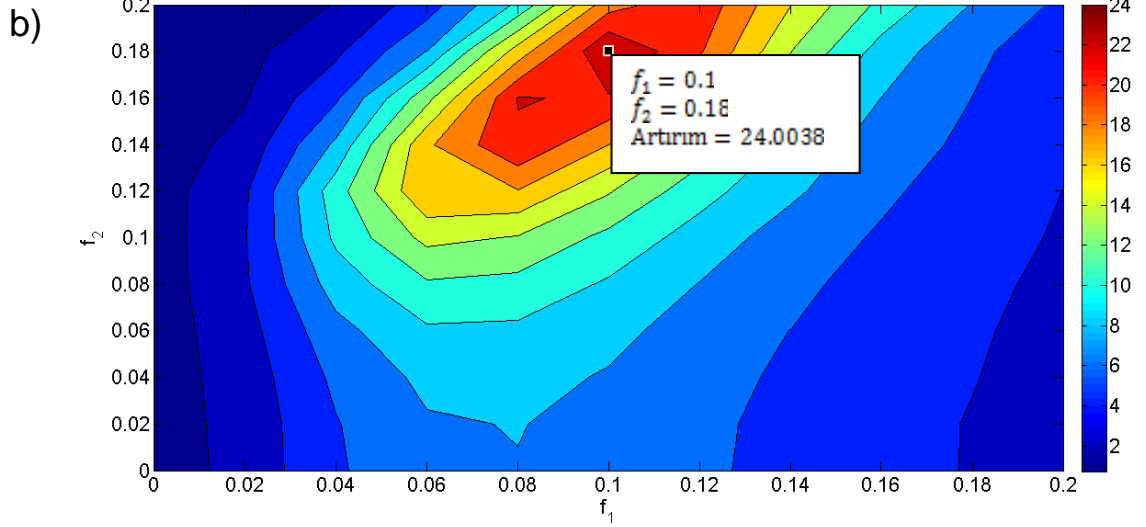
(b)'deki parametrelerle yapılan hesapta maksimum artırım yaklaşık 32 olarak bulunur.

Şekil 39'daki grafikler sırası ile a) $\omega_b = 1.95\omega$, b) $\omega_b = 1.99\omega$, c) $\omega_b = 2.03\omega$, d) $\omega_b = 2.07\omega$ ve e) $\omega_b = 2.11\omega$ noktalarında, farklı $f_1 - f_2$ değerleri için hesaplanan ikinci harmonik çevirim artırımlarını göstermektedir. Buna göre Şekil 39.d'deki $\omega_b = 2.07\omega$, $f_1 = 0.18$, $f_2 = 0.06$ parametre değerleri kullanıldığında artırımın 40'ın üzerine çıktığı görülmektedir.

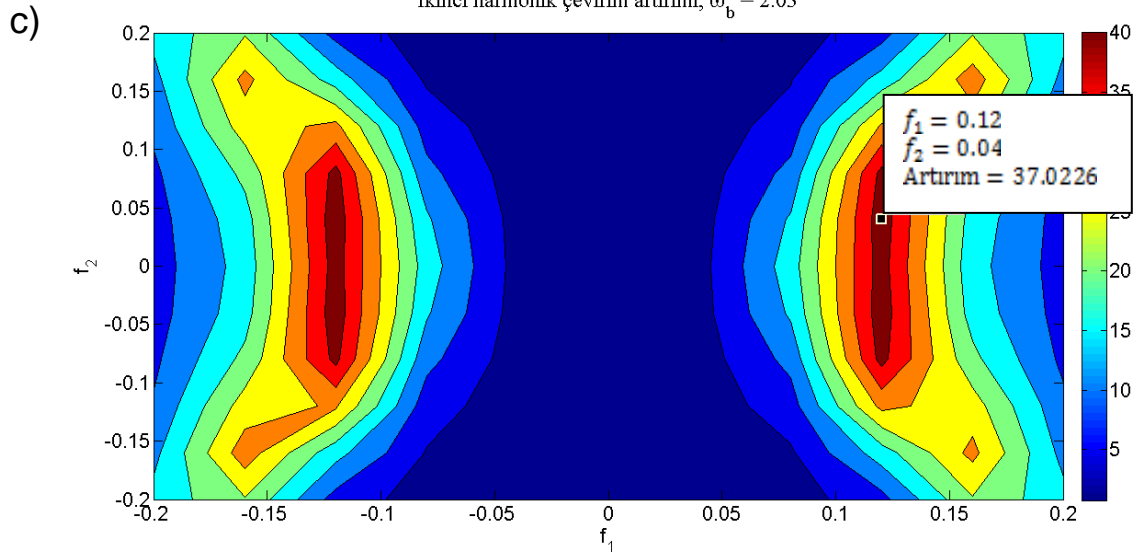
İkinci harmonik çevirim artırımı, $\omega_b = 1.95$

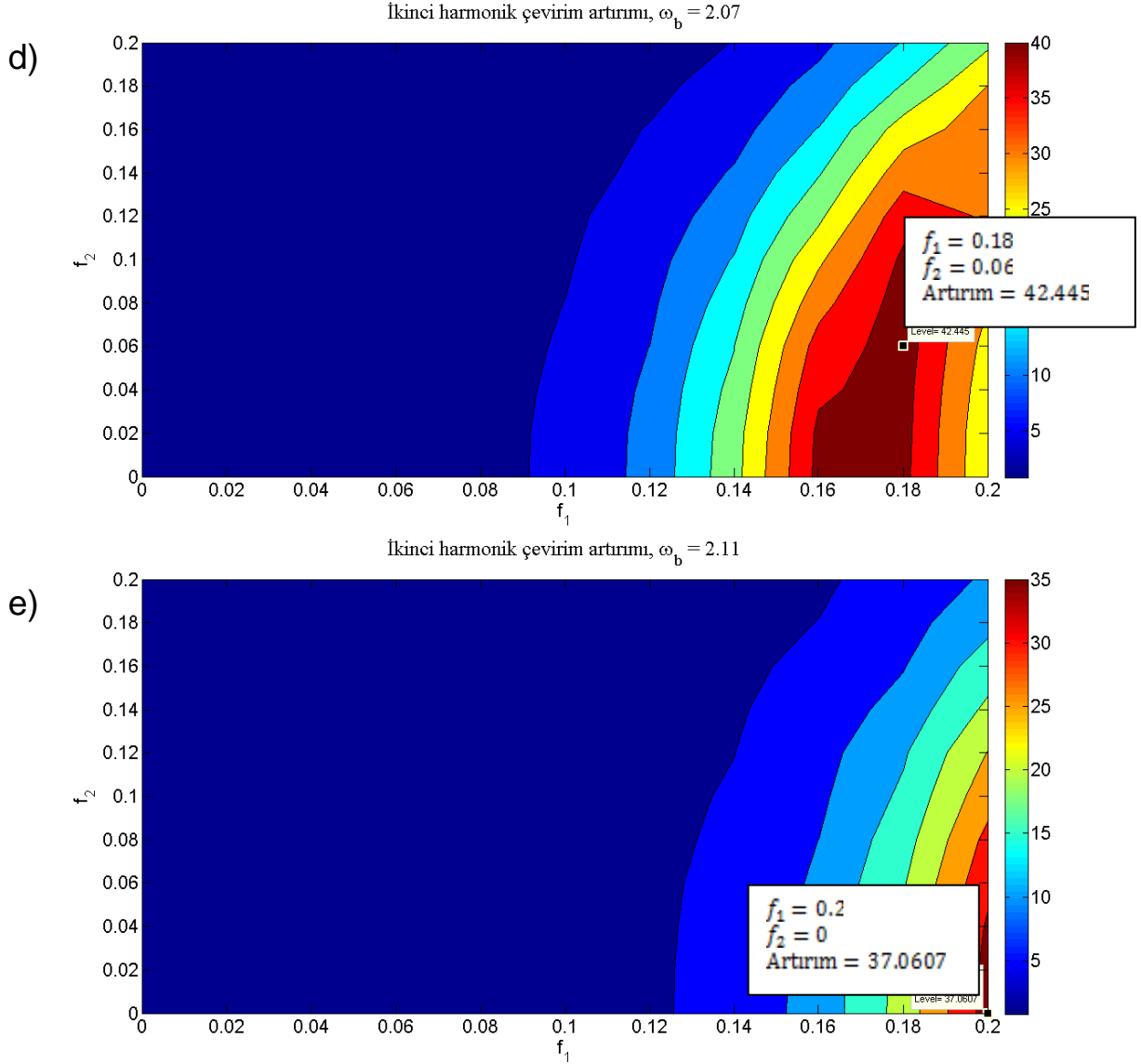


İkinci harmonik çevirim artırımı, $\omega_b = 1.99$



İkinci harmonik çevirim artırımı, $\omega_b = 2.03$





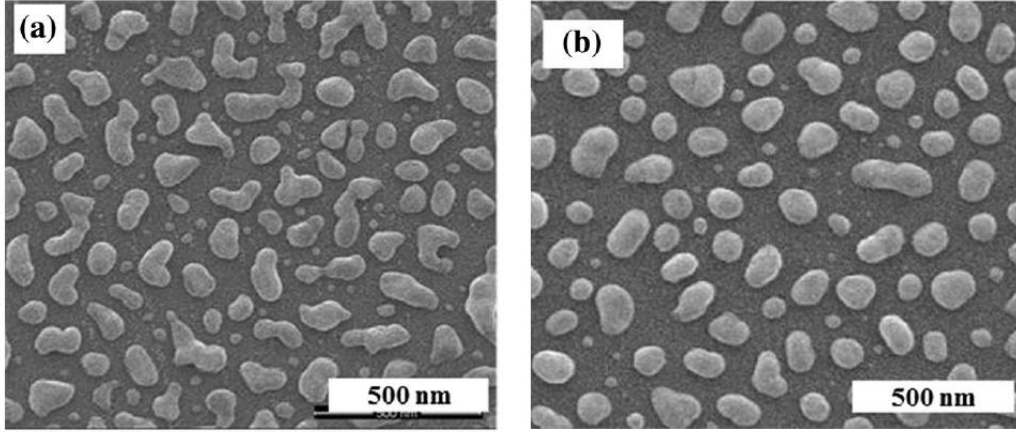
Şekil 19. ω_b 'nin 2ω dolaylarındaki farklı değerleri sabit alınarak değişen $f_1 - f_2$ değerleri için ikinci harmonik çevirim artırım grafikleri.

4.3 Doğrusal olmayan etkinlikli plazmonik nano yapıların güneş pili prensibi ile bütünleştirilmesi

4.3.1 Isı ile yüzey ıslatma metoduyla üretilmiş gümüş nanoparçacıklar yardımıyla fotoakım artırımı

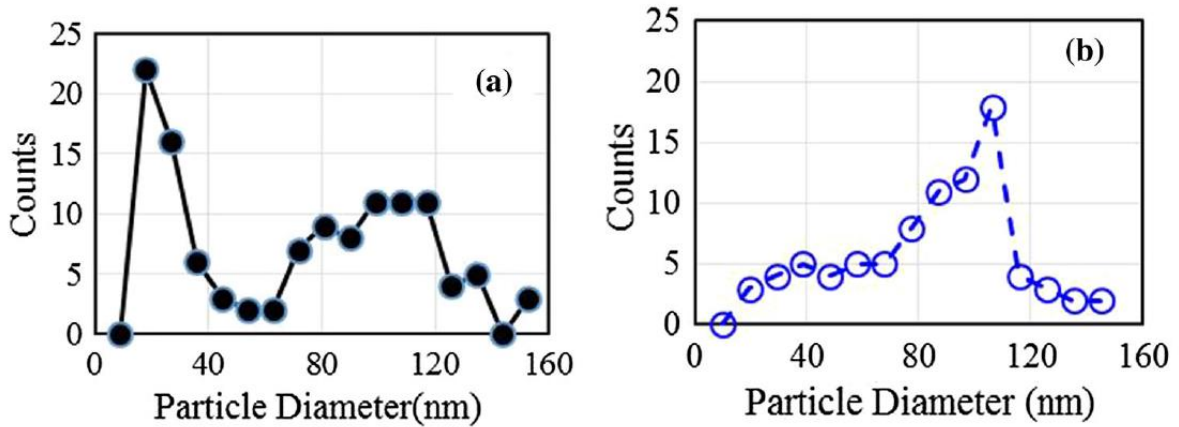
İkinci iş paketi çerçevesinde gerçekleştirilen RCWA simülasyon çalışmalarında kırınım ağlarının fotoaktif malzemenin spectral cevabının yakın kızılötesi bölgede artırım sağladığı gösterilmiştir. Bu öngörü ısı ile yüzey ıslatma metoduyla elde edilmiş gümüş nanoparçacıklar için birinci derece yakınsama olarak kullanıldığında sonuçların deney ile tutarlılığı dikkat çekicidir. GÜNAM bünyesinde gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda projemiz kapsamındaki

çalışmalar literatüre katkıda bulunan bir yayına dönüşmüştür (5 No'lu Proje Çıktısı). Aşağıda SEM resimleri (Şekil 40) gösterilen gümüş nanoparçacık yapıların üzerine ayırıcı bir kaymandan sonra fotoaktif amorf silisyum kaplayarak yaptığımız çalışmada kızılötesi bölgede ikinci iş paketinde öngörülen arttırımı elde ettik.



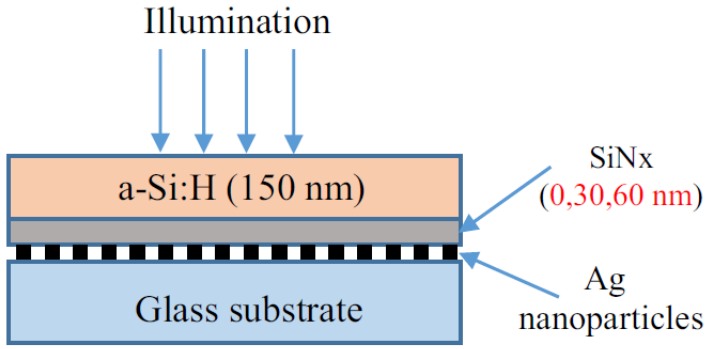
Şekil 40. Isıl işlem ile yüzey ıslatma metoduyla üretilen gümüş nano parçacıklarının SEM resimleri

Bu mikrograflar yardımıyla ile hesaplanmış parçacık dağılımı grafikleri (Şekil 41) birinci derece yakınsama olarak hesaplanan simülasyonlarda periyot bilgisini sağlamıştır.



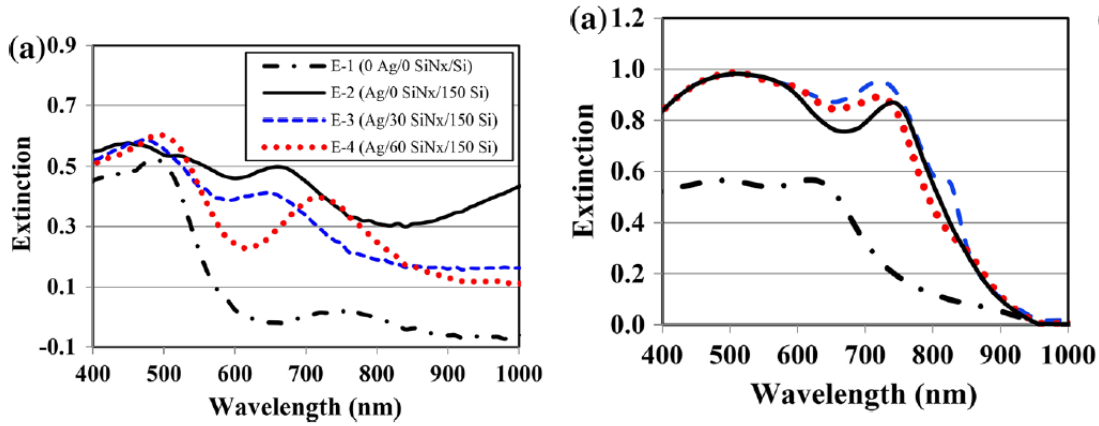
Şekil 41. SEM resimlerinden faydalanılarak ortaya konulan parçacık çap dağılım grafikleri.

Yukarıdaki yapılar kullanılarak, fotoakım ölçmek amacıyla üzerlerine amorf silisyum PECVD yöntemiyle kaplanmıştır. Fakat gümüş ve amorf silisyumun doğrudan temas halinde olması nedeniyle ışık ile etkileşimden kaynaklanan fotoelektronlar kontaklara ulaşmadan ve akım üretmeden yapının içinde kaybedilmiştir. Bu durumu engellemek için gümüş ve amorf silisyum arasına elektiriksel ayırıcı olarak PECVD yardımıyla silisyum nitrat kaplanmıştır (Şekil 42).



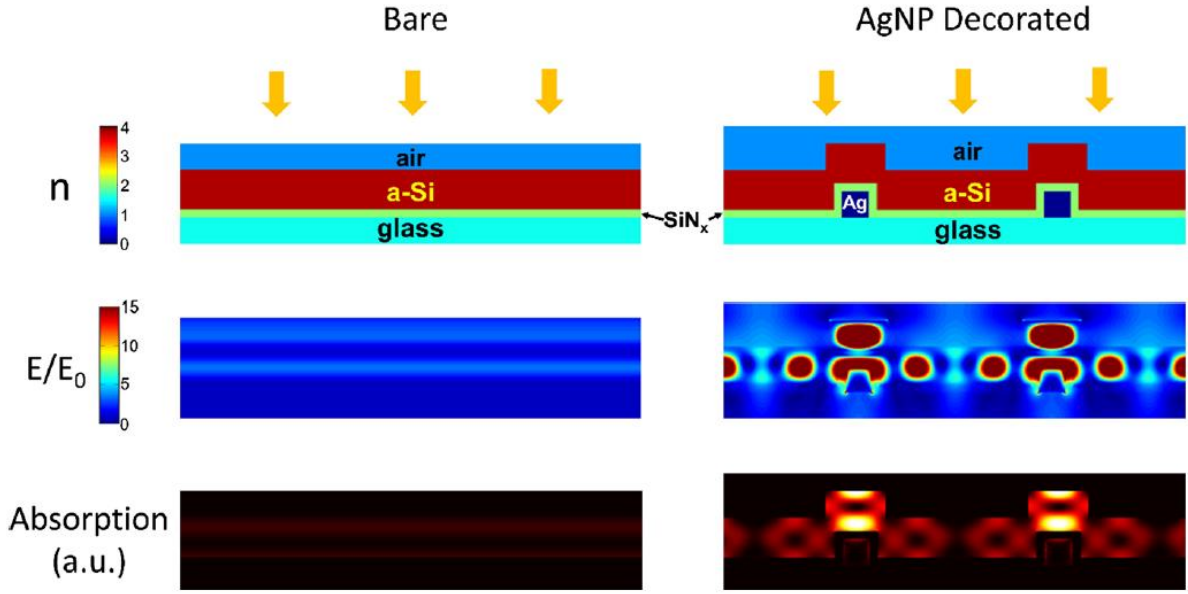
Şekil 42. Üretilen yapıların grafik şeması; cam alttaş üzerine kaplanmış gümüş nanoparçacıklar, üzerinde ayırıcı nitrat tabakası ve üzerinde fotoaktif amorf silisyum tabakası.

Sonuç olarak bu yapılardan ölçülen spectral fotoakım eğrileri aşağıdaki (Şekil 43) grafikler üzerinde gösterilmektedir. Bu çalışmada ayrıca ayırıcı silisyum nitrat tabakası kalınlığı üzerine bir eniyileme süreci de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 43. a Üretilen yapıların deneysel ölçümleri, **b** Birinci yakınsama olarak kırınım ağlarından elde edilen simulasyon verileri

Simulasyon hesapları için kullanılan yapılar ve yakın kızılötesi bölgedeki bir dalgaboyunda yapıların gösterdiği elektromanyetik alan dağılımı aşağıdaki (Şekil 44) grafikte gösterilmiştir.

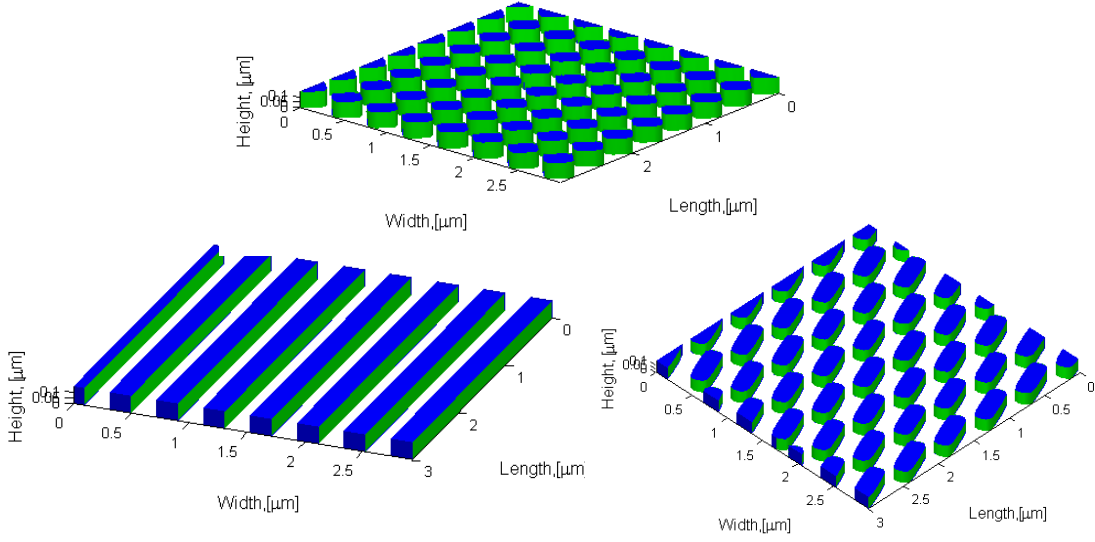


Şekil 44. Simulasyonu gerçekleştirilen yapılar ve aynı dalgaboyunda düz ve kırınım ağıyla şekillendirilmiş yapıların elektromanyetik alan kıyaslaması.

Bu çalışma Journal of Nanoparticle Research akademik dergisinde “Optimized spacer layer thickness for plasmonic-induced enhancement of photocurrent in a-Si:H” başlığı ile yayımlanmıştır.

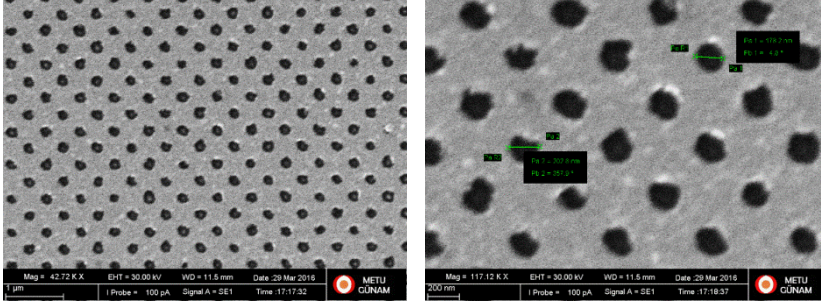
4.3.2 Plazmonik kırınım ağlarının ve iki boyutlu kırınım ağlarının girişim litografisiyle üretilmesi

Girişim litografisi yöntemiyle sadece kırınım ağları değil uygulayabileceğimiz çiftli pozlamalarla iki boyutlu yüzeyde her iki yönde periyodik parçacık ve deşik ağları oluşturabiliriz. Ayrıca bu oluşacak yapıları hazırladığımız bir kod parçasıyla önceden tahmin etmek mümkün olmuştur. Çift pozlamayı yapmak için her zaman uyguladığımız rutin pozlama süresinin yarısında ilk pozlamayı ve diğer yarısında da 0 ile 45 derece arasında düzlemde döndürülmüş numuneyi kullandık. Bu sayede kare, üçgen ve paralelkenar parçacık ağları elde etmek mümkün oldu. Aşağıda yazdığımız kod sayesinde tahmin ettiğimiz yapılar görünmektedir (Şekil 45).



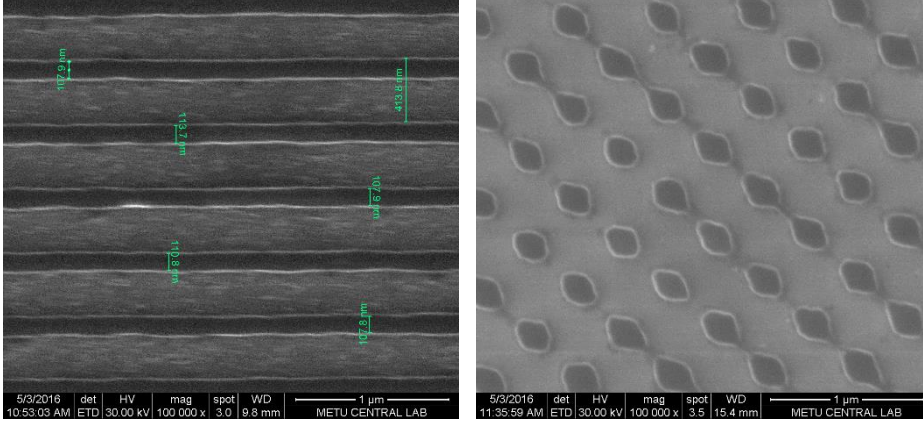
Şekil 45. Kendi hazırladığımız kod ile tahmin ettiğimiz yapılar.

Yine aşağıda (Şekil 46) yukarıdaki sürece uygun üretilmiş 2 boyutlu kare deşik ağını görüyorsunuz. Yapı tamamen gümüşten oluşmaktadır, hiçbir şekilde fotodirenç kalmamıştır ve sonraki adımlarda uygulanabilecek işlemlere hazır durumdadır.

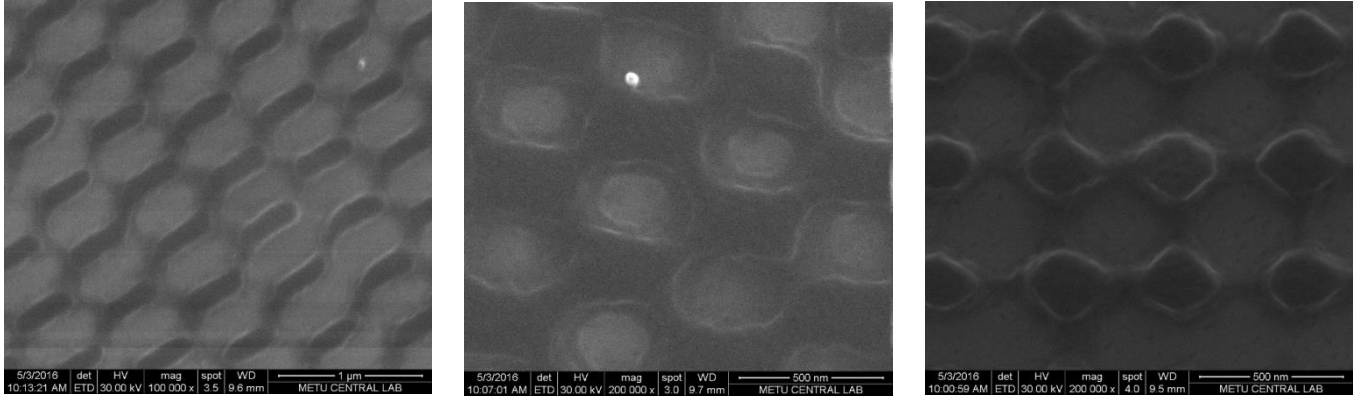


Şekil 46. Gümüş film üzerinde iki boyutlu deşik ağı

Bu üretim şeklinin projenin daha sonraki aşamalarında kullanılabilmesi için kristal silisyum üzerinde de gösterilmesi gerekiyordu. Soraki aşamada 2,50 cm çaplı Kristal silisyum üzerine sadece fotodirenç ile yapılan şekillendirme çalışmaları aşağıda görülebilir (Şekil 47-48). SEM resimlerinden de anlaşılacağı gibi cam örnekler üzerinde yapabildiğimiz tüm yapıları silisyum üzerinde de yukarıdaki süreç akışına yakın bir süreç ile gerçekleştirebiliyoruz.



Şekil 47. Silisyum üzerine kırınım ağı ve iki boyutlu pağçacık ağı, fotodirenç malzemedен.



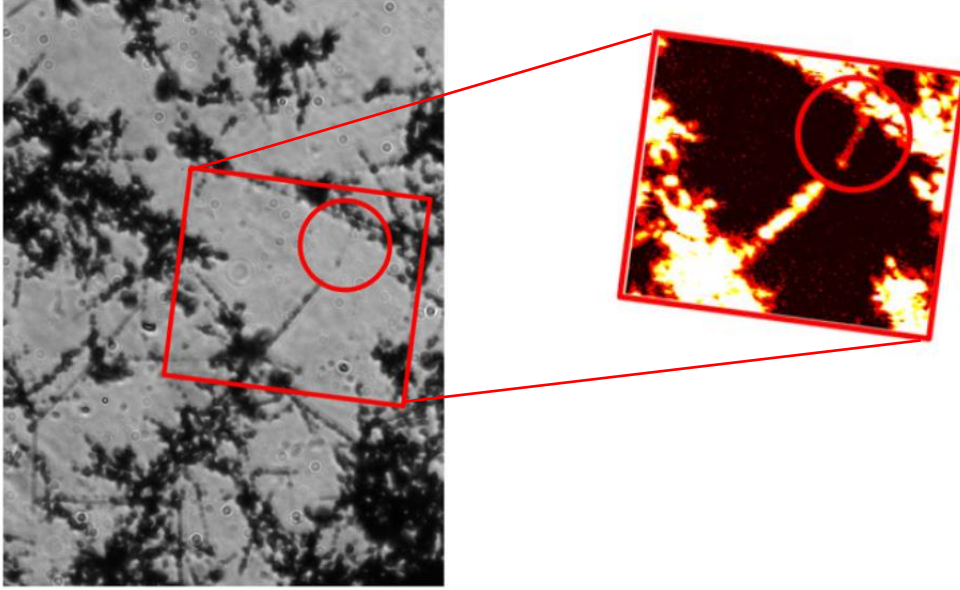
Şekil 48. Silisyum üzerine 45 (sol), 60 (orta), 90 (sağ) derece döndürmelerle hazırlanan çift pozlamalı yapılar. Yüzeydeki malzeme fotodirenç.

Bu yukarıdaki yöntemle daha sonraki aşamalarda kullanılmak üzere cam ve silisyum üzerine metal kırınım ağıları üretilebildiği açıkça gösterilmiştir.

4.3.3 Nanotel nanoparçacık çiftlenmiş plazmonik yapıdan elde edilen arttırılmış ikinci harmonik cevabı

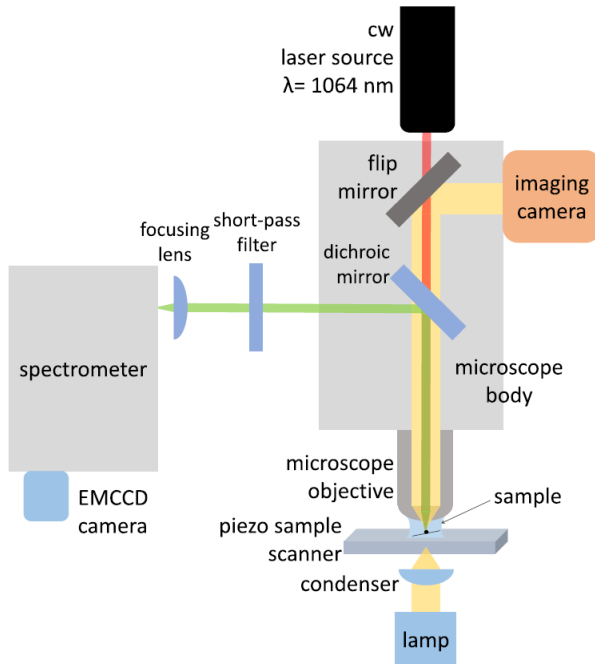
4.2.1 kısmında yapılan sayısal ve teorik çalışmalarda kıyaslamak için kullanılan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlara kısaca değinilecektir. Bu çalışmanın tamamı Journal of Optics dergisinde yayımlanmıştır. Deneysel olarak alttaş üzerine fiziksel yollar kullanılarak çözelti içerisinde bulunan nanometrik kesitli yüzlerce mikron uzunluğundaki gümüş teller ve yine birkaç on nanometre çaplı parçacıklar yayılmıştır. Daha sonra yakın alan taramalı optik mikroskop kullanılarak ölçüm için kullanılacak prototip bir sistem belirlenip ikinci harmonik

ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Aşağıda (Şekil 49) tespit edilen sistemin mikroskop ve mikro tarama resimleri gösterilmektedir.



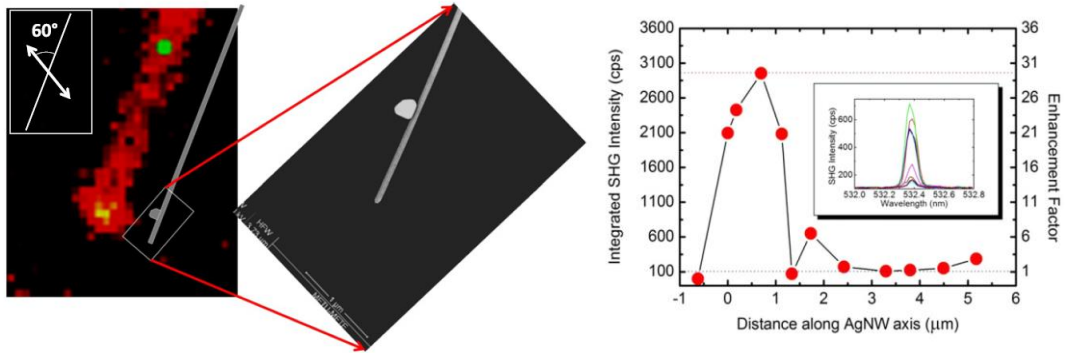
Şekil 49. Nano kesitli mikrotel ve nanoparçacıktan oluşan sistemin mikroskop ve mikro tarama resimleri

Arttırılmış ikinci harmonik veriminin ölçüldüğü deney kurulumu aşağıda (Şekil 50) şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 50. Arttırılmış ikinci harmonik verimi ölçüm düzeneği

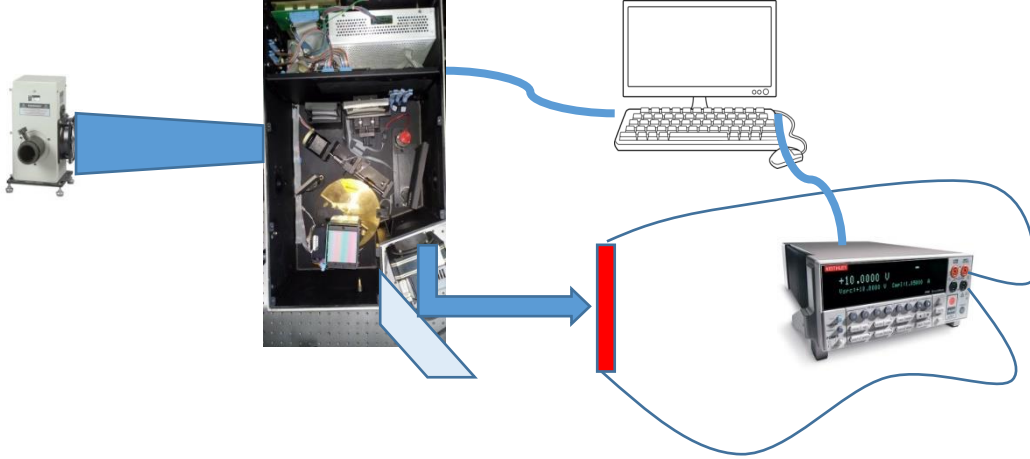
Yukarıdaki düzenekten de anlaşılacağı gibi doğrusal olmayan sinyal üretimi 1064 nm dalgaboyunda sürekli dalga lazeri kullanılarak yapılmıştır. Bilindiği gibi literatürde doğrusal olmayan optik sistemlerin uyarılması atımlı lazerlerle gerçekleştirilmektedir. Bu açıdan bu deneyden elde edilen sonuçlar, yöntem ve plazmonik yapıların özellikleri açısından yeni bir yol gösterirken, bu projenin çıktıları açısından da öneme sahiptir. Bahsi geçen düzenekte ölçülen sistemin SEM resimleri ve büyümüş mikro tarama resimleri aşağıda (Şekil 51) gösterilmektedir. Bu yapı nanokesitli mikrotel boyunca sürekli dalga 1064 nm lazeriyle aydınlatılarak ve tel boyunca taranarak ikinci harmonik ölçümleri yapıldığında telin üzerinde nanoparçacık bulunmayan yerlerine oranla parçacığın bulunduğu yerlerde plazmonik çiftlenim sonucu ikinci harmonik sinyalinde 30 kat artış olduğu gözlemlenmiştir.



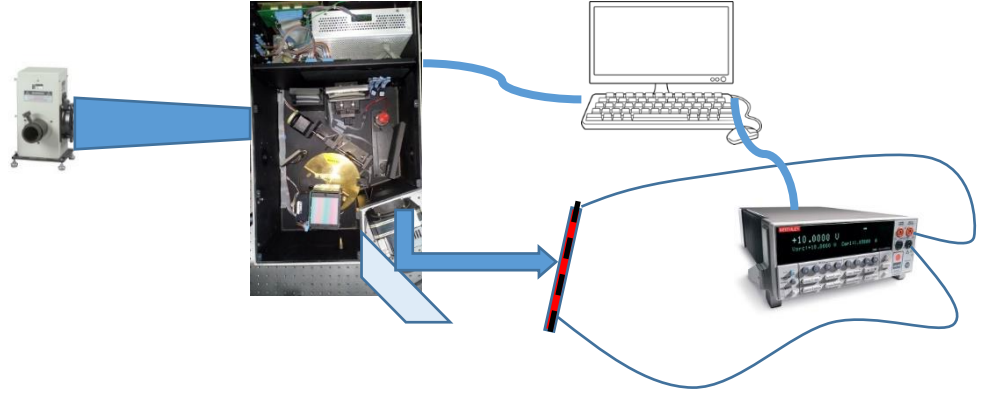
Şekil 51. İkinci harmonik sinyalinde görülen artış ve sistemin SEM resimleri

4.4 Girişim litografisiyle üretilmiş metal yapıların plazmonik etkilerinden faydalanarak kızılötesi bölgede artırılmış fotoakım ölçümleri

Bölüm 4.3.1 de anlatılan sistemde birincil yakınsama olarak uygulanan kırınım ağlarından sayısal hesaplar yoluyla elde edilen artırım ve bunun deneysel olarak benzer yapıdaki bir sistemde olumlu sonuçlar vermesi bu kısımda planlanan deneylere de yol göstermiştir. Yukarıdakine benzer yapılarda elde edilen etkinin plazmonik etkilerden kaynaklandığını gösterebilmek için ileride detaylarıyla anlatılacak yapılar aşağıdaki gibi tasarlanan deneylerle test edilmesi planlanmıştır.

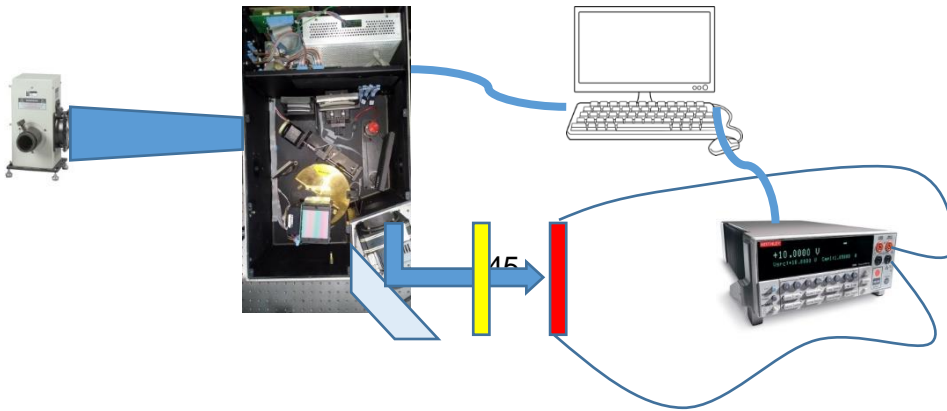


- 4.3.1 deki yöntemin benzerinin uygulanarak kıyaslama yapılması. Bu yöntemde monokromatörden gelen ışık doğrudan 0 derece geliş açısıyla örneğin üstüne çarpmakta ve uygulanan gerilim altında örneğin fotoakımı ölçülmektedir.



- 0 derece geliş açısıyla plazmonik bir kırınım ağında plazmon üretmek yeterince etkin olmadığı için geliş açısını değiştirerek yapılan ölçümler plazmonik cevabın ölçülmesini kolaylaştıracak ve etkiyi arttıracaktır.
- Plazmonları kırınım ağlarında uyarmak için gelen ışıktaki sadece tek bir polarizasyon etkili olmaktadır. Monokromatörden gelen ışık her yönde polarizasyona sahip olduğu için düzeneğe eklenecek bir polarize eleman ölçümlerdeki plazmonik etkiyi açığa çıkaracaktır.

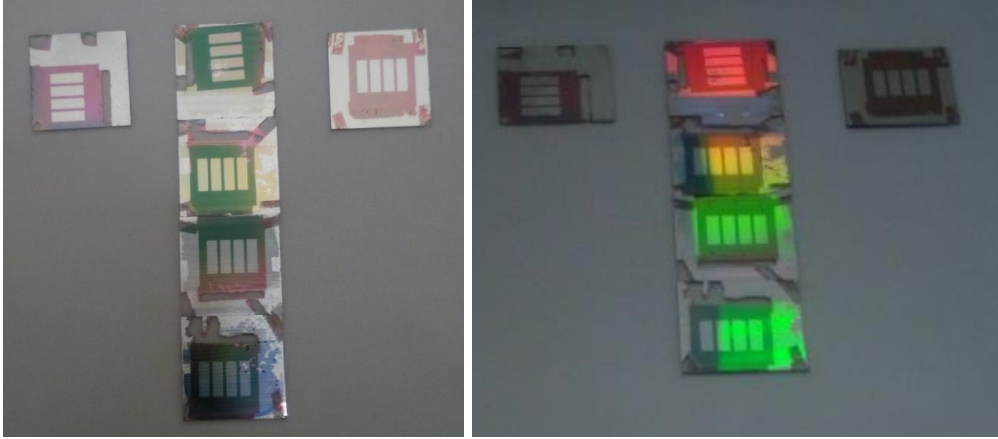
Bu ölçümlerin polarizör kullanılırken hem 0 derece geliş açısıyla hem de eğik bir geliş açısıyla yapılması planlanmıştır.



Yukarıda belirtildiği gibi bu ölçümlerde kullanılacak örnekler aşağıdaki gibi hazırlanmıştır;

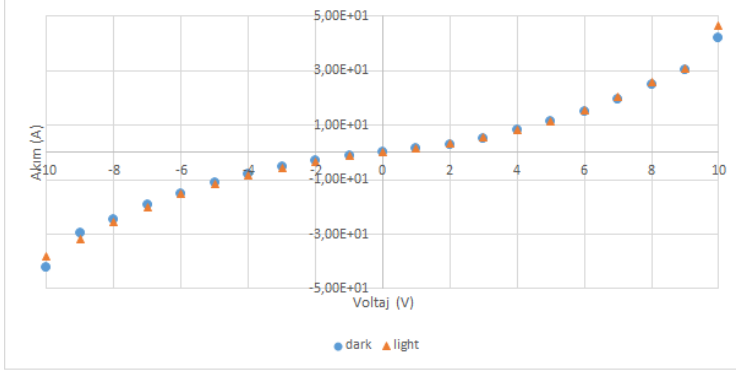
- 40 nm yüksekliğinde gümüş kırınım ağları 4.3.2 de anlatıldığı gibi üretilmişlerdir.
- 5 nm kalınlığında TiO₂ ALD sistemi ile kaplanmıştır.
- 5 nm kalınlığında MoO_x vakum buharlaştırma sisteminde kaplanmıştır.
- 250 nm kalınlığında amorf silisyum PECVD sisteminde kaplanmıştır.
- Elektriksel ölçümleri yapmak için kontak noktaları gölge maskesiyle beraber vakum buharlaştırma sisteminde 300-500 nm aluminyum kaplayarak elde edilmiştir.

Bu numunelerin yanında referans olması ve karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla her kaplama aşamasında bir cam numune bulundurulmuştur. Bu örneklerin resimleri aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 52. Fotoakım ölçümleri için hazırlanan örnekler

Bu örneklerden akım voltaj grafiği ölçülmek istendiği zaman, ışık altında ve karanlık altındaki fotoakımları arasında herhangi bir fark bulunamamıştır. Bunu gösteren grafik aşağıda (Şekil 53) görülmektedir.

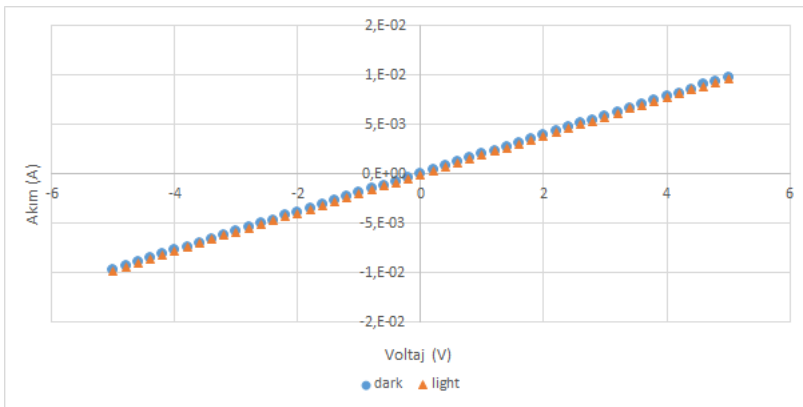


Şekil 53. Hazırlanan ilk örneklerin akım voltaj eğrileri

Bu durumda ortaya çıkan gümüş kırınım ağlarıyla amorf silisyum arasına kaplanan elektriksel izolasyon katmanları (5 nm TiO₂ + 5 nm MoO_x) işlevlerini yerine getirememekte ve uygulanan voltaj sonucundaki akım tamamen gümüş kırınım ağından geçmektedir. Bu durumu çözümlmek için tekrar bir küme örnek üretildi ve süreç aşağıda özetlenmiştir;

- 40 nm yüksekliğinde gümüş kırınım ağları 4.3.2 de anlatıldığı gibi üretilmişlerdir.
- 14 nm kalınlığında AlO₂ ALD sistemi ile kaplanmıştır.
- 250 nm kalınlığında amorf silisyum PECVD sisteminde kaplanmıştır.
- Elektriksel ölçümleri yapmak için kontak noktaları gölge maskesiyle beraber vakum buharlaştırma sisteminde 300-500nm aliminyum kaplayarak elde edilmiştir.

Bu örneklerle yapılmaya çalışılan akım voltaj ölçümleri de aynı şekilde bir kısa devreyi işaret etmektedir ve ilgili akım-voltaj grafiği aşağıda verilmiştir (Şekil 54).



Şekil 54. Hazırlanan ikinci örneklerin akım voltaj eğrileri

5. TARTIŞMA/SONUÇ

Proje kapsamında üzerinde çalışılması planlanmayan ve kontrolümüzde olmayan yürütücü kuruluş bünyesinde bulunan PECVD, elektron demet buharlaştırma ve saçırma ile üretilen ince amorf filmlerin göze aktif malzemesini olarak yeterince yüksek kaliteye (iyi iletkenliğe) sahip olmamaları dolayısıyla plazmonik yapıların göze verimliliğine katkısı ile ilgili çalışmalar sınırlı kalmıştır.

Sonuç olarak sıvıda stokastik olarak sentezlenen “bottom-up” nanoparçacıklardan, deşik-maske litografisi ile tasarlanarak üretilmiş dimer, trimer “top-down” nanoyapılara, nanoküre litoğrafisi ile üretilmiş üç boyutlu kırınım ağlarından holografik litografiyle üretilmiş iki boyutlu kırınım ağlarına farklı çalışma prensipleri ile kurgulanmış çok çeşitli plazmonik yapıların tasarımları, sayısal modellenmeleri ve üretimleri projemizde başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yapılardan plazmonik ikinci harmonik üretimi de başarıyla elde edilmiştir. Bu plazmonik çeviricilerin güneş gözelerine tümleştirme çalışmaları tamamlanmıştır.

Proje Çıktıları

Sıra	Çıktı türü	Yazarlar	Başlık	Yayın yeri	Durumu*
1	Yüksek lisans tezi	İbrahim Murat Öztürk	Fabrication of Various Metal Nanostructures with Hole Mask Colloidal Lithography	Orta Doğu Teknik Üniversitesi	Yayınlandı
2	Yüksek lisans tezi	Yusuf Kasap	Fabrication of Well-Organized Plasmonic Interfaces by Nanosphere Lithography	Orta Doğu Teknik Üniversitesi	Yayınlandı
3	SCI Makale	Hisham Nasser, Engin Özkol, Alpan Bek, Raşit Turan	High haze nature of textured Al:ZnO with Ag nanoparticles for light management in thin film solar cells	Optical Materials Express	Yayınlandı
4	SCI Makale	Bilge Can Yıldız, Mehmet Emre Tasgin, Musa Kurtuluş Abak, Sahin Coskun, Husnu Emrah Unalan, Alpan Bek	Enhanced Second Harmonic Generation from Coupled Asymmetric Plasmonic Metal Nanostructures	Journal of Optics	Yayınlandı
5	SCI Makale	Zaki M. Saleh, Hisham Nasser, Engin Özkol, Mete Günöven, Musa Kurtuluş Abak Sedat Canli, Alpan Bek, Raşit Turan	Optimized spacer layer thickness for dramatic enhancement of photocurrent in a-Si:H due to Ag plasmonic interfaces	Journal of Nanoparticle Research	Yayınlandı
6	SCI	Mehmet Emre	Fluorescence	Photonics and	Yayınlandı

	Makale	Taşgın, İldar Salakhutdinov, Dania Kendziora, Musa Kurtuluş Abak, Deniz Türkençe, Luca Piantanida, Ljiljana Fruk, Marco Lazzarino, Alpan Bek	excitation by enhanced plasmon upconversion under continuous wave illumination	Nanostructures – Fundamentals and Applications	
7	Konferans bildirisi, sözlü	Bilge Can Yıldız, Mehmet Emre Taşgın, Musa Kurtuluş Abak, Alpan Bek	Ultrahigh Plasmonic Nonlinear Optical Conversion by Fano Resonances	European Conference on Surface Science (ECOSS 2014)	Bildiri kitabında yayınlandı
8	Konferans bildirisi, sözlü	Alpan Bek	Plasmonic Large Area Thin-Film Interfaces for Potential Solar Cell Applications	Science and Applications of Thin Films (SATF 2014)	Bildiri kitabında yayınlandı
9	Konferans bildirisi, poster	İ. Murat Öztürk, Yusuf Kasap, Elif Sarıgül, Alpan Bek	Hole Mask Colloidal Lithography for Nonlinear Plasmonics	NanoTR10 (2014)	Bildiri kitabında yayınlandı
10	Konferans bildirisi, poster	Mona Zolfaghari Borra, Seda Kayra Güllü, Raşit Turan, Alpan Bek	Controlling Self-Organized Production of Plasmonic Enhancement Interfaces for Solar Cells	European Materials Research Society Conference (EMRS-2014)	Bildiri kitabında yayınlandı
11	Konferans bildirisi, sözlü	Alpan Bek	Nonlinear conversion of cw light by Fano resonant all-plasmonic / molecular-plasmonic hybrid nanostructures	Progress In Electromagnetic Research Symposium (PIERS 2015)	Bildiri kitabında yayınlandı
12	Konferans bildirisi, poster	M. Kurtuluş Abak, Bilge C. Yıldız Karakul, Yusuf Kasap, İldar Salakhutdinov, Alpan Bek	Nonlinear Plasmonic Converters for Solar Cell Applications	Progress In Electromagnetic Research Symposium (PIERS 2015)	Bildiri kitabında yayınlandı
13	Konferans bildirisi, poster	Alpan Bek, M. Emre Taşgın, Bilge Can Yıldız, M. Kurtuluş Abak	Upconversion by Fano Resonant All-Plasmonic and Molecular-Plasmonic Hybrid Nanostructures	1st Conference and Spring School on Properties, Design and Applications of Upconverting Nanomaterials (UPCON 2016)	Bildiri kitabında yayınlandı

Kaynakça

- Atwater H. A., Polman, A. 2010. “Plasmonics for improved photovoltaic devices”, Nature Materials 9, 205.
- Avrutsky, I., Salakhutdinov, I., Elser, J., Podolskiy, V. A. 2007. “Highly confined optical modes in nanoscale metal-dielectric multilayers”, Physical Review B, 75, 241402(R).

- Bek, A., Jansen, R., Ringler, M., Mayilo, S., Klar, T. A., Feldmann, J. 2008. “Fluorescence enhancement in hot spots of AFM-designed gold nanoparticle sandwiches”, *Nano Letters*, 8, 485.
- Cai, W., Vasudev, A. P., Brongersma, M. L. 2011. “Electrically controlled nonlinear generation of light with plasmonics”, *Science*, 333, 1720–1723.
- Coutaz, J. L., Nevière, M., Pic, E., Reinisch, R. 1985. “Experimental study of surface-enhanced second-harmonic generation on silver gratings”, *Physical Review B* 32, 2227.
- Elser, J., Podolskiy, V. , Salakhutdinov, I., Avrutsky, I. 2007. “Nonlocal effects in effective-medium response of nanolayered metamaterials”, *Applied Physics Letters* 90, 191109.
- Gramotnev, D. K., Pors, A., Willatzen, M., Bozhevolnyi, S. I. 2012. “Gap-plasmon nanoantennas and bowtie resonators”, *Physical Review B* 85, 045434.
- Hanke, T., Cesar, J., Knittel, V., Trügler, A., Hohenester, U., Leitenstorfer, A., Bratschitsch, R. 2012. “Tailoring spatiotemporal light confinement in single plasmonic nanoantennas”, *Nano Letters*, 12, 992–996.
- Kauranen, M., Zayats, A. V. 2012. “Nonlinear plasmonics”, *Nature Photonics*, 6, 737-748.
- Nahata, A., Linke, R. A., Ishi, T., Ohashi, K. 2003. “Enhanced nonlinear optical conversion from a periodically nanostructured metal film”, *Optics Letters*, 28, 423–425.
- Nakayama, K., Tanabe, K., Atwater, H. A. 2010. “Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells”, *Applied Physics Letters*, 93, 121904.
- Nikolajsen, T., Leosson, K., Salakhutdinov, I., Bozhevolnyi, S. I. 2003. “Polymer-based surface-plasmon-polariton stripe waveguides at telecommunication wavelengths”, *Applied Physics Letters* 82, 668.
- Park, I. Y., Kim, S., Choi, J., Lee, D. H., Kim, Y. J., Kling, M. F., Stockman, M. I., Kim, S. W. 2011. “Plasmonic generation of ultrashort extreme-ultraviolet light pulses”, *Nature Photonics*, 5, 677–681.
- Pu, Y., Grange, R., Hsieh, C. L., Psaltis, D. 2010. “Nonlinear optical properties of core-shell nanocavities for enhanced second-harmonic generation”, *Physical Review Letters* 104, 207402.
- Rather, H., 1988. *Surface plasmons on rough surfaces and on grating* (1. Basım), Berlin: Springer-Verlag.
- Salakhutdinov, I. F. , Sychugov, V. A., Tishchenko, A. V. Usievich, B. A., Pudonin, F. A., Parriaux, O. 1998. “Anomalous light reflection at the surface of a corrugated thin metal film”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, QE-34, 1054.
- Simon, H. J., Mitchell, D. E., Watson, J. G. 1974. “Optical Second-Harmonic Generation with Surface Plasmons in Silver Films”, *Physical Review Letters*, 33, 1531-1534.



- Tedje, T., Yablonovitch, E., Cody, G. D., Brooks, B. G. 1984. "Limiting effect of silicon solar cells" IEEE Transactions On Electronic Devices ED-31, 5, 711-716.
- Zhang, Y., Grady, N. K., Ayala-Orozco, C., Halas, N. J. 2011. "Three-dimensional nanostructures as highly efficient generators of second harmonic light" Nano Letters, 11, 5519–5523.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. ALPAN BEK
Proje No:	113F239
Proje Başlığı:	Si Güneş Gözelerinde Arttırılmış Kızılötesi Verimi İçin Doğrusal Olmayan Plazmonik Çevirici Tasarımı Ve Üretimi
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	RAŞİT TURAN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/03/2014 - 01/09/2016
Onaylanan Bütçe:	363925.0
Harcanan Bütçe:	344110.96
Öz:	<p>Projemiz plazmonik yapıların doğrusal olmayan özelliklerinin irdelenerek, bunların ikinci harmonik üstçevirici olarak kullanılabilmesi için gereken tasarımların yapılması, üretim tekniklerinin geliştirilmesi ve üretilen yapıdan üst çevirim elde edilmesini kapsamaktadır. Projenin geliştirilme motivasyonu silisyum güneş gözelerinin kızılötesi dalgaboyu bölgesinde soğurmasının düşük kalması ile baş edebilmek üzere üst çevirici tabaka olarak plazmonik yapıların klasik doğrusal olmayan malzemelere bir alternatif olarak kullanılmasının olasılığını tartmaktır. Bu bağlamda hedef doğrusal olmayan plazmonik ilkelerinin ayrıntılı çalışması, plazmonik çevirici tasarımlarından etkin bir şekilde doğrusal olmayan yanıt almak için teknik geliştirilmesidir, belirlenen ilkeler doğrultusunda ışığı kızılötesinden görünür bölgeye çevirecek olan plazmonik aygıt tasarımının olgunlaştırılması ve silisyum güneş gözelerinin kızılötesindeki verimliliğini arttırmak için doğrusal olmayan plazmonik çeviriciyle tümleştirilmesidir. Kuramsal çalışmalarımızda yapılarda alan dağılımını hesaplayacak çeşitli sayısal benzeşim araçları kullanmamızın yanı sıra üst çevirim Hamilton?unu kurarak bir takım varsayımlarla analitik sonuçlar elde ettik. Deneysel çalışmalarımızda kimyasal nanoparçacık sentezi, yüzey ıslatma, nanoküre litografisi, deşik-maske litografisi, holografik litografi üretim tekniklerini kullandık. Plazmonik nanoyapıların üst çevirim etkinliklerini spektroskopik yöntemlerle ölçtük ve ince film güneş gözesi tasarımı ve üretimi gerçekleştirdik. Yüzey ıslatma yöntemiyle elde edilen yapılarda kızılötesinde fotoakım artışı tespit ettik.</p>
Anahtar Kelimeler:	doğrusal olmayan optik, üstçevirim, plazmonik, güneş gözeleri
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

Proje Den Yapılan Yayınlar:	<ol style="list-style-type: none">1- High haze nature of textured Al:ZnO with Ag nanoparticles for light management in thin film solar cells (Makale - Diğer Hakemli Makale),2- High haze nature of textured Al:ZnO with Ag nanoparticles for light management in thin film solar cells (Makale - Diğer Hakemli Makale),3- Nonlinear conversion of cw light by Fano resonant all-plasmonic / molecular-plasmonic hybrid nanostructures (Bildiri - Uluslararası Konferans - Davetli Konuşmacı),4- Nonlinear conversion of cw light by Fano resonant all-plasmonic / molecular-plasmonic hybrid nanostructures (Bildiri - Uluslararası Konferans - Davetli Konuşmacı),5- Plasmonic Large Area Thin-Film Interfaces for Potential Solar Cell Applications (Bildiri - Uluslararası Konferans - Davetli Konuşmacı),6- Hole Mask Colloidal Lithography for Nonlinear Plasmonics (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),7- Nonlinear Plasmonic Converters for Solar Cell Applications (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),8- Controlling Self-Organized Production of Plasmonic Enhancement Interfaces for Solar Cells (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),9- Ultrahigh Plasmonic Nonlinear Optical Conversion by Fano Resonances (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),10- FABRICATION OF VARIOUS METAL NANOSTRUCTURES WITH HOLE MASK COLLOIDAL LITHOGRAPHY (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),11- Enhanced second harmonic generation from coupled asymmetric plasmonic metal nanostructures (Makale - İndekli Makale),12- Optimized spacer layer thickness for plasmonic-induced enhancement of photocurrent in a-Si:H (Makale - İndekli Makale),13- Fluorescence excitation by enhanced plasmon upconversion under continuous wave illumination (Makale - İndekli Makale),14- UPCONVERSION BY FANO RESONANT ALL-PLASMONIC AND MOLECULAR-PLASMONIC HYBRID NANOSTRUCTURES (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),15- Fabrication of Well-Organized Plasmonic Interfaces by Nanosphere Lithography (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),
-----------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------