



**GRAFEN, BN, MoS₂, TiS₃ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve SUDA ÇÖZÜNEBİLİR
GRAFEN/BOYAR MADDE KOMPOZİTLERİNİN
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gökhan Güven BATIR

Doktora Tezi

**Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı
Prof. Dr. Mustafa ARIK**

2017

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**GRAFEN, BN, MoS₂, TiS₃ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve SUDA
ÇÖZÜNÜNEBİLİR GRAFEN/BOYAR MADDE KOMPOZİTLERİNİN
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gökhan Güven BATIR

**KİMYA ANABİLİM DALI
Fizikokimya Bilim Dalı**

ERZURUM

2017

Her hakkı saklıdır.



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**GRAFEN, BN, MoS₂, TiS₃ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve SUDA
ÇÖZÜNEBİLİR GRAFEN/BOYAR MADDE KOMPOZİTLERİNİN
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Mustafa ARIK'ın danışmanlığında Gökhan Güven BATIR tarafından hazırlanan bu çalışma 22/09/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Ana Bilim Dalı – Fizikokimya Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oyçokluğu** (...../.....) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mustafa ARIK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 12./10./2017 tarih ve 40./...21..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK 2214-A-Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 1059B141400602

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

GRAFEN, BN, MoS₂, TiS₃ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve SUDA ÇÖZÜNEBİLİR GRAFEN/BOYAR MADDE KOMPOZİTLERİNİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gökhan Güven BATIR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ARIK

Grafen, tek atom kalınlığındaki karbon nanomateriyallerden biri olarak, üstün optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı araştırmacılar arasında büyük ilgi uyandırmaktadır. Grafenin keşfinden sonra, bor nitrür (BN), titanyum trisülfür (TiS₃), molibden disülfür (MoS₂), tungsten disülfür (WS₂) vb. sıra dışı elektronik özelliklere sahip iki boyutlu yeni tür materyaller de keşfedilmiştir. Boyar maddeler medikal ve teknolojik uygulamalarda sıklıkla kullanılan optik malzemeler olup bu materyaller ile boyar maddeler kullanılarak elde edilen nanokompozitlerin optiksel ve morfolojik karakterizasyonu, optik sensörler, optoelektronik cihazlar gibi potansiyel uygulama alanları için büyük öneme sahiptir. Ksanten türevleri, geniş absorpsiyon ve floresans spektrumları, ışığa karşı dayanıklılıkları, in vivo çalışmalarda düşük toksisite ve suda nispeten yüksek çözünürlük gibi birkaç karakteristik özelliklerinden dolayı nanokompozit eldesinde kullanılabilecek en iyi boyar maddeler arasında yer almaktadır.

Bu tez çalışmasında, ilk olarak mikromekaniksel yöntemle grafen, BN, MoS₂ ve TiS₃ sentezlendi ve boyut analizleri optik mikroskop, Raman ve AFM spektroskopisiyle gerçekleştirildi. Analizler sonucunda tek, iki ve çok tabakalı grafen, BN, MoS₂ ile yaklaşık 1nm kalınlığında TiS₃ sentezlendiği belirlendi. İkinci olarak, modifiye edilmiş Hummers yöntemiyle sentezlenen grafenden indirgenmiş grafen oksit (rGO) eldesi gerçekleştirildi. rGO ve ksanten türevi boyar maddeler (Rodamin 101, Floresin ve Eosin Y) ile sulu ortamda yeni kompozitler sentezlendi. Bu kompozitlerin morfolojik ve optiksel özellikleri; X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), UV-görünür spektroskopisi ve durgun-hal floresans spektroskopisi ile aydınlatıldı. Elde edilen kompozitlerin optik ve morfolojik özelliklerine rGO ve boyar madde konsantrasyonlarının etkisi incelendi. Kompozitlerin absorpsiyon spektrumlarında rGO miktarına bağlı olarak çeşitli değişiklikler (batokromik ve hipsokromik kayma, hipokromik etki gibi) gözlemlendi. Ayrıca, kompozitlerde rGO miktarı arttırıldığında boyar maddelerin floresans şiddetlerinin etkili bir şekilde sönümlendiği belirlendi.

2017, 153 sayfa

Anahtar Kelimeler: 2D materyaller, grafen, ksanten boyar maddeler, rGO, BN, MoS₂, TiS₃

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF GRAPHENE, BN, MoS₂, TiS₃ AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE GRAPHENE / DYE COMPOSITES

Gökhan Güven BATIR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Department of Physical Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ARIK

Graphene, as one of single-atom-thick carbon nanomaterial, has recently interested among researchers due to its superior optical and electrical properties. Graphene's high crystal, mechanical ($E=1,0\text{TPa}$), electrical, thermal ($k=5000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) and optical (Optical Transmittance=% 97.7) properties have attracted the widespread attention of the researchers. After graphene discovering, boron nitride (BN), titanium trisulfide (TiS₃), molybdenum disulfide (MoS₂), tungsten disulfide (WS₂) etc. are a fundamentally new types of 2D electronic material exhibits extraordinary properties. Dyes are frequently used optical materials in medical and technological applications. Optical and morphological characterization of nanocomposites that is obtained by using these materials and dyes have great importance for potential applications such as optical sensors, optoelectronic devices, etc. Xanthene derivatives are one of the best dyes used in obtaining nanocomposits since they have several characteristic features including large absorption and fluorescence, light resistance, low toxicity in-vivo, and relatively high solubility in water.

In this thesis, graphene, BN, MoS₂ and TiS₃ were synthesized using micromechanical method and their dimension analyzes were carried out by optical microscope, Raman and AFM spectroscopy. As a result of the analyzes, it was determined that single, double and multilayered graphene, BN, MoS₂ and TiS₃ with thickness of about 1 nm was synthesized. Secondly, reduced graphene oxide (rGO) was synthesized with modified Hummers' method. novel composites with rGO and xanthene derivative dyes (Rhodamine 101, Florescein and Eosin Y) were synthesized in an aqueous medium. Morphological and optical properties of these composites was confirmed with X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-visible spectroscopy and steady-state fluorescence spectroscopy. The effect of rGO and dye concentrations on optical and morphological properties of synthesized composites was investigated. Various changes (such as bathochromic and hypsochromic shift, hypochromic effect) were observed in the absorption spectra of the composites depending on the amount of rGO. Also, when amounts of rGO in composites was increased, the fluorescence intensities of dyes were influentially quenched.

2017, 153 pages

Keywords: 2D materials, graphene, xanthene dyes, rGO, BN, MoS₂, TiS₃

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunulan bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından 1059B141400602 no'lu Proje, 2214-A-Yurt Dışı Doktora Burs Programı ve Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiş olup Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalında Sayın Prof. Dr. Mustafa ARIK yöneticiliğinde hazırlanmıştır.

Öncelikle tezimin tümünde büyük bir emeği bulunan danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ARIK olmak üzere,

Çalışmalarında, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ebru BOZKURT'a,

Fizikokimya araştırma grubunda çalışmakta olan tüm arkadaşlarıma ve Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Hamdullah KILIÇ başta olmak üzere Kimya Bölümü'ndeki tüm saygıdeğer hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen başta eşim olmak üzere, anneme, babama ve sabırlarından dolayı kardeşlerime,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Gökhan Güven BATIR

Eylül, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Fotofizik ve Fotofiziksel Olaylar	1
1.2. Grafen ve İki Boyutlu Maddelerin Özellikleri	12
1.3. Grafen Sentez Yöntemleri	15
1.3.1. Mikromekaniksel ayrıştırma.....	16
1.3.2. Kimyasal buhar biriktirme.....	17
1.3.3. Epitaksial büyütme	18
1.3.4. Grafen oksitin indirgenmesi	19
1.4. Ksanten Türevi Boyar Maddeler	20
2. KAYNAK ÖZETLERİ	23
2.1. Grafen ve 2-Boyutlu Materyallerin Sentezi ve Özellikleri	23
2.2. Çeşitli Grafen/Boyar Madde Kompozitlerinin Fotofiziksel Özellikleri.....	31
3. MATERYAL ve METOD.....	36
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar	36
3.3. Modifiye Hummers Metodu ile Grafenin Sentezi	36
3.4. Mikromekaniksel Yöntemle Grafen, MoS ₂ , BN ve TiS ₃ Sentezi.....	38
3.5. Numunelerin Hazırlanması.....	40
3.6. Çözücü Buharlaştırma (Cast-Coating) Tekniğiyle Film Hazırlama.....	40
3.7. UV-VIS Absorpsiyon Spektroskopisi	41
3.8. Floresans Spektroskopisi	43
3.9. FTIR Spektroskopisi.....	45
3.10. Raman Spektroskopisi	47

3.11. X-Işını Kırınımı (XRD).....	49
3.12. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	50
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	52
4.1. Mikromekaniksel Yöntemle Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyonu	52
4.1.1. Raman spektroskopisi.....	52
4.1.2. AFM spektroskopisi	55
4.2. Modifiye Hummers Metodu İle Sentezlenen Grafenin Karakterizasyonu	61
4.2.1. FTIR spektroskopisi	61
4.2.2. Raman spektroskopisi.....	62
4.2.3. XRD.....	62
4.3. Boyar Madde-rGO Kompozitlerinin Sentezi	63
4.4. Boyar Madde-rGO Kompozitlerinin Karakterizasyonu	64
4.4.1. Rh101-rGO kompozitlerinin karakterizasyonu	64
4.4.1.a. UV-Vis spektroskopisi	64
4.4.1.b. Floresans spektroskopisi.....	65
4.4.1.c. FTIR spektroskopisi	67
4.4.1.d. Raman spektroskopisi.....	68
4.4.1.e. XRD.....	69
4.4.2. Eosin Y-rGO kompozitlerinin karakterizasyonu.....	70
4.4.2.a. UV-Vis spektroskopisi	70
4.4.2.b. Floresans spektroskopisi.....	71
4.4.2.c. FTIR spektroskopisi	72
4.4.2.d. Raman spektroskopisi.....	73
4.4.2.e. XRD.....	74
4.4.3. Floresin-rGO kompozitlerinin karakterizasyonu.....	75
4.4.3.a. UV-Vis spektroskopisi	75
4.4.3.b. Floresans spektroskopisi.....	77
4.4.3.c. FTIR spektroskopisi	78
4.4.3.d. Raman spektroskopisi.....	79
4.4.3.e. XRD	80
5. SONUÇ	81
KAYNAKLAR	83

EKLER.....	91
EK 1.....	91
EK 2.....	120
ÖZGEÇMİŞ	154



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ε	Molar absorpsiyon katsayısı
[Q]	Kuençır konsantrasyonu
$^1R^*$	Singlet uyarılmış haldeki bir molekül
1R_0	Singlet temel haldeki bir molekül
2D	İki boyut
A	Absorbans
BN	Bor nitrür
EY	Eosin Y
FL	Floresin
GO	Grafen oksit
h	Planck sabiti
HOPG	Yüksek oryantasyon pirolitik grafit
I	Kuençırın olduğu durumdaki floresans şiddeti
I_0	Kuençırın olmadığı durumdaki floresans şiddeti
ICT	Molekül içi yük transferi
ITO	İndiyum kalay oksit
k_q	Bimoleküler kuençleşme hız sabiti
k_{ST}	Singlet uyarılmış halden triplet uyarılmış hale olan ışımasız geçiş olayının hız sabiti
k_{TS}	Triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan ışımasız geçiş olayının hız sabiti
MoS_2	Molibden disülfür
nm	Nanometre
P_1	Fotokimyasal prosesler sonucunda oluşan ürün
P_2	Fotokimyasal prosesler sonucunda oluşan ürün
PMMA	polimetil-metakrilat
Q^*	Uyarılmış haldeki kuençır molekülü
Q^-	Elektron alarak anyon haline geçmiş kuençır molekülü
R^*	Uyarılmış haldeki bir molekül

$R.^+$	Elektron vererek katyon haline geçmiş bir molekül
R_0	Temel haldeki bir molekül
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
Rh101	Rodamin 101
S	Toplam spin kuantum sayısı
S_0	Singlet temel hal
S_1	Singlet uyarılmış hal
S_2	Singlet ikinci uyarılmış hal
SiC	Silisyum karbür
T	Geçirgenlik
T_1	Triplet uyarılmış hal
τ_0	Kuençırın olmadığı durumdaki floresans ömrü
TMD	Geçiş metali dikalkojenleri
λ	Dalgaboyu
λ_{em}	Emisyon dalga boyu
λ_{exc}	Uyarılma dalga boyu
ν	Frekans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi.....	1
Şekil 1.2. Jablonski diyagramı	2
Şekil 1.3. Monomoleküler ve bimoleküler deaktivasyon prosesleri.....	6
Şekil 1.4. Statik kuençleşmenin gösterimi	9
Şekil 1.5. Statik ve dinamik kuençleşmenin sıcaklığa bağlılığı.....	10
Şekil 1.6. Uyarılmış molekülün mümkün olan deaktivasyon prosesleri	11
Şekil 1.7. Tek tabaka grafenin şematik olarak görünümü	12
Şekil 1.8. MoS ₂ tabakalarının atomik yapısı	14
Şekil 1.9. Bor nitrürün atomik yapısı.....	15
Şekil 1.10. Grafen ve 2 boyutlu maddelerin mikromekaniksel sentezi	16
Şekil 1.11. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle 2-boyutlu madde sentezi	18
Şekil 1.12. Epitaksiyal büyütme yöntemiyle grafen elde edilmesi.....	18
Şekil 1.13. Grafen oksitin indirgenmesi	19
Şekil 1.14. Rodamin 101'in kimyasal yapısı	21
Şekil 1.15. Eosin Y'nin kimyasal yapısı.....	21
Şekil 1.16. Floresin'in kimyasal yapısı.....	22
Şekil 2.1. SiO ₂ altlık üzerinde grafenin optik mikroskop görüntüsü	24
Şekil 2.2. Tek tabakalı, iki tabakalı ve çok tabakalı grafenin Raman spektrumu.....	25
Şekil 2.3. Tek tabakalı grafenin farklı sıcaklıklardaki Raman spektrumları	25
Şekil 2.4. SiO ₂ alttaşımda tek tabakalı (a) ve yığınlaştırmış (b) grafenin optik mikroskop görüntüleri (c) Grafen, yığınlaştırmış grafen ve karbon nanotüplerin Raman spektrumu	26
Şekil 2.5. İki tabakalı grafenin SOI ve SiO ₂ alttaşımdaki Raman spektrumları	27
Şekil 2.6. GO ve rGO'nun absorpsiyon spektrumları.....	28
Şekil 2.7. Aygıtın farklı bölgelerindeki hBN için alınmış Raman spektrumları	28
Şekil 2.8. Tek, iki ve üç tabakalı grafenin Raman spektrumu	29
Şekil 2.9. TiS ₃ nanoşeritlerin (a) ve nanotabakaların (b) farklı sıcaklıklardaki Raman spektrumları.....	30

Şekil 2.10. a) Grafen:MoS ₂ heteroyapısının optik mikroskop görüntüsü b) Farklı tabaka sayılarına sahip MoS ₂ 'nin Raman spektrumu.....	31
Şekil 2.11. rGO-PBIPGA kompozitlerinin sulu çözeltilerinin farklı derişimlerdeki absorpsiyon (a) ve floresans (b) spektrumları	32
Şekil 2.12. a) PDI (1x10 ⁻⁴ M) ve PDI/grafen hibritinin (sulu) absorpsiyon spektrumu b) Farklı grafen derişimlerinde PDI/grafen hibritlerinin floresans spektrumu.....	33
Şekil 2.13. Ftalosiyanın çeşitli karbon yapılar içerisindeki absorpsiyon spektrumları (CDG ve SWCNT(15µM), GO(3µM))	34
Şekil 3.1. Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen a) Tek tabakalı, b) İki tabakalı, c) Çok tabakalı grafenin optik mikroskop görüntüsü	39
Şekil 3.2. Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen a) Tek tabakalı, b) İki tabakalı, c) Çok tabakalı MoS ₂ 'nin optik mikroskop görüntüsü.....	39
Şekil 3.3. Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen BN tabakaların optik mikroskop görüntüsü	39
Şekil 3.4. Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen TiS ₃ tabakalarının optik mikroskop görüntüsü	40
Şekil 3.5. UV-Vis spektrofotometresinin şekli	42
Şekil 3.6. Genel bir floresans spektrometresinin şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.7. IR cihazının şematik gösterimi	46
Şekil 3.8. Raman spektroskopisi cihazının şematik gösterimi	48
Şekil 3.9. Kristal yapıda X-ışını kırınımı.....	50
Şekil 3.10. AFM tarama modları	51
Şekil 3.11. AFM cihazının çalışma prensibi.....	51
Şekil 4.1. Çeşitli tabaka sayısına sahip grafenin Raman spektroskopisi	52
Şekil 4.2. Çeşitli tabaka sayısına sahip MoS ₂ 'nin Raman spektroskopisi	53
Şekil 4.3. Çeşitli tabaka sayısına sahip BN'nin Raman spektroskopisi.....	53
Şekil 4.4. Çeşitli kalınlığa sahip TiS ₃ 'ün Raman spektroskopisi	54
Şekil 4.5. E _{12g} and A _{1g} modlarındaki pik kaymaları ve çeşitli tabaka sayısına sahip MoS ₂ numuneleri	54
Şekil 4.6. Farklı tabaka sayısına ait BN numunelerinin Raman pikleri.....	55
Şekil 4.7. TiS ₃ tabakalarına ait a) Optik mikroskop b) AFM görüntüleri.....	55

Şekil 4.8. TiS_3 tabakalarına ait kalınlık hesaplaması	56
Şekil 4.9. GO ve rGO'ya ait FTIR spektrumları.....	61
Şekil 4.10. GO ve rGO'ya ait Raman spektrumları	62
Şekil 4.11. GO ve rGO'ya ait XRD spektrumları	63
Şekil 4.12. Sabit Rh101 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin absorpsiyon spektrumları	64
Şekil 4.13. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Rh101 derişimlerinin absorpsiyon spektrumları.....	65
Şekil 4.14. Sabit Rh101 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{eks}}=500$ nm).....	66
Şekil 4.15. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Rh101 derişimlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{eks}}=500$ nm)	66
Şekil 4.16. Sabit Rh101 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin FTIR spektrumları	67
Şekil 4.17. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Rh101 ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde FTIR spektrumu	68
Şekil 4.18. Sabit Rh101 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin Raman spektrumları	68
Şekil 4.19. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Rh101 ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde Raman spektrumu	69
Şekil 4.20. Sabit Rh101 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin XRD spektrumları.....	69
Şekil 4.21. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Rh101 derişimlerinin XRD spektrumları.....	70
Şekil 4.22. Sabit Eosin Y ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin absorpsiyon spektrumları	70
Şekil 4.23. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Eosin Y derişimlerinin absorpsiyon spektrumları.....	71
Şekil 4.24. Sabit Eosin Y ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{eks}}=500$ nm).....	72
Şekil 4.25. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Eosin Y derişimlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{eks}}=500$ nm)	72

Şekil 4.26. Sabit Eosin Y ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin FTIR spektrumları	73
Şekil 4.27. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Eosin Y ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde FTIR spektrumu	73
Şekil 4.28. Sabit Eosin Y ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin Raman spektrumları	74
Şekil 4.29. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Eosin Y ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde Raman spektrumu	74
Şekil 4.30. Sabit Eosin Y ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin XRD spektrumları	75
Şekil 4.31. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Eosin Y derişimlerinin XRD spektrumları.....	75
Şekil 4.32. Sabit Floresin ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin absorpsiyon spektrumları	76
Şekil 4.33. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Floresin derişimlerinin absorpsiyon spektrumları.....	76
Şekil 4.34. Sabit Floresin ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin floresans spektrumları	77
Şekil 4.35. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Floresin derişimlerinin floresans spektrumları.....	77
Şekil 4.36. Sabit Floresin ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin FTIR spektrumları	78
Şekil 4.37. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Floresin ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde FTIR spektrumu	78
Şekil 4.38. Sabit Floresin ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin Raman spektrumları	79
Şekil 4.39. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Floresin ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde Raman spektrumu	79
Şekil 4.40. Sabit Floresin ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin XRD spektrumları	80
Şekil 4.41. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Floresin derişimlerinin XRD spektrumları.....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

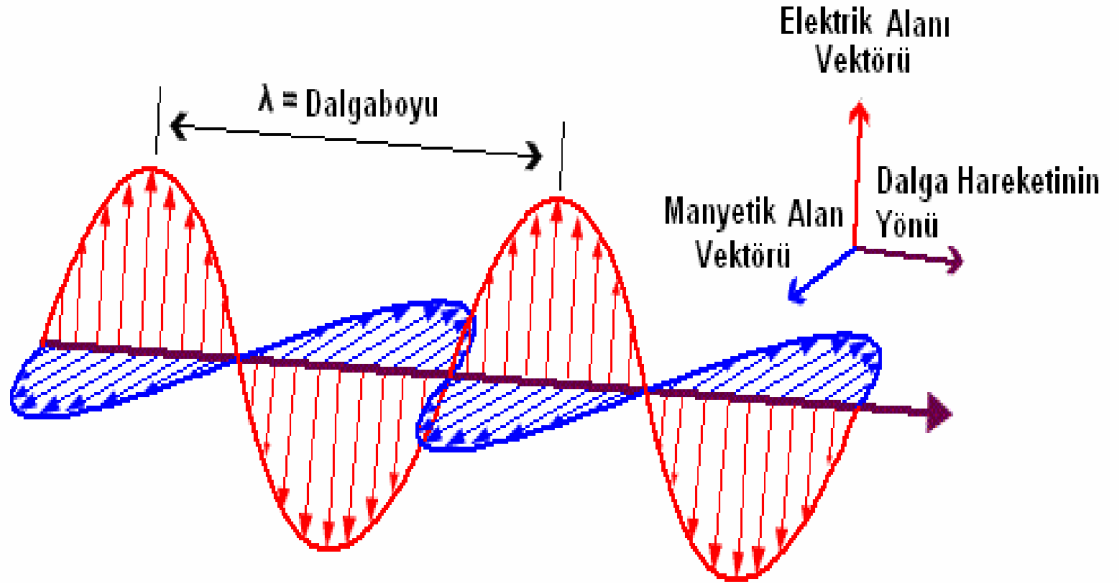
Çizelge 1.1. Grafen sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları	19
Çizelge 2.1. Literatürdeki Hummers metodu ile sentezlenen GO çalışmaları.....	23
Çizelge 4.1. TiS_3 'ün ortalama olarak hesaplanan AFM kalınlık değerleri	57
Çizelge 4.2. TiS_3 'ün tek bir noktadan hesaplanan AFM kalınlık değerleri	60



1. GİRİŞ

1.1. Fotofizik ve Fotofiziksel Olaylar

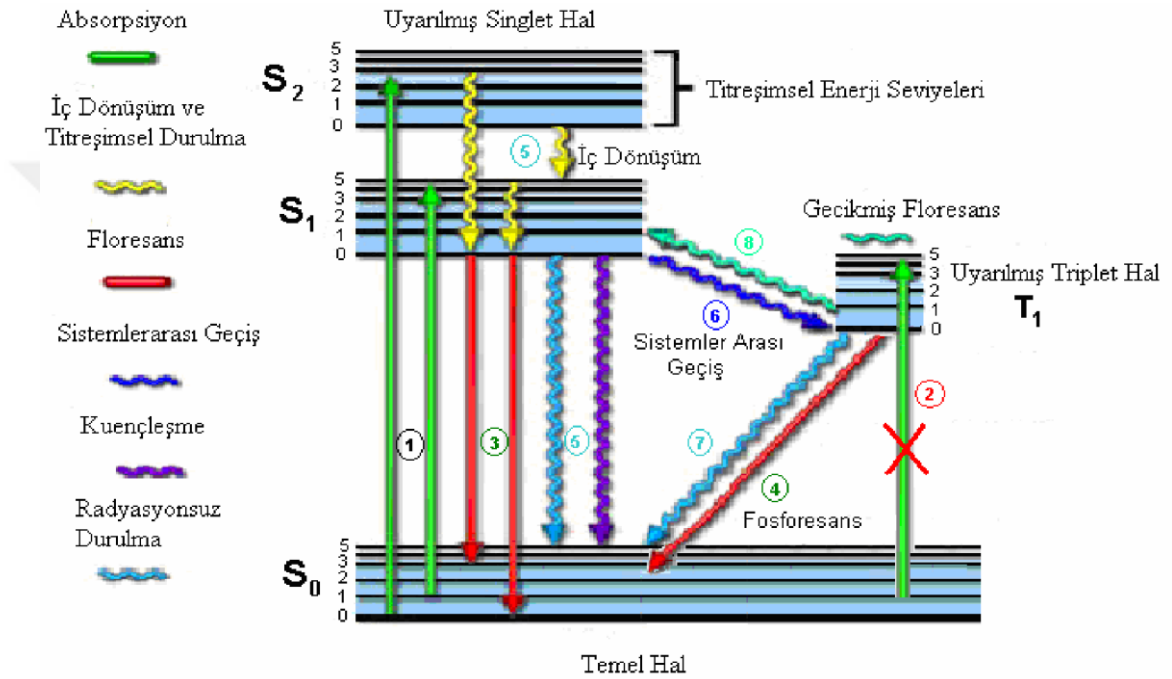
Görünür bölge boyar maddeleri kullanılarak sabit büyüklükte band boşluğu enerjisine sahip yarıiletkenlerin foto seçiciliği son yıllarda yaygın bir şekilde araştırmalara konu olmuştur. Boyar maddeler ile çalışılırken bilinmesi gereken konuların başında fotofizik ve fotokimya gelmektedir. Fotofiziksel ve fotokimyasal olayların temelini ışık-madde etkileşimi oluşturmaktadır. Bu nedenle ışığın yapısının iyi bilinmesi gerekmektedir. Işık, hem dalga hem de tanecik özelliğine sahip elektromanyetik radyasyon şeklindedir. Elektromanyetik radyasyon, birbirine dik elektrik ve manyetik alan vektörlerinden oluşmaktadır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi (Lakowicz 2006)

Fotofiziksel ve fotokimyasal olayların gerçekleşebilmesi için elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörü ile ilgili molekülün dipol momentinin etkileşmesi gerekir. Bu etkileşme sonucunda elektromanyetik radyasyon, molekül tarafından

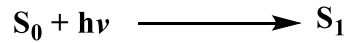
absorplanır. Absorpsiyon, molekülün temel elektronik enerji seviyesinde bulunan valans elektronlarının, enerjisi temel hale göre daha yüksek olan uyarılmış elektronik enerji seviyesine transfer olması olayıdır. Bu olay sonucu o molekülün uyarılmış hali (excited state) oluşur. Absorpsiyonun gerçekleşmesi sonucu gözlenebilecek olaylar Şekil 1.2'deki Jablonski diyagramında görülmektedir.



Şekil 1.2. Jablonski diyagramı (Sankari *et al.* 2010)

Buna göre yaygın olarak karşılaşılan fotofiziksel radyasyonlu prosesler sırasıyla aşağıdaki gibi açıklanabilir;

1-) Singlet-singlet absorpsiyonu: Singlet temel halden singlet uyarılmış hale geçiştir. Bu geçiş spektroskopik olarak müsaade edilen bir elektronik geçiş olup aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



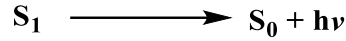
Deneyisel olarak $\epsilon(S_0 \rightarrow S_1)$ şeklinde karakterize edilmektedir. Burada ϵ , molar absorpsiyon katsayısı olup, bu geçişin gücü hakkında fikir vermesi bakımından önemlidir. Singlet-Singlet absorpsiyonu 10^{-15} saniyelik bir zamanda gerçekleşir.

2-) Singlet-Triplet Absorpsiyonu: Sistemin singlet temel halden uyarılmış triplet hale geçişidir. Bu geçişin gerçekleşmesi için elektronun spin değiştirmesi gerektiğinden spektroskopik olarak yasaklı bir geçiştir. Gerçekleşme ihtimali çok azdır ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



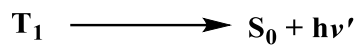
Deneyisel olarak $\epsilon(S_0 \rightarrow T_1)$ şeklinde karakterize edilmektedir. Sistemler çoğunlukla triplet uyarılmış hale singlet uyarılmış haller üzerinden geçiş yapabilirler.

3-) Floresans: Bu basamak müsaade edilen singlet-singlet emisyonudur. Singlet uyarılmış (S_1) halden singlet temel (S_0) hale geçiştir. Floresans olayı ışımalı bir elektronik transfer olup aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Floresans olayı yaklaşık olarak 10^{-8} saniyelik bir zamanda gerçekleşir. Bu ışımalı geçişin hız sabiti ise k_F şeklinde verilir.

4-) Fosforesans: Triplet-Singlet emisyon basamağıdır. Burada sistem triplet uyarılmış (T_1) halden singlet temel hale (S_0) geçerken elektron spin değiştirir. Bu nedenle elektron spini bakımından yasaklanmış geçiş olarak ifade edilmektedir. Bu geçiş de ışımalı bir geçiş olduğundan fosforesans olarak adlandırılır. Fosforesans olayı aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Bu geçişte elektronun spin değiştirmesi gerektiğinden diğer fotofiziksel proseslere göre daha uzun zaman biriminde gerçekleşir. Bu zaman birimi 10^{-4} ile 1 saniyelik zaman aralığındadır ve hız sabiti k_p ile verilir.

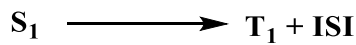
Bunlara ilaveten yaygın olarak karşılaşılan ışımasız fotofiziksel prosesler ise;

5-) İç dönüşüm (Internal conversion): Işımasız olarak gerçekleşen proses genellikle uyarılmış enerji seviyeleri ($S_2 \rightarrow S_1$) arasında gerçekleşir. Bazen de moleküler sistem en düşük uyarılmış enerji seviyesinden (S_1) temel hale (S_0) ışımasız olarak geçebilir. İç dönüşüm olayı aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



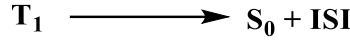
Denklemden de anlaşılacağı gibi uyarılmış bir molekül temel hale geçerken, sahip olduğu enerjiyi moleküler çarpışmalarla çevresine ısı olarak transfer eder. Fakat bu şekildeki bir enerji transferi, sistemde büyük bir oranda sıcaklık artışına neden olmaz, sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olur. İç dönüşüm olayı genellikle 10^{-12} saniyelik bir zamanda gerçekleşir ve hız sabiti k_{IC} ile temsil edilir. İç dönüşüm olayı izomerleşme özelliği olan veya rezonans halleri bulunan bileşiklerde rastlanılan bir olaydır.

6-) Sistemler arası geçiş (Intersystem crossing): Işımasız olarak gerçekleşen bu proses singlet uyarılmış halden (S_1) triplet uyarılmış hale (T_1) olan elektronik geçiştir. Bu olayın gerçekleşmesinde moleküler yapının etkisi büyüktür. Bunun yanında molekülde bulunan ağır metaller de triplet hale geçişi kolaylaştırır. Özellikle ağır metallerin ligant halde bulunduğu inorganik bileşikler de bu geçişler ($S_1 \rightarrow T_1$) oldukça yaygındır. Bu olay aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Bu denklemin hız sabiti k_{ST} veya k_{ISC} şeklinde gösterilir.

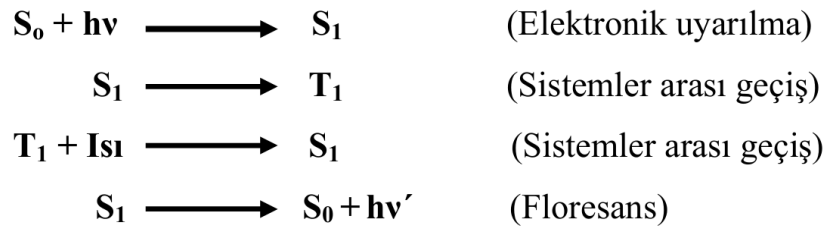
7-) Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise Triplet uyarılmış halden (T_1) singlet temel hale (S_0) olan geçiştir. Bu olay aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



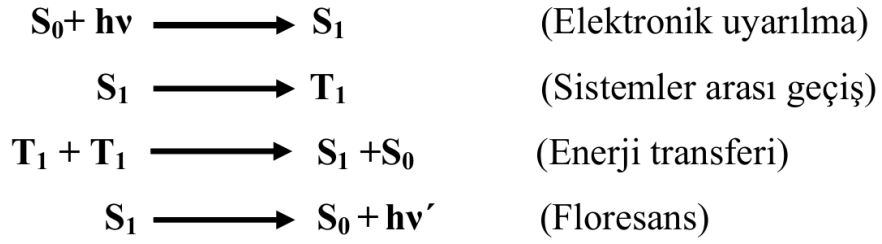
Denklemin hız sabiti k_{TS} veya k_{ICS} şeklindedir. Bu basamağın gerçekleşme ihtimali diğer ($S_1 \longrightarrow T_1$) basamağa kıyasla çok daha düşüktür. Bu basamakta moleküller çoğunlukla ışımalı bir geçişle (fosforesans) temel hale dönerler.

8-) Gecikmiş Floresans: Gecikmiş floresans normal floresansa göre daha uzun zamanda meydana gelir ve oluşum şekline göre ikiye ayrılır.

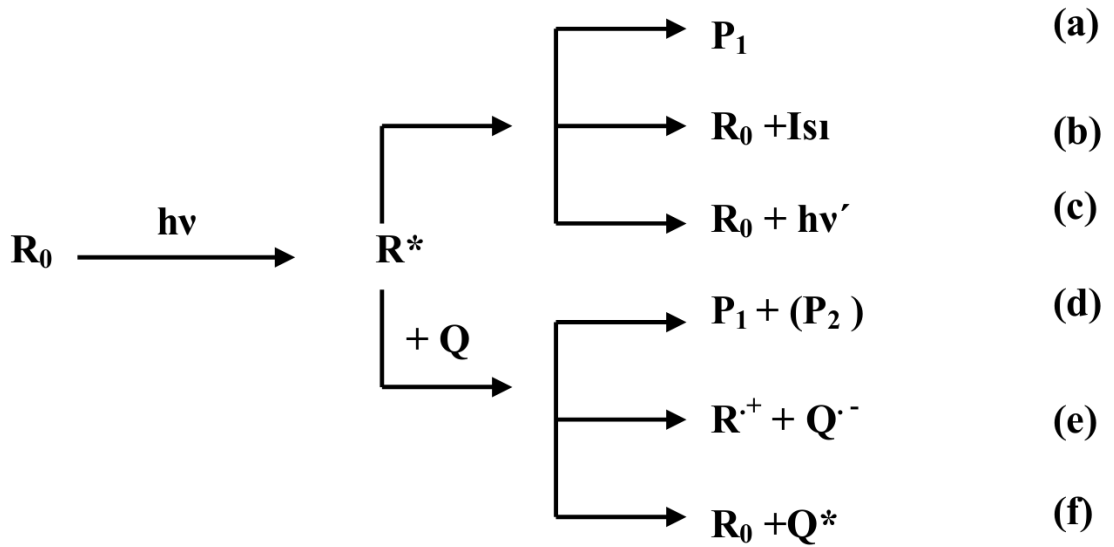
E-Türü Gecikmiş Floresans: Singlet temel halde (S_0) bulunan molekül, elektromanyetik radyasyonla uyarılarak singlet uyarılmış hale (S_1) geçer ve buradan sistemler arası geçişle triplet uyarılmış hal (T_1) oluşur. Bu anda sistemin sıcaklığı artırılarak T_1 'deki molekül tekrar S_1 'e geri dönebilir. Neticede molekül S_1 'den singlet temel hale (S_0) ışımalı bir geçiş yaparsa bu bir E-Türü gecikmiş floresans olayı olarak adlandırılır. Bu prosesin gerçekleşme basamakları aşağıdaki denklemlerle gösterilebilir (Acar 2007).



P-Türü Gecikmiş Floresans: Bu tip floresansta ise singlet uyarılmış hal (S_1) oluştuktan sonra sistemler arası geçişle molekül triplet uyarılmış hale (T_1) dönüşür. Triplet uyarılmış haldeki moleküllerin birbiriyle etkileşmelerinde bir enerji transferi gerçekleştiğinde moleküllerden biri, singlet temel hale geçerken, enerjiyi absorplayan molekül T_1 'den singlet uyarılmış hale geçiş yapıp buradan da singlet temel hale ışımalı bir geçiş yaparsa, bu olaya da P-Türü gecikmiş floresans adı verilir. Bu olayın gerçekleşme basamakları denklemlerle şu şekilde gösterilebilir.



Elektronik olarak uyarılmış bir molekülün deaktivasyon prosesleri monomoleküler (molekül içi hareketler) ve bimoleküler (moleküller arası etkileşimler) olmak üzere ikiye ayrılır, bu prosesler fotofiziksel ve fotokimyasal olarak gerçekleşir. Temel elektronik yapıda R_0 halinde gösterilen bir molekülün monomoleküler ve bimoleküler deaktivasyon prosesleri Şekil 1.3'teki gibi gruplandırılabilir.



Şekil 1.3. Monomoleküler ve bimoleküler deaktivasyon prosesleri (Bozkurt 2007)

Monomoleküler deaktivasyon proseslerinde ortamda tek tür molekül bulunurken bimoleküler deaktivasyon proseslerinde uyarılacak molekülün (florofor) dışında farklı bir molekül de (kuençır) bulunmaktadır.

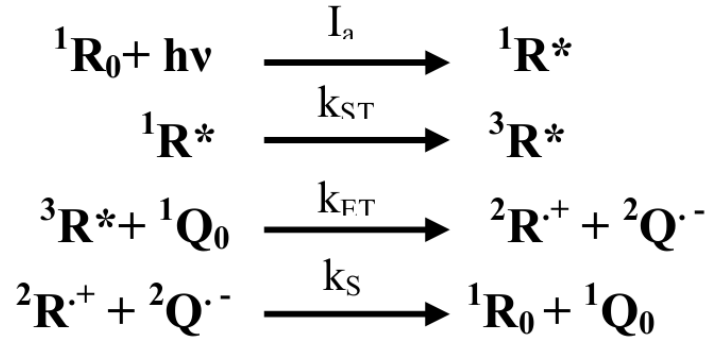
Şekil 1.3'de görüldüğü gibi ilk üç proses monomoleküler deaktivasyon prosesleridir. (a) uyarılmış molekül R^* , fotokimyasal bir reaksiyonla yeni bir ürüne dönüşebilir. (b) ve (c)

prosesleri, fotofiziksel proses olup daha önceden geniş bir şekilde bahsedilmişti. (b) prosesinde moleküler sistem R_0 haline dönüştüğünde radyasyonsuz bir geçiş gerçekleştirirken, (c) de ise radyasyonlu bir geçiş yaparak temel hale dönmektedir.

Bu basamaklardan hangisinin daha etkin olabileceğini anlamak için her bir basamağın hız sabitlerinin belirlenmesi veya potansiyel enerji yüzey diyagramlarının bilinmesi gerekir.

Şekil 1.3'deki son üç proses ise bimoleküler deaktivasyon prosesleridir. (d) prosesinde florofor ile kuençırın etkileşmesiyle yeni ürün veya ürünler oluşabilir. (e) prosesinde uyarılmış haldeki R^* molekülü ortamda bulunan Q molekülüne elektron transfer ederek radikalik katyon ($R^{\cdot+}$) ve radikalik anyon ($Q^{\cdot-}$) hallerin oluşmasına sebep olabilir.

Bimoleküler elektron transferi fotokimyasal bakımdan incelenirse; (e) prosesinin triplet haller üzerinden gerçekleştiği anlaşılmaktadır. (e) prosesi için önerilecek mekanizma aşağıdaki gibidir.



Deaktivasyon proseslerinin son prosesi (f) de, uyarılmış molekülden (R^*) temel halde bulunan kuençıra (Q) elektronik uyarılma enerjisini ışımasız bir şekilde transfer etmesi söz konusudur. Bu basamakta R^* ışımasız bir şekilde temel hale (R_0) dönerken, temel haldeki kuençır uyarılmış hale (Q^*) geçer. Bu gerçekleşen enerji transferi olayına kuençleşme (söndürme) veya sensitizasyon denir.

Floresans kuençleşme reaksiyonları ilk olarak 1960'ın sonları ile 1970'in başları arasında biyokimyasal problemler için uygulanmış ve o zamandan beri proteinler, membranlar ve diğer makromoleküler topluluklar için önemli bir araştırma konusu olmuştur (Lakowicz 2006).

Floresans kuençleşme olayının gerçekleşebilmesi için uyarılmış molekül (R*) ile kuenırın (Q) birbirleriyle etkileşimleri gerekir. Dinamik kuençleşme durumunda, kuençır floroforun uyarılmış halinin yaşam süresi içerisinde florofora difüzlenmesi gerekir. Bu şartlarda florofor uyarılma enerjisini kuenıra transfer ederek temel hale geri döner. Bu olaya dinamik kuençleşme denir. Statik kuençleşme durumunda, kuençır ile florofor arasında floresans özelliği olmayan bir kompleksin oluşması gerekir. Statik kuençleşmede oluşan kompleks iki şekilde oluşur. Birincisi; temel haldeki bileşiklerin oluşturduğu emisyonu olmayan kompleks, ikincisi; uyarılmış molekülün etkin kuençleşme alanına giren kuençır ile emisyonu olmayan bir kompleks oluşturmastır.

Floresans kuençleşme olayının gerçekleşebilmesi için uyarılmış molekül (florofor=R*) ile kuenırın (Q) birbirleriyle etkileşimleri gerekir. Bu etkileşim kuenırın florofora difüzlenmesiyle (dinamik kuençleşme) olabileceği gibi, kuençır ile florofor arasında ışımaya özelliği olmayan bir kompleksin oluşması (statik kuençleşme) şeklinde de olabilir. Kuençleşme olayı Stern- Volmer eşitliği ile ifade edilir (Lakowicz 2006).

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV} [Q]$$

Burada ;

I_0 ; kuenırın olmadığı durumdaki floresans şiddeti

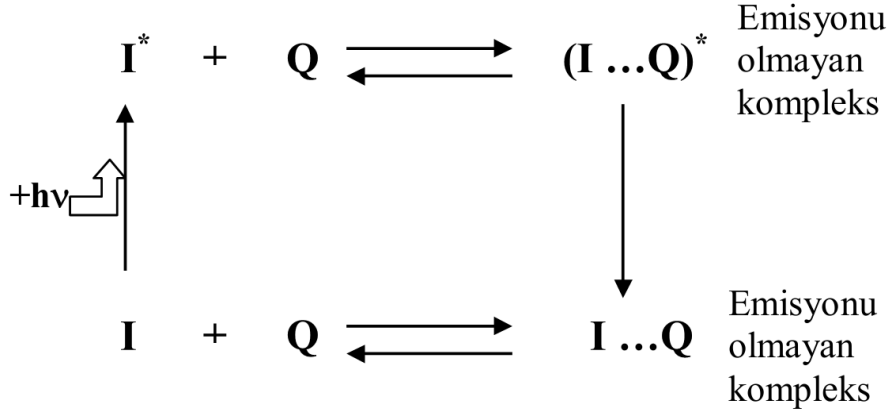
I ; kuenırın olduğu durumdaki floresans şiddeti

k_q ; bimoleküler kuençleşme sabiti

τ_0 ; kuenırın olmadığı durumdaki floresans ömrü

$[Q]$; kuençir konsantrasyonu

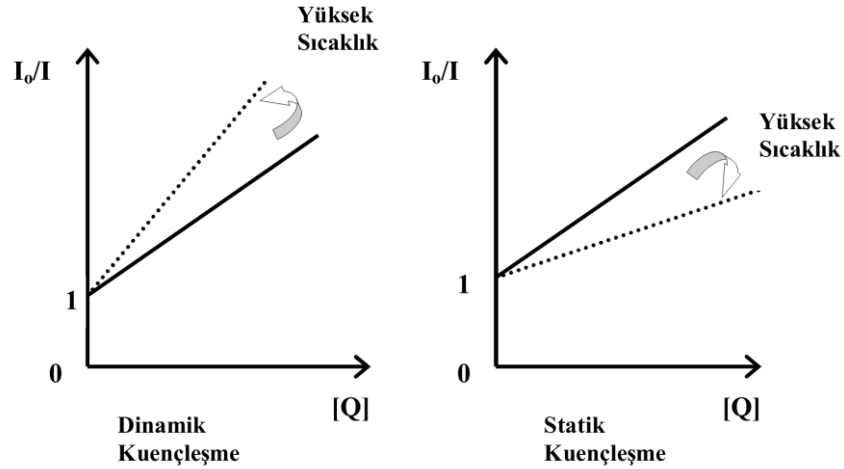
$K_{SV} = k_q \tau_0$; Stern- Volmer kuençleşme sabiti



Şekil 1.4. Statik kuençleşmenin gösterimi

Statik kuençleşme iki şekilde gerçekleşebilir. Florofofor ile kuençir arasında temel halde, floresans özelliği olmayan bir kompleks oluşabileceği gibi floresans özelliği olmayan bu kompleks florofofor uyarıldıktan sonra da oluşabilir. Bu durum Şekil 1.4’de gösterilmiştir.

Dinamik ve statik kuençleşmeyi ayırt etmek için sıcaklık, floresans yaşam ömürleri ya da viskozite kullanılır. Difüzyona bağlı kuençleşmede (dinamik kuençleşmede) bimoleküler kuençleşme sabitleri artan sıcaklıkla artar. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça difüzyon katsayısının artmasıdır. Aksine statik kuençleşmede sıcaklık artışıyla statik kuençleşme sabitinin (kompleksin stabilitesi azalacağı için) değeri düşer (Lakowicz 2006).



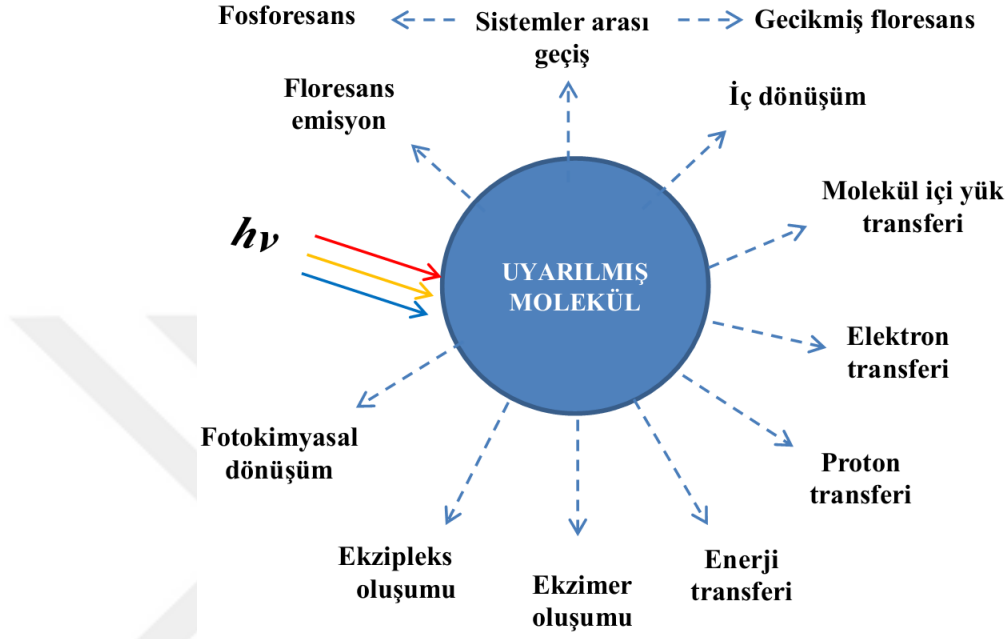
Şekil 1.5. Statik ve dinamik kuenleşmenin sıcaklığa bağlılığı

Statik ve dinamik kuenleşmenin sıcaklığa bağlılığı Şekil 1.5'te gösterilmiştir. Statik ve dinamik kuenleşmeyi ayırt etmede en etkili metot floresans ömürleri ölçümleridir. Kompleksleşmiş florofor, floresans değildir ve gözlenen floresans sadece kompleksleşmemiş florofordan kaynaklanır. Kompleksleşmiş kısım ilgisizdir. Bu durumda yaşam ömrü τ_0 'dır. Bu yüzden statik kuenleşmede $\tau_0/\tau=1$ iken dinamik kuenleşmede $\tau_0/\tau = I_0/I$ 'dir (Lakowicz 2006).

Diğer bir deyişle; statik kuenleşmede artan kuençir konsantrasyonu ile emisyon yaşam ömrü sabit kalır, fakat ilk lüminesans şiddeti azalır. Bununla birlikte dinamik kuenleşmede ilk lüminesans şiddeti sabit kalırken yaşam ömrü artan kuençir konsantrasyonu ile azalır (Suppan 1994).

Bir molekül, foton absorpsiyonu ile uyarıldığında floresans emisyonu yaparak temel hale dönebilir. Fakat uyarılmış molekülün diğer deaktivasyon proseslerini de gerçekleştirmesi mümkündür (Şekil 1.6): örneğin fosforesans, iç dönüşüm, sistemler arası geçiş, molekül içi yük transferi (ICT) ve yapısal değişimler mümkün olan diğer proseslerdir. Uyarılmış moleküller ile temel haldeki diğer moleküller arasındaki etkileşim sonucu gerçekleşen diğer deaktivasyon prosesleri ise elektron transferi, proton transferi, enerji transferi,

ekzimer (excimer) ve ekzipleks (exciplex) oluşumlarıdır (Valeur and Berberan-Santos 2012).



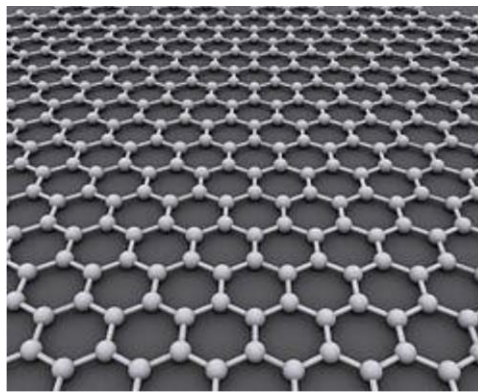
Şekil 1.6. Uyarılmış molekülün mümkün olan deaktivasyon prosesleri (Valeur and Berberan-Santos 2012)

Gerek canlı sistemlerde gerekse maddenin yapısı ve dinamiği çalışmalarında floresans spektroskopisi başarılı bir araştırma cihazıdır. Bu başarının sebebi florometrik tekniklerin yüksek duyarlılığından, belirli bir molekülün floresansının mikro çevreye bağımlılığından dolayı kendine has karakteristik özellikler sergilemesidir. Floresans algılamaya dayalı analitik teknikler, onların yüksek duyarlılığı ve seçiciliği, fiber optik kullanarak uzaktan algılama ihtimalinden dolayı çok popüler olarak kullanılmaktadır (Valeur and Berberan-Santos 2012).

Çalışmamızda sulu ortamda Rodamin 101, Floresin ve Eosin Y gibi ksanten türevi boyar maddeler ile grafenin etkileşimleri incelenmiştir. Ayrıca BN, MoS₂ ve TiS₃ gibi iki boyutlu ince filmlerin mikro mekaniksel yöntemle sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullandığımız maddelerden bahsetmekte fayda vardır.

1.2. Grafen ve İki Boyutlu Maddelerin Özellikleri

2004 yılında karbon allotropu olan iki boyutlu (2D) grafenin keşfi tüm dünyada büyük ilgi uyandırmıştır. Basitçe grafitin tek katmanlı hali olarak tanımlanabilen grafen, karbon atomlarının bal peteği yapısında ve tek atom kalınlığında dayanıklı bir malzemedir (Şekil 1.7). Grafen oldukça geniş bir yüzey alana ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) sahip olan bir malzemedir (Bolotin *et al.* 2008; Morozov *et al.* 2008). Bunun yanı sıra grafen yüksek taşıyıcı mobilitate ($200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), kütsüz ve ışık hızına yakın bir hız ile hareket eden Dirac parçacığı benzeri elektronlar ve çok az sapma gösteren elektronik bir taşıyıcıdır (Bolotin *et al.* 2008; Morozov *et al.* 2008). Grafen bu özelliklerinden dolayı yüksek frekanslı transistörlerde, sensörlerde ve şeffaf elastik elektrot olarak kullanımında fayda sağlamaktadır. Yüksek ısı (5300 W/mK) (Balandin *et al.* 2008) ve mekanik (1,1 TPa maksimum Young Modülü) (Lee *et al.* 2008) özellikleri grafenin ısı iletimlerinde ve nanoboyutlu cihaz tasarımlarında rahatlıkla kullanımını sağlamaktadır. Ayrıca grafen büyük oranlarda optik geçirgenliğe ($\sim 97.7\%$) sahip olup gelecekte iletken ITO (İndiyum kalay oksit) sistemlerin yerini alabileceği düşünülmektedir (Cai *et al.* 2009; Li *et al.* 2009c). Grafen olağanüstü elektrik, ısı optik ve mekanik özellikleri sayesinde ileri malzeme teknolojisinde yerini alacaktır.



Şekil 1.7. Tek tabaka grafenin şematik olarak görünümü

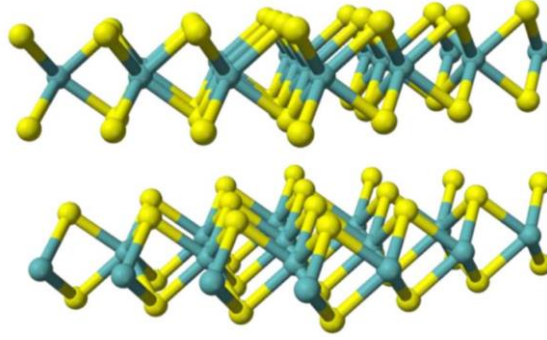
Grafen yapıda her karbon atomu dört valans elektronuna sahip olup düzlem üzerindeki diğer üç karbon atomu ile kimyasal bağ yapmak için kullanılmıştır (Wallace 1947). Bu bağlar sigma (σ) bağları olarak ifade edilmiştir. Sigma bağları örgü yapısının

sağlamlığından sorumludur. Dördüncü elektron $2p_z$ orbitalinde olup düzleme dik olarak yönelmiştir. σ bağları oldukça lokalizedir ve elektronik iletme katkı sağlamamaktadır. Bu yüzden elektriksel iletimde yalnızca dördüncü elektronun enerji bant yapısı ile ilgilenilmiştir. Bunlar π bağları olarak bilinmektedir (Wallace 1947).

Grafende bant aralığı çok küçük olup, iletkenlik ve valans bandı arasındaki enerji farkı $\delta\epsilon$ kadardır. Grafenlerin tabaka kalınlığı değiştikçe bu değer 4 meV'den 20 meV'ye kadar değişebilmektedir. Üç boyutlu grafitte, iki boyutlu grafene nispeten bu bant aralığı değeri çok daha yüksektir ve yaklaşık olarak 40 meV değerindedir. Tabaka sayısının giderek azalmasıyla $\delta\epsilon$ aralığının orantılı olarak azaldığı gözlenmiştir. Sonuçta tek tabaka grafen sıfır bant aralıklı yarı iletken olarak tanımlanmıştır (Novoselov *et al.* 2004).

Grafenin keşfinden sonra 2 boyutlu tek tabakalı ince filmler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Araştırmalar sıra dışı ve fotovoltaiik özellikleri nedeniyle yarı iletkenler, elektrot ve su saflaştırma gibi uygulamalarda kullanımı için diğer 2 boyutlu malzemelerin sentezine yönelik olmuştur. Bu malzemelerden en bilindikleri a) 2 boyutlu allotroplar olan borofen, germanen, silisen, stanen, fosforen ve molibdenit b) Grup III-V bileşikleri (BP, BN, ve AlN) c) Geçiş metali-kalkojen [MX_2] yapıları (MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , TiS_3) gibidir.

Molibden disülfür (MoS_2), birçok farklı özelliğe ve potansiyel uygulamalara sahip, doğal olarak oluşan bir geçiş metali dikalkojen maddesidir. Şekil 1.8'de gösterildiği gibi 0,65 nm kalınlıkta zayıf Van der Waals etkileşimleri de olan kovalent bağlı S-Mo-S yapıları sıvı faz ekfolasyonu (Coleman *et al.* 2011) ve mikromekaniksel yöntemle (Novoselov *et al.* 2005) birbirinden ayrılabilir. Grafen de olduğu gibi optik mikroskop görüntülerine bakarak bir veya birkaç tabakalı MoS_2 eldesinin gerçekleşip gerçekleşmediğini ayırt etmek mümkündür (Rice *et al.* 2013).

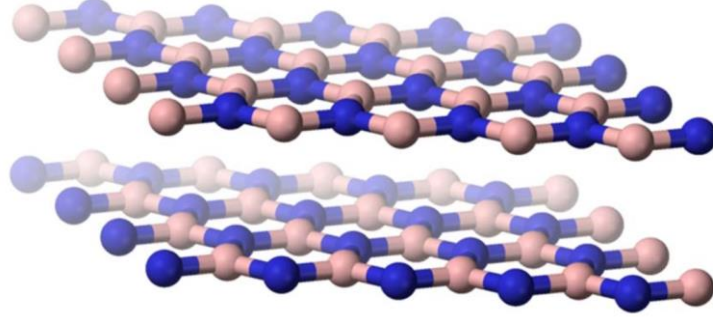


Şekil 1.8. MoS₂ tabakalarının atomik yapısı

MoS₂'deki tabakaların sayısı düştükçe, dolaylıdan doğru bant aralığına geçiş yapar (Mak *et al.* 2010) ve bu tek tabakalı MoS₂ lüminesans kuantum etkisinde geniş bir artmaya neden olur (Splendiani *et al.* 2010). Ayrıca tek tabakalı MoS₂ oda sıcaklığında grafen ile karşılaştırıldığında 200 cm² V⁻¹ s⁻¹ daha fazla hareketliliğe sahiptir. Grafenin aksine MoS₂'de band boşluğunun olmaması ve tek tabakalı MoS₂ için yaklaşık 1,8 eV genişliğinde olması (Mak *et al.* 2010), oda sıcaklığında açık/kapalı akım oranı 1,0x10⁻⁸ civarında transistör üretimi için olanak sağlamaktadır (Radisavljevic *et al.* 2011). MoS₂ gibi geçiş metali-kalkojenleri tek tabaklarındaki dolaylıdan doğru bant aralığına ayarlanabilmesinden dolayı transistör, fotodedektör ve elektrolüminesans kaynaklarda kullanılmaktadır (Wang *et al.* 2012).

MoS₂ tabakalarından ayrılan ince tabakalar, grafenden (E=1 TPa) (Lee *et al.* 2008) daha düşük olsa da diğer 2 boyutlu maddelerden E=0,33 TPa gibi yüksek Young's modülüne sahiptir (Castellanos-Gomez *et al.* 2012). Bu durum MoS₂ tabakalarının nanokompozitler için destek maddesi olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir.

Bor nitrür (BN) yapısal olarak grafene benzediği için “beyaz grafit” olarak da adlandırılmaktadır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Bor nitrürün atomik yapısı

Birkaç nanometre kalınlığındaki bor nitrürler son yıllarda ilgiyi üzerlerine çekmiştir (Golberg *et al.* 2010). BN tabakalarının bireysel atomik düzlemleri izole edilmiş ancak BN tek tabakalarına ilgi oldukça sınırlı kalmıştır. Bunun nedeni özellikle daha çok çalışılan ve tercih edilen grafenin “Kızkardeşi” olarak görülmesidir (Novoselov *et al.* 2004). BN, mikromekaniksel metotla SiO_2/Si üzerinde tek veya birkaç tabakalı elde edilebilir ve bu tabaka sayıları optik mikroskop yardımıyla kolaylıkla ayırt edilebilir (Gorbachev *et al.* 2011).

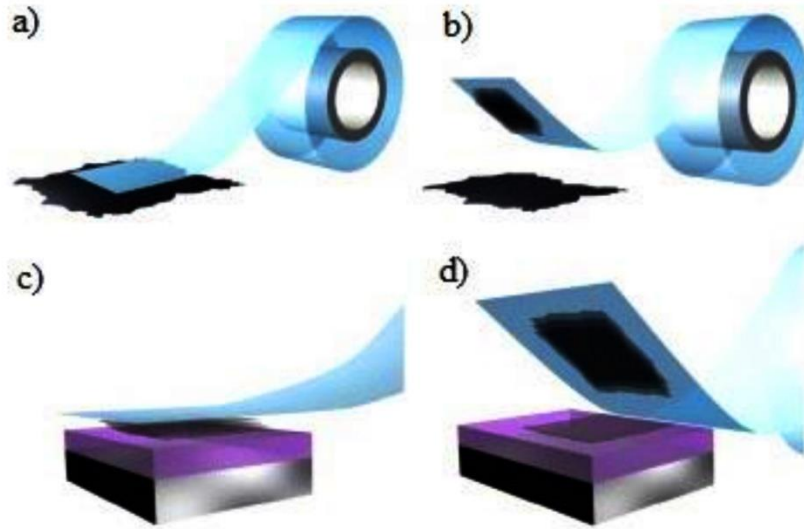
BN yapı olarak grafene benzemektedir ve BN’nin düzlemsel elastik katılığı hesaplandığında 0,23–0,28 TPa nm aralığı civarındadır (Boldrin *et al.* 2011). Eğer 0,33 nm kalınlığında bir BN tabakası elde edilirse, 0,70–0,85 TPa Young modülü aralığında değer verecek demektir (Liu *et al.* 2003).

1.3. Grafen Sentez Yöntemleri

Grafen sentezi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlardan en çok bilinenleri ilk grafen sentez yöntemi de olan mikromekaniksel ayrıştırma (Novoselov *et al.* 2004; Bolotin *et al.* 2008), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Berger *et al.* 2006; Ohta *et al.* 2006), silisyum karbür üzerinde epitaksiyal büyütme (Oshima and Nagashima 1997; Berger *et al.* 2006) ve grafen oksitin indirgenmesidir (Stankovich *et al.* 2006; Stankovich *et al.* 2007; Eda and Chhowalla 2009; Wu *et al.* 2009).

1.3.1. Mikromekaniksel ayrıştırma

Grafen, ilk olarak 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından HOPG'nin mikromekaniksel ayrışması ile izole edilmiştir. Bu yöntem Scotch-Tape yöntemi olarak da bilinmektedir (Şekil 1.10). Grafit tabakaları arasındaki Van der Waals etkileşim enerjisinin yaklaşık 2 eV/nm^2 olduğu düşünüldüğünde grafiti ayrıştırmak için düzenli bir kuvvet uygulanması gerekir ve şiddeti yaklaşık olarak $300 \text{ nN/}\mu\text{m}^2$ olmalıdır. Bu zayıf kuvvet, yapışkan bir bant vasıtasıyla kolaylıkla ayrılabilir ve STM veya AFM görüntülenmesi için grafit kristal alttaş yüzeyinin her defasında yenilenmesini sağlar. Novoselov yapıştırıcı bantı HOPG üzerine yapıştırıp çekerek ve banta aktarılan grafitte tekrar başka banta 90° açı ile yapıştırarak ve bu işi sürekli yapmak kaydıyla grafeni izole etmiştir.



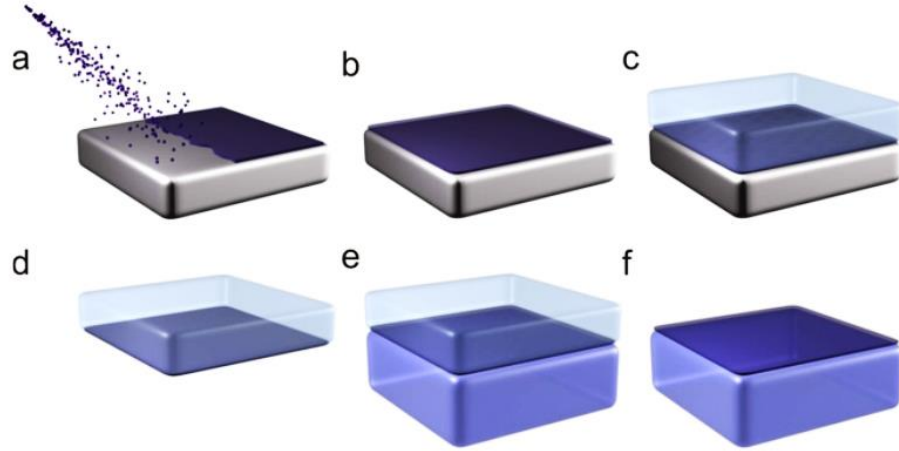
Şekil 1.10. Grafen ve 2 boyutlu maddelerin mikromekaniksel sentezi (Novoselov and Neto 2012)

Grafen birikecek bölgenin seçilmesi bize bağlı olmasına rağmen grafit kristalinden birkaç nanometre kalınlıkta tabakalar ayrılabilir ve tek tabaka grafen eldesi zor olabilir. Bu nedenle Novoselov ve Geim bu yöntemle yapışkan bir bantı yaklaşık 12 kez tekrarlayarak $1 \mu\text{m}$ kadar kalınlıkta grafit tabakasından tek tabaka ince

grafen örneği elde edebilmişlerdir. Mekaniksel ayrıştırma yöntemiyle ayrıştırma sağlanarak grafenin tekrarlanabilir sentezi ilk kez gerçekleştirilmiştir. Daha sonra geliştirilen teknikler dünyanın hemen hemen her yerindeki araştırmacılara grafitten grafen tabakalarını ve diğer 2-boyutlu maddeleri ayrıştırma imkanı sunmuştur. Bu sentezler sonucunda elde edilen grafenin ve 2-boyutlu diğer maddelerin, günümüz teknolojisinin yardımları ve avantajları ile daha da geliştirerek yakın geleceğin seyrini değiştireceği öngörülmektedir.

1.3.2. Kimyasal buhar biriktirme

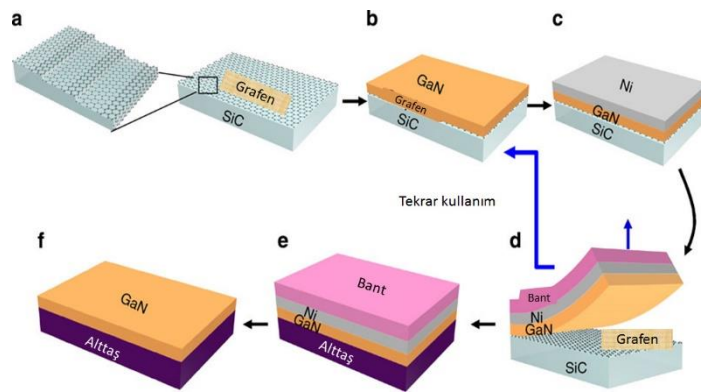
Bu yöntemde, biriktirme yapılması için alttaş olarak kobalt, iridyum, paladyum, platin, rutenyum, nikel, silisyum ve bakır gibi geçiş metali olan tabakalar kullanılır. Nikel ve bakır; ucuz olması, tane boyutunun fazla olması ve madde ayırması kolay olduğu için en çok kullanılan alttaş metallerdir (Li *et al.* 2009b; Li *et al.* 2009c; Mattevi *et al.* 2011). Prensip olarak, düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta tavlama yapılmasının ardından, alttaşın bulunduğu ortamdan bir karbon kaynağı (hidrokarbonlar, alkol gibi organik bileşikler, metan, etilen vb.), hidrojen ve argon gazları geçirilerek hidrojenin katalizlenmesiyle karbon atomlarının metal yüzeyiyle reaksiyonu sonucu grafen sentezi gerçekleşir (Şekil 1.11). Daha sonra alttaşta elde edilen grafenin polimetil-metakrilat (PMMA) ile başka bir ortama transferi sağlanır. Bu metotta deneysel parametreleri değiştirerek (hidrokarbon, gaz akışı, basınç, sıcaklık vb.) yüksek kalitede, belirli kalınlıkta ve boyutta grafen üretmek mümkündür (Li *et al.* 2009a; Wintterlin and Bocquet 2009).



Şekil 1.11. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle 2-boyutlu madde sentezi (Novoselov and Neto 2012)

1.3.3. Epitaksiyal büyüme

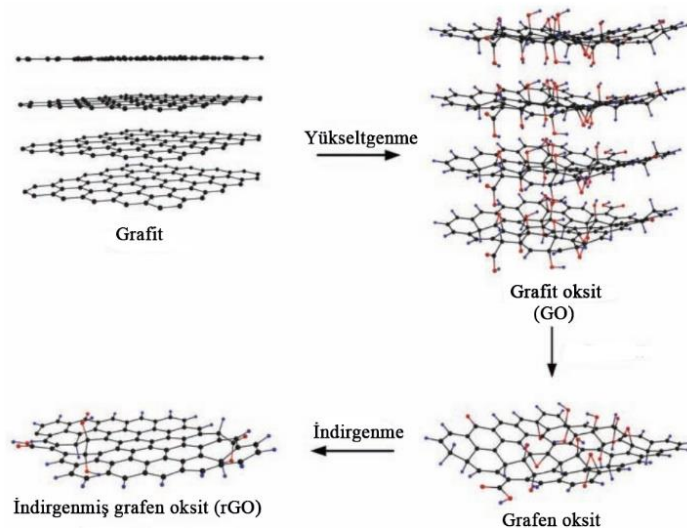
Grafen sentez yöntemlerinden bir diğeri tek kristal SiC'ün grafitlenmesi ve metal altaşlar üzerinde büyütülmesidir (Şekil 1.12). Yüksek kaliteye sahip tek tabaka grafen üretmek için yaygın olarak kullanılır. Bu şekilde elde edilen grafen oda sıcaklığında alan etkili transistörler ve elektronik aygıtlar için potansiyel gösterirler. Bu yöntem kullanılarak epitaksiyel grafen, SiC tek kristal yüzeylerden silisyumun desorpsiyonu ve rutenyum, nikel ve bakır gibi bazı geçiş metalleri üzerinde karbonun yüzeye çökmesi ile sentezlenmektedir.



Şekil 1.12. Epitaksiyal büyüme yöntemiyle grafen elde edilmesi (Kim *et al.* 2014)

1.3.4. Grafen oksitin indirgenmesi

Hummers 1958’de halen yaygın olarak kullanılan ve çeşitli yenilemelerle iyileştirilmeye devam edilen metodu bulmuştur (Hummers Jr and Offeman 1958). Derişik H_2SO_4 ’te $NaNO_3$ ve $KMnO_4$ ile grafit muamele edilerek oksitlenmiştir. Hummers metodu olarak bilinen bu uygulamada kimyasal olarak grafit, grafit oksite yükseltgenir ve dispersiyonu sonucu GO elde edilir (Şekil 1.13). Grafen, GO’nun çeşitli indirgeyici materyaller ile indirgenmesi sonucu elde edilebilir. Bazı kaynaklarda indirgenmiş olan grafen için, indirgenmiş grafen oksit (rGO) denilmektedir. Bizim çalışmamızda Hummers metodu modifiye edilerek grafen sentezi gerçekleştirildi.



Şekil 1.13. Grafen oksitin indirgenmesi (Bai *et al.* 2011)

Çizelge 1.1. Grafen sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (Zheng *et al.* 2014)

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları	Referanslar
Mikromekaniksel ayırıştırma	✓ Düşük maliyet ve uygulama kolaylığı ✓ Özel ekipmana ihtiyaç duyulmaması ✓ SiO_2 kalınlığının en iyi geçirgenlik için ayarlanabilmesi	○ Pürüzlü, düz olmayan filmler oluşması ○ Büyük ölçekli üretim için uygun olmaması	(Novoselov <i>et al.</i> 2004; Novoselov <i>et al.</i> 2005; Singh <i>et al.</i> 2011)

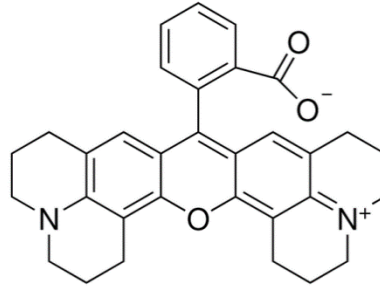
Çizelge 1.1. (devam)

Kimyasal buhar biriktirme	✓ Devrelerde ve transistörlerde kullanılabilir olması	○ Yüksek maliyet ○ Transfer zorluğu	(Kim <i>et al.</i> 2009)
Epitaksiyal büyüme	✓ Çoğunlukla düzenli filmlerin oluşması ✓ Büyük yüzey alanlı sentez yapılabilmesi	○ Morfolojisi ve adsorpsiyon enerjisinin kontrol edilme zorluğu, ○ Yüksek sıcaklık gerektirmesi	(Kim <i>et al.</i> 2009)
Grafen oksitin indirgenmesi	✓ Basit olarak pul halinde dökülebilmesi ✓ Süspansiyonun çok yönlü kullanılabilmesi ✓ Hızlı uygulanabilmesi	○ Kolloidal dağılımlarının kırılma olma ○ Grafene indirgenmenin sadece kısmen olması	(Stankovich <i>et al.</i> 2007)

1.4. Ksanten Türevi Boyar Maddeler

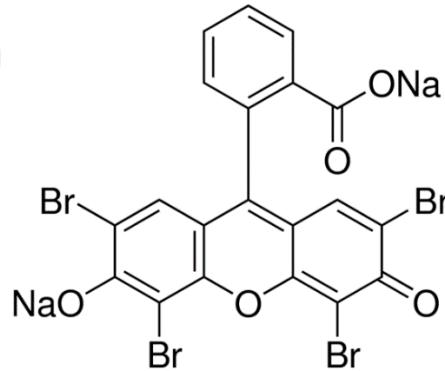
Çalışmalarımızda boyar madde olarak çeşitli ksanten türevleri (Rodamin 101, Eosin Y ve Floresin) seçilmiştir. Ksanten türevi boyar maddeler benzo piran yapısına sahip bileşiklerdir. Doğal ve sentetik olarak bulunmaktadır. Biyolojik ve farmakolojik aktiviteye sahip oldukları için ksanten bileşikleri üzerindeki çalışmalar son yıllarda artmıştır.

Ayrıca ksantenin amino, aminohidroksi ve hidroksi türevleri ksanten boyar maddeleridir. Genelde ksanten boyar maddeler bazik olup, renkleri gözle görülür derecede saf, parlak ve çözeltileri floresan özellik gösterirler (Buu-Hoi *et al.* 1972).



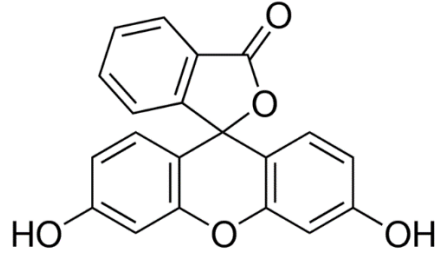
Şekil 1.14. Rodamin 101'in kimyasal yapısı

Rodamin 101 (Rh101) yüksek kuantum verimine ve foto kararlılığa sahip olan bir boyar maddedir. Kuantum verimi hesaplamalarında referans madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Rodamin 101 çeşitli elektronik ve optoelektronik uygulamalar için kararlı organik yarı iletkenlerden biridir. Metanol içerisinde çözünmüş halde Rodamin 101, λ_{ex} 560 nm; λ_{em} 589 nm değerlerine sahiptir.



Şekil 1.15. Eosin Y'nin kimyasal yapısı

Eosin Y (EY) sahip olduğu parlak yoğun kırmızı renginden dolayı pek çok uygulama alanına sahiptir. Özellikle medikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun yanında tekstilde, biyolojik uygulamalarda, kağıt endüstrisinde, kozmetik ve ilaçlarda kullanılmaktadır. Etanolde çözünmüş halde Eosin Y, λ_{ex} 500 nm; λ_{em} 543 nm değerlerine sahiptir.



Şekil 1.16. Floresin'in kimyasal yapısı

Floresin (FL) sulu çözeltilerde pH'a bağlı olarak absorpsiyon ve floresans özelliklerini daha etkin yapacak şekilde katyonik, nötral, anyonik ve dianyonik olma özelliğine sahiptir (Sjoback *et al.* 1995). Etanolde çözünmüş halde Floresin, λ_{ex} 494 nm; λ_{em} 521 nm değerlerine sahiptir.

Çalışmalarımızda, 2-boyutlu ultra-ince yapıların sentezlenmesi ve işlevselleştirilmesine yönelik işlemler yapılmıştır. 2-boyutlu ultra-ince yapıların sentezi mikromekaniksel ve modifiye Hummers metodu ile gerçekleştirilmiştir. Bu iki yöntemin seçmemizin nedeni sulu ortamda fotofiziksel özellikler incelenmesinden kaynaklanmaktadır. Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen maddelerin sulu ortama aktarılması gerçekleştirilemediğinden, sulu ortamda yapılan fotofiziksel çalışmalar için grafen oksitin indirgenmesiyle grafen sentezi gerçekleştirildi. Grafen ve grafen benzeri ultra-ince bileşik yapıların (BN, MoS₂, TiS₃) sentez ve Raman ve AFM karakterizasyonu yapılmış, Grafen/boyar madde sistemlerinin gösterdiği ilginç özellikler ve uygulama alanlarının çeşitliliğinden dolayı Grafen/boyar madde nanokompozitlerinin fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

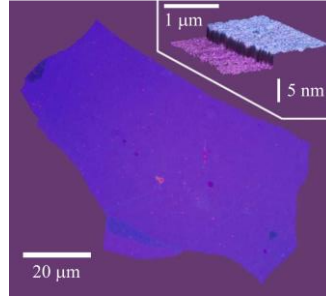
2.1. Grafen ve 2-Boyutlu Materyallerin Sentezi ve Özellikleri

Hummers 1958’de halen yaygın olarak kullanılan ve çeşitli yenilemelerle iyileştirilmeye devam edilen metodu bulmuştur (Hummers and Offeman 1958).

Çizelge 2.1. Literatürdeki Hummers metodu ile sentezlenen GO çalışmaları

Referans	Kullanılan Metot	Grafite miktarı (g)	Kullanılan asitler	Kullanılan asit miktar (ml) veya oranları	KMnO ₄ miktarı (g)	NaNO ₃ miktarı (g)
(Marcano <i>et al.</i> 2010)	İyileştirilmiş	3	H ₂ SO ₄ -H ₃ PO ₄	9:1/360:40	18	-
(Ghosh and Oh 2012)	Modifiye	10	H ₂ SO ₄	230	30	-
(Chen <i>et al.</i> 2013)	İyileştirilmiş	3	H ₂ SO ₄ -H ₃ PO ₄	9:1/70:7,77	9	-
(Hajjar <i>et al.</i> 2014)	Modifiye	2	H ₂ SO ₄	46	6	1
(Shahriary and Athawale 2014)	Modifiye	1	H ₂ SO ₄	23	3	0,5
(Song <i>et al.</i> 2014)	Modifiye	5	H ₂ SO ₄ -H ₃ PO ₄	9:1/108:12	15	2,5
(Tiyek <i>et al.</i> 2016)	Modifiye	5	H ₂ SO ₄	115	15	2,5
(Zaaba <i>et al.</i> 2017)	Modifiye	0,225	H ₂ SO ₄ -H ₃ PO ₄	9:1/27:3	1,32	-

Mikromekaniksel ayırma yöntemi ilk kez 2004 yılında Geim ve arkadaşları kullanmış ve 1-100 µm boyutunda grafen eldesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1) (Novoselov *et al.* 2004). Bu yöntem 2 boyutlu diğer maddelerin keşfi içinde önemli bir yere sahip olmuştur.



Şekil 2.1. SiO₂ altlık üzerinde grafenin optik mikroskop görüntüsü

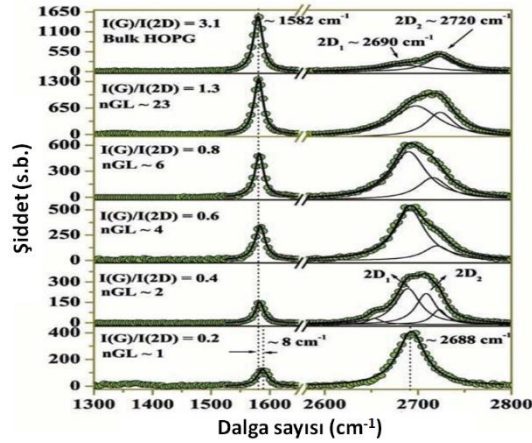
SiO₂ alttaşına grafen sentezleri yapılmış ve Raman spektrumu kullanılarak tabakaları belirlenmiştir. Tabaka sayılarını belirlemek için grafen için spesifik yerlerde pik veren D ve G bandları incelenmiştir (Ferrari *et al.* 2006).

2 boyutlu grafenin tek ve iki tabakalı yapısı etkileyici şekilde elektrik taşıma özelliğine sahiptir. Bu çalışmada infrared spektroskopisi kullanılarak güçlü bir bağ etkileşimi ve optik geçişler sağlanarak alan etkili transistör yapılmıştır (Wang *et al.* 2008a).

Silisyum karbür (SiC) üzerinde tek tabakalı grafenin büyütülmesine çalışılmıştır. Birkaç tabakalı grafen ve epitaksiyel grafen büyütme, SiC alttaş yüzeyinde elektronik ve yapısal özellikler, epitaksiyel grafenin elektronik yapısı gibi fotoemiyon değerleri incelenmiştir (Seyller *et al.* 2008).

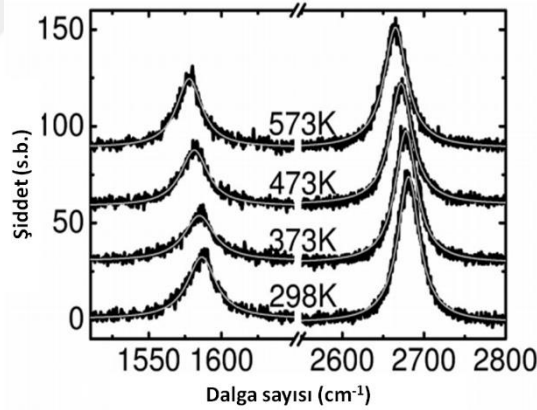
SiO₂ (300nm)/Si, kristal kuvars, silisyum, cam, polidimetilsiloksan (PDMS) ve NiFe gibi çeşitli alttaşlarda grafen mikromekaniksel ayrıştırma yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen grafenlerin Raman spektrumu ile analizleri yapılarak net bir şekilde maviye kayma gerçekleştirdiği bulunmuştur (Wang *et al.* 2008b).

SiO₂/Si ve iletken indiyum kalay oksit (ITO) üzerine çeşitli tabaka sayılarında grafen sentezi gerçekleştirilmiş. Aynı tabaka sayılarında ve miktarında grafen hazırlanıp G pik pozisyona, G/2D oranları araştırılmıştır (Şekil 2.2). Tek tabakalı grafen için G bandında 12 cm⁻¹ maviye kayma gerçekleşmiştir. İletken ITO üzerinde G bandı daha düşük 6 cm⁻¹ ve 2D bandı için 20 cm⁻¹ kayma gerçekleşmiştir (Das *et al.* 2008).



Şekil 2.2. Tek tabakalı, iki tabakalı ve çok tabakalı grafenin Raman spektrumu

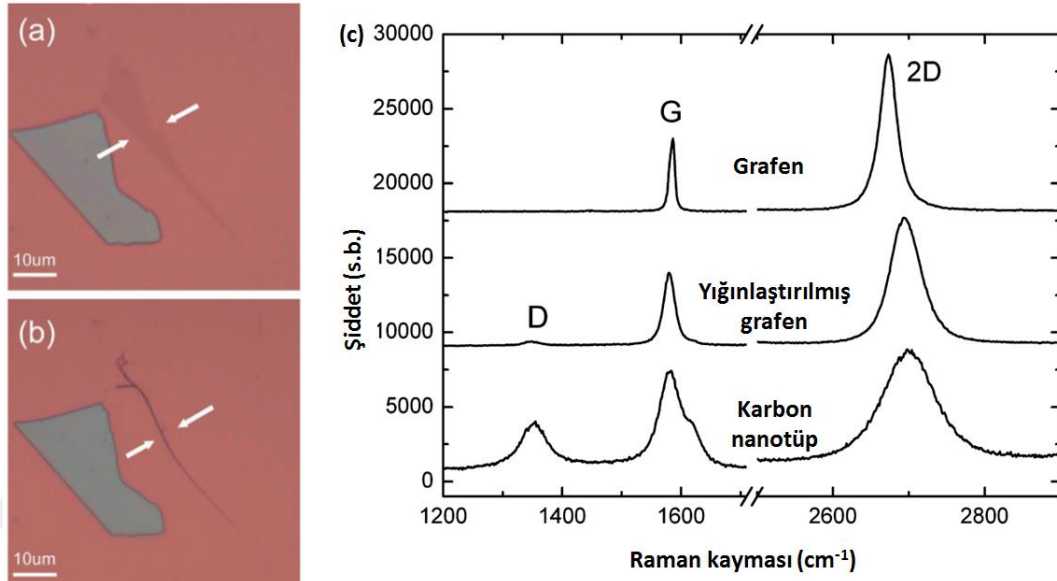
Tek tabakalı grafen sentezi gerçekleştirilmiş ve farklı sıcaklıklarda (298, 373, 473, ve 573 K) Raman bandlarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Tek tabakalı grafenin farklı sıcaklıklardaki Raman spektrumları (Abdula *et al.* 2008)

Farklı tabaka sayısına sahip grafenler sentezlenmiş ve Raman spektrumunda G^I bandlarındaki kaymalar incelenmiştir (Malard *et al.* 2009).

SiO_2/Si alttaşına sentezlenmiş tek tabakalı grafen yığını izopropil alkol kullanılarak yeni yüksek kaliteli karbon nano yığınlar elde edilmiştir. Raman spektrumlarının ve optik mikroskop görüntülerinin iki boyutlu grafenden farklı olduğu bulunmuştur (Şekil 2.4).



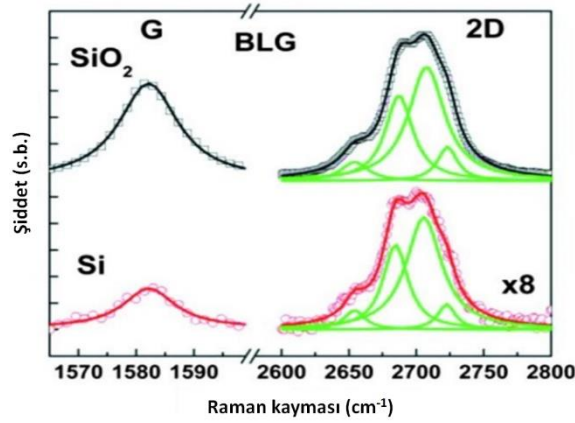
Şekil 2.4. SiO₂ alttaşındaki tek tabakalı (a) ve yığınlaştırmış (b) grafenin optik mikroskop görüntüleri (c) Grafen, yığınlaştırmış grafen ve karbon nanotüplerin Raman spektrumu (Xie *et al.* 2009)

Çeşitli kalınlıktaki dielektrik tabakalarına (SiO₂) kaplanmış grafenin 2D ve G bandlarındaki şiddetlerinin oranları incelenmiştir. Kalınlık %60 olduğunda, bandlardaki oranın değişiminin yaklaşık %370 olduğu bulunmuştur (Yoon *et al.* 2009).

Grafen oksit sentezi gerçekleştirildikten sonra kimyasal olarak indirgenme işlemi yapılmıştır. Raman, UV-Vis ve FTIR analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. I_D/I_G oranı GO için 1,88 ve rGO için 1,08 bulunmuştur (Mohanty *et al.* 2010).

MoS₂ sentezi SiO₂/Si alttaşına sentezlenmiş ve Raman spektrumları ile analizi yapılmıştır. E_{2g}¹ ve A_{1g} iki Raman modeli kullanılarak kalınlık arasında bağlantı bulunmuştur. Bundan faydalanarak MoS₂'nin tabaka sayıları hesaplanmıştır (Lee *et al.* 2010).

Tek tabakalı ve iki tabakalı grafen yalıtkan silisyum (SOI) tabakasının kristalize silisyum yüzeyine sentezlenmiştir. Raman spektrumları SiO₂ alttaşındaki ile aynı özellikleri göstermiştir (Şekil 2.5)(Song *et al.* 2010).



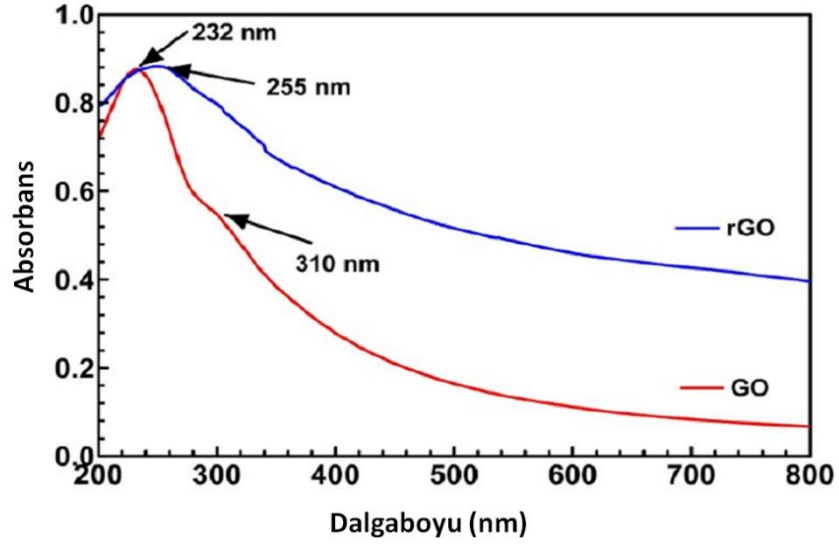
Şekil 2.5. İki tabakalı grafenin SOI ve SiO₂ alttaşındaki Raman spektrumları

Bilayer grafen sentezi gerçekleştirilmiş ve akım-volt özellikleri incelenmiştir. Bilayer grafen olduğu Raman spektrumu ile desteklenmiştir (Viljas *et al.* 2011).

Tek tabakalı MoS₂ üzerine nanometre kalınlığında Pd, Au ve Ag filmleri yerleştirilmiştir. Metal ve MoS₂ arasına grafen yerleştirilmiş, MoS₂ ve metal kontak arasında etkili bir elektron çifti oluşturmuştur. Bu nedenle grafenin geçiş metali dikalkojenlerinde (TMD) iletken bir tampon tabakası olabileceği düşünülmektedir (Gong *et al.* 2013).

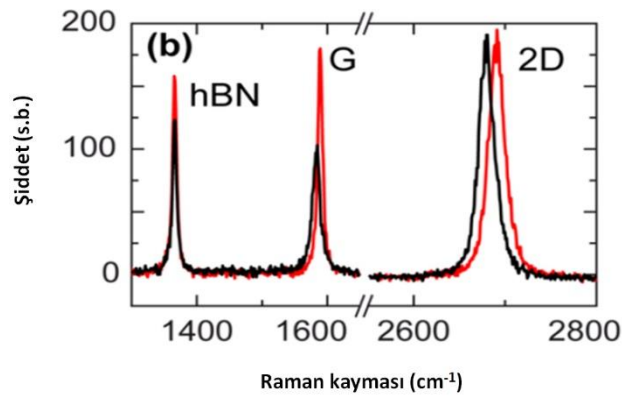
İki boyutlu katılarda zayıf Van der Waals bağlarının tutunması hayal kırıklığı yaratmaktadır. Grafenin elektronik yapısı gereği diğer maddelerle Van der Waals etkileşimi yapması beklenmesine rağmen optik karakterizasyonu başarılı olamamıştır. Bu çalışmada hekzagonal boran nitrit üzerine grafen Van der Waals bağları oluşturularak Raman spektrumu yardımıyla Fermi hızında birkaç yüzdelik düşüş tayini yapılabilmektedir (Ahn *et al.* 2013).

Aşağıdaki UV-Vis spektrumlarına bakıldığında GO için 232 nm’de (C=O bağlarının π - π^* etkileşimleri) ve 310 nm’de (aromatik C-C bağlarının n- π^* etkileşimleri) karakteristik pikleri görülmektedir. 232 nm’de pikin kaybolması ve 255 nm’de kırmızı bölgeye kayması rGO için karakteristik piki göstermektedir (Sharma *et al.* 2013).



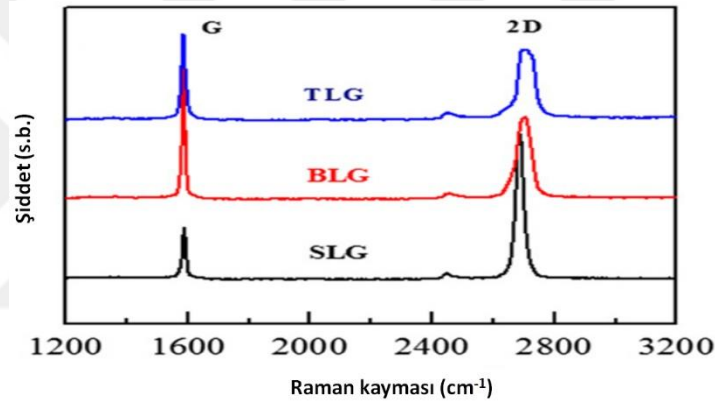
Şekil 2.6. GO ve rGO'nun absorpsiyon spektrumları (Sharma *et al.* 2013)

Elektrot-grafen ve grafen-alttaş etkileşimini geliştirerek spin ve yük taşıma özelliklerinin verimini arttırmak için grafen spin-vana kaynaklarının yeni bir metodunu kullanmışlardır. $\text{Si}^{++}/\text{SiO}_2$ üzerine Co/MgO'yu spin enjeksiyon elektrotları hazırlanmış. Daha sonra elektrotlar üzerine grafen-hBN mekanik olarak transfer edilmiştir. Oda sıcaklığında tek, iki ve üç tabakalı grafen aygıtlarının $20\,000\text{ cm}^2/(\text{Vs})$ yük taşıyıcılığında $10\text{ }\mu\text{m}$ ulaşan spin difüzyon uzunluğuyla spin yarı ömrünün nano saniyelere ulaştığı bulunmuştur (Drögeler *et al.* 2014).



Şekil 2.7. Aygıtın farklı bölgelerindeki hBN için alınmış Raman spektrumları (Drögeler *et al.* 2014)

Çeşitli doplama işlemleriyle grafen tabakalarının elektronik özellikleri değiştirilebilmesine rağmen, doplama metotlarının çoğu elektrik taşıyıcılığında veya yapısal bozulmalara neden olmaktadır. Bu nedenle grafenin üstün özelliklerini bozmadan elektriksel özelliklerini arttırmak için yeni bir teknik geliştirilmiştir. Tek, iki ve üç tabakalı grafen, KNO_3 çözeltisiyle kimyasal reaksiyona sokulmuş ve elektriksel özellikleri modifiye edilmiştir. Raman spektrumu ve elektrik taşıyıcılığı ölçümleri grafenin KNO_3 ile n-doping etkisi oluşturduğunu göstermiştir (Şekil 2.8). Bu etkinin tek tabakalı grafende çok daha baskın olduğu ve taşıyıcılığın normalden 3 kat fazla olduğu bulunmuştur (Khan *et al.* 2014).

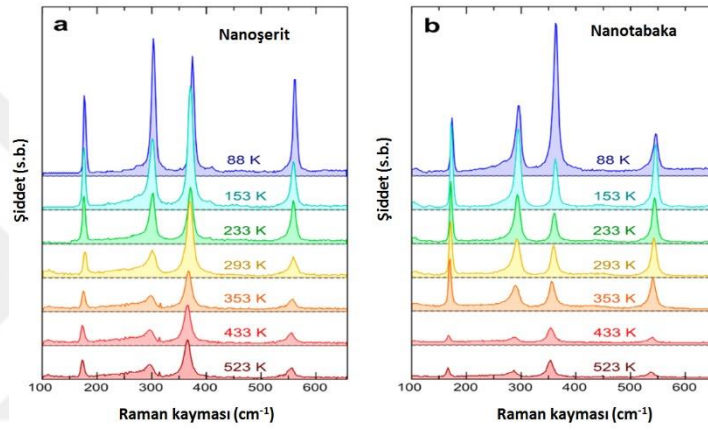


Şekil 2.8. Tek, iki ve üç tabakalı grafenin Raman spektrumu

Bu derleme çalışmasında; Tera-hertz, kızılötesi, görünür ve ultraviyole dahil olmak üzere farklı dalga boyu aralıklarında fotodetektör olarak grafen transistörlerin uygulamalarını cihaz tasarımı, fiziksel ve ışığa duyarlı performansı üzerine açıklamalar yapılmıştır (Li *et al.* 2014).

Cho ve arkadaşları 2005 yılında 2 boyutlu heteroyapılı gaz sensörü üretmişlerdir. Metal elektrotlarla bağlantılı mikromekaniksel sentezlenen MoS_2 'nin gaz sensörü hassasiyeti araştırılmıştır. MoS_2 sensörü, NO_2 gazı için 1,2 ppm civarında mükemmel gaz hassasiyetine sahip olarak ölçülmüştür. Metal elektrotlar olmasına rağmen yük toplamak için grafen de kullanılmıştır (Cho *et al.* 2015).

TiS₃ nanoşeritlerin ve nanotabakaların sıcaklığa bağlı olarak Raman spektroskopisi ölçümleri yapılarak titreşimsel özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. Sıcaklık 88-570 K arasında arttırıldığında TiS₃ halkasının termal genişlemesiyle, harmonik olmayan titreşimlerden dolayı Raman modlarında doğrusal bir şekilde kırmızıya kayma gözlenmiştir (Şekil 2.9). Bu sonuç diğer 2 boyutlu yarı iletkenlerle (MoS₂, MoSe₂, WSe₂ ve siyah fosfor (BP)) karşılaştırıldığında termal olarak kararlı olduğu söylenebilir (Pawbake *et al.* 2015).

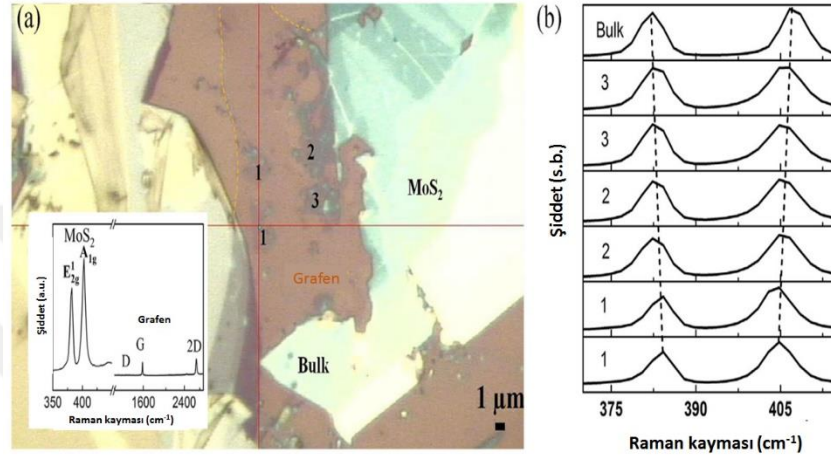


Şekil 2.9. TiS₃ nanoşeritlerin (a) ve nanotabakaların (b) farklı sıcaklıklardaki Raman spektrumları

TiS₃ mikromekaniksel olarak SiO₂ alttaşına sentezlenerek morfolojisi ve elektronik özellikleri incelenmiştir. 400 ve 500°C sıcaklıklarında sülfürlenerek elde edilen TiS₃ nanoşeritlerin ve nanotabakaların karakterizasyonu yapılmıştır. Optik mikroskop görüntülerinden 13 nm, 23 nm, 36 nm, 59 nm, 0,88 nm, 4,2 nm, 17 nm ve 30 nm boyutlarında TiS₃ elde edilmiştir (Island *et al.* 2015).

hBN SiO₂ üzerine sentezlenmiş ve daha sonra hBN üzerine MoS₂ yerleştirilmiştir. Oda sıcaklığında elektron taşıyıcılığı $\sim 6.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ve yüksek sıcaklıklarda $\sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Bundan dolayı Schottky engelini azaltmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır (Joo *et al.* 2016).

Çeşitli kalınlıklara sahip tek tabakalı ultra ince MoS₂ varlığında organik elektron akseptör olarak grafenle SiO₂ arasına yerleştirilerek, grafenin titreşimsel özellikleri araştırılmıştır. Grafenin moleküler doplanmasından sonra Raman G pikindeki değişimler incelenmiştir (Şekil 2.10).



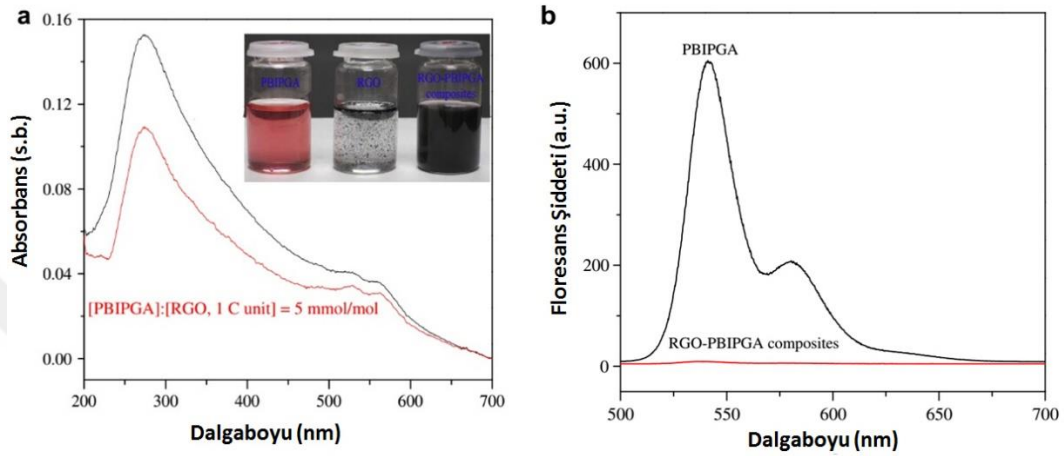
Şekil 2.10. a) Grafen:MoS₂ heteroyapısının optik mikroskop görüntüsü b) Farklı tabaka sayılarına sahip MoS₂’nin Raman spektrumu (George *et al.* 2016)

İnce BN filmleri yapılmış ve hBN ile Raman piklerinde karşılaştırma yapılmıştır. G bandının birbiriyle benzerlik gösterdiği bulunmuştur. Hibrit HSE06 fonksiyonu olan Hartree–Fock (HF) teorisiyle tam yer değişimin fraksiyonu ve Van der Waals ayırma kuvvetlerini içeren iki özellikten faydalanılarak yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) incelenmiştir (Cai *et al.* 2017).

2.2. Çeşitli Grafen/Boyar Madde Kompozitlerinin Fotofiziksel Özellikleri

rGO-polimer kompozitleri poliakrilat içeren perilen bismitle (PBIPGA) rGO’nun π - π istiflenme etkileşimiyle hazırlanmıştır. PBIPGA atom transfer radikalik polimerizasyon yöntemiyle sentezlenerek; karakterizasyonu NMR, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektroskopisiyle yapılmıştır (Şekil 2.11). Perilen bismit (PBI) ve rGO arasındaki π - π istiflenme etkileşimleri floresans ve UV-Vis spektroskopileriyle açıklanmıştır. rGO-PBIPGA kompozitlerinin karışımı, morfolojisi, π -

π istiflenme etkileşimleri X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterizasyonu yapılmıştır (Xu *et al.* 2011).



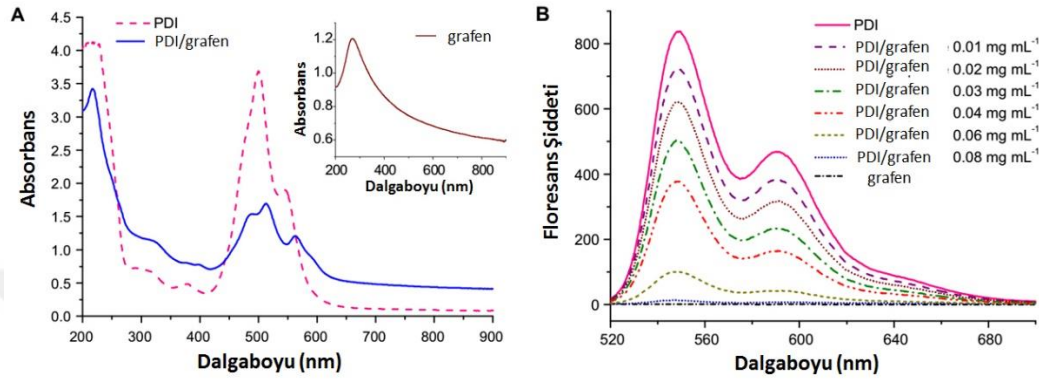
Şekil 2.11. rGO-PBIPGA kompozitlerinin sulu çözeltilerinin farklı derişimlerdeki absorpsiyon (a) ve floresans (b) spektrumları

Maltoza bağlanmış pirenin grafen tabakalarının arasına yerleştirilmiş ve konkanavalin A (ConA) için floresans rezonans enerji transferiyle (FRET) homojen tayini yapılabilen yeni bir biyosensör elde edilmiştir. Bu çalışmada grafen nanokuençir olarak davranış gösterdiği belirtilmiştir (Chen *et al.* 2011b).

Hidrofobik perilen boyar maddesi hidrofilik polivinilalkol (PVA) ile kovalent bağlanarak grafenin sulu çözeltilerinde kararlı olan yeni bir polimerik surfaktant karışımı eldesi amaçlanmıştır. Birkaç tabakalı grafenin sulu çözeltilerinin karakterizasyonu absorpsiyon, floresans ve Raman spektroskopileriyle yapılmıştır. Grafene içerisine tutturulmuş olan polimerik surfaktant filmlerinin saydam, esnek ve kolay işlenebilirliğinin avantajlı olabileceğinden bahsedilmiştir (Salavagione *et al.* 2011).

Pozitif yüklü N,N-bis-(1- aminopirol-3-propilimidazol tuzu)-3,4,9,10-perilen tetrakarboksilik asit diimit (PDI) grafen tabakalarına bağlanarak etkili DNA dirençli biyosensör yapısı oluşturulmuştur. Grafenle etkileşmiş olan perilen π - π istiflenme ve

elektronik etkileşimi gerçekleştirerek floresans olarak kuençleşmiştir (Şekil 2.12). Grafen yüzeyindeki bu rasyonel değişim ve uyarlamayla grafenin eşsiz özellikleri (dağıtıcı, yapısal, fotoelektriksel ve iletken, vb.) incelenmiştir (Hu *et al.* 2012).



Şekil 2.12. a) PDI (1×10^{-4} M) ve PDI/grafen hibritinin (sulu) absorpsiyon spektrumu b) Farklı grafen derişimlerinde PDI/grafen hibritlerinin floresans spektrumu

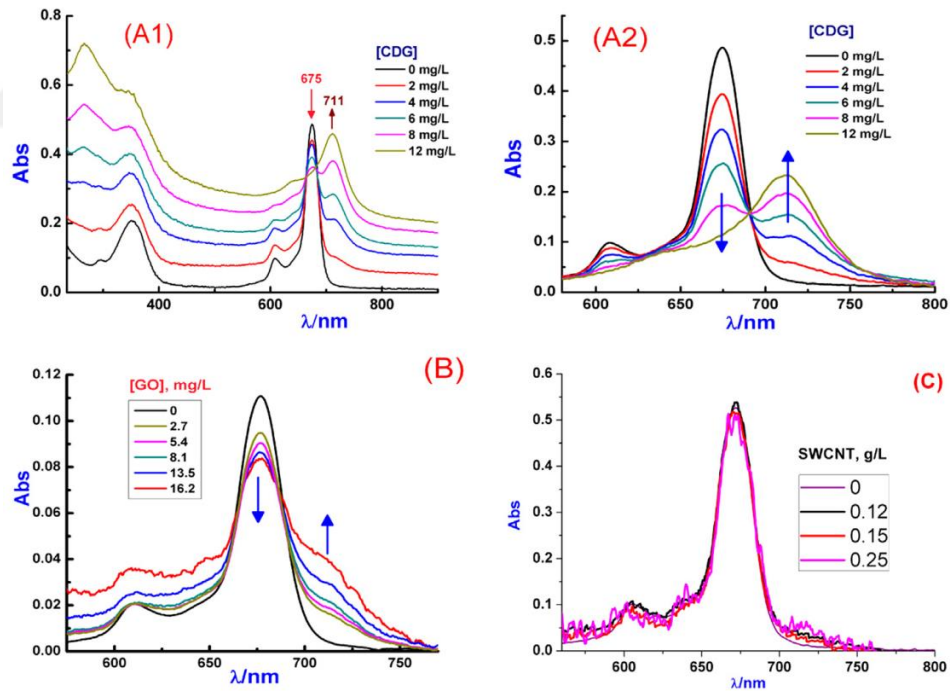
Nötral kırmızı (NR) ile rGO'nun kompozitleri hazırlanmıştır. Suda çözünebilen rGO-NR nanokompozitinin karakterizasyonu XRD, Raman, Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM), UV-Vis spektroskopisi ve NMR spektroskopisiyle yapılmıştır. Analiz sonuçlarında rGO ile NR arasında güçlü π - π etkileşimleri gerçekleştiği gösterilmiştir. Floresans ve elektrokimyasal çalışmalar rGO-NR hibritleri arasında direkt elektron transferi gerçekleştirdiğini ve NR'nin elektron verici, grafenin elektron alıcı olduğunu göstermiştir. Fotoelektrokimyasal ölçümlerle fotoakım üretim özelliği kanıtlanmıştır (Shi *et al.* 2012).

Grafit oksitin metilen mavisi ile etkileşimine bakılmış ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir (He *et al.* 2013).

Cu₂O/rGO kompozitleri grafen oksite adsorbe edilmiş bakır asetatın etilen glikol ile kendi içerisinde indirgenmesiyle elde edilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin analizleri XRD, TEM, FTIR, Raman, UV-Vis, floresans ve elektrokimyasal akım spektroskopisiyle (EIS) yapılmıştır. Cu₂O/rGO kompozitlerinin fotokatalitik aktivitelerini araştırmak için

Rodamin B'nin foto degradasyonu ile CO₂'nin foto indirgenmesi incelenmiştir (Wang *et al.* 2014a).

Grafen tabakaları, GO ve tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) ftalosiyanın boyar maddesiyle UV-Vis spektroskopisi, durgun-hal ve zamana-bağlı floresans spektrumuyla π - π istiflenme yetenekleri incelenmiştir. Absorpsiyon spektrumlarından SWCNT hariç; grafen tabakalarının ve GO için ftalosiyanın temel haliyle güçlü π - π bağlarına sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 2.13). Ayrıca bağlanma yeteneği GS>GO>SWCNT şeklinde verilmiştir. Ftalosiyanine foton uyarılması yapıldığında, floresans çalışmalar π - π etkileşim yeteneğinin GS>SWCNT>GO şeklinde değiştiğini göstermiştir. SWCNT temel halde düşük bağlanma gösterirken, uyarıldığında bağlanma yeteneği artmıştır (Zhang and Shao 2014).



Şekil 2.13. Ftalosiyanın çeşitli karbon yapılar içerisindeki absorpsiyon spektrumları (CDG ve SWCNT(15 μ M), GO(3 μ M))

Boyar maddenin uzaklaştırılmasında GO, elektrostatik etkiler ve π - π etkileşimlerinin güçlü etkisiyle birlikte GO/MB kompleksleri oluşturulmuş ve bu oluşan kompleksler çözelti ortamından kolaylıkla uzaklaştırılmıştır (Song *et al.* 2015).

Grafen oksit üzerine yeşil çay varlığında herhangi bir besleme veya surfaktant gerekmeksizin 3 boyutlu dallanmış altın nanopartiküller (nanoçiçekler) yerleştirilerek rGO-AuNFs kompozitleri elde edilmiştir. Morfolojik, karışım ve kompozitin optik özellikleri SEM, Raman, FTIR, XPS, UV-Vis ve floresans spektrumları alınarak incelenmiştir. rGO-AuNFs katalitik etkileri ticari olarak satılan Safranin T, Eosin Y ve Kongo kırmızısının degradasyonun ölçülmesiyle incelenmiştir (Šimšiková *et al.* 2016).

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan Rodamin 101 (Rh 101), Eosin Y (EY) ve Floresin (FL) bileşikleri SIGMA, etanol MERCK firmalarından temin edildi.

3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

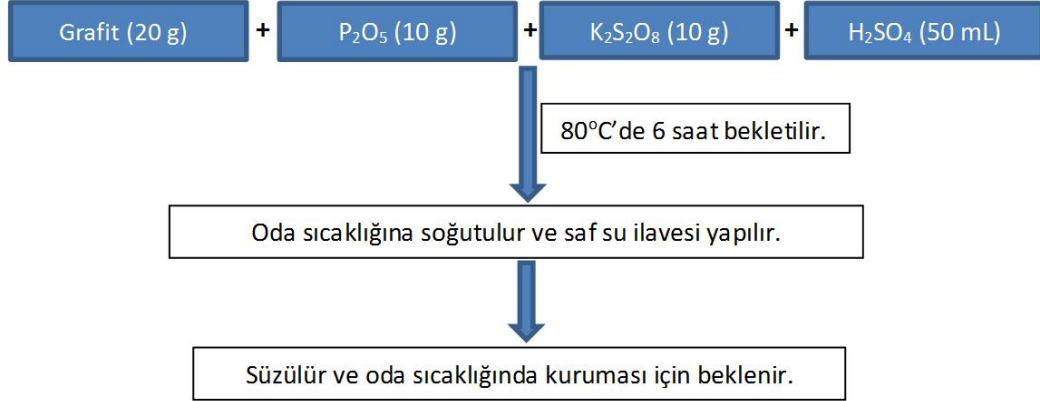
Deneysel aşamada aşağıda verilen alet ve cihazlar kullanılmıştır.

Spektroflorofotometre	: Shimadzu RF-5301 PC Spectrofluorophotometer
Spektrofotometre	: Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS Spectrometer
Deiyonize Su Arıtma Cihazı	: Elga Maxima Ultrapure Water
Ultrasonik Karıştırıcı	: Bandelin Sonorex
Osilatör Ultrasonik Karıştırıcı	: Bandelin Sonopuls (HD 3100)
Otomatik Pipetler	: Socorex

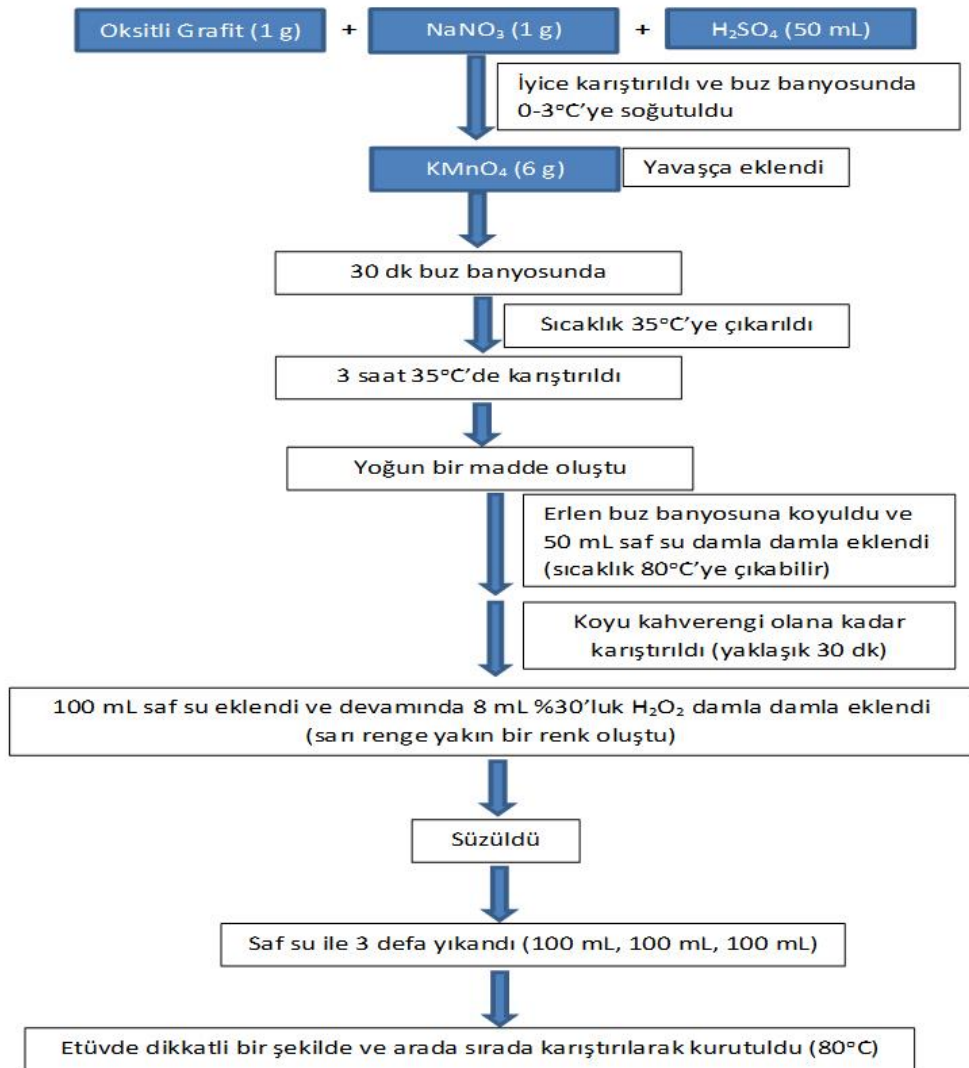
3.3. Modifiye Hummers Metodu ile Grafenin Sentezi

Grafenin sentezi iki yöntemle gerçekleştirildi. İlk olarak mikromekaniksel yöntemle, ikinci olarak modifiye Hummers metodu ile gerçekleştirildi. Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen grafenin ve 2 boyutlu maddelerin analizleri Raman ve AFM ile yapıldı. Boyar maddelerle sulu ortamda çalışılacağı ve daha kolay işlendiği için Hummers metodu ile sentezlenen grafen kullanıldı. Modifiye Hummers metodu ile grafen sentezi aşağıda gösterildiği gibi 3 basamaktan oluşmaktadır.

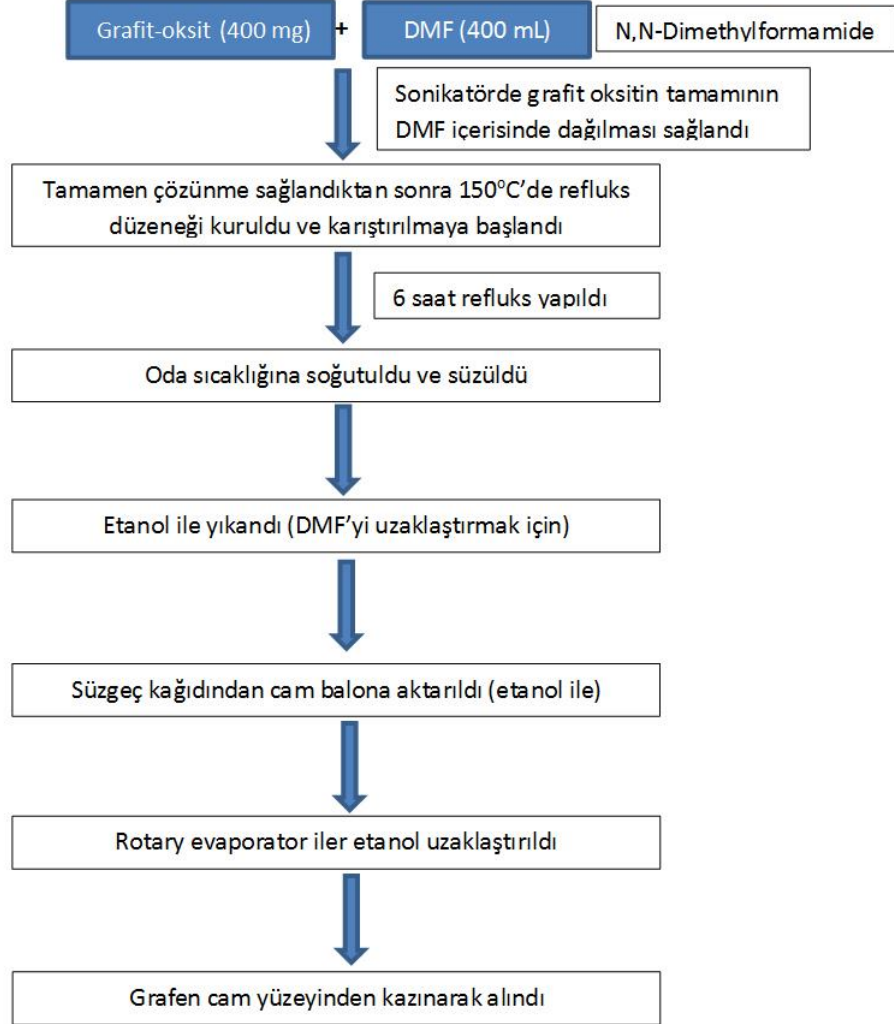
1. Basamak: Grafit'i Oksitlemek (daha ince grafen tabakası elde edebilmek için)



2. Basamak: Grafit-oksit Sentezi

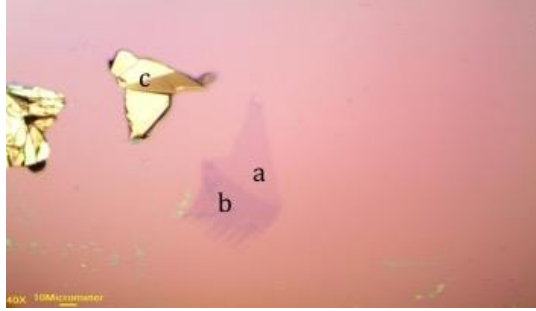


3. Basamak: Grafen Sentezi

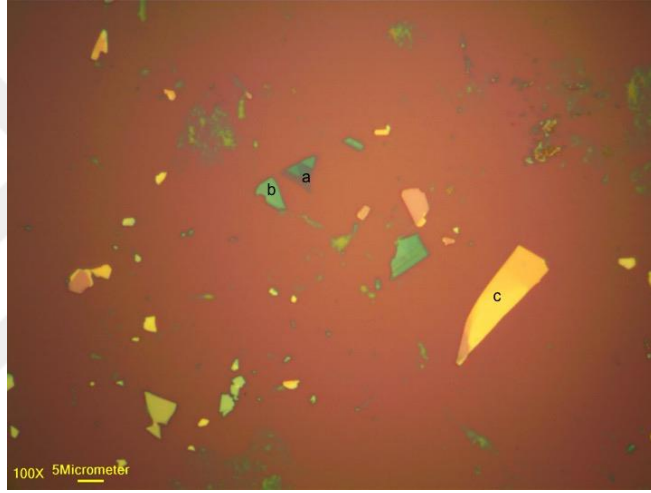


3.4. Mikromekaniksel Yöntemle Grafen, MoS₂, BN ve TiS₃ Sentezi

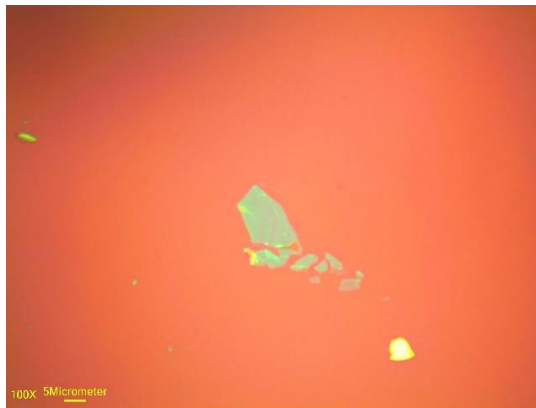
Mikromekaniksel yöntemle tek tabakalı, iki tabakalı ve çok tabakalı grafen (Şekil 3.1) ve MoS₂ (Şekil 3.2) sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen a) Tek tabakalı, b) İki tabakalı, c) Çok tabakalı grafenin optik mikroskop görüntüsü



Şekil 3.2. Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen a) Tek tabakalı, b) İki tabakalı, c) Çok tabakalı MoS₂'nin optik mikroskop görüntüsü



Şekil 3.3. Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen BN tabakaların optik mikroskop görüntüsü



Şekil 3.4. Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen TiS_3 tabakalarının optik mikroskop görüntüsü

Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen maddelerin hepsi SiO_2 alttaşına yapılmıştır. Sentezlenen maddelerin bulunması için optik mikroskop kullanılmış ve haritalanmıştır. Haritalandıktan sonra Optik Raman spektrumları alınarak karakterizasyonları yapılmıştır.

3.5. Numunelerin Hazırlanması

Rodamin 101 ve Eosin Y bileşiğinin suda $1,0 \times 10^{-3}$ M'lik stok çözeltisi hazırlandı. Floresin bileşiği suda tam olarak çözünmediği için etanolde $1,0 \times 10^{-3}$ M'lik stok çözeltisi hazırlandı. Referans makalelere uygun olarak ilk etapta boyar maddelerin oranı sabit tutulup ($1,0 \times 10^{-5}$ M) rGO miktarları 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 mg olarak değiştirildi ve rGO miktarının boyar maddelerin fotofiziksel özellikleri üzerine etkisi incelendi. Daha sonra sabit rGO miktarında (1,5 mg) boyar maddelerin derişimleri $1,0 \times 10^{-6}$; $5,0 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$; $1,5 \times 10^{-5}$; $2,0 \times 10^{-5}$ M olacak şekilde değiştirildi.

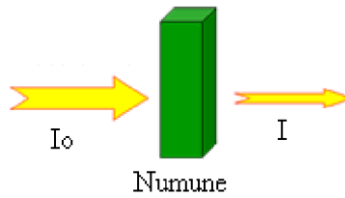
3.6. Çözücü Buharlaştırma (Cast-Coating) Tekniğiyle Film Hazırlama

Çözücü buharlaştırma filmleri hazırlanırken, oda şartlarında hazırlanmış çözeltilerden otomatik pipetlerle 100 μl alınarak temiz bir ortamda, düz olduğundan emin olunan bir destek üzerine tutturulmuş cam alttaş üzerine damlatıldı. Bu şekilde hazırlanan kokmpozitlere ait filmlerde çözücünün buharlaşması için ısıtıcıda 80°C 'de bekletildi.

Elde edilen filmler XRD, Raman ve FTIR analizleri yapılmak için tozdan arınmış kaplarda saklandı.

3.7. UV-VIS Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarından kaynaklanmaktadır. UV ve görünür bölgedeki ölçümler nitel ve nicel analizlerde en çok kullanılan yöntemlerdendir. Maddenin ışığı absorplamasını ölçmek ve bundan faydalanarak konsantrasyonu belirlemek için, absorpsiyon ile konsantrasyon arasındaki ilişki iyi bilinmelidir. Monokromatik (tek dalga boyundaki ışımaya) ve I_0 şiddetindeki ışık demeti, b cm kalınlığa sahip olan bir küvette bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığı zaman bu ışığın şiddeti azalır ve küveti I şiddetinde terk eder. Işığın madde ile etkileşimini gösteren Lambert-Beer eşitliği aşağıda verilmiştir.

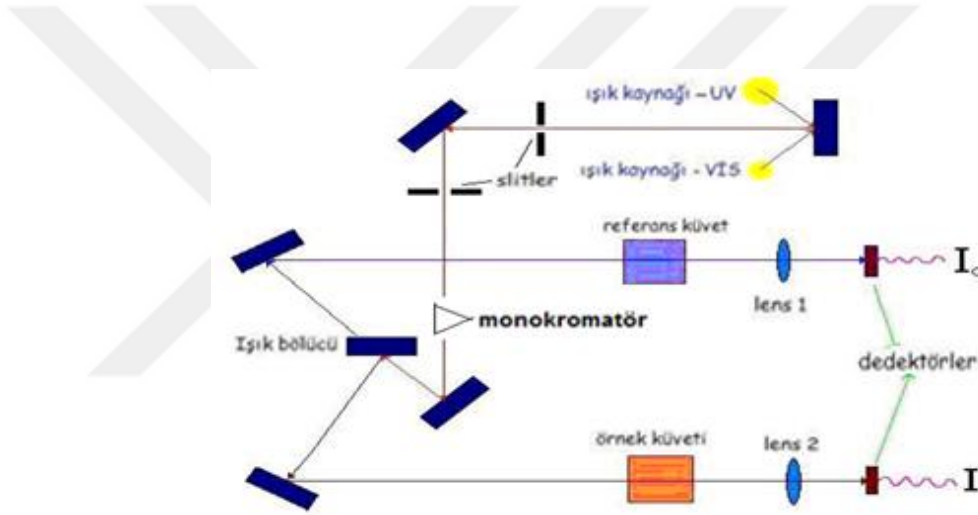


$$Absorbans (A) = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

Bu denklemde, A ; absorbans, I_0 ; numune üzerine gelen ışığın şiddeti, I ; numuneden çıkan ışığın şiddeti, ϵ ; molar absorpsiyon katsayısı ($L/mol.cm$), b ; numune kabının kalınlığı (cm), c ; ise konsantrasyon (mol/L)'dur. Numune kabından çıkan ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki oran geçirgenlik (T) olarak tanımlanır. Bu durum aşağıda gösterilmiştir.

$$Geçirgenlik (T) = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon bc}$$

Maddelerin ışığı absorplama özelliğinin incelenmesi için spektrofotometreler kullanılır. Spektrofotometreler başlıca ışık kaynağı, monokromatör, numune tutucu (katı ve sıvı numuneler için ayrı ayrı) ve dedektörden oluşmaktadır. Bu tür cihazlarda, radyasyon kaynağı olarak UV ve görünür bölgede ışıma yapabilen tungsten, hidrojen veya döteryum ve ksenon lambalar gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Bu sistemlerde, dedektör olarak UV ve görünür bölgede fotovoltaiik veya fotoiletken dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Spektrofotometrelerde bu ana bileşenlerin haricinde ışığı toplamak, yansıtmak, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri de kullanılır. Genel bir spektrofotometrenin gösterimi Şekil 3.5'te verilmiştir.



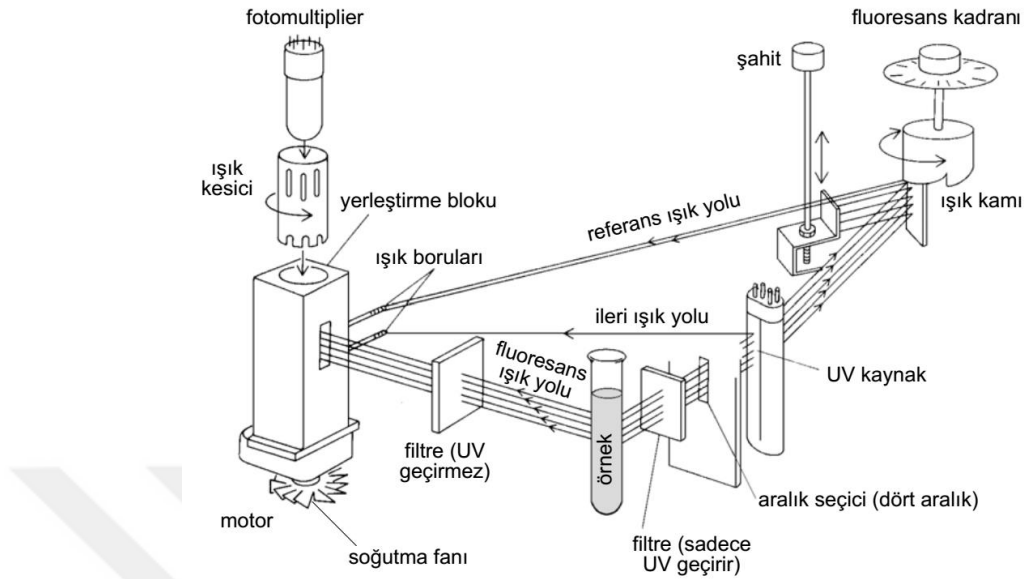
Şekil 3.5. UV-Vis spektrofotometresinin şekli

Çeşitli kromofor gruplar (bir molekülde belli bir dalgaboyu aralığındaki ışık absorpsiyonuna sahip fonksiyonel gruplar) absorpsiyon bantları geniş olmalarına bağlı olarak birbirleriyle örtüştükleri için UV-görünür bölge spektroskopisi ile nitel analizlerin yapılmasına çok uygun değildir. Bu yöntem nicel analiz için ise oldukça uygundur. Çalışmalarımızda 200-1100 nm dalga boyu aralığına sahip Perkin-Elmer firmasına ait Lambda 35 model spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Absorpsiyon ölçümlerinde kullandığımız bu spektrofotometre cihazı farklı numunelerin absorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için uygun numune tutucularına sahiptir.

3.8. Floresans Spektroskopisi

Floresans spektroskopisi ile başarılı uygulamalar gerçekleştirebilmek için ilgili cihazı iyi tanımak gerekmektedir. Deneysel detayların hepsi büyük önem verilerek incelenmelidir. Çünkü floresans spektroskopisi tekniği oldukça hassastır ve numuneden elde edilen sinyalin çoğaltılmasıyla (numune floresans özellik göstermese dahi) elde edilen sinyaller bazen ilgili numuneden kaynaklanmıyor olabilir. Bu sinyaller cihazdaki ışık kaçaklarından, çözücülerden, bulanık çözeltilerdeki saçılmalardan (Stray radyasyon, Raman veya Rayleigh saçılması) kaynaklanabilir. Ticari cihazlar doğru uyarma (excitation) ve emisyon spektrumu vermeyebilir. Bunun nedeni ışık kaynaklarının spektral çıktılarının, dedektör tüpünün ve monokromatörün dalga boyuna bağlı veriminin aynı hassaslıkta olmamasıdır. Ayrıca numunenin optik şiddeti veya bulanıklık olması elde edilecek spektral verileri etkilemektedir. Daha sağlıklı spektral veriler elde etmek için yukarıda bir kısmına değindiğimiz çeşitli faktörlerin kontrol edilmesi gerekmektedir.

Bir emisyon spektrumu, sabit bir uyarma dalga boyunda ölçülen emisyon dalga boyunun dağılımından oluşmaktadır. Bu tür spektrumlar hem dalga boyuna göre hem de dalga sayısına göre de verilebilir. Genellikle dalga boyu nanometre (nm), dalga sayısı ise cm^{-1} olarak verilmektedir. Burada bilinmesi gereken nokta dalga sayısı ile enerjinin doğru orantılı, buna karşın dalga boyu ile ters orantılı olduğudur. İdeal bir floresans cihazında, emisyon spektrumu, monokromatörün ayırması ve kontrol edilen yarık aralığı ile bir dalga boyu aralığında olacak şekilde her bir dalga boyunda yayılan foton akışını ifade eder. Her bir cihazın dalga boyu hassasiyeti farklı olduğu için kaydedilen emisyon spektrumları da farklılık gösterecektir. Şekil 3.6'da genel bir floresans spektrometresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6. Genel bir floresans spektrometresinin şematik gösterimi.

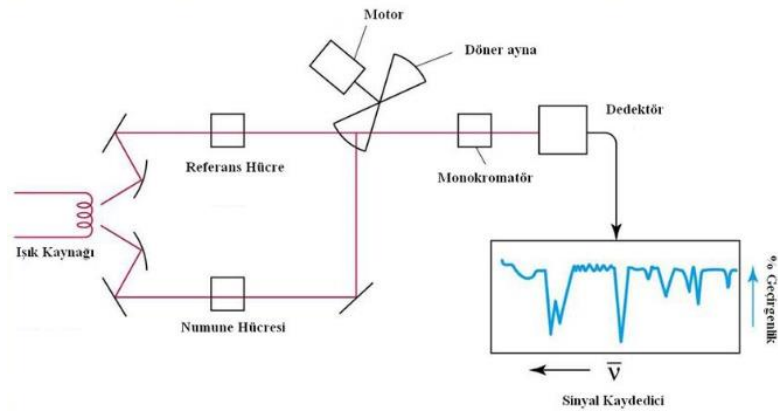
Spektrofluorometrelerde genellikle uyarma ışık kaynağı olarak ksenon (xenon) lamba kullanılmaktadır. Bu tür lambalar 250 nm'den daha büyük dalga boylarının hepsinde yüksek şiddete sahip olduğu için genellikle kullanılmaktadır. Spektrofluorometreler hem uyarma hem de emisyon monokromatörleriyle donatılmıştır. Bu monokromatörlerde iç stray radyasyonunu azaltmak için içbükey gratingler kullanılmaktadır. Her iki monokromatörde dalga boyunun otomatik taranmasına izin veren bir motor sistemine bağlıdır. Floresans şiddeti, PMT (foton çoğaltıcı tüp) ile belirlenmekte ve uygun elektronik devre elemanları ile veri elde edilmektedir. Veriler genellikle grafik halinde (spektrum) alınıp dijital ortamda saklanabilmektedir. Çok amaçlı ve sabit optik bileşenler spektrofluorometrik çalışmalar için kaçınılmaz elemanlardır. Bir spektrofluorometrede bulunan birimler kısaca özetlenecek olursa; Shutter'lar (kapayıcı) emisyon kanalını kapatmak için veya uyarma ışığını elimine etmek için kullanılır. Beam splitter (ışık ayırıcı) uyarıcı ışığın iki farklı yöne yönlendirmesini sağlar. Beam splitter, içinden geçen ışığın yaklaşık %4'ünü yansıtan temiz kuartz parçalardan oluşmaktadır. Polarizerler hem emisyon hem de eksitasyon ışık yolu üzerinde yer almaktadır. Polarizerler yerlerinden rahatlıkla çıkarılabilecek şekilde tasarlanmışlardır. Polarizerler anizotropi araştırmaları ile özel bir emisyon veya uyarma araştırmasında daha çok kullanılmaktadır.

Floresans anizotropi araştırmalarında polarizerlerin açısısal konumu oldukça önemlidir. Bu tür cihazlarda uyarma ve emisyon ışık yolu üzerine çeşitli filtreler yerleştirilebilir. Bunlar emisyon kanalından gelen saçılan ışığın en aza indirilmesi veya uyarma ışığındaki istenmeyen dalga boyundaki ışığı uzaklaştırmak için kullanılır. Çalışmalarımızda Shimadzu firmasına ait (model RF-5301 PC Spectrofluorophotometer) durgun-hal emisyon ve eksatasyon ölçümlerinin yapılabildiğı spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

3.9. FTIR Spektroskopisi

Yapısıal karakterizasyon için kullanılan tekniklerinden bir diğeri de infrared spektroskopisi (IR)'dir. Elektromanyetik spektrumun IR bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm⁻¹ dalga sayılı veya 0,78 ile 1000 µm dalga boylu kısmını kapsar. Hem cihaz hem de uygulama açısından IR spektrumu yakın, orta ve uzak IR ışınları olmak üzere üç bölgeye ayrılmaktadır. Bu teknikte, moleküllerdeki fonksiyonel gruplar, IR ışınlarını soğurarak titreşim ve dönme enerji seviyelerinde uyarılmalara neden olur. Bu hareketlerle dipol momentinde net bir değışme meydana gelen grupların IR spektrumları ölçülebilmektedir. Bir molekülün IR ışınlarını soğurabilmesi için titreşim veya dönme hareketinden herhangi birinde molekülün dipol momentinde net bir değışim meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında ışının elektrik alanı değışmesiyle molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin genliğinde bir değışime neden olur. N₂, O₂, Cl₂ gibi tek tip atomlu türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değışim olmaz; bu nedenle böyle bileşikler kızılötesi bölgede soğurma gösteremezler. Bir molekülde bulunan atomlardan herhangi birinin diğerklerine göre durumu, sabit olmayıp atomdaki çok sayıda ve değışik tipteki titreşimler nedeniyle sürekli bir dalgalanma halindedir. Basit bir, iki-atomlu veya üç-atomlu moleküldeki titreşimlerin türü ve sayısını hesaplamak ve bunların absorplanan enerjiyle ilişkilerini ortaya çıkarmak oldukça kolaydır. Bu hesaplamalar çok atomlu moleküller için ise zordur; bunlarda çok sayıda titreşim merkezleri bulunur veya bazı merkezler arasında çeşitli etkileşimler de vardır. Hesaplamalarda tüm etkiler dikkate alınmalıdır.

IR absorpsiyon cihazlarının en çok kullanılan çeşidi interferometrik çoklu cihazlar olarak bilinen Fourier transform (FTIR) sistemiyle çalışmaktadır. Fransız matematikçi Jean Fourier'in (1786-1830) geliştirdiği ve Fourier transformasyon (dönüşüm) olarak adlandırılan bir matematiksel işleme göre, bir dalga hareketi basit sinüs veya kosinüslü ifadelerin toplamı ile tanımlanabilir. Fourier dönüşümü modern bilgisayarlar ile kolaylıkla çözülebilen basit işlemler haline getirilmiştir. Çoklu cihazların çoğunda sinyal çözme işlemi "Fourier transform"a dayanır ve bu nedenle Fourier transform cihazlar denir. Fourier transform aletleri en çok optik spektroskopide kullanılsa da, bunun yanında nükleer magnetik rezonans, kütle ve mikrodalga spektroskopileri ve ayrıca bazı elektroanalitik ölçmeler için de kullanılır. Fourier transform spektroskopisini, ilk olarak 1950'li yılların başında uzak yıldızların infrared spektrum çalışmalarını yapan astronomlar geliştirmişlerdir; bu kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile sağlanabilmiştir. Fourier transform spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları ise, on yıl kadar sonra uzak infrared bölgede yapılabilmiştir. 1960'lı yılların sonunda uzak infrared ($10-400\text{ cm}^{-1}$) ve orta-infrared ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) bölgelerde çalışabilen cihazlar yapılmıştır (Skoog *et al.* 1998). IR cihazının şematik gösterimi Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. IR cihazının şematik gösterimi

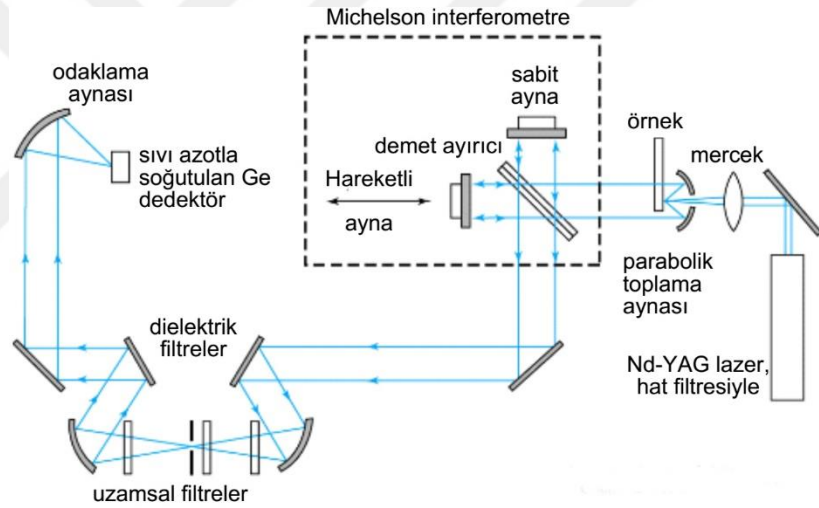
IR'ye duyarlı olan her molekülün spektrumu ölçülemeyebilir. Yüzey kimyası çalışan araştırmacıların en büyük sorunu, yüzeyde elde ettiği ince filmin hatta çok tabakalı yüzeylerin IR spektrumlarını ölçememesidir. Bunun sebebi, yüzeye yansıtılan IR

ışınlarının, çok ince tabakadaki fonksiyonel gruplarla etkileştiği halde, bu titreşim enerjilerinin tespitinin zorluğudur. Çalışmalarımızda Bruker Vertex 70-Vakumlu FTIR cihazı kullanılmıştır.

3.10. Raman Spektroskopisi

Hintli fizikçi Raman, 1928 yılında bazı moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki bu kaymalardaki saçılmanın nedeninin moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetti. Bu keşfi ve sistematik açıklamalarıyla 1931'de fizik Nobel ödülünü kazandı. Işın demeti şeffaf bir ortamdan geçtiğinde radyant gücün bir kısmı, demetin geliş yönüne göre çeşitli açılarla her yönde saçılır. Ortamdaki tanecikler moleküler boyutlarda olduğunda saçılan ışın gözle saptanamaz, bu duruma "Rayleigh saçılması" denir. Ortamdaki tanecikler ışının dalga boyu ile kıyaslanabilir boyutlarda olduğunda saçılma, Tyndall etkisi ya da bulanıklık şeklinde gözlenebilir. Rayleigh saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye girer ve ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise, Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılmasında, Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir ışık saçılması meydana gelir. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekülle etkileşmiş ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadar olur. Bu nedenle Raman saçılması spektroskopik olarak incelendiğinde moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem, Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde, molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman spektroskopisinin IR spektroskopisinden en önemli avantajı suyun spektrum alımını engellememesidir; yani Raman spektrumları sulu çözeltilerden elde edilebilir. Ayrıca, cam veya kuvarz hücreler rahatlıkla kullanılabilir, IR'de olduğu gibi, sodyum klorür veya atmosfere karşı diğer kararsız maddelerle çalışma zorunluluğu yoktur.

Raman spektroskopisi cihazlarında, ışın kaynağı ile dedektör arasında 90° açısı olmalıdır. Raman spektroskopisinde en çok kullanılan ışın kaynağı 632 nm'de çizgi ışması yapabilen helyum/neon lazerleridir. Özellikle daha yüksek hassasiyet istenildiğinde 488 ve 514 nm'de çizgi ışması yapabilen Ar-iyon lazerleri kullanılır. Raman saçılma şiddetinin, uyarıcı kaynak frekansının dördüncü kuvvetiyle değişmesinden dolayı, 488 nm'deki argon lazer ışını, aynı giriş gücünde, He/Ne kaynağı ile uyarılan çizgilerden üç kat kadar daha şiddetli Raman çizgileri verir. Raman spektroskopisinde dedektör olarak soğutmalı germanyum veya çok kanallı transduser sistemler bulunmaktadır. Bir Raman spektroskopi cihazının şematik gösterimi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Raman spektroskopisi cihazının şematik gösterimi

Raman spektroskopisi grafen ve diğer 2 boyutlu maddelerin analizleri için en çok kullanılan tekniklerden birisidir. Raman spektroskopisi sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde D, G ve 2D bantlarına sahip grafen türevleri rahatlıkla karakterize edilir ve hangi grafen türevi madde olduğu kolaylıkla ortaya çıkarılabilir. Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen maddeler cihazda bulunan mikroskop yardımıyla tam olarak ölçüm yapmak istediğimiz bölgeden alınmıştır. Çalışmalarımızda DXR™ 2 Raman Mikroskop ve WITech Alpha 300R marka mikro raman cihazı kullanılmıştır.

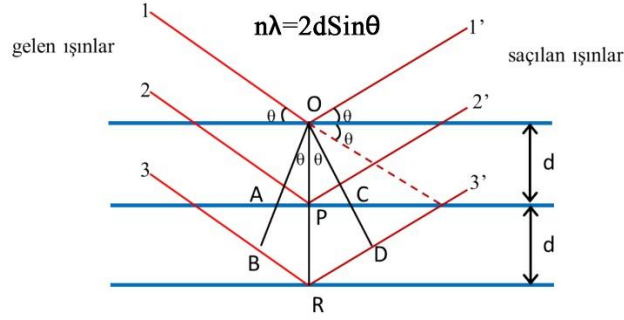
3.11. X-Işını Kırınımı (XRD)

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. X-ışını kırınımı, kristal yapılarının tayininde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. XRD, aşırı miktarlardaki x-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. İlk kez Max van Laue tarafından 1912 yılında kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir.

XRD'nin çalışma prensibi genel olarak incelenecek örneğe X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanmaktadır. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir. Aslında XRD, bir kristal düzlemine yollanan X-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansımalarıdır. Ancak bu yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansıması gibi düşünülmemelidir.

XRD ile katı numuneler analiz edildiği gibi daha çok ince filmler tercih edilir. Bunun nedeni; X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik, yapısal araştırmalarda kullanılmasıdır. Ayrıca XRD teknikleri incelenen maddenin ana yapısını bozmadığı için incelenen numuneyi değiştirmez.

X-ışınları kristal yapı üzerine gönderildiğinde, ışınlar katı yüzeyinden değişik geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılmalar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan oluşur. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunu aşağıdaki formül ile ifade edilir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Kristal yapıda X-ışını kırınımı

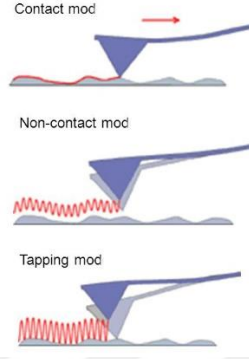
Kristallerde X-ışını kırınımı ve diğer kırınım (elektron ve nötron kırınımı) teknikleri ile kristalin yapısını, mükemmelliği veya fazın saflığını, doğrultularını ve örgü sabitlerini belirlemek mümkündür. Çalışmalarımızda PANalytical Empyrean marka XRD cihazı kullanılmıştır.

3.12. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

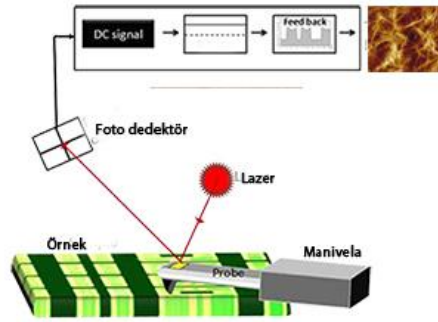
AFM (Atomik kuvvet mikroskobu); ilk olarak grafenin izolasyonunda kullanılıp yapısı hakkında bilgi verdiğinden beri, 2 boyutlu maddelerin yapılarının araştırılmasında önemli rol oynamaktadır. Günümüzde AFM'ler, daha yüksek mekaniksel çözünürlük, daha hızlı görüntüleme oranları, daha fazla çevresel kontrol ve fiziksel özellikleri haritalama için geliştirilmiş çeşitli modlarla daha da güçlü hale gelmiştir. Kristal kafes yapısının yanı sıra nanometre seviyesinde morfoloji analizi yapılabilir ve bölgesel olarak elektriksel, mekanik ve işlevsel tepkiyi eskisinden daha fazla şekilde görüntülemeye olanak sağlar. AFM, 2 boyutlu malzemelerin tek veya çok katmanlarının kalınlığını doğru bir şekilde belirlemek için kullanılabilir.

AFM, AFM kolunun arkasından bir lazerin yansıtıcı ve konuma duyarlı bir detektöre yansıdığı bir lazer ışını sapma sistemi kullanmaktadır. Yüzey taramasına olanak sağlayan esnek bir manivela ve buna bağlı sivri uçlar bulunmaktadır. AFM uçları tipik olarak Si veya Si₃N₄'den mikro yapıdadır. Bu esnek manivela yardımıyla sivri uç çeşitli tarama modları kullanılarak yüzeye temas ettirilir ve yapının üç boyutlu resmi elde edilir.

Kullanılan modlar; contact, non-contact ve tapping modlarıdır. En çok kullanılan tarama modları contact ve tapping modlarıdır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. AFM tarama modları



Şekil 3.11. AFM cihazının çalışma prensibi

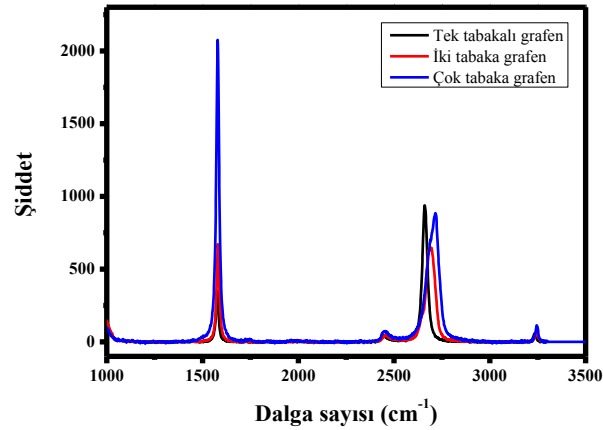
Çalışmalarımızda tapping mod kullanılarak analizler yapılmış olup, kalınlık ölçümleri için Gwyddion programı kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Mikromekaniksel Yöntemle Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyonu

4.1.1. Raman spektroskopisi

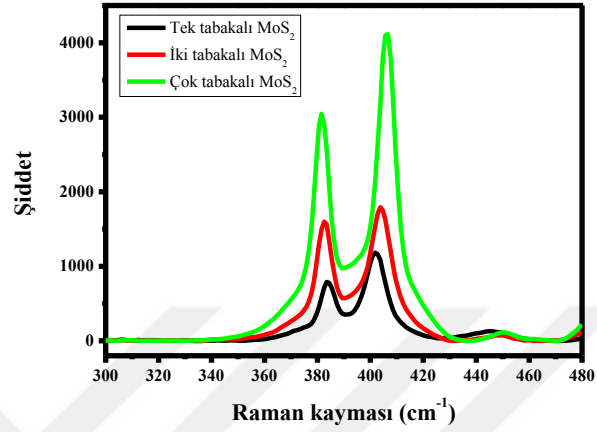
Raman spektroskopisi elektronik ve kristal yapılarda yüksek duyarlılık içeren, elektron-fonon etkileşimini doğrudan anlamayı sağlayan hızlı ve numune özelliğini bozucu etkileri olmayan bir tekniktir. Bu nedenle Raman spektroskopisi karbon materyaller içerisinde, çoğunlukla da grafen, karbon nanotüplerin ve 2-boyutlu ince materyallerin yapısal incelemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Guo *et al.* 2012). Karbon materyallerinin Raman spektrumları $800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde aynı özelliği göstermesine rağmen grafen için bu bölge özeldir. 1560 cm^{-1} 'deki G bandı Brillouin bölgesinin merkezindeki E_{2g} fononuyla ilişkilidir.



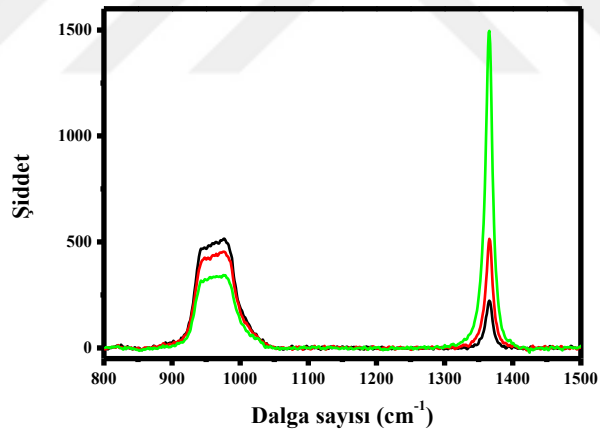
Şekil 4.1. Çeşitli tabaka sayısına sahip grafenin Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi grafenin yapı analizi için oldukça önemli yöntemlerden birisidir. Burada bulunan iki bandın şiddetlerinin oranı (D/G) genellikle, grafen örneğindeki tabakaların sayısını ve genel istif davranışını belirlemekte kullanılmaktadır (Jorio *et al.*

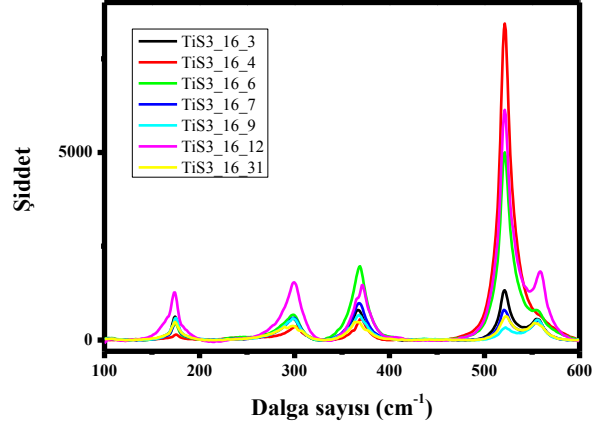
2011). Yüksek D/G oranı, askıda kalma/düzensizlik oranının yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. Çeşitli tabaka sayısına sahip MoS₂'nin Raman spektroskopisi

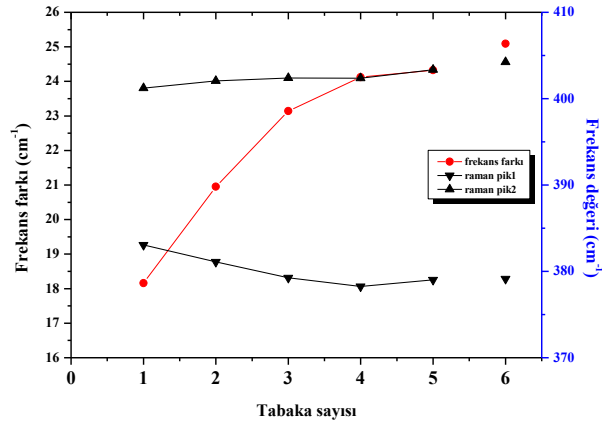


Şekil 4.3. Çeşitli tabaka sayısına sahip BN'nin Raman spektroskopisi

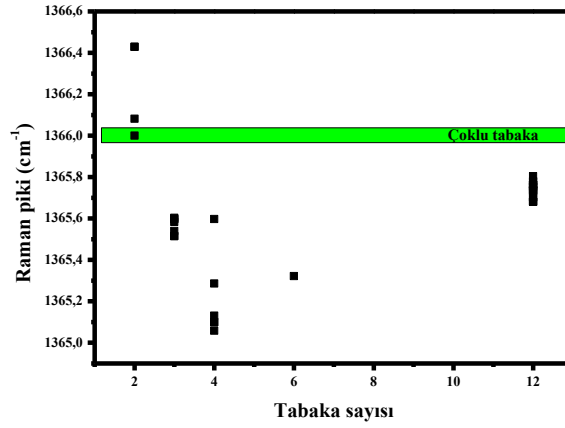


Şekil 4.4. Çeşitli kalınlığa sahip TiS_3 'ün Raman spektroskopisi

Raman spektrumları ile elde edilen BN ve MoS_2 numunelerinin tabaka sayıları daha önce yapılan çalışmalar yardımıyla tek tabaka, iki tabaka ve çoklu tabaka olarak hesaplanmıştır (Arenal *et al.* 2006; Gorbachev *et al.* 2011; Wang *et al.* 2012; Rice *et al.* 2013). Tabaka sayıları ile raman pikleri arasındaki ilişki Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da görülmektedir.



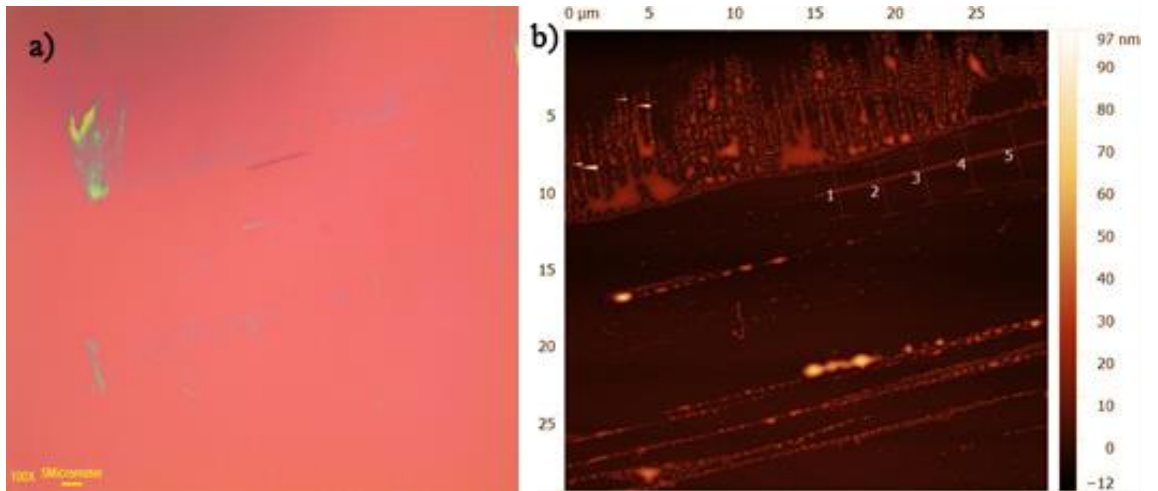
Şekil 4.5. E_{2g}^1 and A_{1g} modlarındaki pik kaymaları ve çeşitli tabaka sayısına sahip MoS_2 numuneleri



Şekil 4.6. Farklı tabaka sayısına ait BN numunelerinin Raman pikleri

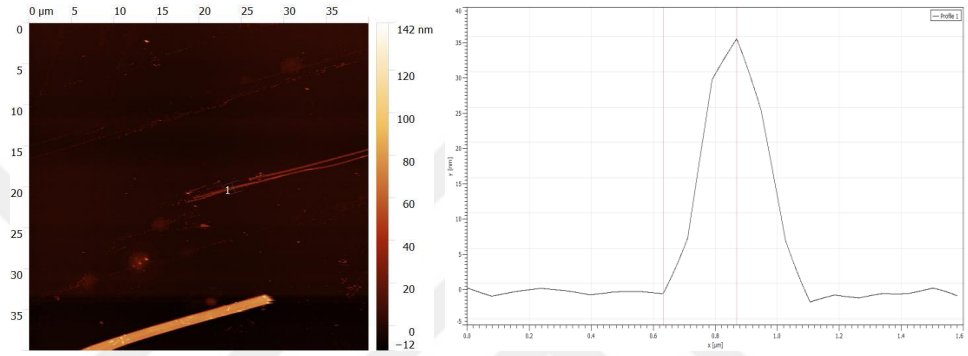
4.1.2. AFM spektroskopisi

Mikromekaniksel yöntemle elde edilen TiS_3 tabakalarının AFM ile karakterizasyonu yapıldı. AFM görüntülerinden faydalananarak TiS_3 tabakalarının kalınlıkları hesaplandı. İlk olarak 5 farklı yerden kalınlık hesaplaması yapıp ortalamaları alındı (**EK 1**). Daha sonra görüntülere bakarak kalınlığın en düşük olduğu düşünülen tek bir noktadan hesaplama yapıldı. Yaklaşık olarak 1 nm civarında TiS_3 tabakası elde edildi. Kalınlık hesaplamaları için Gwyddion yazılımı kullanıldı (**EK 2**).



Şekil 4.7. TiS_3 tabakalarına ait a) Optik mikroskop b) AFM görüntüleri

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi ilk önce mikromekaniksel yöntemle TiS_3 , SiO_2 alttaşında elde edildi. Daha sonra en az tabaka sayısına sahip olduğu düşünülen numuneler optik mikroskop yardımıyla haritalandı. Haritalanmış olan numunelerin 5 farklı yerinden kalınlık ölçümü yapıldı. Bunun yapılmasındaki amaç TiS_3 tabakası boyunca farklı yerlerde farklı kalınlık özelliği göstermesinin araştırılmasıdır. 5 farklı yerden alınmış olan kalınlık değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.8. TiS_3 tabakalarına ait kalınlık hesaplaması

Şekil 4.8’de kalınlık ölçümünün nasıl yapıldığı verilmiştir. Bunun için Gwyddion yazılımı kullanılmıştır. Yazılım içerisinde bulunan özellikler yardımıyla kalınlık ölçümleri yapıldı. Tek bir noktadan alınan kalınlık ölçümü değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. TiS_3 'ün ortalama olarak hesaplanan AFM kalınlık değeri

Numune	1	2	3	4	5	Ortalama kalınlık (nm)
tis 16,12	8,2	7,61	9,56	8,18	6,26	7,962
tis 15,21	12,02	8,88	8,13	6,11	6,83	8,394
tis 16,4	10,29	10,33	10,65	7,35	7,78	9,28
tis 16,10	9,83	10,94	8,36	10,79	10,31	10,046
tis 14,9	6,32	8,07	15,5	16,68	5,72	10,458
tis 15,30	10,95	11,33	10,51	10,6	9,86	10,65
tis 16,15	11,34	8,98	10,46	10,8	11,78	10,672
tis 13,6	8,88	9,89	12,09	12,06	10,55	10,694
tis 15,19	14,12	8,43	17,01	7,8	16,15	12,702
tis 9,34	12,2	12,76	12,77	12,95	13,47	12,83
tis 15,32	14,93	14,2	16,87	10,42	16,18	14,52
tis 13,2	20,79	16,58	9,34	7,17	20,18	14,812
tis 15,6	15,41	13,75	17,07	17,19	16,59	16,002
tis 13,10	14,84	15,44	14,6	19,9	18,05	16,566
tis 15,4	11,01	11,67	15,62	22,4	22,55	16,65
tis 15,27	31,59	12,24	12,49	15,04	12,8	16,832
tis 9,29	18,3	23,39	15,25	16,83	11,05	16,964
tis 15,35	21,17	15,22	15,91	15,94	18,79	17,406
tis 14,11	16,78	26,55	12,83	21,07	10,53	17,552
tis 15,33	17,5	17,87	17,39	20,71	18,89	18,472
tis 16,6	18,7	17,31	19,15	19,79	18,64	18,718
tis 9,10	28,5	23,95	12,57	17,51	12,33	18,972
tis 16,2	14,76	16,17	19,4	21,21	25,53	19,414
tis 13,7	22,4	19,74	20,27	20,28	14,43	19,424
tis 9,33	19,5	20,2	18,6	26	18,5	20,56
tis 9,5	19,31	20,17	18,53	18,6	28,42	21,006
tis 9,21	22,33	20,95	21,87	22,64	19,8	21,518
tis 9,28	25,04	21,43	16,74	24,37	23,06	22,128
tis 9,22	16,91	22,37	22,7	26,09	23,8	22,374

Çizelge 4.1. (devam)

Numune	1	2	3	4	5	Ortalama kalınlık (nm)
tis 15,1-1	23,2	27,74	21,18	17,33	22,95	22,48
tis 13,3	30,12	20,89	23,16	19,75	20,81	22,946
tis 13,5	21,48	19,63	30,1	22,03	22,48	23,144
tis 14,10	25,5	24,91	24,49	18,63	23,88	23,482
tis 15,1	23,53	24,48	24,87	22,33	23,29	23,7
tis 13,6-2	19,45	34,16	25,86	25,98	23,62	25,814
tis 15,16	25,91	22,74	22,81	33,99	31,82	27,454
tis 14,12	31,68	19,65	30,13	29,56	28,51	27,906
tis 16,13	39,93	22,96	25,1	18,67	33,48	28,028
tis 9,3	25,74	25,84	22,85	31,15	35	28,116
tis 15,2	24,3	28,2	30	27,4	33	28,58
tis 15,3	25,91	31,58	30,47	28,17	28,9	29,006
tis 16,8	26,62	26,92	27,82	30,21	36,5	29,614
tis 14,1	19,99	60,9	31,69	20,04	15,51	29,626
tis 14,8	27,89	30,6	26,2	32,4	32,15	29,848
tis 16,1	29,63	30,37	30,46	31,16	28,9	30,104
tis 13,8	22,37	31,08	31,24	29,69	37,08	30,292
tis 9,20	20,56	23,03	34,71	42,64	30,68	30,324
tis 9,26	22,1	74	30,38	25,03	17,79	33,86
tis 16,14	36,36	35,67	32,14	31,79	33,41	33,874
tis 13,9	42,7	34,4	34,7	25,7	37,2	34,94
tis 9,1	29,62	27,37	39,45	38,32	40,9	35,132
tis 15,10	35,43	36,91	34,96	36,37	37,23	36,18
tis 16,14-2	32,97	32,63	29,96	41,63	46,7	36,778
tis 13,1	27,4	25,02	51,76	37,24	44,94	37,272
tis 9,8	33,42	31,35	46,87	34,68	48,11	38,886
tis 15,33-2	34,76	41,1	33,64	57,5	31,11	39,622
tis 15,37	48,74	35,97	31,03	36,62	48,19	40,11
tis 15,13-2	31,19	30,09	34,67	64,2	44,74	40,978

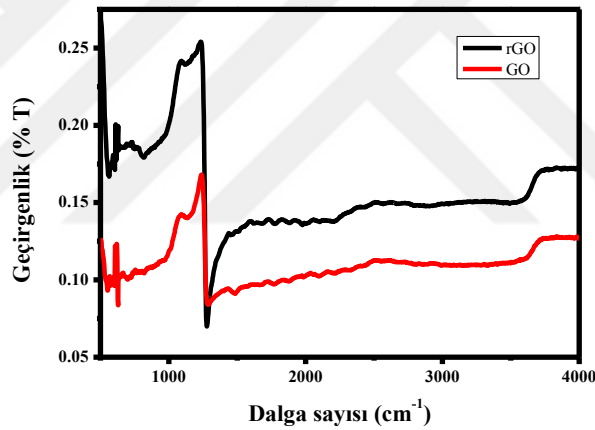
Çizelge 4.1. (devam)

Numune	1	2	3	4	5	Ortalama kalınlık (nm)
tis 9,4	19,96	48,68	51,1	41,1	47,6	41,688
tis 14,4	52,33	34,28	51,24	49,53	44,76	46,428
tis 15,14	58,7	56,4	34,48	47,06	47,74	48,876
tis 9,14	43,11	54,8	50,9	58,3	54,3	52,282
tis 14,7	36	48,34	73	53,31	57,9	53,71
tis 15,8-2	25,34	23,52	44,57	80,8	94,4	53,726
tis 16,17	59,5	59,3	60	57,9	52,55	57,85
tis 14,5	64,7	64,6	68,5	68,2	69,9	67,18
tis 16,26-3	60,5	75,6	75,2	79,4	148,1	87,76
tis 15,39	100,7	112,1	97,4	95,3	91,9	99,48
tis 16,9	113,9	107,6	107,1	102,6	111,1	108,46
tis 13,12	111,9	107,3	105,8	108,9	111,1	109
tis 9,30	102,5	102,2	102,8	121,8	121,2	110,1
tis 16,7	100	117,6	113,2	107	113,2	110,2
tis 9,27	127,2	122,1	111,7	116,7	122,9	120,12
tis 16,3	123,2	121,8	116,2	121	121,3	120,7
tis 15,34	114,1	110,3	133,1	138,7	127	124,64
tis 16,11	138,9	133,1	140,4	121,3	115,2	129,78
tis 14,2	117,1	126,3	137,3	128,6	147,6	131,38
tis 15,29	156,5	129,1	123,2	121,8	129,8	132,08
tis 15,38	144,2	146,9	123	142,1	150,2	141,28
tis 9,16	164,3	182,2	146,9	141,8	160,7	159,18
tis 16,18	182,7	167,9	150,5	152,2	171,9	165,04
tis 9,36	234	166,3	160,8	162,4	161	176,9
tis 16,31	181,8	184,3	179	186,4	185	183,3
tis 14,6	272,7	247,7	253,4	244,1	263,9	256,36
tis 15,28	278,5	252,5	245,9	355	233,5	273,08

4.2. Modifiye Hummers Metodu İle Sentezlenen Grafenin Karakterizasyonu

4.2.1. FTIR spektroskopisi

GO yapısında -OH , -C=O , -C-OH ve -C-O gibi fonksiyonel grupları bulunmaktadır. Bu fonksiyonel grupları yapıdan uzaklaştırmak, grafen omurgasında bulunan sp^3 hibrit sayısını azaltmak ve bu şekilde iletkenliği ve esnekliği artırmak için çeşitli indirgenme prosedürleri uygulanmaktadır. Böylece rGO yapısı oluşmaktadır. Fakat uygulanan farklı indirgenme yöntemlerinden hiç biri GO yapısında bulunan bütün oksijenli fonksiyonel grupları indirgemek için yeterli olmamaktadır (Stankovich *et al.* 2007).

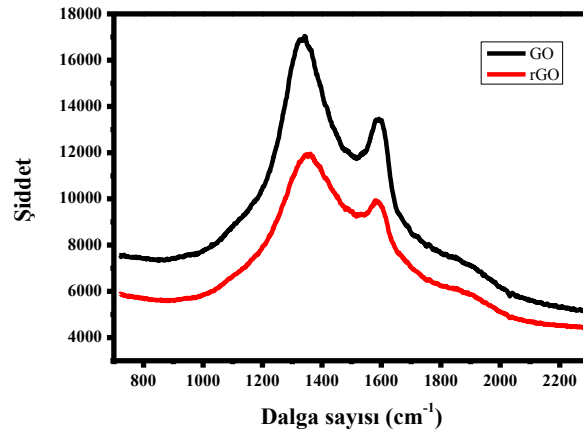


Şekil 4.9. GO ve rGO'ya ait FTIR spektrumları

Şekil 4.9'da verilen GO'ya ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3450 cm^{-1} dalga sayısında oluşan geniş ve yayvan pikin -OH gerilimine, 1734 cm^{-1} dalga sayısında karbonil ve karboksil gruplarında bulunan -C=O bağının gerilim titreşimine, 1623 cm^{-1} dalga sayılarında grafenin omurgasında bulunan -C=C- bağının gerilim titreşimine, 1222 cm^{-1} ve 1051 cm^{-1} dalga sayılarında ise -C-OH titreşimine ve -C-O- bağının deformasyonuna karşılık gelen piklerin olduğu görülmektedir. GO yapısında fonksiyonel gruplara ait bağlardan başka 2973 cm^{-1} dalga sayısında grafen omurgasında bulunan -C-H bağlarının simetrik gerilimlerine karşılık gelen pikin de olduğu belirlendi.

4.2.2. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi GO'dan rGO'ya indirgenmenin doğruluğunu kanıtlamak için kullanılan iyi bir yöntemdir. Şekil 4.10'da GO ve rGO'ya ait Raman spektrumları görülmektedir. sp^2 hibritleşmesini gösteren D bandı pikleri, GO için 1336 cm^{-1} ve rGO için 1354 cm^{-1} dalga sayılarında görülmektedir (Ferrari and Robertson 2000). Bu pikler bütün sp^2 yapısına sahip karbon materyaller için C-C gerilim bandını göstermektedir. 1588 cm^{-1} ve 1582 cm^{-1} civarındaki G pikleri sırasıyla GO ve rGO için sp^2 C atomlarının E_{2g} fononlarının saçılmasını göstermektedir (Ferrari and Robertson 2000). D bandının şiddeti sp^2 düzleminin boyutu ile bağlantılıdır (Guo *et al.* 2012). D pikinin şiddetinin artması daha fazla sp^2 formuna sahip olduğunu kanıtlamaktadır. D ve G piklerinin oranı sp^2 hibritleşmesi ve boyutların düzeni hakkında bilgi vermektedir (Akhavan and Ghaderi 2012; Guo *et al.* 2012). GO ve rGO için D/G oranları 1,25 ve 1,20 olarak bulunmuştur. D/G oranındaki bu azalma sp^2 düzlemsel bölgesinde boyuttaki azalmayı ve uç bölgesinde artışı kanıtlamaktadır (Ferrari *et al.* 2006; Fu *et al.* 2013).

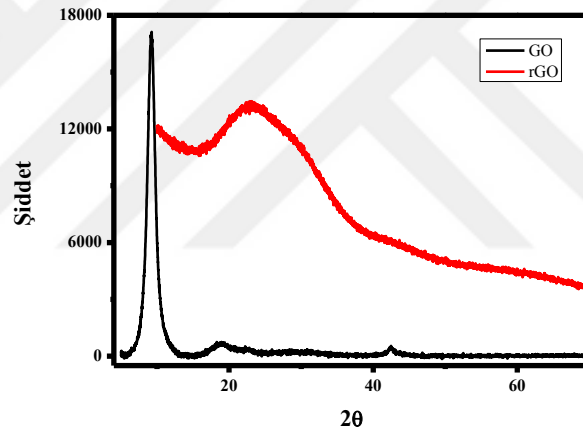


Şekil 4.10. GO ve rGO'ya ait Raman spektrumları

4.2.3. XRD

GO'nun indirgenmesi yapısal değişikliklere neden olacaktır. İndirgenme gerçekleştiğinde yapısında bulunan epoksit, karboksilik asit, eter ve hidroksit gibi fonksiyonel grupların

yapıdan uzaklaşması ve geride kalan tabakaların birbirlerine yaklaşması sağlanmaktadır. Oksijen içeren fonksiyonel gruplar yapıdan uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan karbon atomları kendi aralarında birleşeceklerdir. Karbon örgüsünün tekrar meydana gelmesinden dolayı grafen (rGO) yapısı gözlenebilecektir. GO ve rGO yapısı XRD tekniği ile kolayca takip edilebilir. GO ve rGO nun XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.11’de gösterilmiştir. XRD spektrumları incelendiği zaman; GO’ya ait yaklaşık $9,2^\circ$ ’de gözlenen pik indirgenmeden sonra kaybolmuş ve tekrar 23° ’de ortaya çıkmıştır. rGO için gözlenen bu pik grafenin (002) kristal yapısı ile uyumlu olup; indirgenme sonucu grafen yapısının oluşumunu göstermektedir (Liu *et al.* 2014; Wang *et al.* 2014b).



Şekil 4.11. GO ve rGO’ya ait XRD spektrumları

4.3. Boyar Madde-rGO Kompozitlerinin Sentezi

Deneylerimizde ksanten türevi olan Rodamin 101, Eosin Y ve Floresin kullanıldı. Boyar maddelerin sulu stok çözeltileri hazırlandı (Floresinin suda çözünürlüğü iyi olmadığı için etanolde çözünerek stok çözeltisi hazırlandı). Boyar maddeler stok çözeltilerinden seyreltilerek ve üzerine çeşitli oranlarda rGO eklenerek kompozitler hazırlandı. Kompozitleri elde etmek için boyar madde ve rGO 20°C ’de 2 saat karıştırıldı.

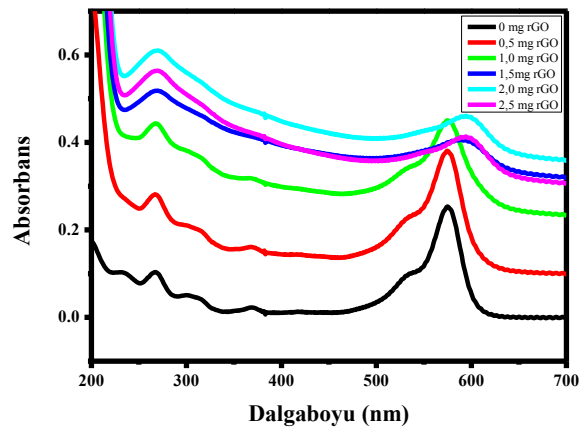
4.4. Boyar Madde-rGO Kompozitlerinin Karakterizasyonu

4.4.1. Rh101-rGO kompozitlerinin karakterizasyonu

4.4.1.a. UV-Vis spektroskopisi

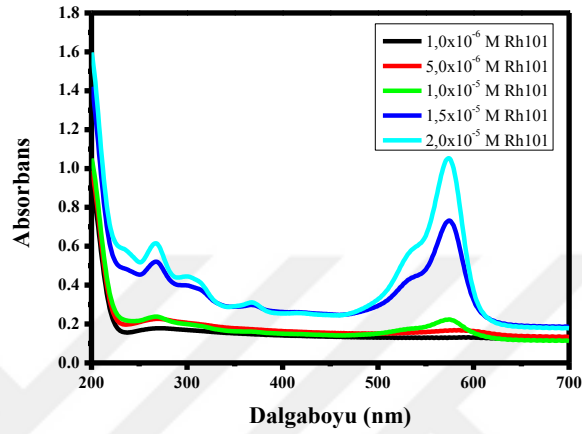
Rodamin türevi boyar maddeler tekstil ve gıda boyalarında sıkça kullanılan sentetik boyar maddelerdir (Shen *et al.* 2015).

Şekil 4.12’de sabit Rh101 derişiminde farklı rGO miktarları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi rGO miktarı arttırıldıkça 300 nm civarında rGO’ya özgü olan absorpsiyon piki gözlenmiştir. Ayrıca Rh101’e ait olan 575 nm civarındaki keskin pik rGO miktarı arttırıldıkça etkileşimden dolayı yayvanlaşmış ve 598 nm’ye batokromik (kırmızı bölgeye) kayma gerçekleşmiştir (Collison *et al.* 2008; Geng and Jung 2010; Bozkurt *et al.* 2014). Rh101 π konjugasyonuna sahiptir ve rGO ile π - π ve elektrostatik etkileşime girerek batokromik kayma gerçekleştirir (Şinofoğlu *et al.* 2013).



Şekil 4.12. Sabit Rh101 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin absorpsiyon spektrumları

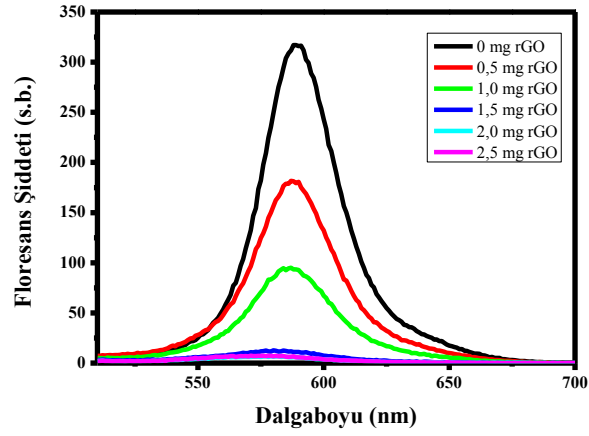
Şekil 4.13’de sabit rGO (1,5 mg) miktarında Rh101 derişimleri değiştirilmiştir. Rh101 miktarının az olduğu durumlarda Rh101’e özğü absorbands piki gözlenmemiştir. Rh101 miktarı arttırıldıkça boyaya ait olan pik gözlenmeye başlanmıştır.



Şekil 4.13. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Rh101 derişimlerinin absorpsiyon spektrumları

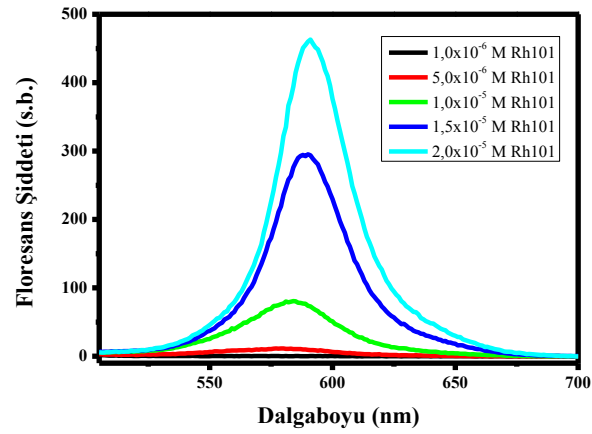
4.4.1.b. Floresans spektroskopisi

Grafen, GO ve rGO’nun floresans kuençır özelliğine sahip olduğu bilinmektedir (Morales-Narváez *et al.* 2012). Şekil 4.14’te sabit Rh101 derişiminde farklı rGO miktarlarının floresans spektrumları verilmiştir. Grafik incelendiğinde rGO miktarı arttırıldıkça doğru orantılı olarak floresans şiddetleri düştüğü görölmektedir. rGO miktarının en fazla olduğu noktada ise Rh101’in floresansının tamamen kuençleştii gözlenmiştir.



Şekil 4.14. Sabit Rh101 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin floresans spektrumları ($\lambda_{eks}=500$ nm)

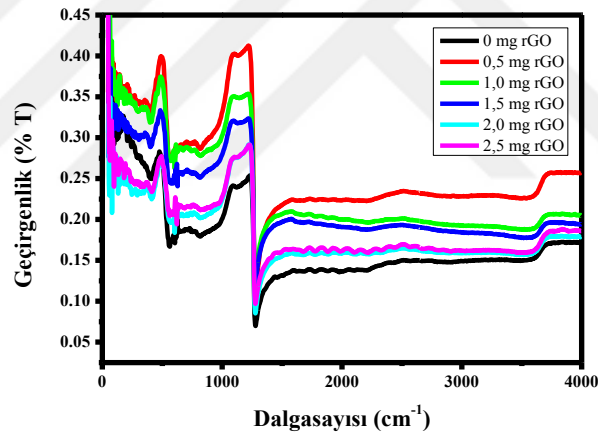
Şekil 4.15'te sabit rGO miktarında farklı Rh101 derişimlerinin floresans spektrumları verilmiştir. Grafiğe bakıldığında Rh101 derişimi arttırıldığında floresans şiddetinin de orantılı olarak artış gösterdiği görülmektedir. Bu durum, ortamda boyar madde konsantrasyonu arttıkça rGO ile etkileşen boyar madde dışında çözelti ortamında serbest halde bulunan boyar maddelerin varlığı ile açıklanmaktadır.



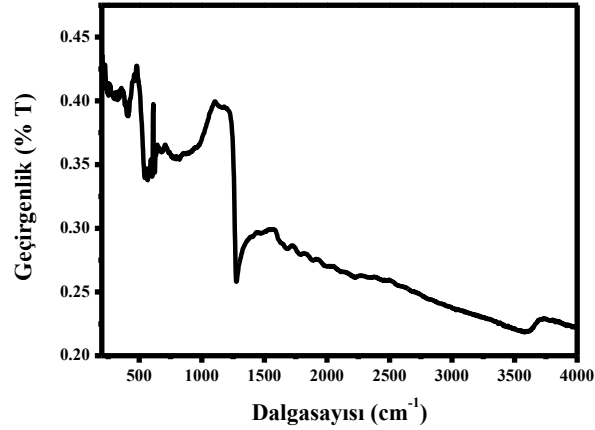
Şekil 4.15. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Rh101 derişimlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{eks}=500$ nm)

4.4.1.c. FTIR spektroskopisi

Şekil 4.16'da sabit Rh101 derişiminde farklı rGO miktarlarına ve Şekil 4.17'de sabit rGO miktarı ile Rh101 ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişimine ait FTIR spektrumları verilmiştir. 1273 cm^{-1} de pik C-O-C, 1160 cm^{-1} de pik C-H, 980 cm^{-1} de pik $\text{CH}_2 + \text{CH}$ salınımı + C-C-C bağ titreşimi + C-O-C gerilmesi, 1671 cm ve 1504 cm^{-1} de pikler ksanten halkasına ait gerilmeleri göstermektedir (Jiang *et al.* 2011; Jiang *et al.* 2014). 1378 cm^{-1} de pik ksanten halkasına ait gerilmeleri + CH_2 salınımı + C-N gerilimi, 3450 cm^{-1} dalga sayısında oluşan geniş ve yayvan pikin -OH gerilimini göstermektedir. rGO madde miktarı arttırıldığında 3450 cm^{-1} deki pik daha da belirginleşmeye başlamıştır. Bu durum Rh101 ve rGO etkileşime girdiğini göstermektedir.



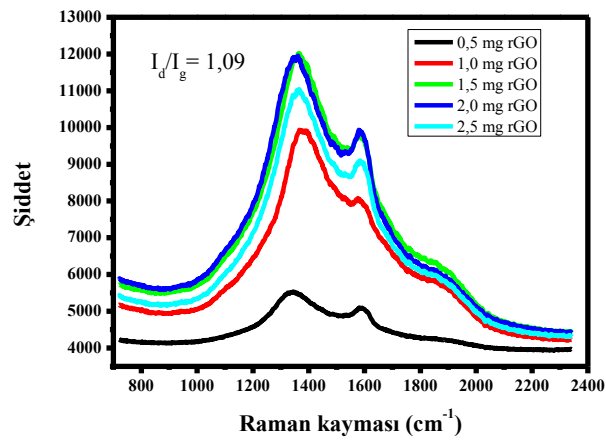
Şekil 4.16. Sabit Rh101 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin FTIR spektrumları



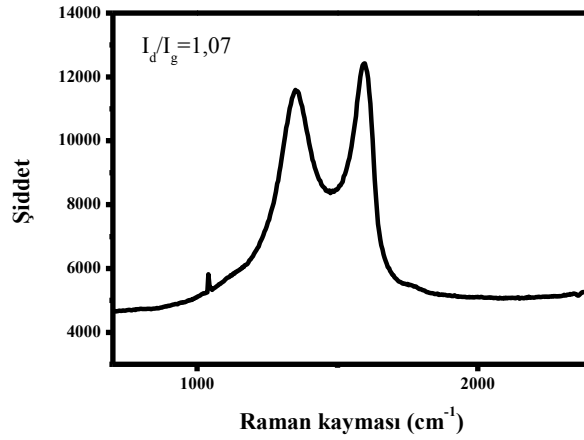
Şekil 4.17. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Rh101 ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde FTIR spektrumu

4.4.1.d. Raman spektroskopisi

Şekil 4.18’de ve Şekil 4.19’da sabit Rh101 derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin ve sabit rGO miktarı ve Rh101 ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde Raman spektrumları verilmiştir. rGO miktarı arttırıldıkça şiddet artmış ve D ile G bantları belirginleşmeye başlamıştır. D/G oranı saf rGO miktarından daha düşük bulunmuştur. Bu orandaki değişiklikler sp^2 düzlemindeki değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Oranın azalması Rh101’in rGO ile etkileşime girip, rGO’nun yapısını değiştirdiğini kanıtlamaktadır.



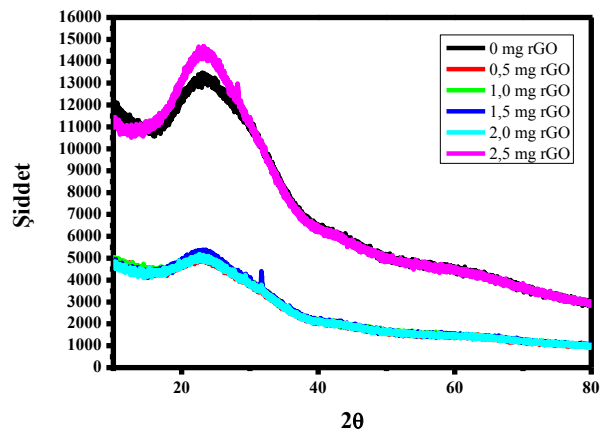
Şekil 4.18. Sabit Rh101 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin Raman spektrumları



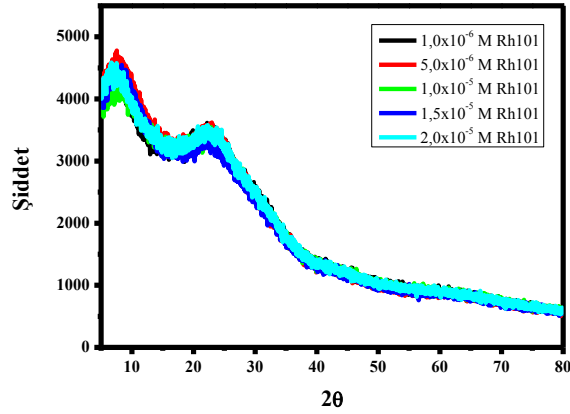
Şekil 4.19. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Rh101 ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde Raman spektrumu

4.5.1.e. XRD

rGO yapısının aydınlatılması için kullanılan yöntemlerden birisi de XRD analizleridir. Rh101-rGO kompozitleri için XRD spektrumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21). Spektrumlar incelendiğinde rGO için spesifik olan pik her iki spektrumda da görülmektedir. Bu durum Rh101 ile rGO nun etkileşime girdiğini ve rGO yapısı daha kararlı olduğu için boyar maddelerin rGO tabakasındaki boşluklara yerleştiğini desteklemektedir.



Şekil 4.20. Sabit Rh101 ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin XRD spektrumları

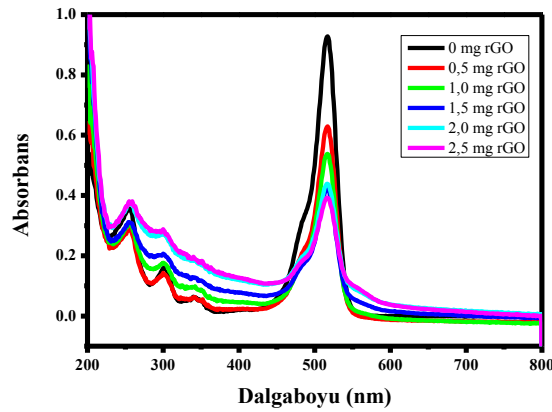


Şekil 4.21. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Rh101 derişimlerinin XRD spektrumları

4.4.2. Eosin Y-rGO kompozitlerinin karakterizasyonu

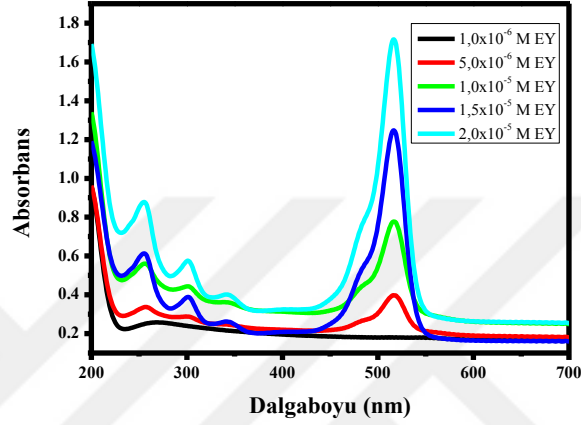
4.4.2.a. UV-Vis spektroskopisi

Eosin Y, düşük maliyet ve toksisite nedeniyle daha çok homojen fotokataliz alanlarında yapılan çalışmalarda kullanılmaktadır (Hari and König 2011; Mou *et al.* 2011; Neumann *et al.* 2011). Şekil 4.22’de sabit Eosin Y derişiminde farklı rGO miktarlarının absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde rGO miktarı arttırıldıkça Eosin Y’nin 517 nm’deki absorpsiyon pik şiddetinde azalma (hipokromik etki) olduğu görülmektedir (Mou *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2016). Ayrıca 250 nm civarındaki rGO’ya ait pikte artış gözlenmiştir.



Şekil 4.22. Sabit Eosin Y ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin absorpsiyon spektrumları

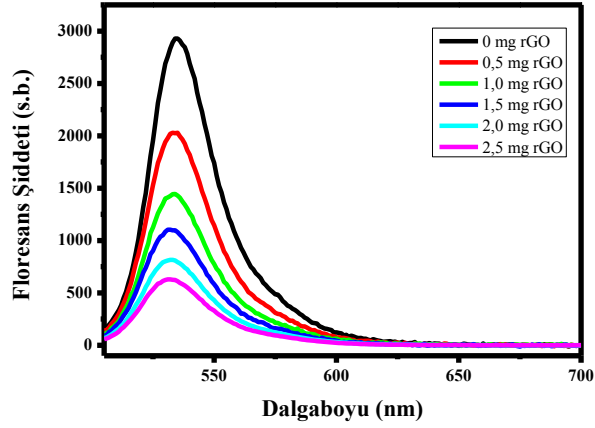
Şekil 4.23'te sabit rGO miktarında farklı derişimlerde Eosin Y'nin absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Eosin Y derişimi en düşük olduğunda herhangi bir absorpsiyon piki gözlenmemiştir. Boya miktarı arttırıldığında Eosin Y'ye ait absorpsiyon pikleri gözlenmiştir.



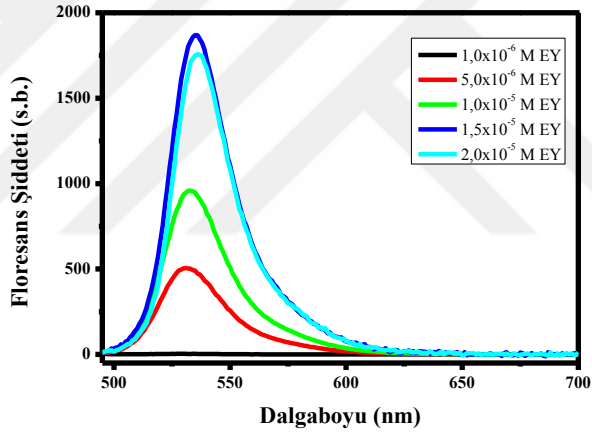
Şekil 4.23. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Eosin Y derişimlerinin absorpsiyon spektrumları

4.4.2.b. Floresans spektroskopisi

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te sabit Eosin Y derişiminde farklı rGO miktarları ve sabit rGO miktarında farklı derişimlerde Eosin Y'nin floresans spektrumları verilmiştir. rGO'nun iyi bir kuençır olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla spektrumlar incelendiğinde rGO miktarı arttırıldıkça floresans şiddetlerindeki düşüş net bir şekilde görülmektedir.



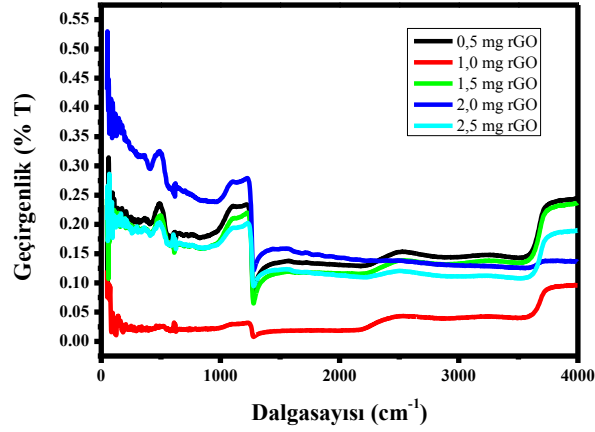
Şekil 4.24. Sabit Eosin Y ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{eks}}=500$ nm)



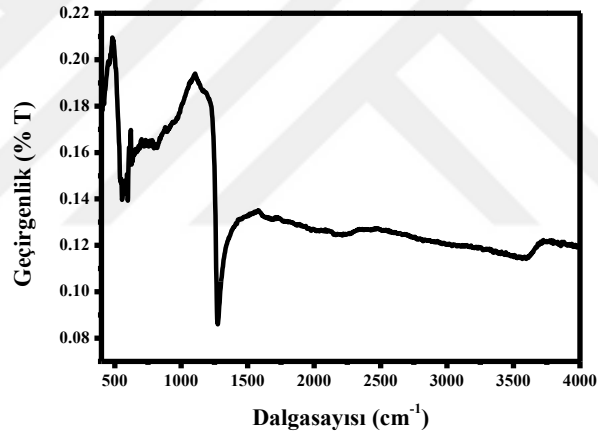
Şekil 4.25. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Eosin Y derişimlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{eks}}=500$ nm)

4.4.2.c. FTIR spektroskopisi

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de sabit Eosin Y derişiminde farklı rGO miktarı ve sabit rGO miktarında farklı Eosin Y derişimlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. rGO’ya ait pikler spektrumlarda görüldüğü gibi ayrıca 590 cm^{-1} deki Eosin Y yapısındaki broma ait pikte görülmektedir (Chen *et al.* 2011a; Wang *et al.* 2017).



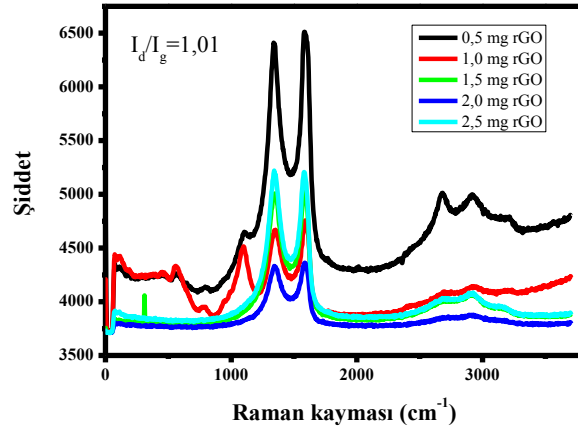
Şekil 4.26. Sabit Eosin Y ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin FTIR spektrumları



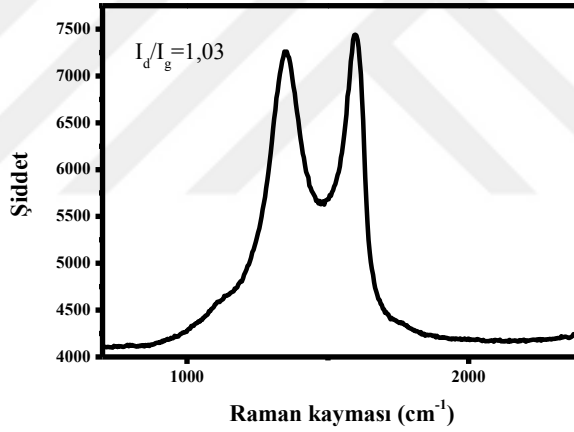
Şekil 4.27. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Eosin Y ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde FTIR spektrumu

4.4.2.d. Raman spektroskopisi

Sabit Eosin Y derişiminde farklı rGO miktarı ilavesi ve sabit rGO miktarı ile farklı Eosin Y derişimlerine ait Raman spektrumları Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da verilmiştir. D ve G oranları incelendiğinde Rh101’e göre daha düşük bir değer olduğu görülmektedir. Bu oranın daha düşük çıkması rGO ile Eosin Y’nin daha iyi etkileşime girdiğini göstermektedir.



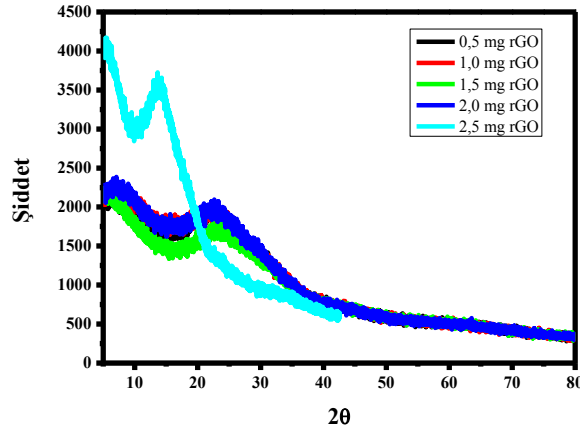
Şekil 4.28. Sabit Eosin Y ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin Raman spektrumları



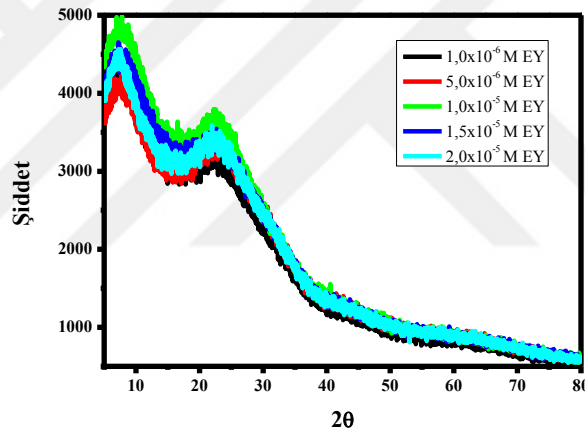
Şekil 4.29. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Eosin Y ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde Raman spektrumu

4.4.2.e. XRD

Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de sabit Eosin Y derişiminde farklı rGO miktarı ve sabit rGO miktarında farklı Eosin Y derişimlerine ait XRD spektrumları verilmiştir. Spektrumlara bakıldığında rGO’ya özgü olan 25° civarındaki pik görünmektedir. Rh101’den farklı olarak Eosin Y’ye ait olan piklerde 10° civarında görülmektedir.



Şekil 4.30. Sabit Eosin Y ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin XRD spektrumları



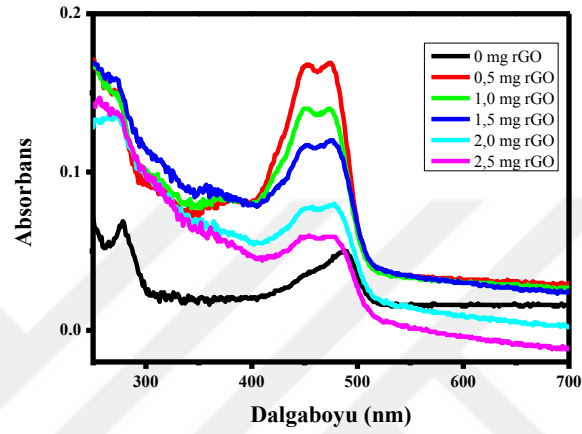
Şekil 4.31. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Eosin Y derişimlerinin XRD spektrumları

4.4.3. Floresin-rGO kompozitlerinin karakterizasyonu

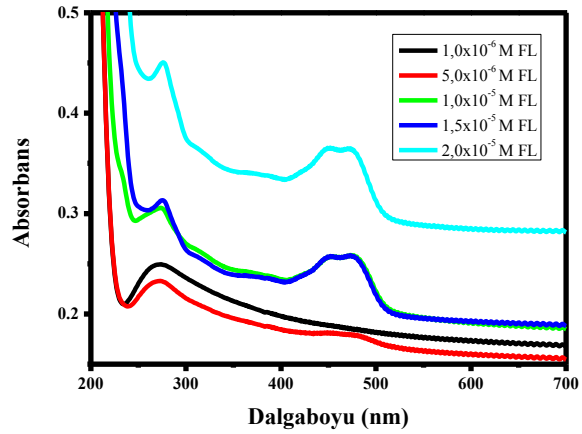
4.4.3.a. UV-Vis spektroskopisi

Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'te sabit Floresin derişiminde farklı rGO miktarları ve sabit rGO miktarında farklı derişimlerde Floresin için UV-Vis spektrumları verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde floresine özgü pikler 490 nm civarında görülmektedir (Zhang *et al.* 2013; Muthulingam *et al.* 2015; Dave and Dhayal 2017; Şenol *et al.* 2017; Zhu *et al.* 2017). rGO miktarı arttırıldıkça rGO'ya özgü pik olan 250 nm civarında belirginleşmeye

başlamıştır. Ayrıca rGO miktarı arttıkça floresinin absorpsiyon pikinde hipsokromik kaymaya (maviye kayma) neden olmuştur. Şekil 4.33'te floresin miktarının az olduğu yerlerde sadece rGO'ya ait pikler görünürken, floresinin miktarı arttırıldığında boyaya özgü pikler görülmeye başlamıştır.



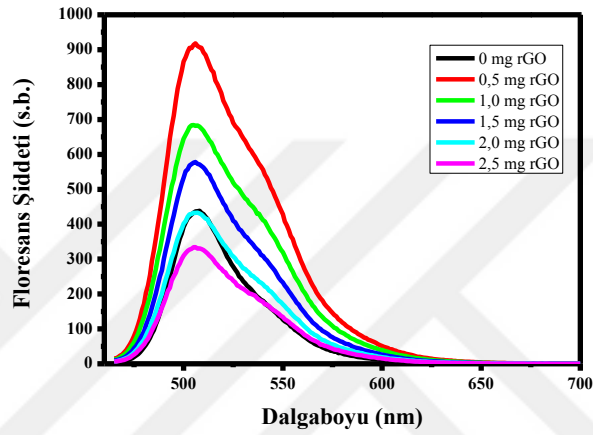
Şekil 4.32. Sabit Floresin ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin absorpsiyon spektrumları



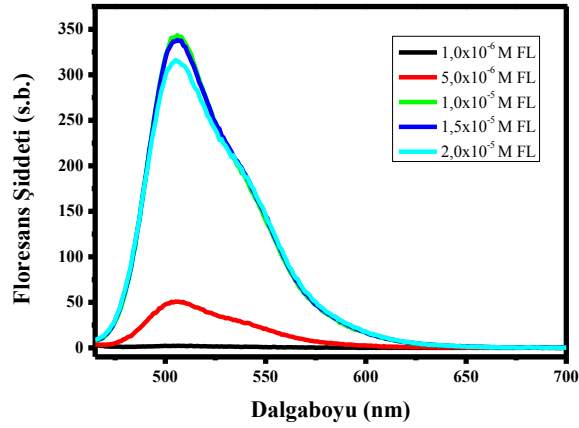
Şekil 4.33. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Floresin derişimlerinin absorpsiyon spektrumları

4.4.3.b. Floresans spektroskopisi

Şekil 4.34 ve Şekil 4.35 sabit floresin derişiminde farklı rGO miktarları ve sabit rGO miktarında farklı derişimlerde floresine ait floresans spektrumları verilmiştir. rGO miktarı arttırıldıkça kuençleşme gerçekleşmiştir.



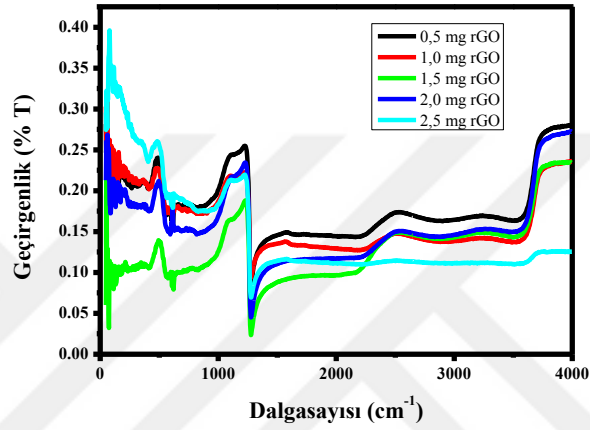
Şekil 4.34. Sabit Floresin ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin floresans spektrumları



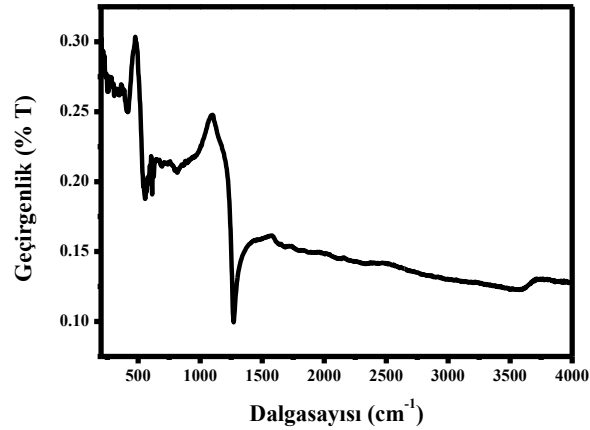
Şekil 4.35. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Floresin derişimlerinin floresans spektrumları

4.4.3.c. FTIR spektroskopisi

Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de floresin/rGO kompozitlerine ait farklı oranlarda boya derişimi ve rGO miktarı için FTIR spektrumları verilmiştir. Spektrumlarda rGO piklerinden kaynaklanan bandlar açıkça görölmektedir (Yin *et al.* 2012).



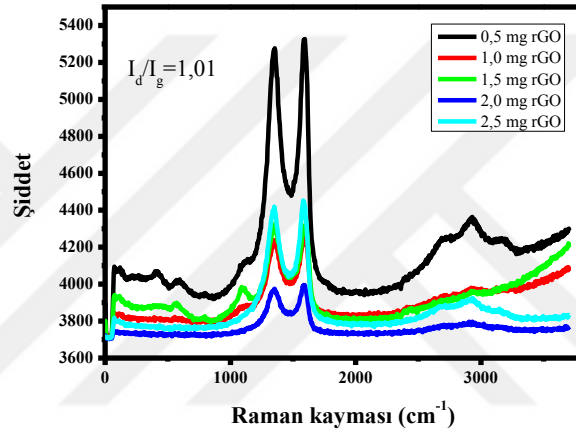
Şekil 4.36. Sabit Floresin ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin FTIR spektrumları



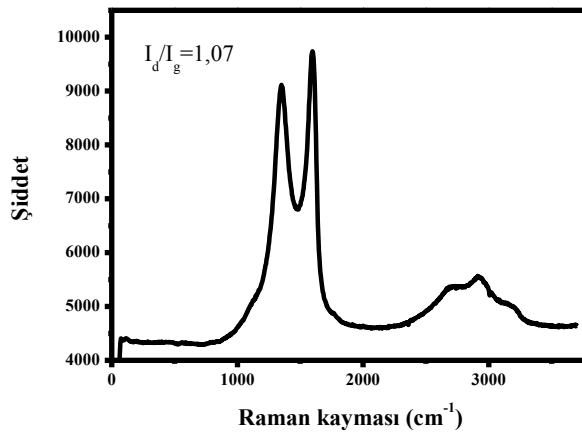
Şekil 4.37. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Floresin ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde FTIR spektrumu

4.4.3.d. Raman spektroskopisi

Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da sabit floresin derişiminde farklı rGO miktarı ve sabit rGO miktarında farklı floresin derişimlerine ait Raman spektrumları verilmiştir. D ve G oranları saf haldeki rGO miktarından daha düşük çıkmıştır. Bu sonuç rGO’nun yapısında bozulmaya sebep olduğunu ve floresin ile etkileşime girdiğini desteklemektedir (Çelikdağ 2016).



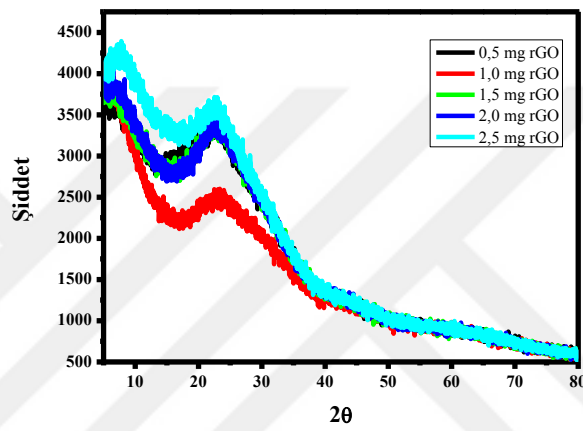
Şekil 4.38. Sabit Floresin ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin Raman spektrumları



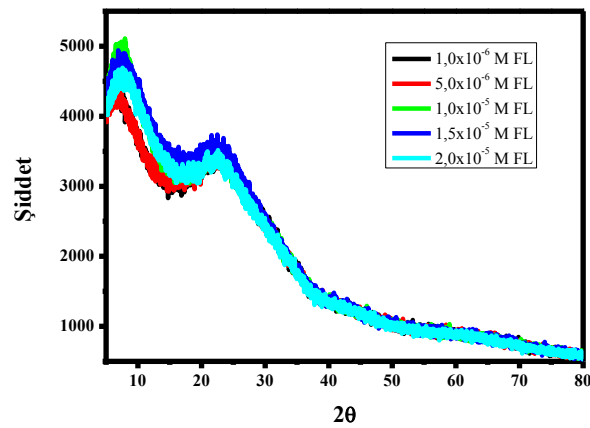
Şekil 4.39. Sabit rGO (1,5 mg) miktarı ve Floresin ($2,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde Raman spektrumu

4.4.3.e. XRD

Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de floresin/rGO kompozitlerinin sabit floresin derişiminde farklı rGO miktarı ve sabit rGO miktarında farklı floresin derişimlerine ait XRD spektrumları verilmiştir. Kompozitte rGO daha baskın olduğu için ona ait pik 25° civarında görölmektedir.



Şekil 4.40. Sabit Floresin ($1,0 \times 10^{-5}$ M) derişiminde farklı rGO miktarı ilavesinin XRD spektrumları



Şekil 4.41. Sabit rGO (1,5 mg) miktarında farklı Floresin derişimlerinin XRD spektrumları

5. SONUÇ

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında 2 boyutlu ince materyallerin (grafen, MoS₂, BN ve TiS₃) SiO₂ alttaşı üzerine mikromekaniksel ve modifiye Hummers metodu ile sentezi gerçekleştirildi. Mikromekaniksel yöntemle elde edilen 2 boyutlu materyallerin analizleri optik mikroskop, Raman spektroskopisi ve AFM ile yapıldı. Tek, iki ve çoklu tabaka sayısına sahip grafen, MoS₂ ve BN sentezi yapıldı. Yaklaşık olarak 1nm'ye yakın TiS₃ elde edildi.

Mikromekaniksel yöntemle sentezlenen 2 boyutlu materyallerin çok küçük boyutlu olması ve çözelti ortamına taşınamaması nedeniyle modifiye Hummers metodu ile GO ve rGO sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen rGO'nun ksanten türevi boyar maddeler olan Rodamin 101, Eosin Y ve Floresin ile kompozitleri elde edildi. Boyar madde-rGO kompozitlerin optik ve morfolojik analizleri UV-VIS spektroskopisi, durgun- hal floresans spektroskopisi, FTIR, Raman spektroskopisi ve XRD ile yapıldı. Sabit Rh101 derişiminde kompozit absorpsiyonunununda 23 nm civarında batokromik (kırmızıya) ve sabit FL derişiminde kompozit absorpsiyonunununda 28 nm hipsokromik (maviye) kayma meydana geldiği gözlemlendi. Sabit EY derişiminde ise kompozit absorpsiyonunununda hipokromik (absorpsiyon şiddetinde azalma) etki gözlemlendi. Boyar madde-rGO kompozitlerinde kullanılan boyar maddelerin tamamı ksanten türevi olmasına rağmen, ksanten halkasına bağlı olan süstitüe gruplara göre farklı absorpsiyon davranışları gösterdiği gözlemlendi. Boyar madde-rGO kompozitlerinin hepsinde rGO miktarı arttırıldıkça rGO'nun kuençır olmasından dolayı floresans şiddetlerinde belirgin düşüşler olduğu gözlemlendi. Boyar madde-rGO kompozitlerinin birbirleriyle etkileşimi Raman spektrumları ile kanıtlandı. Kompozitlerin D/G oranları saf rGO oranından daha düşük olduğu bulundu. Bu durum rGO'nun yapısında bozulmalar ve değişimler olduğunu gösterdi. Kompozitlerin XRD spektrumlarında boyar maddelerin saf hallerine göre herhangi bir değişiklik olmadığı gözlemlendi. Kompozitte rGO daha baskın ve bal peteği yapısında olduğu için boyar maddelerin, rGO tabakalarının arasına yerleştiği önerildi. Sabit rGO miktarında, boyar madde miktarı arttırıldıkça boyar maddelerin floresans spektrumlarındaki şiddetin artması, boyar madde ve rGO etkileşimlerinin kimyasal olarak

değil daha çok fiziksel olarak veya daha zayıf bağlar olan van der Waals bağları ile gerçekleştiği düşüncesini destekledi. Bu tez çalışmasında elde edilen ve optiksel karakterizasyonu yapılan yeni kompozitler sensör alanındaki ve ayrıca çeşitli kalınlıkta ve tabaka sayısında sentezlenen 2 boyutlu ince materyaller ise iletkenlik, devre ve transistör alanındaki çalışmalara katkı sağlayacaktır.



KAYNAKLAR

- Abdula, D., Ozel, T., Kang, K., Cahill, D.G. and Shim, M., 2008. Environment-induced effects on the temperature dependence of Raman spectra of single-layer graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (51), 20131-20134.
- Acar, M., 2007. Kolloidal ortamda Kumarin-120'nin floresans enerji transferinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Ahn, G., Kim, H.R., Ko, T.Y., Choi, K., Watanabe, K., Taniguchi, T., Hong, B.H. and Ryu, S., 2013. Optical probing of the electronic interaction between graphene and hexagonal boron nitride. *Acs Nano*, 7 (2), 1533-1541.
- Akhavan, O. and Ghaderi, E., 2012. Escherichia coli bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner. *carbon*, 50 (5), 1853-1860.
- Arenal, R., Ferrari, A.C., Reich, S., Wirtz, L., Mevellec, J.Y., Lefrant, S., Rubio, A. and Loiseau, A., 2006. Raman spectroscopy of single-wall boron nitride nanotubes. *Nano Letters*, 6 (8), 1812-1816.
- Bai, H., Li, C. and Shi, G., 2011. Functional composite materials based on chemically converted graphene. *Advanced Materials*, 23 (9), 1089-1115.
- Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W.Z., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. and Lau, C.N., 2008. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8 (3), 902-907.
- Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J. and Marchenkov, A.N., 2006. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312 (5777), 1191-1196.
- Boldrin, L., Scarpa, F., Chowdhury, R. and Adhikari, S., 2011. Effective mechanical properties of hexagonal boron nitride nanosheets. *Nanotechnology*, 22 (50).
- Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P. and Stormer, H.L., 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146 (9-10), 351-355.
- Bozkurt, E., 2007. Kolloidal CdS'ün Kumarin-151'in floresans şiddeti üzerine etkisi. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bozkurt, E., Acar, M., Onganer, Y. and Meral, K., 2014. Rhodamine 101-graphene oxide composites in aqueous solution: the fluorescence quenching process of rhodamine 101. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (34), 18276-18281.
- Buu-Hoi, N., Saint-Ruf, G.D.A. and Hieu, H., 1972. Inducing or inhibitory activity of dibenzo [a, j]-and dibenzo [c, h] xanthenes or zoxazolamine hydroxylase synthesis in vivo: Molecular structure-activity relations. *Chim. Ther*, 7, 83-86.
- Cai, Q., Scullion, D., Falin, A., Watanabe, K., Taniguchi, T., Chen, Y., Santos, E.J. and Li, L.H., 2017. Raman signature and phonon dispersion of atomically thin boron nitride. *Nanoscale*, 9 (9), 3059-3067.
- Cai, W.W., Zhu, Y.W., Li, X.S., Piner, R.D. and Ruoff, R.S., 2009. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Applied Physics Letters*, 95 (12).

- Castellanos-Gomez, A., Poot, M., Steele, G.A., van der Zant, H.S.J., Agrait, N. and Rubio-Bollinger, G., 2012. Elastic Properties of Freely Suspended MoS₂ Nanosheets. *Advanced Materials*, 24 (6), 772-+.
- Çelikdağ, G., 2016. Manyetik kobalt ferrit/grafen oksit ve kobalt ferrit/indirgenmiş grafen oksit nanokompozitlerinin sentezi, yapısal tanımlamaları ve sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde kullanılması Atatürk Üniversitesi, 72 pp.
- Chen, H.-H., Anbarasan, R., Kuo, L.-S. and Chen, P.-H., 2011a. Synthesis and characterizations of novel acid functionalized and fluorescent poly (ϵ -caprolactone). *Journal of Materials Science*, 46 (6), 1796-1805.
- Chen, J., Yao, B., Li, C. and Shi, G., 2013. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *carbon*, 64, 225-229.
- Chen, Q., Wei, W. and Lin, J.-M., 2011b. Homogeneous detection of concanavalin A using pyrene-conjugated maltose assembled graphene based on fluorescence resonance energy transfer. *Biosensors and Bioelectronics*, 26 (11), 4497-4502.
- Cho, B., Yoon, J., Lim, S.K., Kim, A.R., Kim, D.-H., Park, S.-G., Kwon, J.-D., Lee, Y.-J., Lee, K.-H. and Lee, B.H., 2015. Chemical sensing of 2D graphene/MoS₂ heterostructure device. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7 (30), 16775-16780.
- Coleman, J.N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S.D., King, P.J., Khan, U., Young, K., Gaucher, A., De, S., Smith, R.J., Shvets, I.V., Arora, S.K., Stanton, G., Kim, H.Y., Lee, K., Kim, G.T., Duesberg, G.S., Hallam, T., Boland, J.J., Wang, J.J., Donegan, J.F., Grunlan, J.C., Moriarty, G., Shmeliov, A., Nicholls, R.J., Perkins, J.M., Grievson, E.M., Theuwissen, K., McComb, D.W., Nellist, P.D. and Nicolosi, V., 2011. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, 331 (6017), 568-571.
- Collison, C.J., O'Donnell, M.J. and Alexander, J.L., 2008. Complexation between Rhodamine 101 and single-walled carbon nanotubes indicative of solvent-nanotube interaction strength. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (39), 15144-15150.
- Das, A., Chakraborty, B. and Sood, A., 2008. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bulletin of Materials Science*, 31 (3), 579-584.
- Dave, K. and Dhayal, M., 2017. Fluorometric estimation of amino acids interaction with colloidal suspension of FITC functionalized graphene oxide nanoparticles. *Applied Surface Science*, 396, 978-985.
- Drögeler, M., Volmer, F., Wolter, M., Terrés, B., Watanabe, K., Taniguchi, T., Güntherodt, G., Stampfer, C. and Beschoten, B., 2014. Nanosecond spin lifetimes in single-and few-layer graphene-hBN heterostructures at room temperature. *Nano Letters*, 14 (11), 6050-6055.
- Eda, G. and Chhowalla, M., 2009. Graphene-based composite thin films for electronics. *Nano Letters*, 9 (2), 814-818.
- Ferrari, A.C. and Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61 (20), 14095-14107.
- Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S. and Geim, A.K., 2006. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97 (18).

- Fu, C.J., Zhao, G.G., Zhang, H.J. and Li, S., 2013. Evaluation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (5), 6269-6280.
- Geng, J.X. and Jung, H., 2010. Porphyrin Functionalized Graphene Sheets in Aqueous Suspensions: From the Preparation of Graphene Sheets to Highly Conductive Graphene Films. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (18), 8227-8234.
- George, L., Shaina, P.R., Afsal, K. and Jaiswal, M., 2016. Molecular doping of graphene across ultra-thin molybdenum disulphide spacers. *physica status solidi (b)*.
- Ghosh, T. and Oh, W., 2012. Review on reduced graphene oxide by chemical exfoliation method and its simpler alternative of ultrasonication and heat treatment method for obtaining graphene. *J. Photocatal. Sci*, 3 (1), 17-23.
- Golberg, D., Bando, Y., Huang, Y., Terao, T., Mitome, M., Tang, C.C. and Zhi, C.Y., 2010. Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets. *Acs Nano*, 4 (6), 2979-2993.
- Gong, C., Huang, C., Miller, J., Cheng, L., Hao, Y., Cobden, D., Kim, J., Ruoff, R.S., Wallace, R.M. and Cho, K., 2013. Metal contacts on physical vapor deposited monolayer MoS₂. *Acs Nano*, 7 (12), 11350-11357.
- Gorbachev, R.V., Riaz, I., Nair, R.R., Jalil, R., Britnell, L., Belle, B.D., Hill, E.W., Novoselov, K.S., Watanabe, K., Taniguchi, T., Geim, A.K. and Blake, P., 2011. Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures. *Small*, 7 (4), 465-468.
- Guo, Y., Sun, X., Liu, Y., Wang, W., Qiu, H. and Gao, J., 2012. One pot preparation of reduced graphene oxide (RGO) or Au (Ag) nanoparticle-RGO hybrids using chitosan as a reducing and stabilizing agent and their use in methanol electrooxidation. *carbon*, 50 (7), 2513-2523.
- Hajjar, Z., morad Rashidi, A. and Ghozatloo, A., 2014. Enhanced thermal conductivities of graphene oxide nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 57, 128-131.
- Hari, D.P. and König, B., 2011. Eosin Y catalyzed visible light oxidative C–C and C–P bond formation. *Organic letters*, 13 (15), 3852-3855.
- He, G.Y., Zhang, J.G., Zhang, Y., Chen, H.Q. and Wang, X., 2013. Fast and Efficient Removal of Cationic Dye Using Graphite Oxide, Adsorption, and Kinetics Studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34 (9), 1223-1229.
- Hu, Y., Wang, K., Zhang, Q., Li, F., Wu, T. and Niu, L., 2012. Decorated graphene sheets for label-free DNA impedance biosensing. *Biomaterials*, 33 (4), 1097-1106.
- Hummers Jr, W.S. and Offeman, R.E., 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80 (6), 1339-1339.
- Island, J.O., Barawi, M., Biele, R., Almazán, A., Clamagirand, J.M., Ares, J.R., Sánchez, C., van der Zant, H.S., Álvarez, J.V. and D'Agosta, R., 2015. TiS₃ transistors with tailored morphology and electrical properties. *Advanced Materials*, 27 (16), 2595-2601.
- Jiang, L.L., Liu, W.L., Song, Y.F., He, X., Wang, Y., Wang, C., Wu, H.L., Yang, F. and Yang, Y.Q., 2014. Photoinduced intermolecular electron transfer and off-resonance Raman characteristics of Rhodamine 101/N,N-diethylaniline. *Chemical Physics*, 429, 12-19.
- Jiang, L.L., Song, Y.F., Yang, Z.L., He, X., Liu, W.L., Yu, G.Y., Wang, Y. and Yang, Y.Q., 2011. Research on the Spectral Properties of the Rhodamine 101 Dye. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 31 (5), 1348-1351.

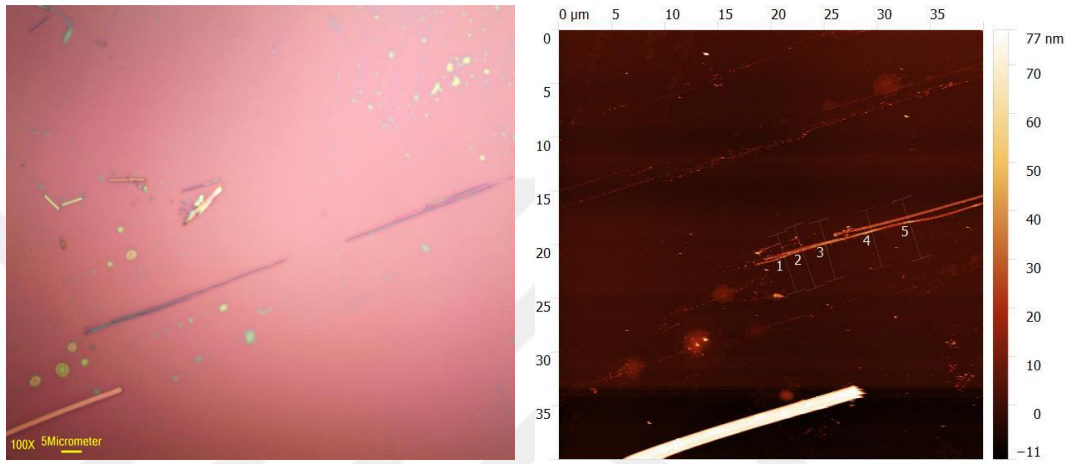
- Joo, M.-K., Moon, B.H., Ji, H., Han, G.H., Kim, H., Lee, G., Lim, S.C., Suh, D. and Lee, Y.H., 2016. Electron Excess Doping and Effective Schottky Barrier Reduction on the MoS₂/h-BN Heterostructure. *Nano Letters*, 16 (10), 6383-6389.
- Jorio, A., Dresselhaus, M., Saito, R. and Dresselhaus, G., 2011. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. 2011. John Wiley & Sons.
- Khan, M.F., Iqbal, M.Z., Iqbal, M.W. and Eom, J., 2014. Improving the electrical properties of graphene layers by chemical doping. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15 (5), 055004.
- Kim, J., Bayram, C., Park, H., Cheng, C.W., Dimitrakopoulos, C., Ott, J.A., Reuter, K.B., Bedell, S.W. and Sadana, D.K., 2014. Principle of direct van der Waals epitaxy of single-crystalline films on epitaxial graphene. *Nature Communications*, 5.
- Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., Ahn, J.H., Kim, P., Choi, J.Y. and Hong, B.H., 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *nature*, 457 (7230), 706-710.
- Lakowicz, J.R., 2006. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, xxvi, 954 p. p, New York.
- Lee, C., Wei, X.D., Kysar, J.W. and Hone, J., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321 (5887), 385-388.
- Lee, C., Yan, H., Brus, L.E., Heinz, T.F., Hone, J. and Ryu, S., 2010. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *Acs Nano*, 4 (5), 2695-2700.
- Li, J., Niu, L., Zheng, Z. and Yan, F., 2014. Photosensitive graphene transistors. *Advanced Materials*, 26 (31), 5239-5273.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I. and Tutuc, E., 2009a. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324 (5932), 1312-1314.
- Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., Piner, R.D., Colombo, L. and Ruoff, R.S., 2009b. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Letters*, 9 (12), 4359-4363.
- Li, X.S., Zhu, Y.W., Cai, W.W., Borysiak, M., Han, B.Y., Chen, D., Piner, R.D., Colombo, L. and Ruoff, R.S., 2009c. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters*, 9 (12), 4359-4363.
- Liu, L., Feng, Y.P. and Shen, Z.X., 2003. Structural and electronic properties of h-BN. *Physical Review B*, 68 (10).
- Liu, W.-W., Chai, S.-P., Mohamed, A.R. and Hashim, U., 2014. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (4), 1171-1185.
- Mak, K.F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. and Heinz, T.F., 2010. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters*, 105 (13).
- Malard, L., Pimenta, M., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M., 2009. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473 (5), 51-87.
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. and Tour, J.M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *Acs Nano*, 4 (8), 4806-4814.
- Mattevi, C., Kim, H. and Chhowalla, M., 2011. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21 (10), 3324-3334.

- Mohanty, N., Nagaraja, A., Armesto, J. and Berry, V., 2010. High-throughput, ultrafast synthesis of solution-dispersed graphene via a facile hydride chemistry. *Small*, 6 (2), 226-231.
- Morales-Narváez, E., Pérez-López, B., Pires, L.B. and Merkoçi, A., 2012. Simple Förster resonance energy transfer evidence for the ultrahigh quantum dot quenching efficiency by graphene oxide compared to other carbon structures. *carbon*, 50 (8), 2987-2993.
- Morozov, S.V., Novoselov, K.S., Katsnelson, M.I., Schedin, F., Elias, D.C., Jaszczak, J.A. and Geim, A.K., 2008. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, 100 (1).
- Mou, Z.G., Dong, Y.P., Li, S.J., Du, Y.K., Wang, X.M., Yang, P. and Wang, S.D., 2011. Eosin Y functionalized graphene for photocatalytic hydrogen production from water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (15), 8885-8893.
- Muthulingam, S., Lee, I.H. and Uthirakumar, P., 2015. Highly efficient degradation of dyes by carbon quantum dots/N-doped zinc oxide (CQD/N-ZnO) photocatalyst and its compatibility on three different commercial dyes under daylight. *Journal of colloid and interface science*, 455, 101-109.
- Neumann, M., Földner, S., König, B. and Zeitler, K., 2011. Metal-Free, Cooperative Asymmetric Organophotoredox Catalysis with Visible Light. *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (4), 951-954.
- Novoselov, K. and Neto, A.C., 2012. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Physica Scripta*, 2012 (T146), 014006.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (5696), 666-669.
- Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V. and Geim, A.K., 2005. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102 (30), 10451-10453.
- Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K. and Rotenberg, E., 2006. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, 313 (5789), 951-954.
- Oshima, C. and Nagashima, A., 1997. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9 (1), 1.
- Pawbake, A.S., Island, J.O., Flores, E., Ares, J.R., Sanchez, C., Ferrer, I.J., Jadkar, S.R., van der Zant, H.S., Castellanos-Gomez, A. and Late, D.J., 2015. Temperature-dependent Raman spectroscopy of titanium trisulfide (TiS₃) nanoribbons and nanosheets. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7 (43), 24185-24190.
- Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V. and Kis, A., 2011. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature nanotechnology*, 6 (3), 147-150.
- Rice, C., Young, R., Zan, R., Bangert, U., Wolverson, D., Georgiou, T., Jalil, R. and Novoselov, K., 2013. Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain-induced phonon shifts in monolayer MoS₂. *Physical Review B*, 87 (8), 081307.
- Salavagione, H.J., Ellis, G., Segura, J.L., Gómez, R., Morales, G.M. and Martínez, G., 2011. Flexible film materials from conjugated dye-modified polymer surfactant-induced aqueous graphene dispersions. *Journal of Materials Chemistry*, 21 (40), 16129-16135.

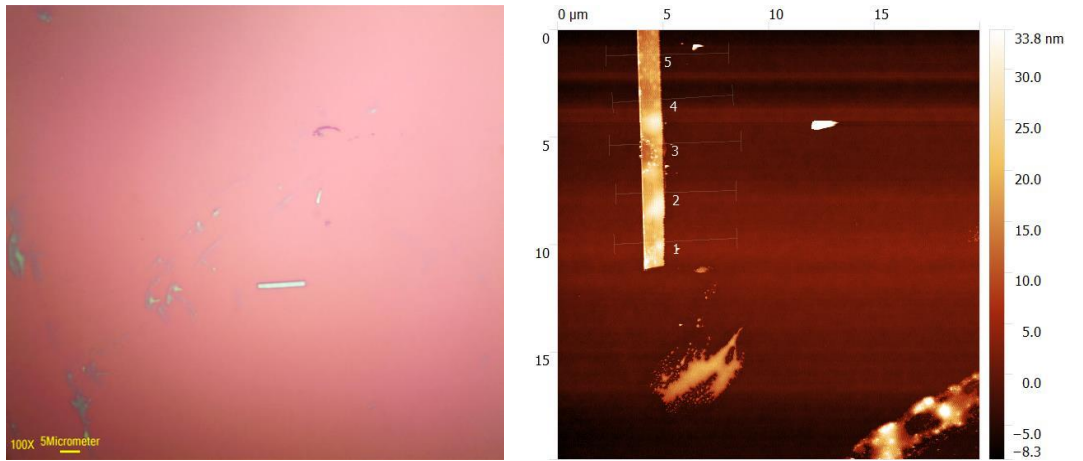
- Sankari, G., Aishwarya, T.S., Gunasekaran, S., 2010. Fourier transform infrared spectroscopy and fluorescence emission spectroscopic investigations on rat tissue. *Recent Research in Science and Technology*, 2(11): 20-31.
- Şenol, A.M., Onganer, Y. and Meral, K., 2017. An unusual “off-on” fluorescence sensor for iron (III) detection based on fluorescein–reduced graphene oxide functionalized with polyethyleneimine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 343-351.
- Seyller, T., Bostwick, A., Emtsev, K., Horn, K., Ley, L., McChesney, J., Ohta, T., Riley, J.D., Rotenberg, E. and Speck, F., 2008. Epitaxial graphene: a new material. *physica status solidi (b)*, 245 (7), 1436-1446.
- Shahriary, L. and Athawale, A.A., 2014. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng*, 2 (01), 58-63.
- Sharma, P., Hussain, N., Borah, D.J. and Das, M.R., 2013. Kinetics and Adsorption Behavior of the Methyl Blue at the Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanosheet-Water Interface: A Comparative Study. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58 (12), 3477-3488.
- Shen, K., Gondal, M.A., Al-Saadi, A.A., Li, L.Y., Chang, X.F. and Xu, Q.Y., 2015. Visible light-induced photodegradation of rhodamine dyes over BiOCl, and the vital importance of the frontier orbital energy of the dye molecules in the reaction kinetics. *Research on Chemical Intermediates*, 41 (5), 2753-2766.
- Shi, X., Li, Z., Ge, X., Yang, C., Fang, B., Wei, J., Xie, H., Zhang, K., An, X. and Qin, C., 2012. Water-soluble noncovalently engineered graphene-neutral red nanocomposite with photocurrent generating capacity. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 12 (3), 1792-1798.
- Šimšíková, M., Bartoš, M., Čechal, J. and Šíkola, T., 2016. Decolorization of organic dyes by gold nanoflowers prepared on reduced graphene oxide by tea polyphenols. *Catalysis Science & Technology*, 6 (9), 3008-3017.
- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I. and Seal, S., 2011. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56 (8), 1178-1271.
- Şinforoğlu, M., Gür, B., Arık, M., Onganer, Y. and Meral, K., 2013. Graphene oxide sheets as a template for dye assembly: graphene oxide sheets induce H-aggregates of pyronin (Y) dye. *Rsc Advances*, 3 (29), 11832-11838.
- Sjoback, R., Nygren, J. and Kubista, M., 1995. Absorption and Fluorescence Properties of Fluorescein. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51 (6), L7-L21.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*, ; Thomson Learning. Inc.: Toronto, ON.
- Song, E.B., Lian, B., Xu, G., Yuan, B., Zeng, C., Chen, A., Wang, M., Kim, S., Lang, M. and Zhou, Y., 2010. Visibility and Raman spectroscopy of mono and bilayer graphene on crystalline silicon. *Applied Physics Letters*, 96 (8), 081911.
- Song, J., Wang, X. and Chang, C.-T., 2014. Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- Song, S.J., Ma, Y.F., Shen, H., Zhang, M.X. and Zhang, Z.J., 2015. Removal and recycling of ppm levels of methylene blue from an aqueous solution with graphene oxide. *Rsc Advances*, 5 (35), 27922-27932.

- Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y.B., Li, T.S., Kim, J., Chim, C.Y., Galli, G. and Wang, F., 2010. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Letters*, 10 (4), 1271-1275.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., 2006. Graphene-based composite materials. *nature*, 442 (7100), 282-286.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, 45 (7), 1558-1565.
- Suppan, P., 1994. *Chemistry and Light*. Royal Society of Chemistry.
- Tiyek, İ., Ersoy, M.S., Alma, M.H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ. and Yıldız, K., 2016. Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 4 (2), 41-48.
- Valeur, B. and Berberan-Santos, M.N., 2012. *Molecular fluorescence: principles and applications*. John Wiley & Sons.
- Viljas, J., Fay, A., Wiesner, M. and Hakonen, P.J., 2011. Self-heating and nonlinear current-voltage characteristics in bilayer graphene. *Physical Review B*, 83 (20), 205421.
- Wallace, P.R., 1947. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71 (9), 622.
- Wang, A., Li, X., Zhao, Y., Wu, W., Chen, J. and Meng, H., 2014a. Preparation and characterizations of Cu₂O/reduced graphene oxide nanocomposites with high photo-catalytic performances. *Powder Technology*, 261, 42-48.
- Wang, C.-A., Li, Y.-W., Cheng, X.-L., Zhang, J.-P. and Han, Y.-F., 2017. Eosin Y dye-based porous organic polymers for highly efficient heterogeneous photocatalytic dehydrogenative coupling reaction. *Rsc Advances*, 7 (1), 408-414.
- Wang, F., Zhang, Y., Tian, C., Girit, C., Zettl, A., Crommie, M. and Shen, Y.R., 2008a. Gate-variable optical transitions in graphene. *Science*, 320 (5873), 206-209.
- Wang, L., Park, Y., Cui, P., Bak, S., Lee, H., Lee, S.M. and Lee, H., 2014b. Facile preparation of an n-type reduced graphene oxide field effect transistor at room temperature. *Chemical Communications*, 50 (10), 1224-1226.
- Wang, Q.H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J.N. and Strano, M.S., 2012. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7 (11), 699-712.
- Wang, Y.Y., Ni, Z.H., Yu, T., Shen, Z.X., Wang, H.M., Wu, Y.H., Chen, W. and Shen Wee, A.T., 2008b. Raman studies of monolayer graphene: the substrate effect. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (29), 10637-10640.
- Winterlin, J. and Bocquet, M.-L., 2009. Graphene on metal surfaces. *Surface Science*, 603 (10), 1841-1852.
- Wu, Z.-S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C. and Cheng, H.-M., 2009. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *carbon*, 47 (2), 493-499.
- Xie, X., Ju, L., Feng, X., Sun, Y., Zhou, R., Liu, K., Fan, S., Li, Q. and Jiang, K., 2009. Controlled fabrication of high-quality carbon nanoscrolls from monolayer graphene. *Nano Letters*, 9 (7), 2565-2570.
- Xu, L.Q., Wang, L., Zhang, B., Lim, C.H., Chen, Y., Neoh, K.-G., Kang, E.-T. and Fu, G.D., 2011. Functionalization of reduced graphene oxide nanosheets via stacking

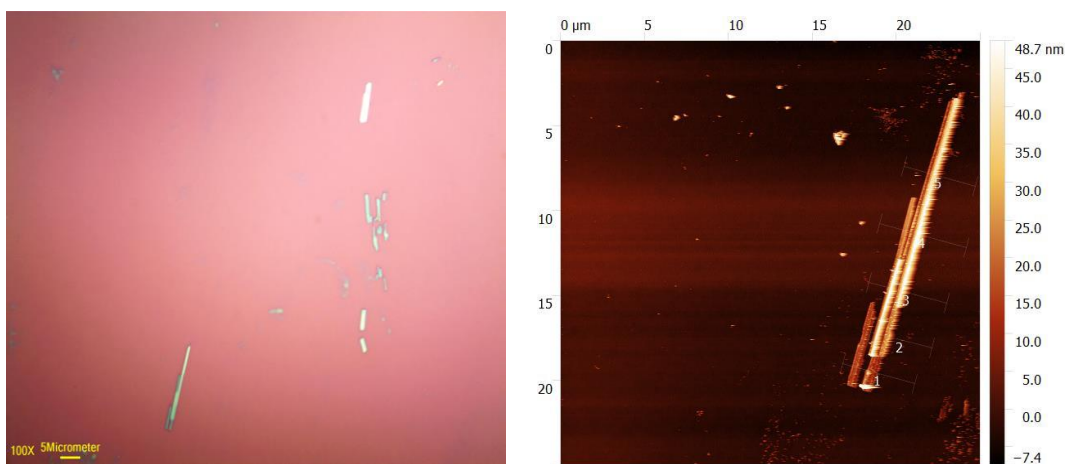
- interactions with the fluorescent and water-soluble perylene bisimide-containing polymers. *Polymer*, 52 (11), 2376-2383.
- Yin, D.G., Liu, B.H., Zhang, L. and Wu, M.H., 2012. Preparation of a Novel Core-Shell Ag-Graphene@SiO₂ Nanocomposite for Fluorescence Enhancement. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 8 (3), 458-464.
- Yoon, D., Moon, H., Son, Y.-W., Choi, J.S., Park, B.H., Cha, Y.H., Kim, Y.D. and Cheong, H., 2009. Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂/Si. *Physical Review B*, 80 (12), 125422.
- Zaaba, N., Foo, K., Hashim, U., Tan, S., Liu, W.-W. and Voon, C., 2017. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*, 184, 469-477.
- Zhang, W., Li, Y. and Peng, S., 2016. Facile Synthesis of Graphene Sponge from Graphene Oxide for Efficient Dye-Sensitized H₂ Evolution. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 8 (24), 15187-15195.
- Zhang, X.-F. and Shao, X., 2014. π - π binding ability of different carbon nano-materials with aromatic phthalocyanine molecules: Comparison between graphene, graphene oxide and carbon nanotubes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 278, 69-74.
- Zhang, X.F., Liu, S.P. and Shao, X.N., 2013. Noncovalent binding of xanthene and phthalocyanine dyes with graphene sheets: The effect of the molecular structure revealed by a photophysical study. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 113, 92-99.
- Zheng, Q.B., Li, Z.G., Yang, J.H. and Kim, J.K., 2014. Graphene oxide-based transparent conductive films. *Progress in Materials Science*, 64, 200-247.
- Zhu, X.X., Jin, H., Gao, C.L., Gui, R.J. and Wang, Z.H., 2017. Ratiometric, visual, dual-signal fluorescent sensing and imaging of pH/copper ions in real samples based on carbon dots-fluorescein isothiocyanate composites. *Talanta*, 162, 65-71.

EKLER**EK 1. Beş farklı noktadan kalınlık ölçümü yapılan TiS_3 numunelerinin optik mikroskop ve AFM görüntüleri**

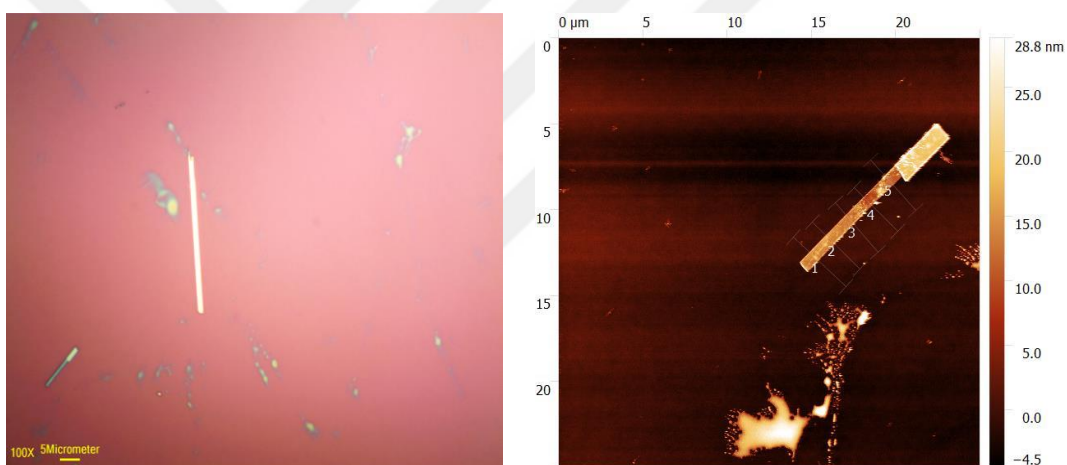
Numune TiS9,1



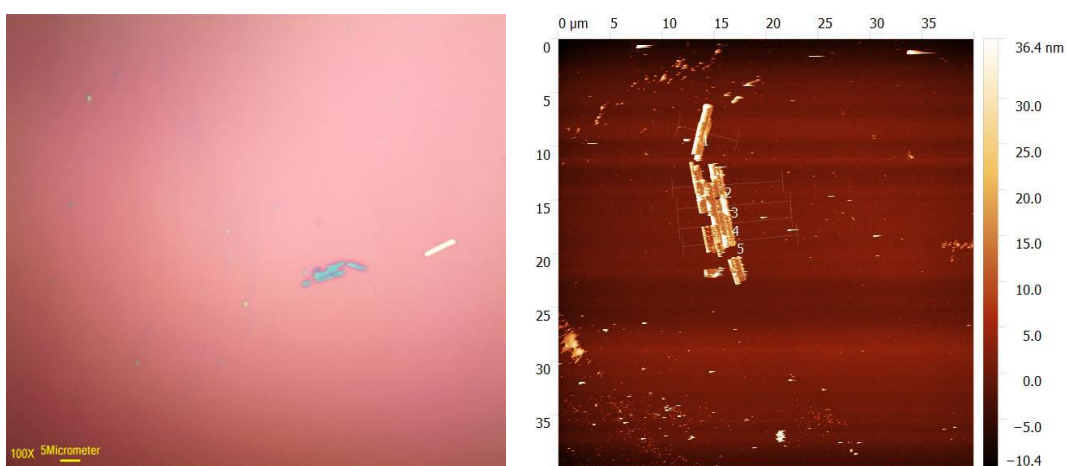
Numune TiS9,3



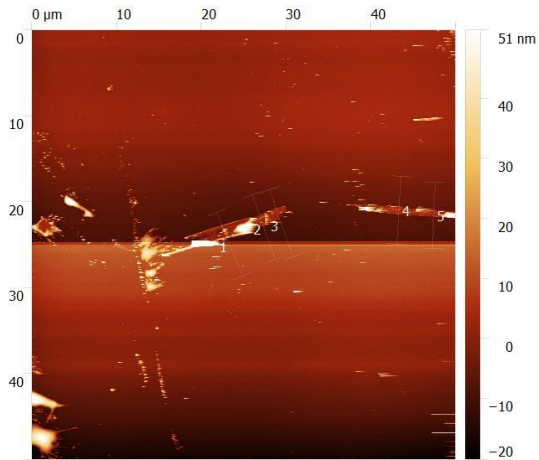
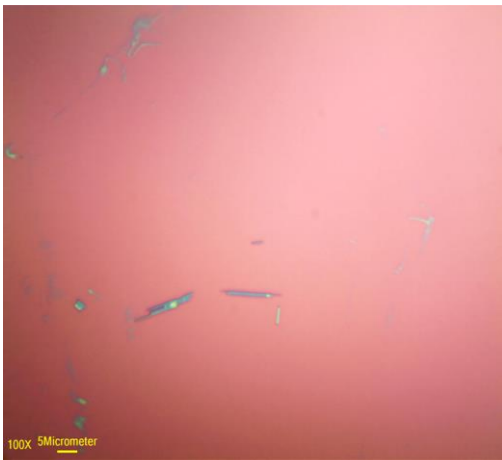
Numune TiS9,4



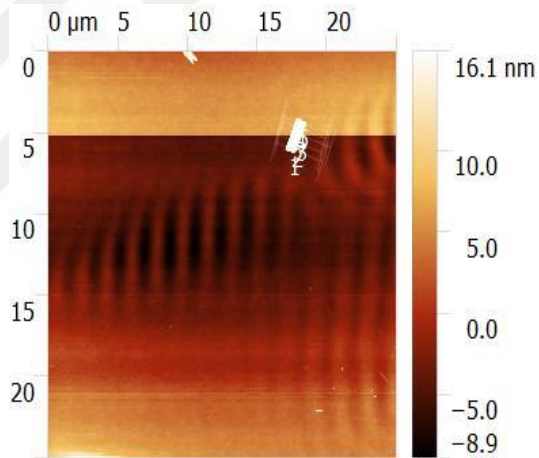
Numune TiS9,5



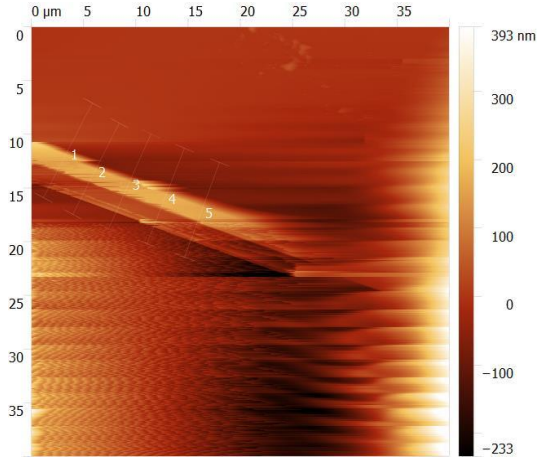
Numune TiS9,8



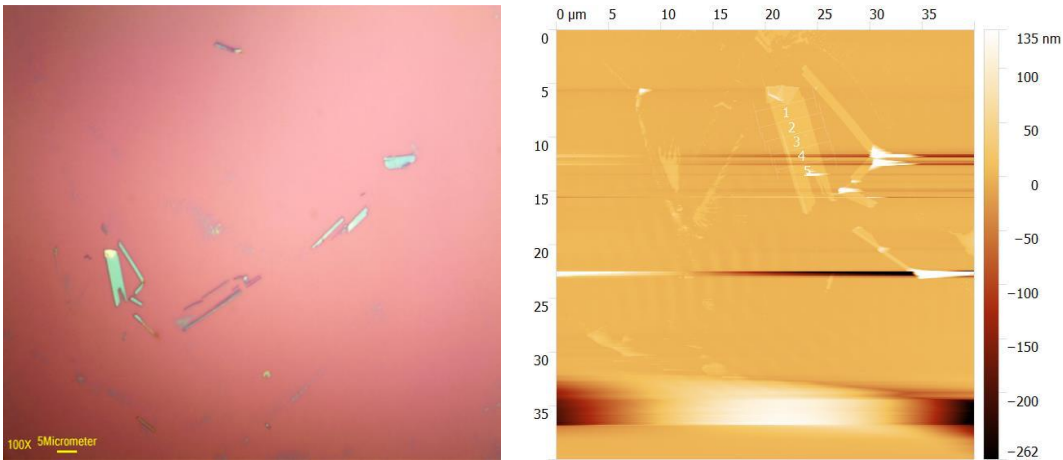
Numune TiS9,10



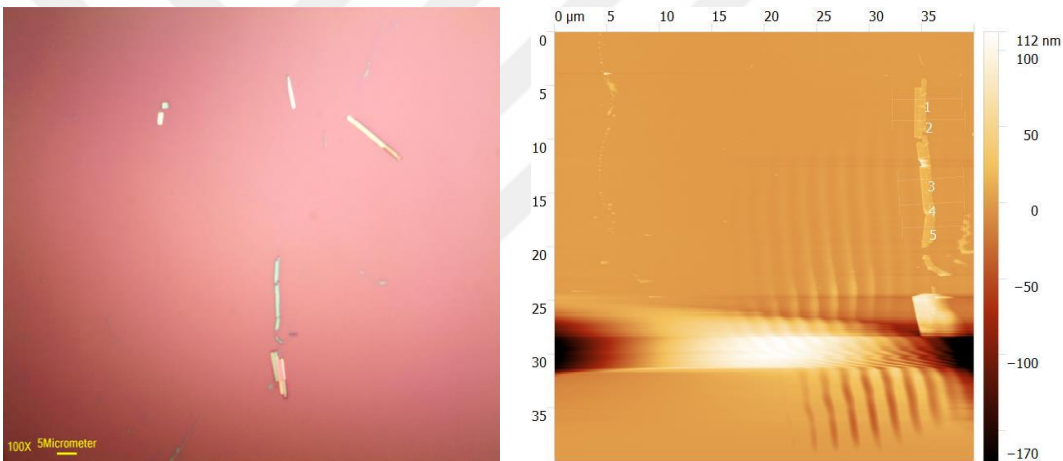
Numune TiS9,14



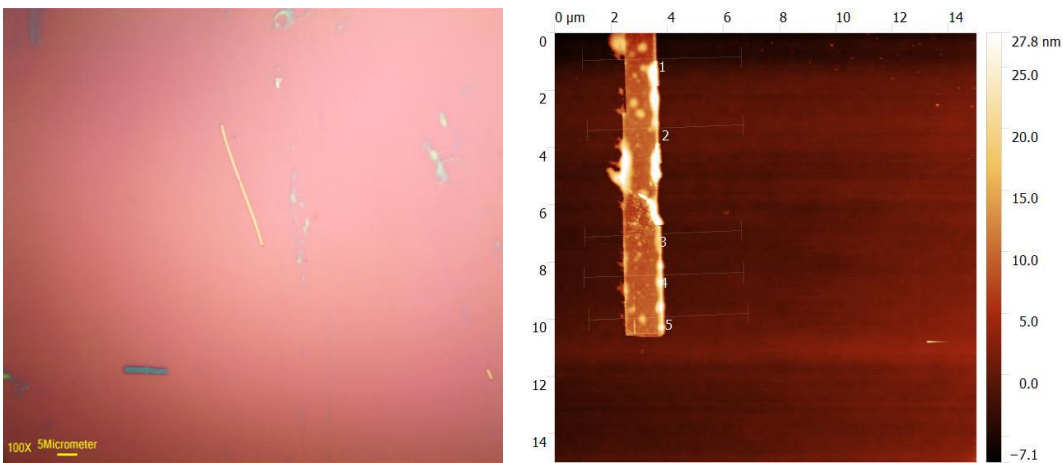
Numune TiS9,16



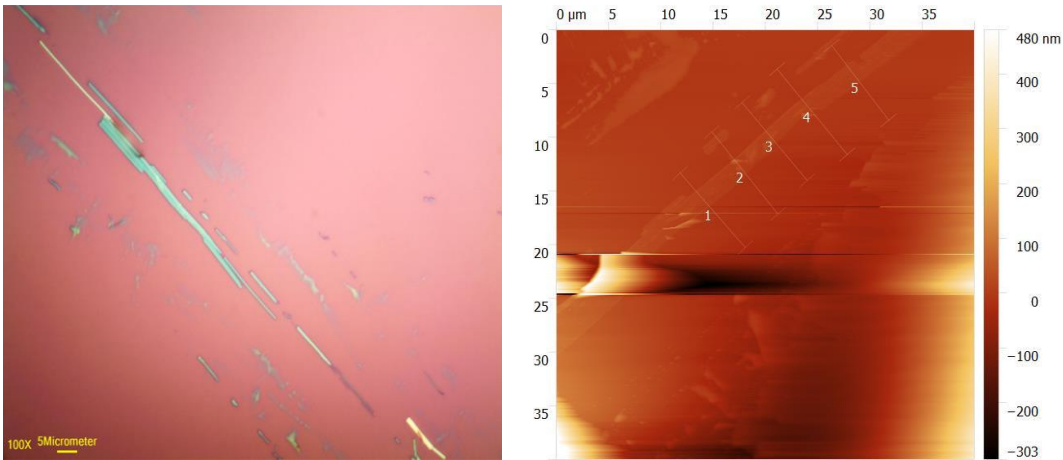
Numune TiS9,20



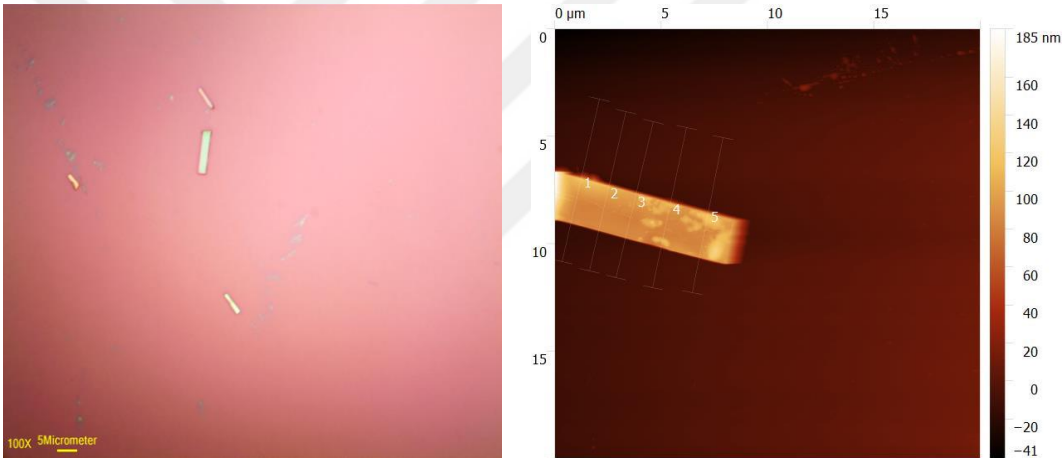
Numune TiS9,21



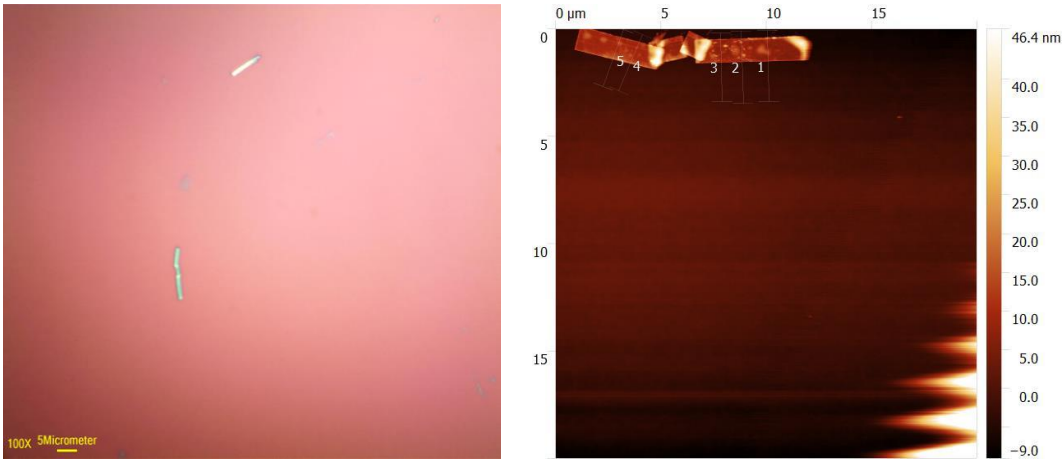
Numune TiS9,22



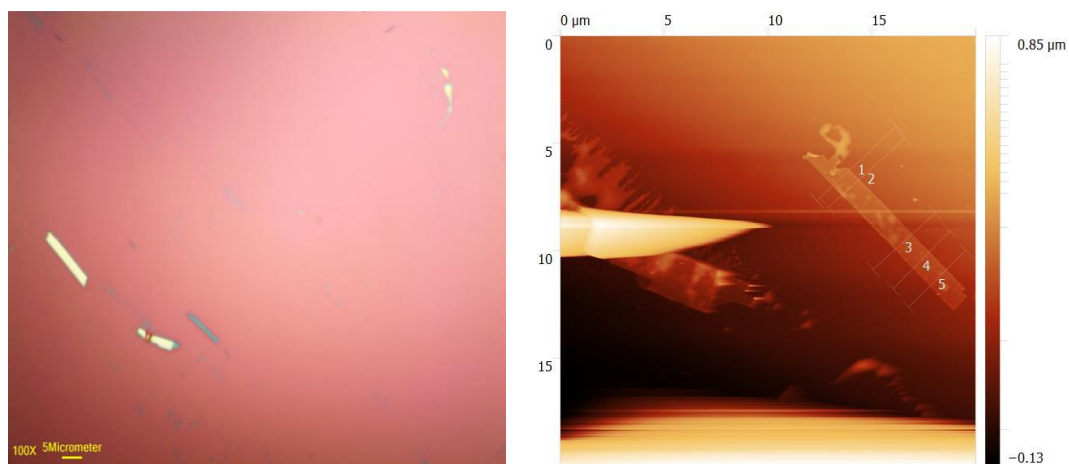
Numune TiS9,26



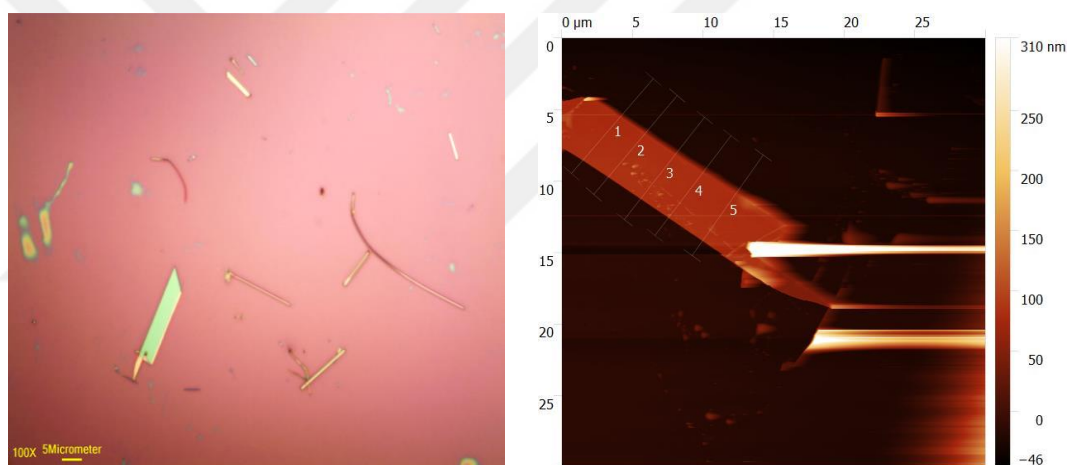
Numune TiS9,27



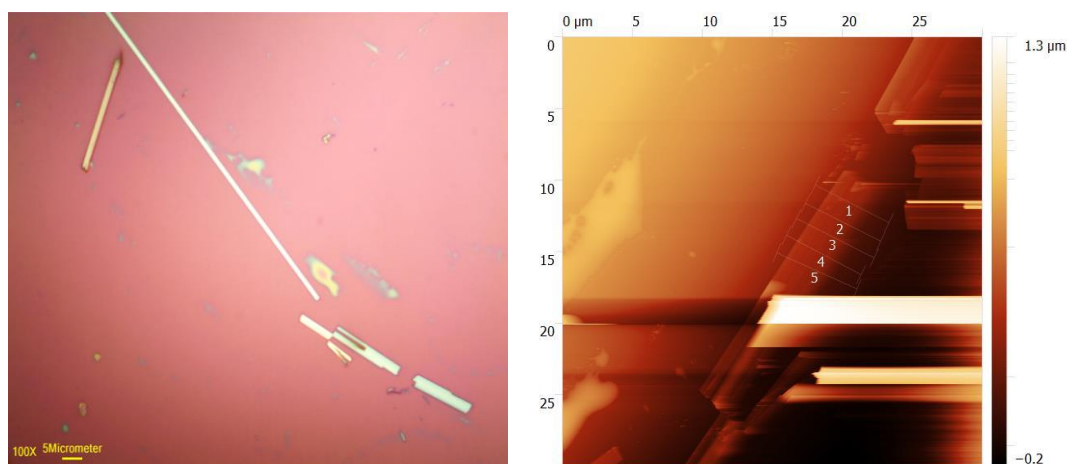
Numune TiS9,28



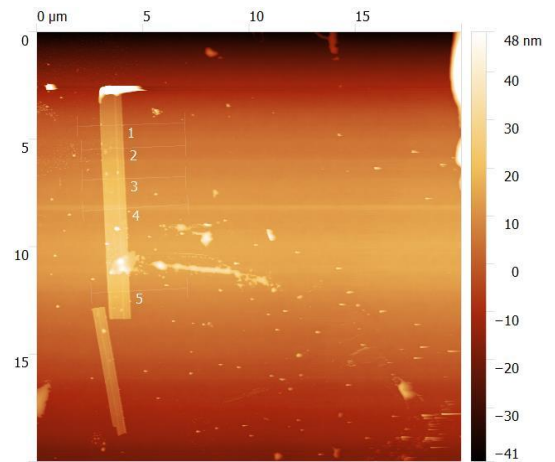
Numune TiS9,29



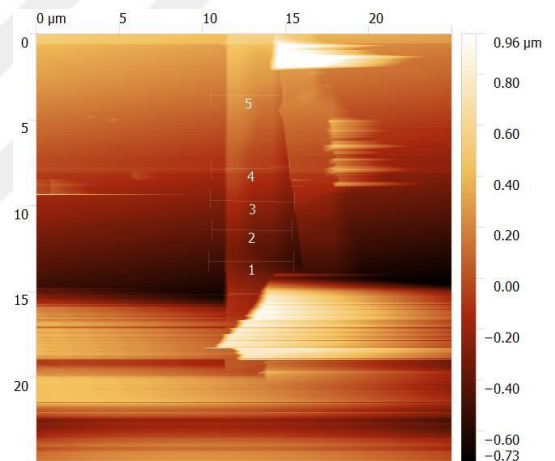
Numune TiS9,30



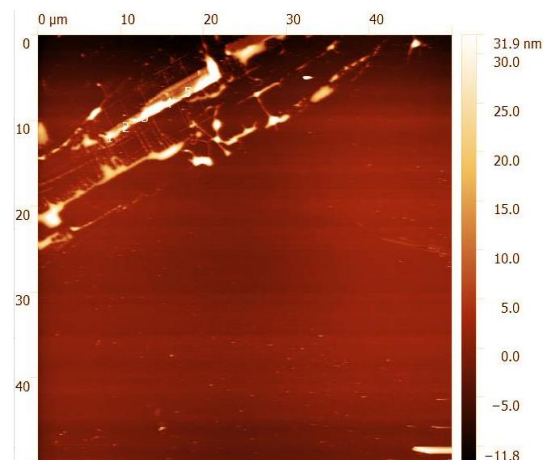
Numune TiS9,33



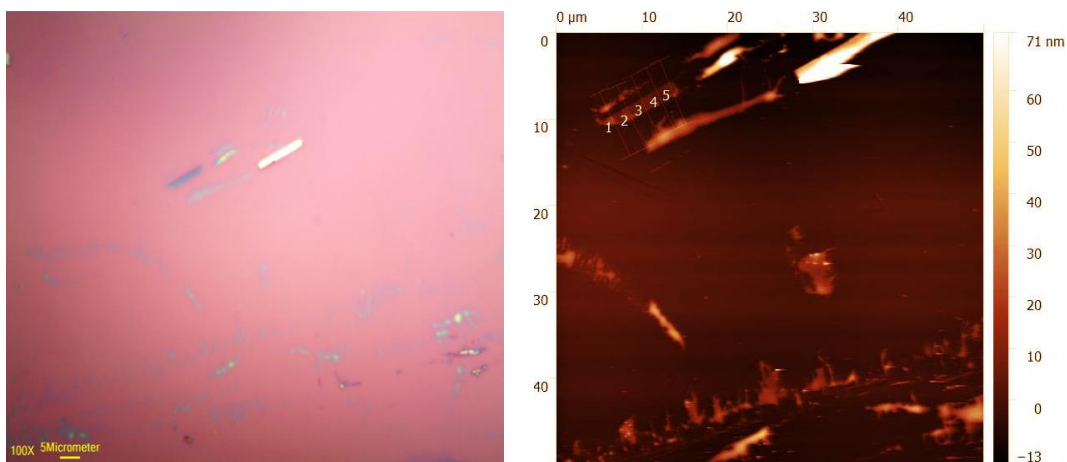
Numune TiS9,34



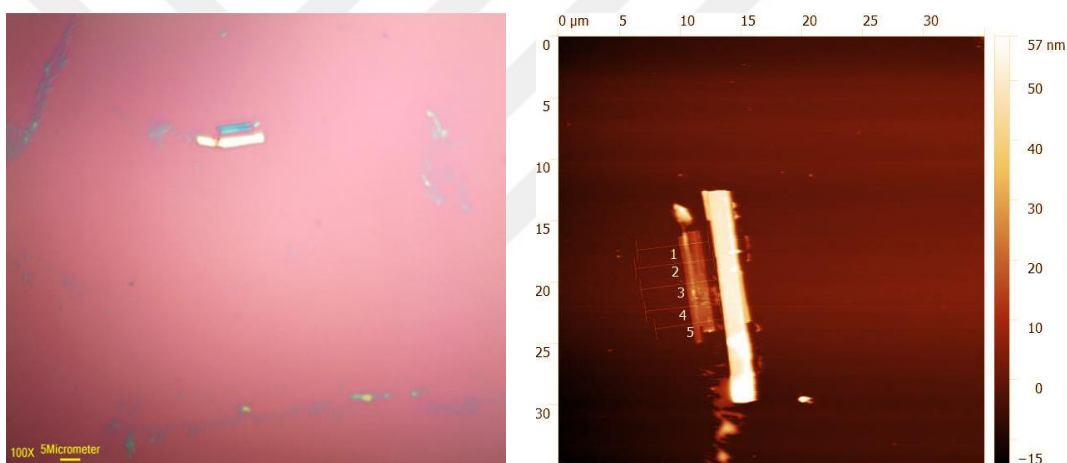
Numune TiS9,36



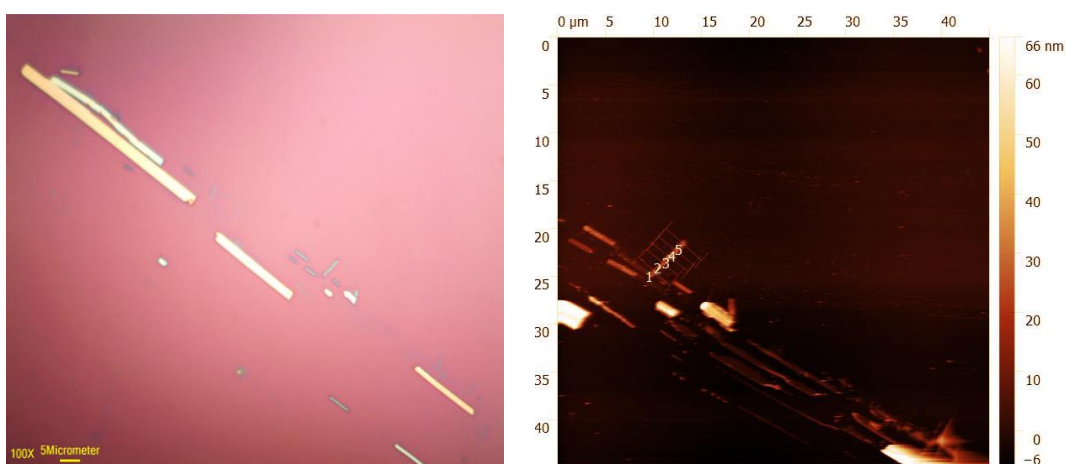
Numune TiS13,1



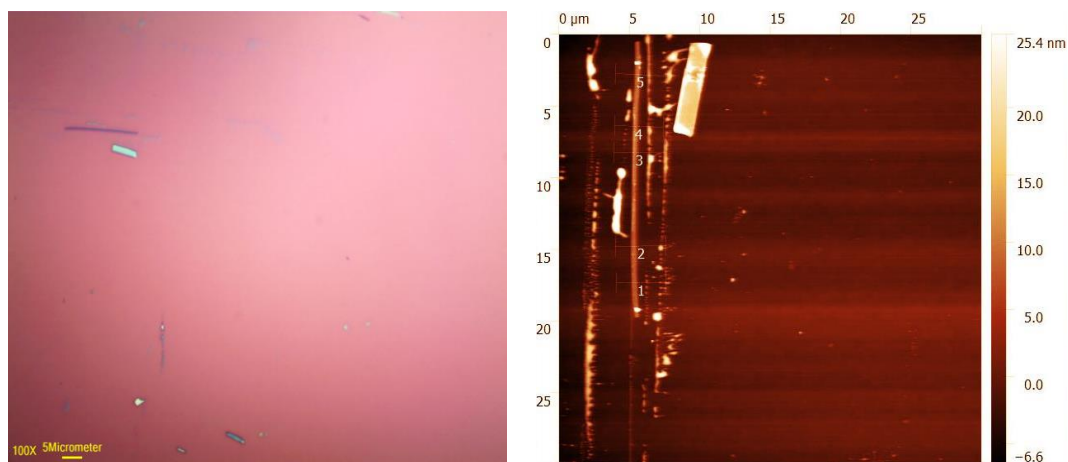
Numune TiS13,2



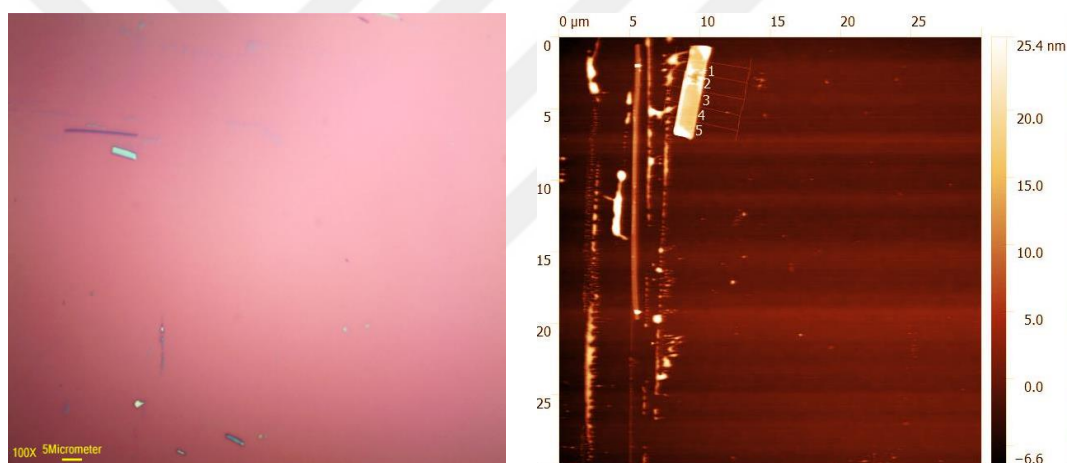
Numune TiS13,3



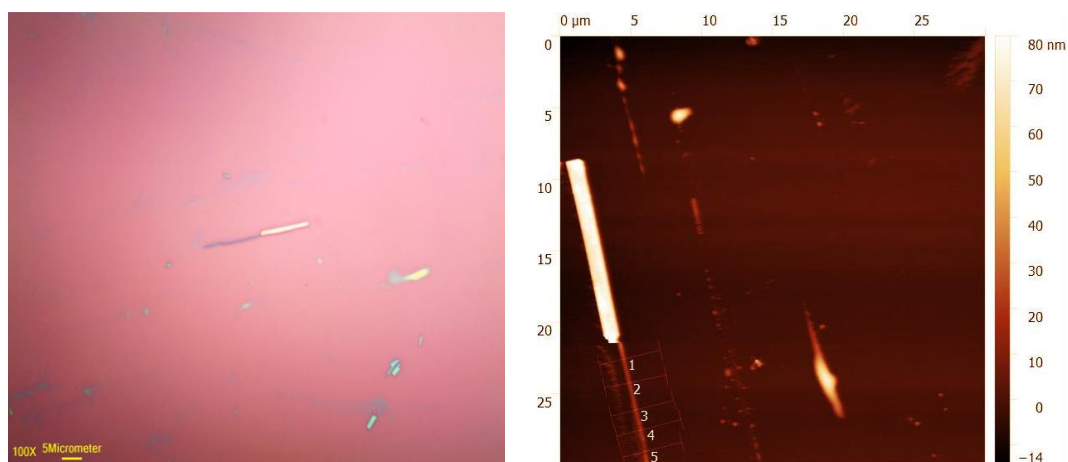
Numune TiS13,5



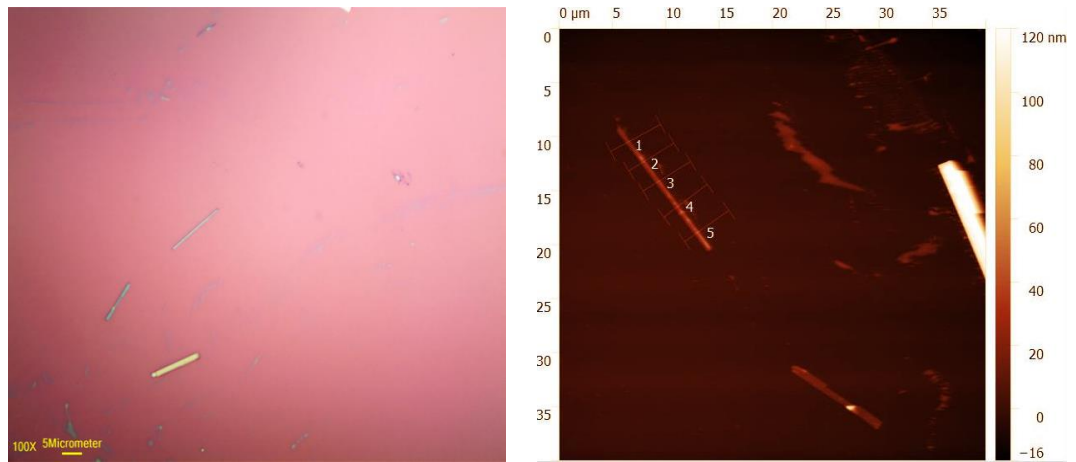
Numune TiS13,6



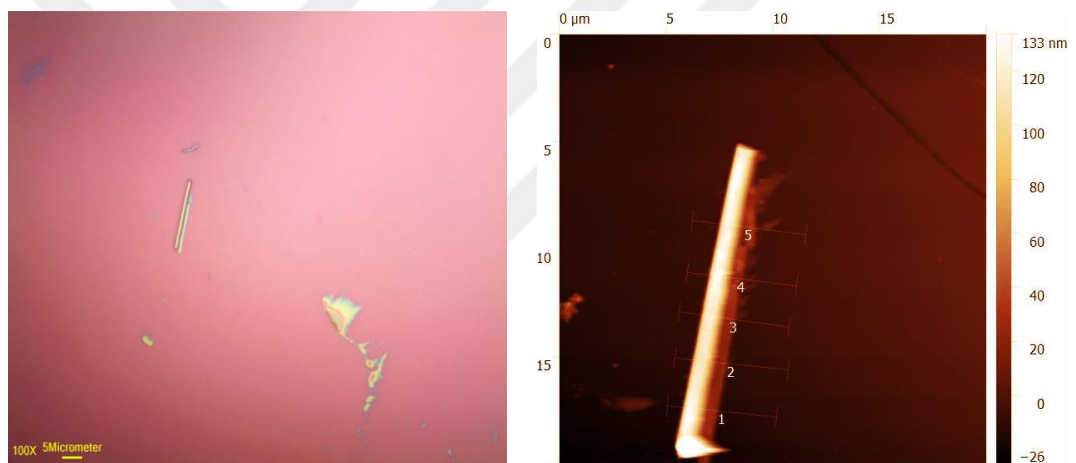
Numune TiS13,6-2



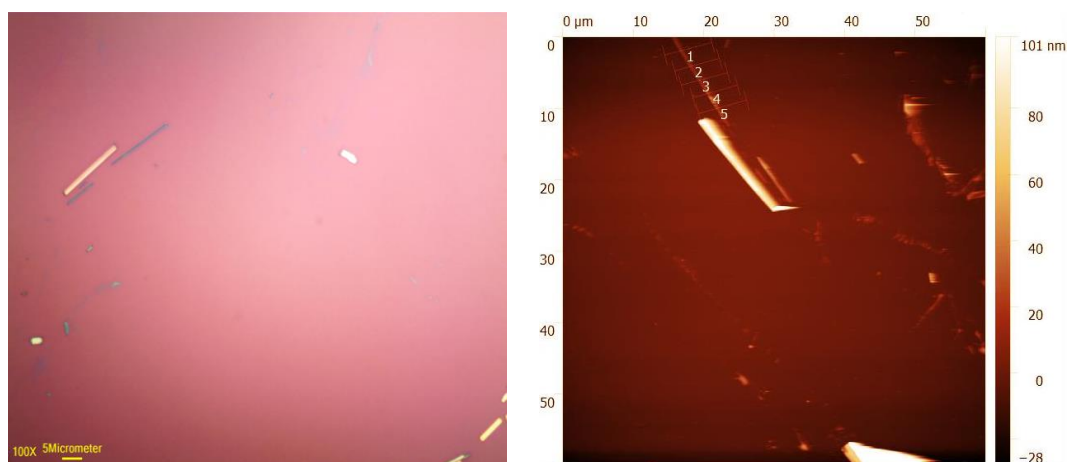
Numune TiS13,7



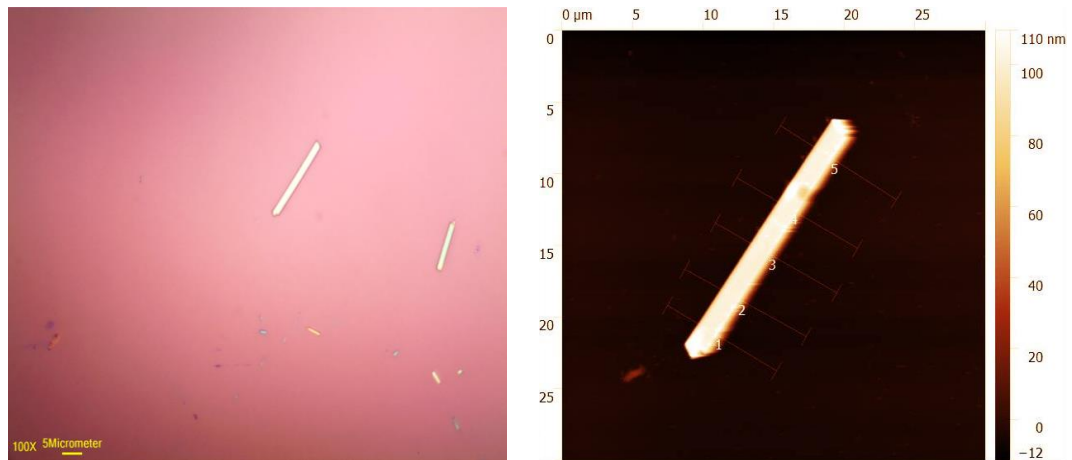
Numune TiS13,8



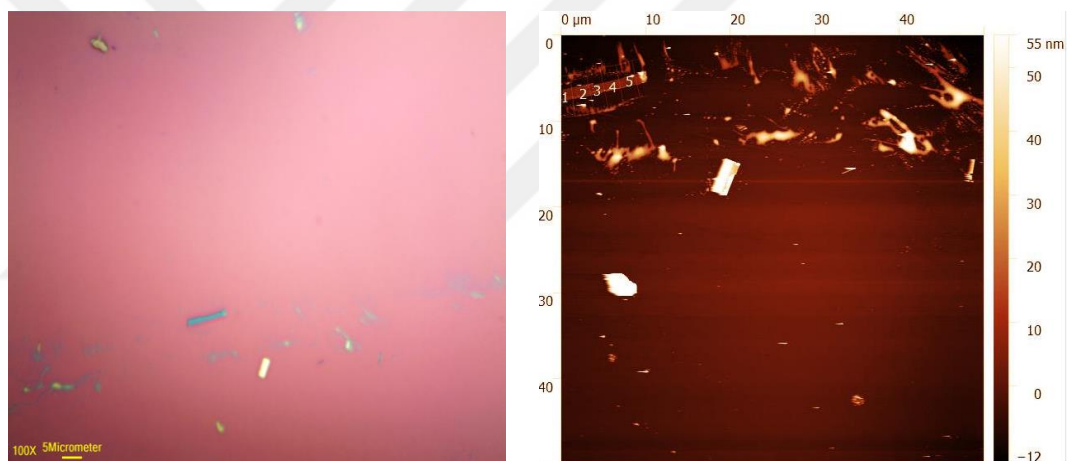
Numune TiS13,9



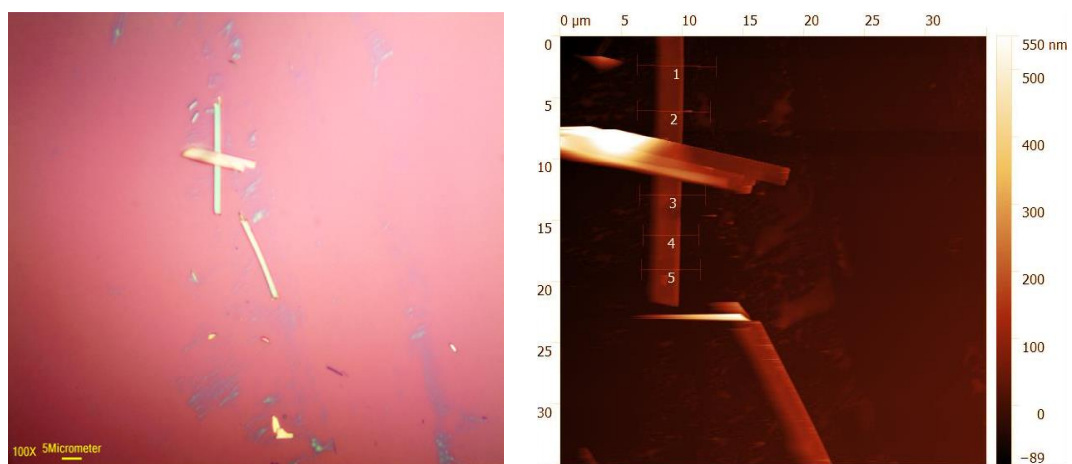
Numune TiS13,10



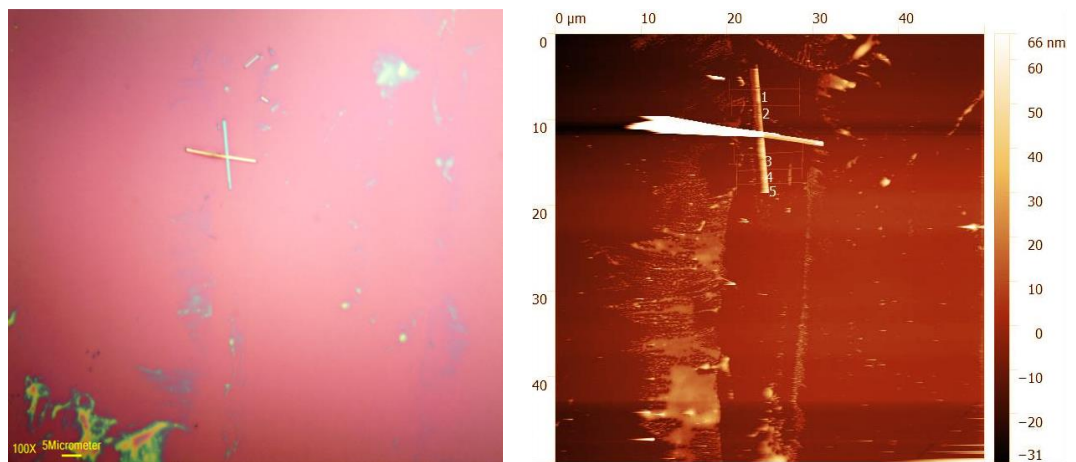
Numune TiS13,12



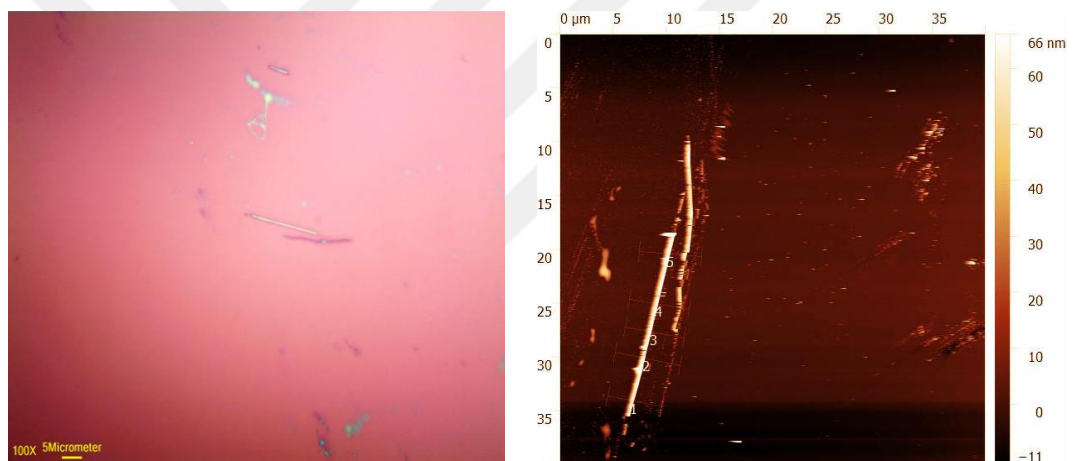
Numune TiS14,1



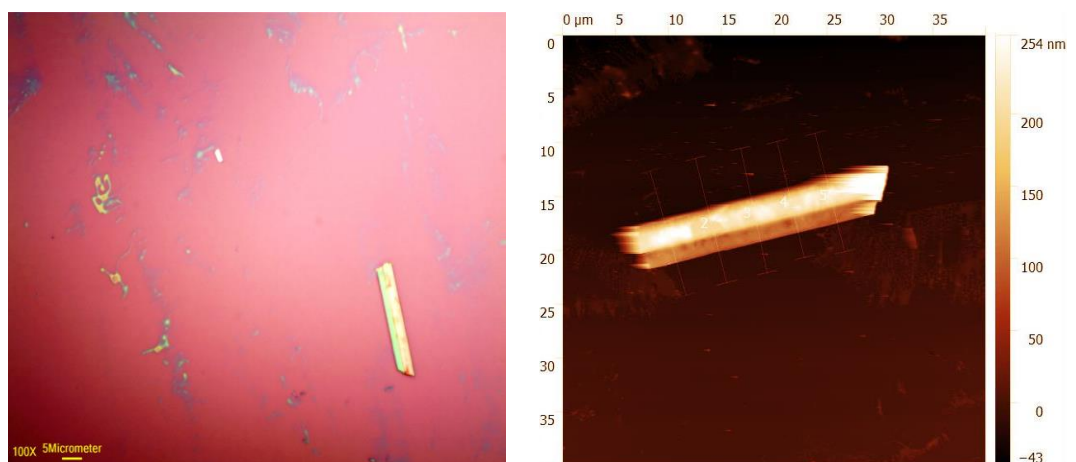
Numune TiS14,2



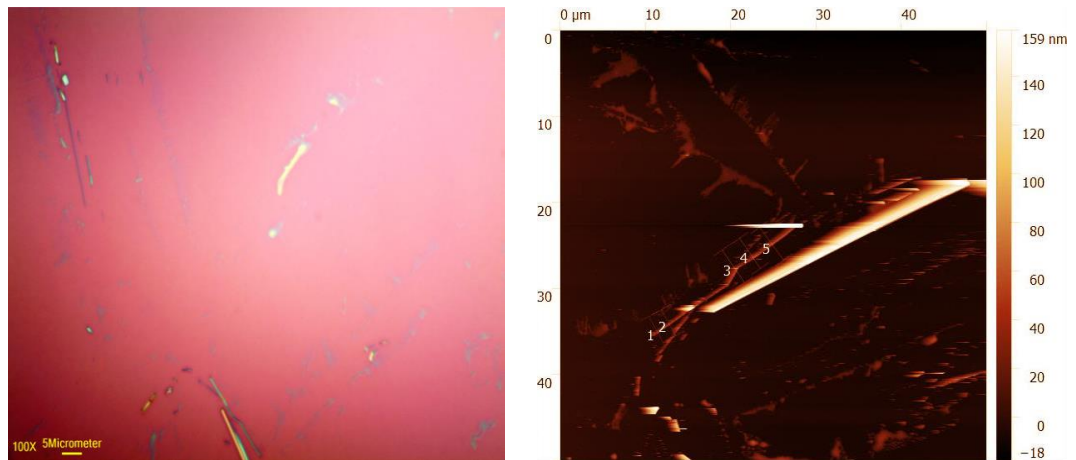
Numune TiS14,4



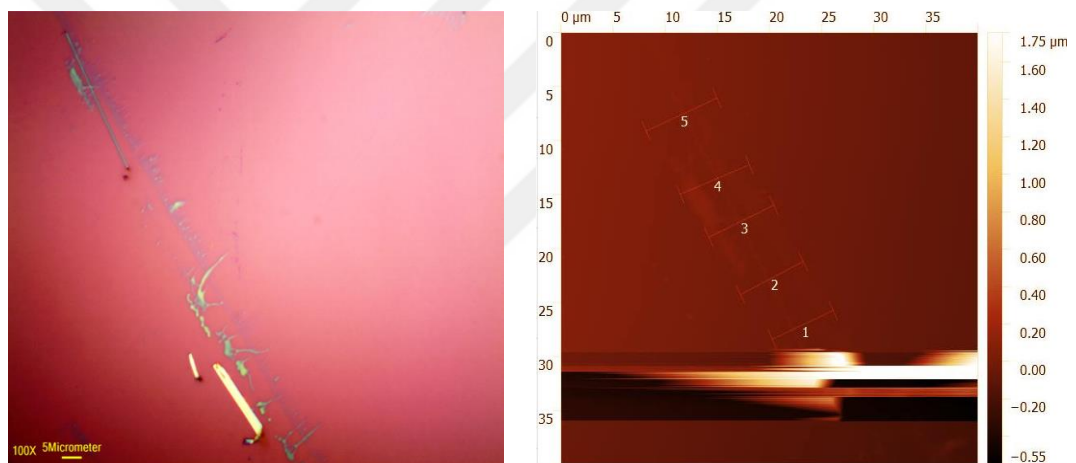
Numune TiS14,5



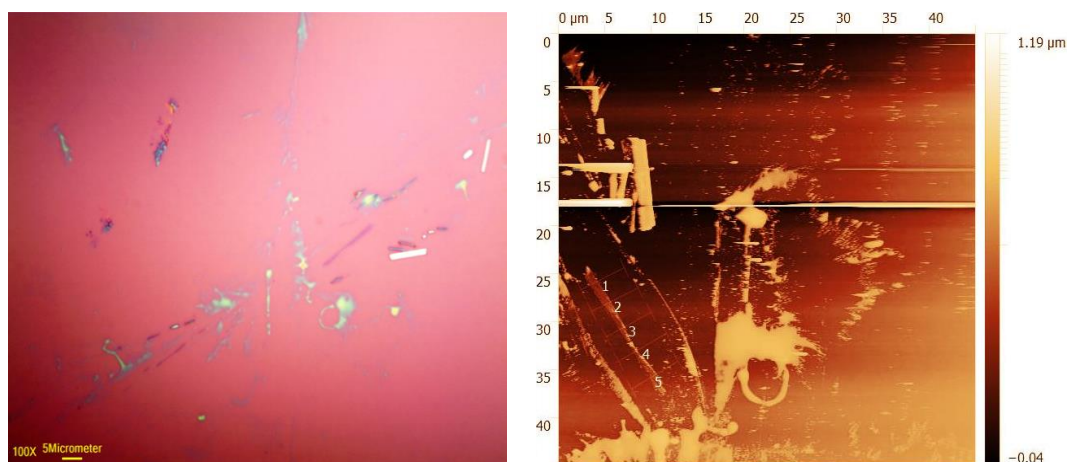
Numune TiS14,6



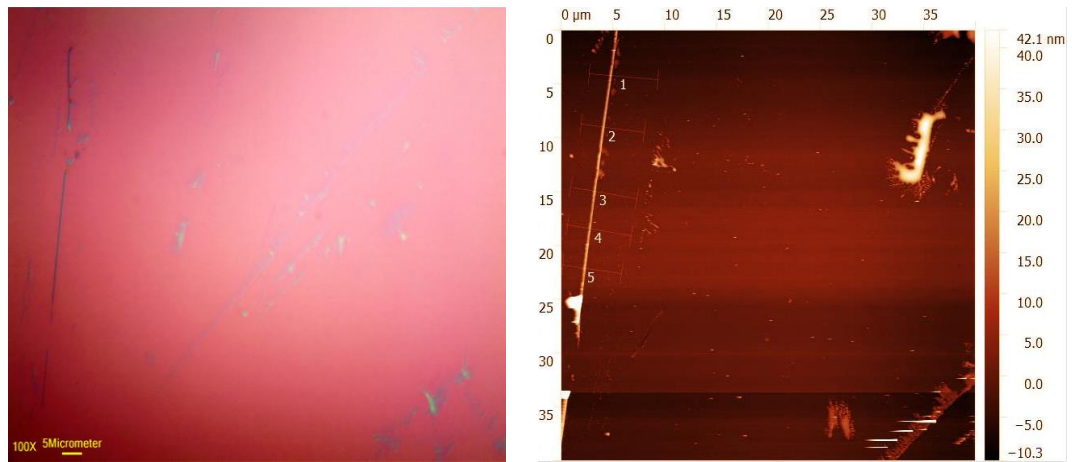
Numune TiS14,7



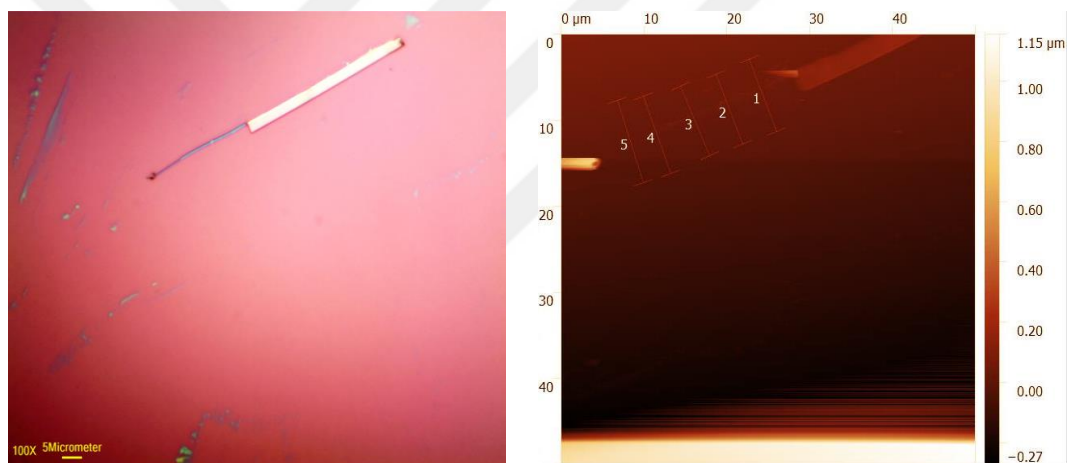
Numune TiS14,8



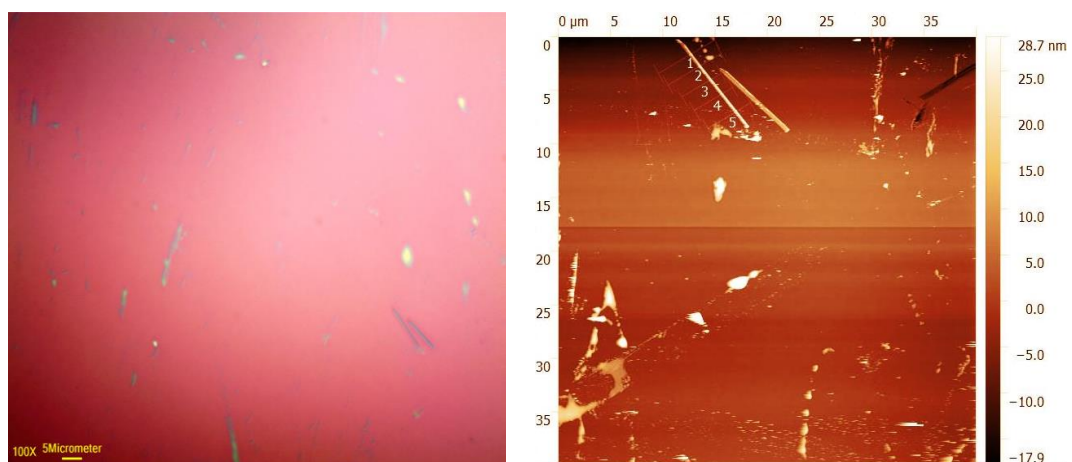
Numune TiS14,9



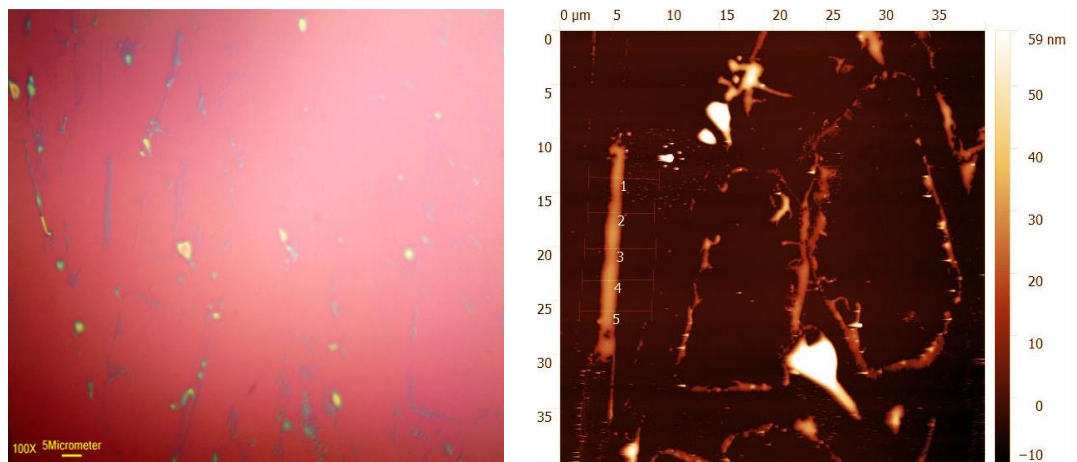
Numune TiS14,10



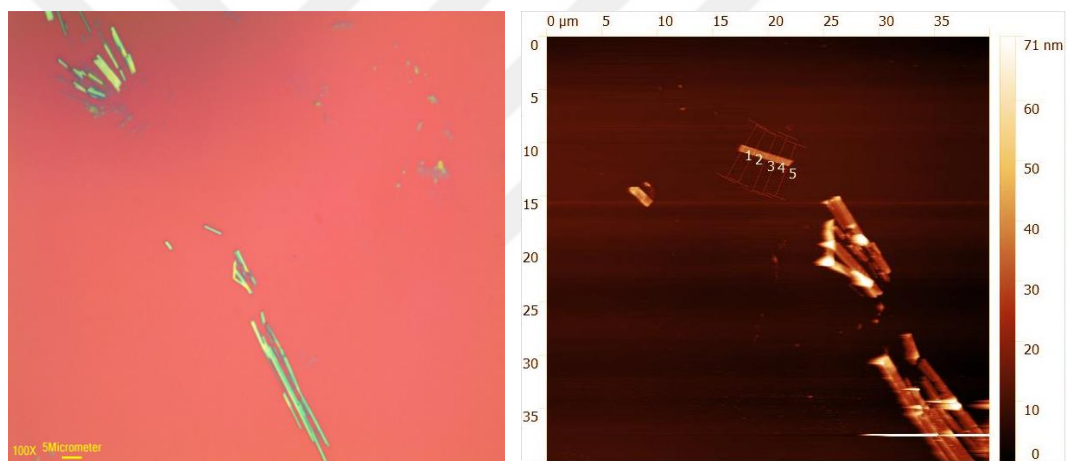
Numune TiS14,11



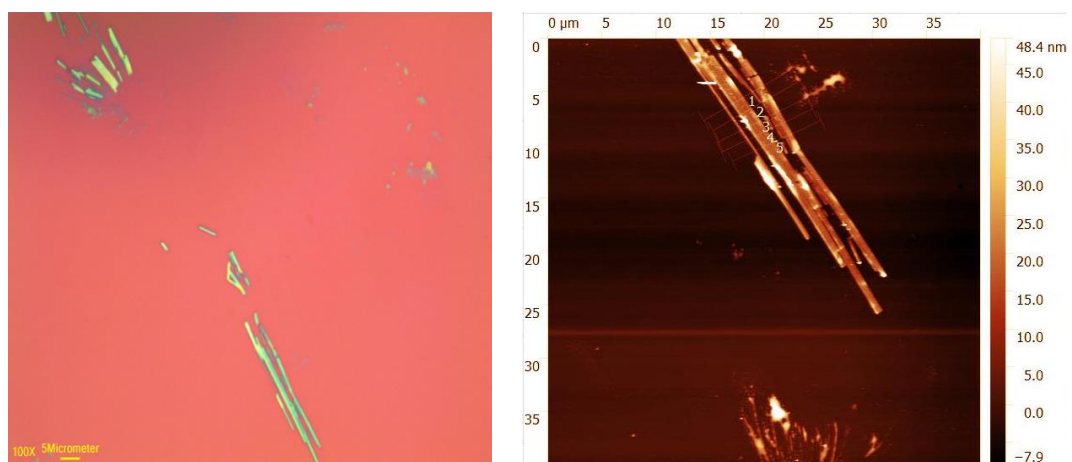
Numune TiS14,12



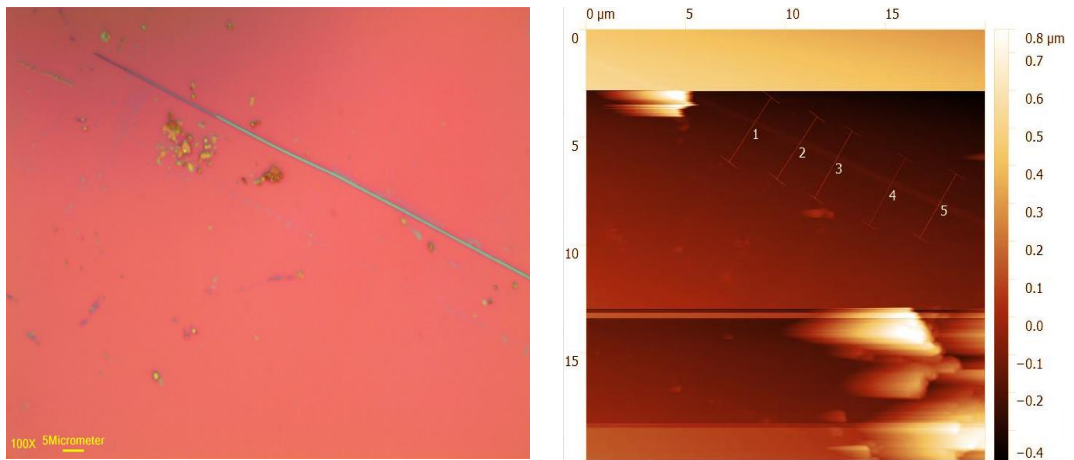
Numune TiS14,13



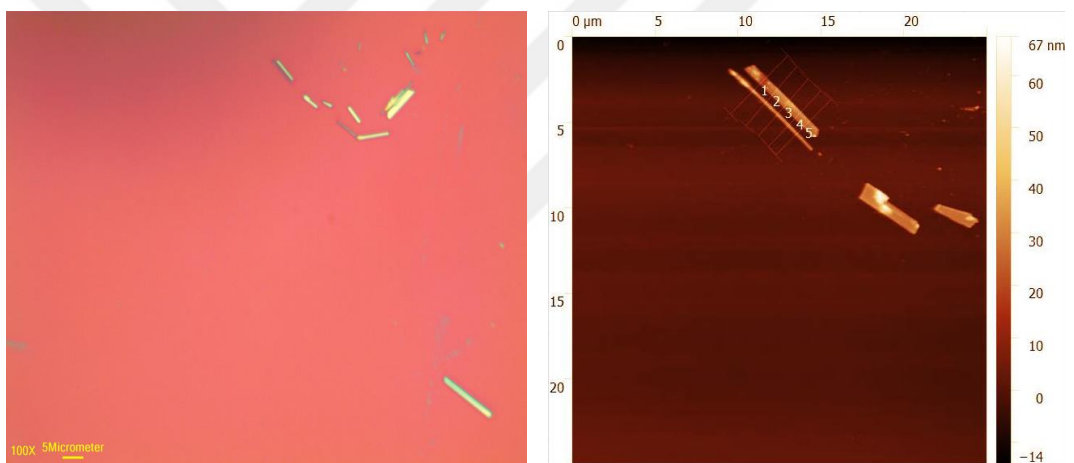
Numune TiS15,1



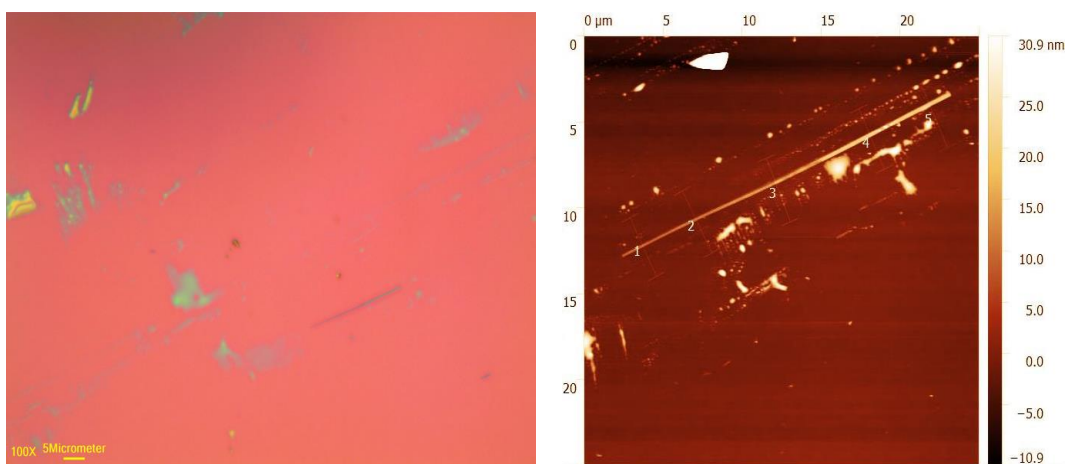
Numune TiS15,1-1



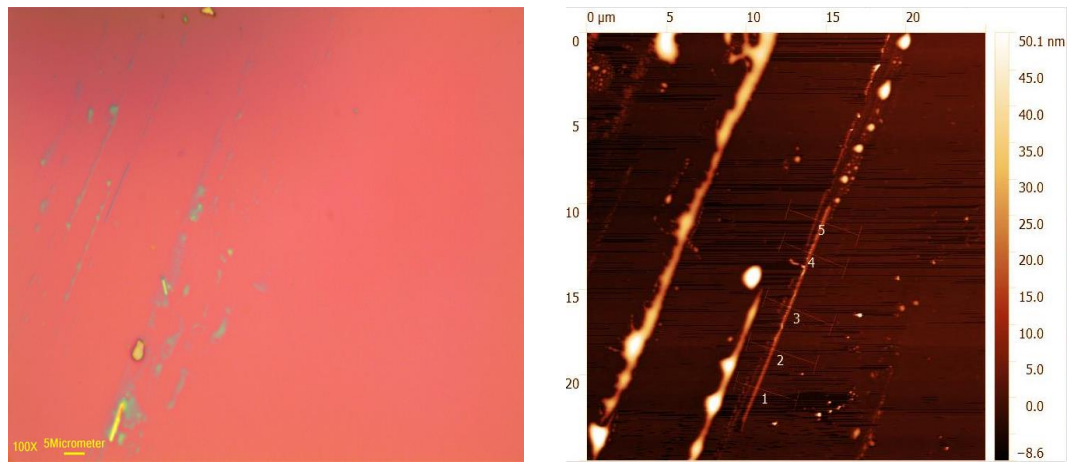
Numune TiS15,2



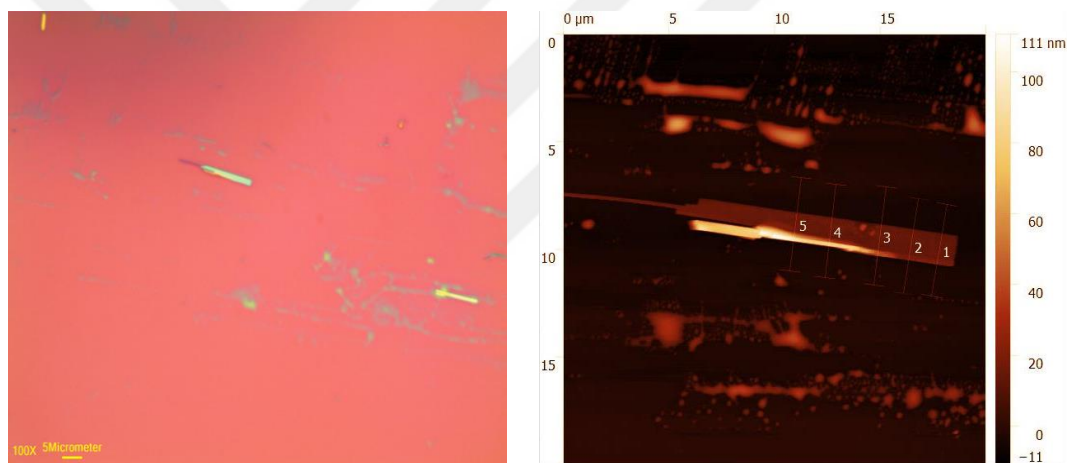
Numune TiS15,3



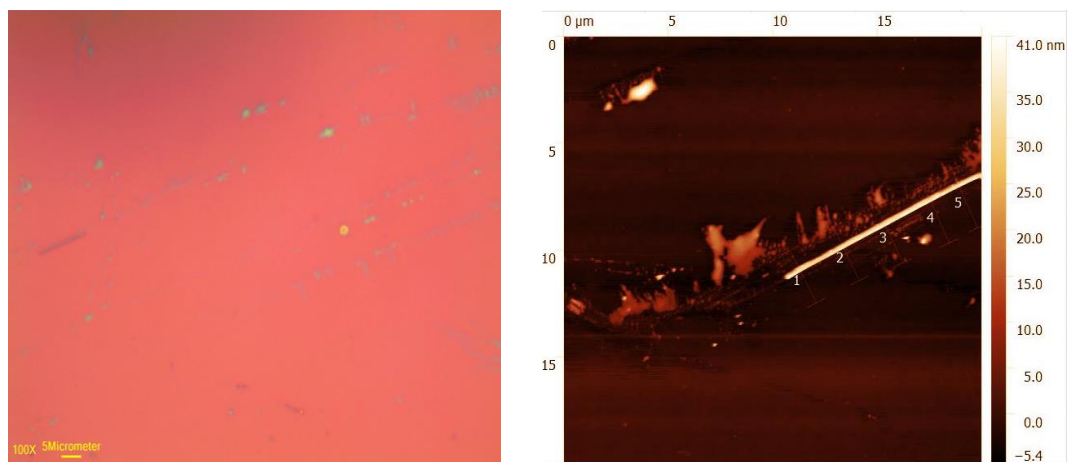
Numune TiS15,4



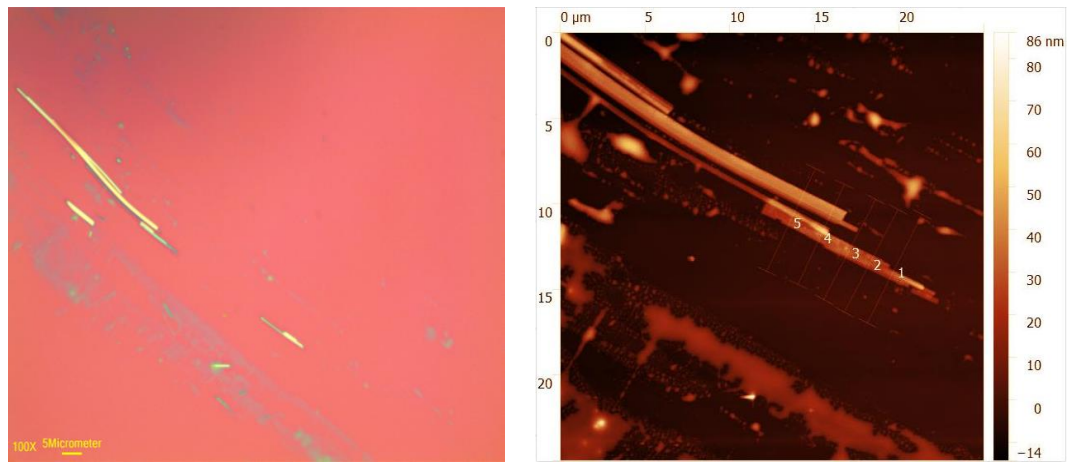
Numune TiS15,6



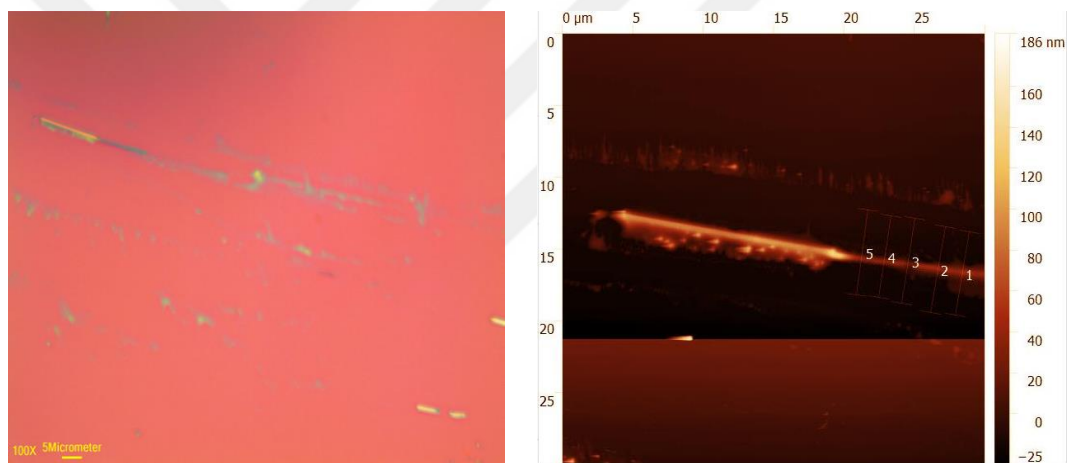
Numune TiS15,8-2



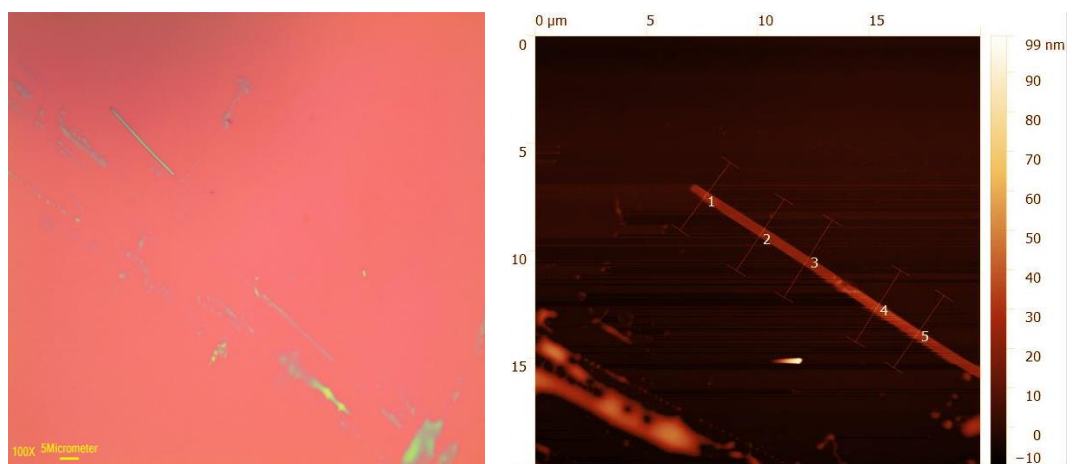
Numune TiS15,10



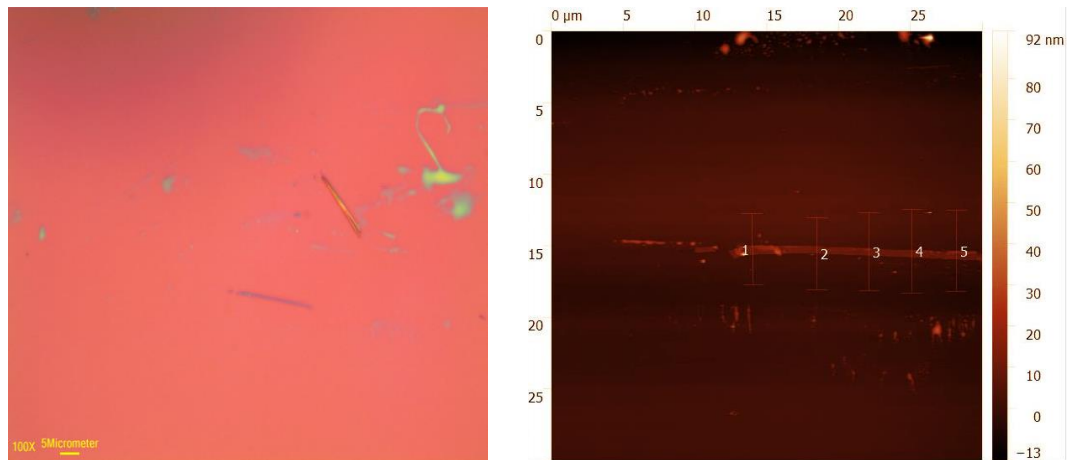
Numune TiS15,13-2



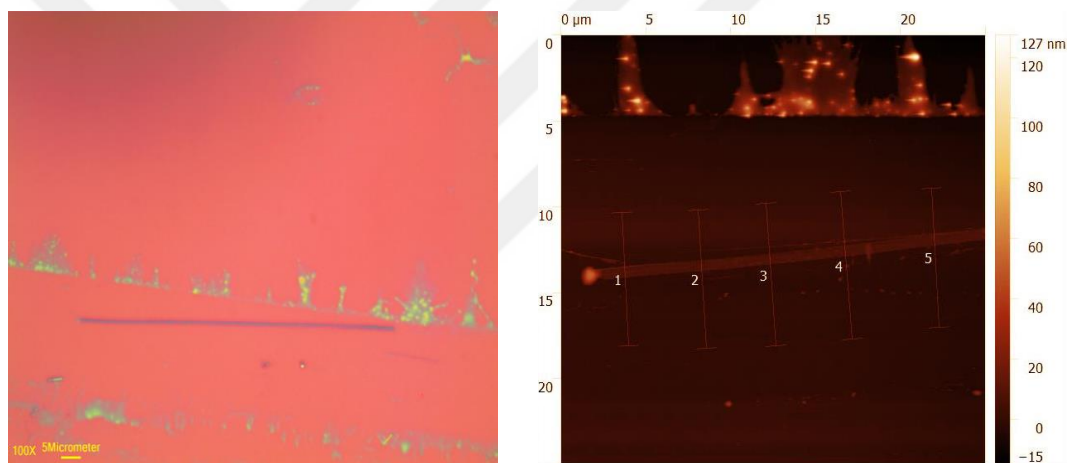
Numune TiS15,14



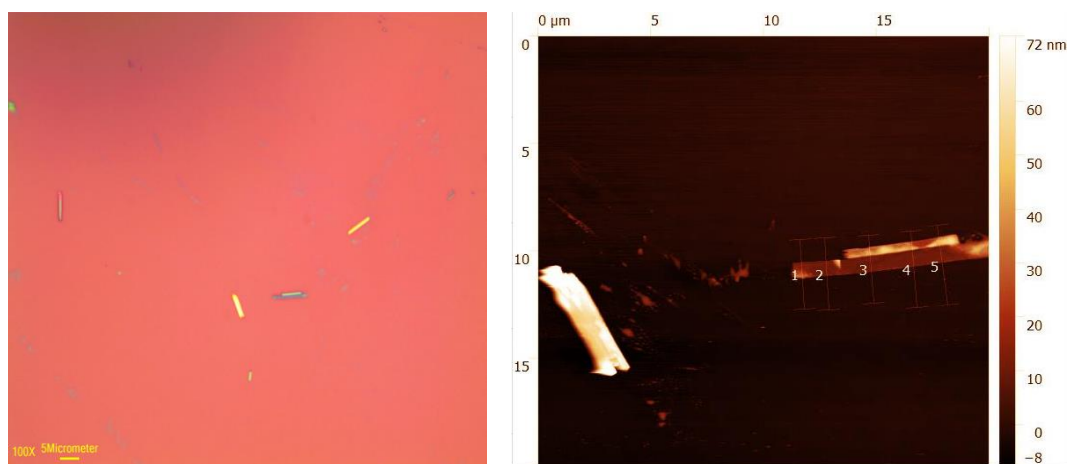
Numune TiS15,16



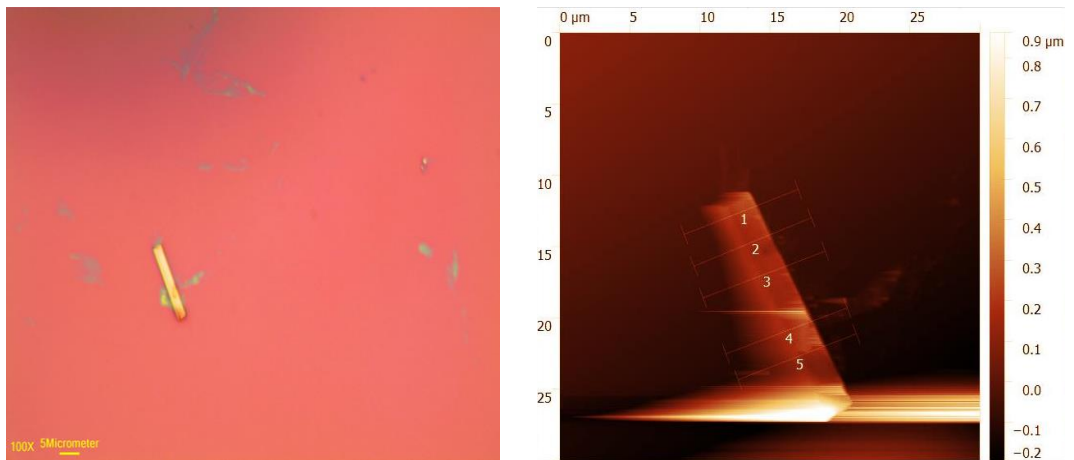
Numune TiS15,19



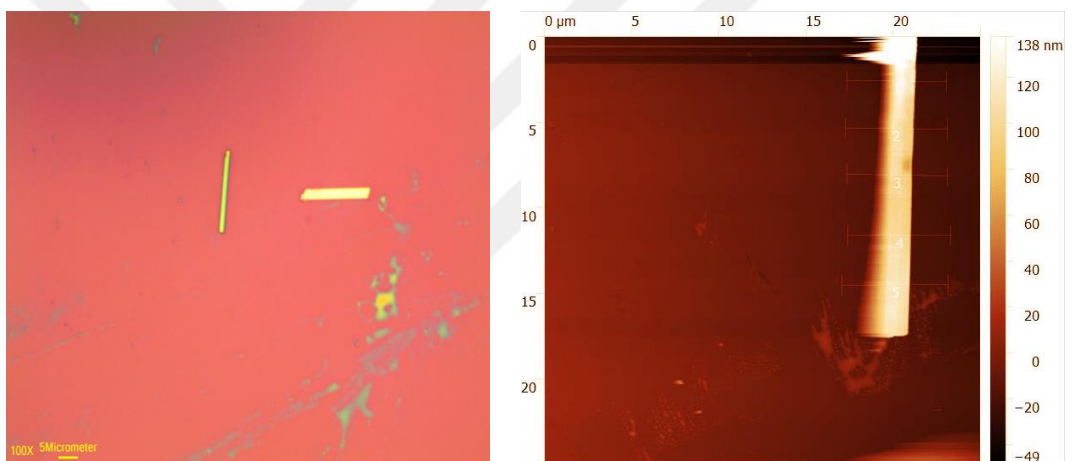
Numune TiS15,21



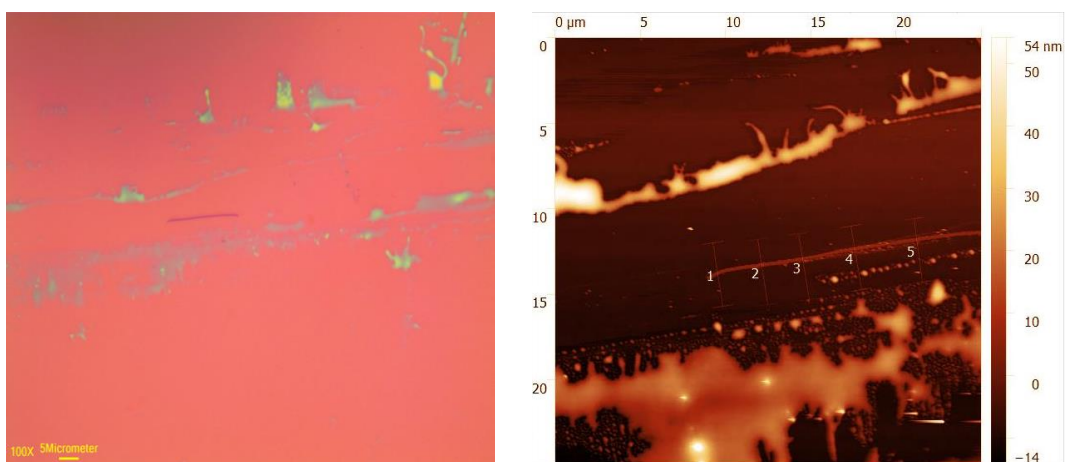
Numune TiS15,27



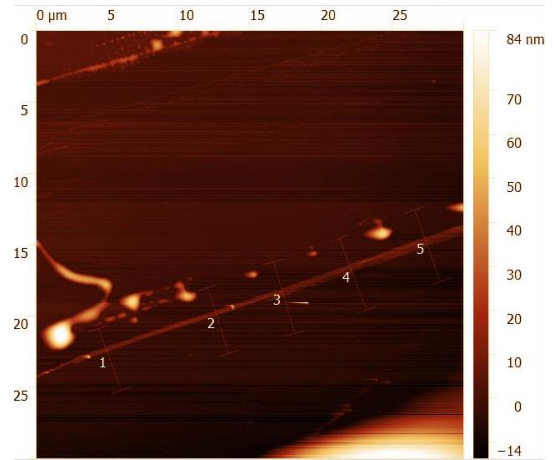
Numune TiS15,28



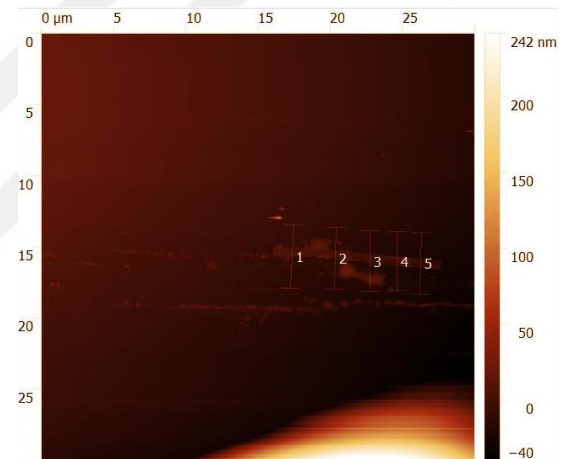
Numune TiS15,29



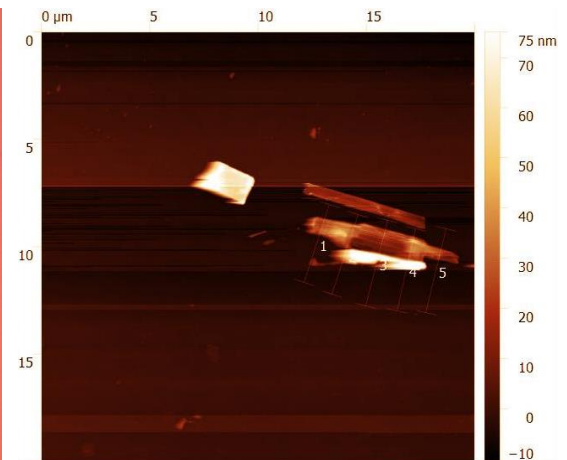
Numune TiS15,30



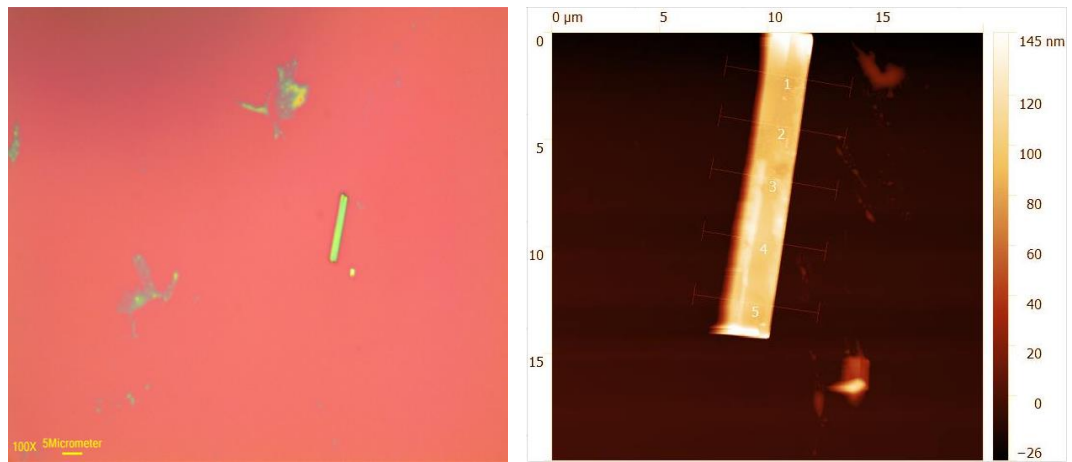
Numune TiS15,32



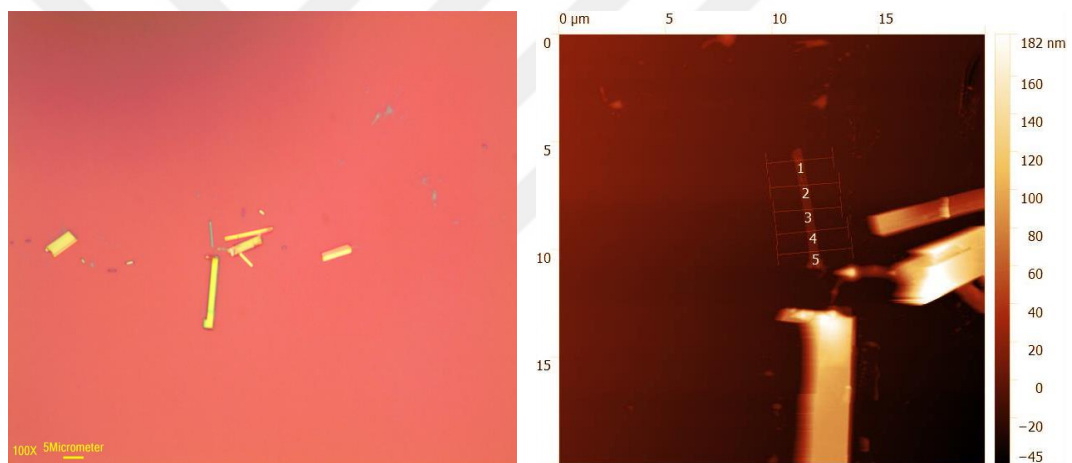
Numune TiS15,33



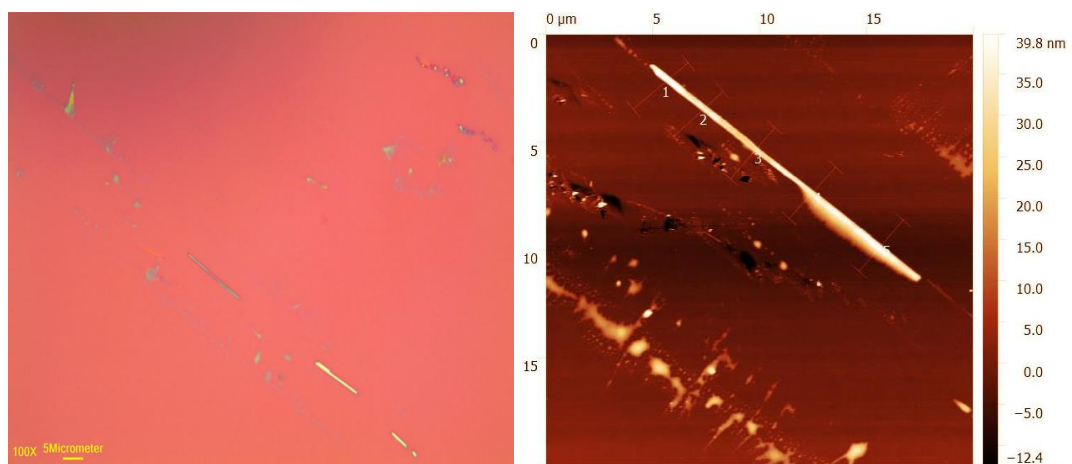
Numune TiS15,33-2



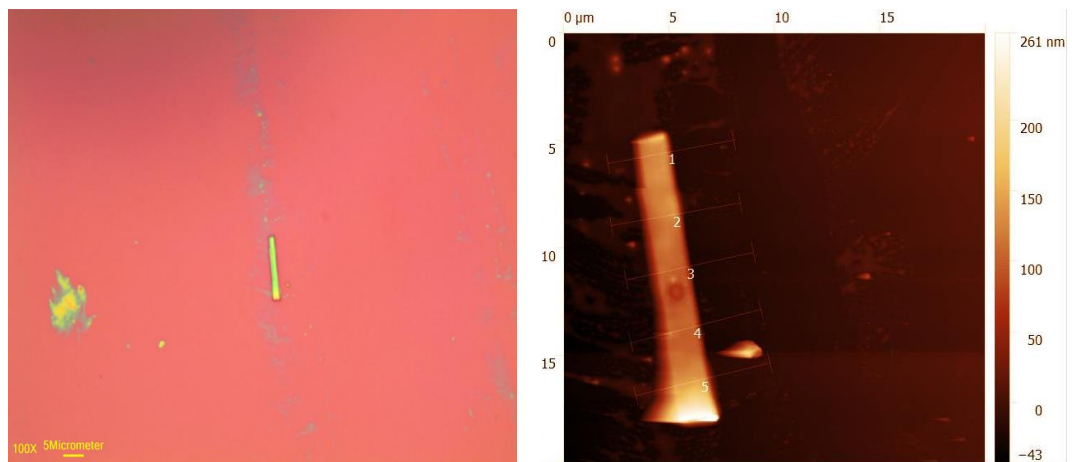
Numune TiS15,34



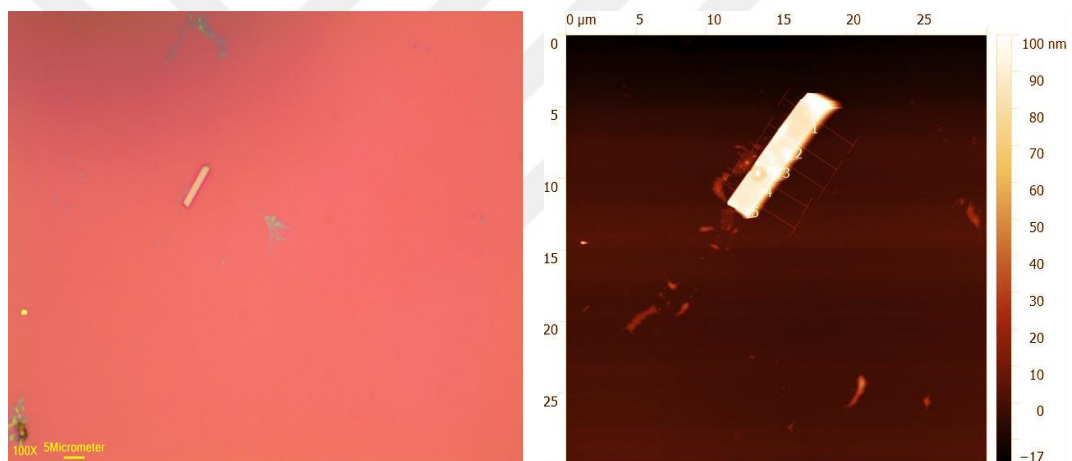
Numune TiS15,35



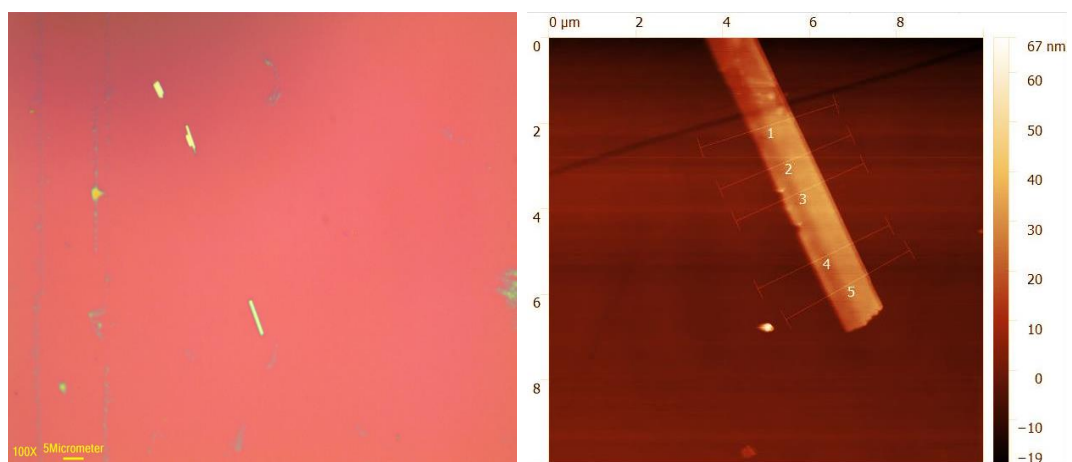
Numune TiS15,37



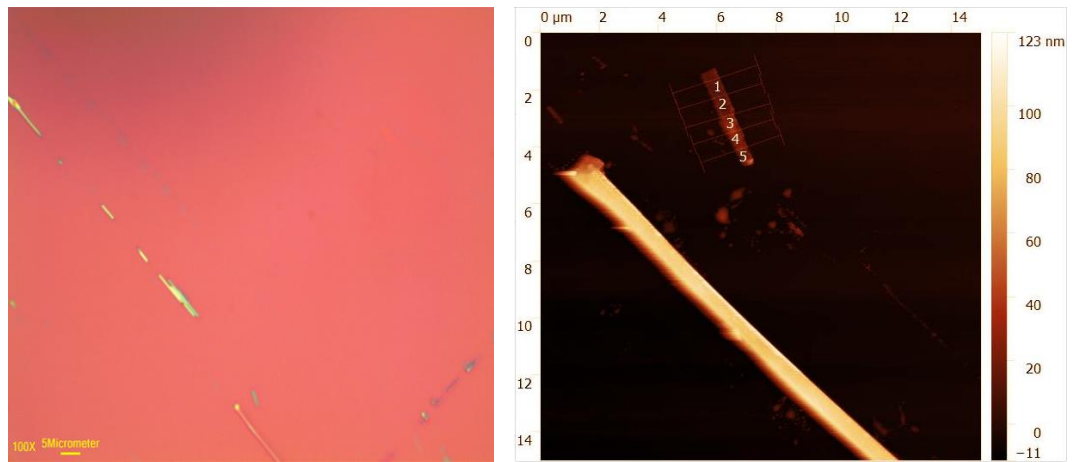
Numune TiS15,38



Numune TiS15,39



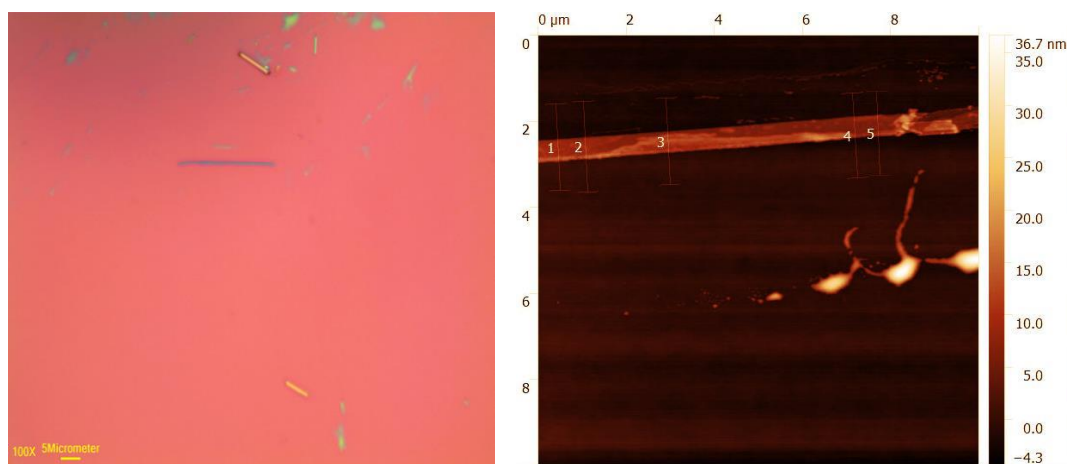
Numune TiS16,1



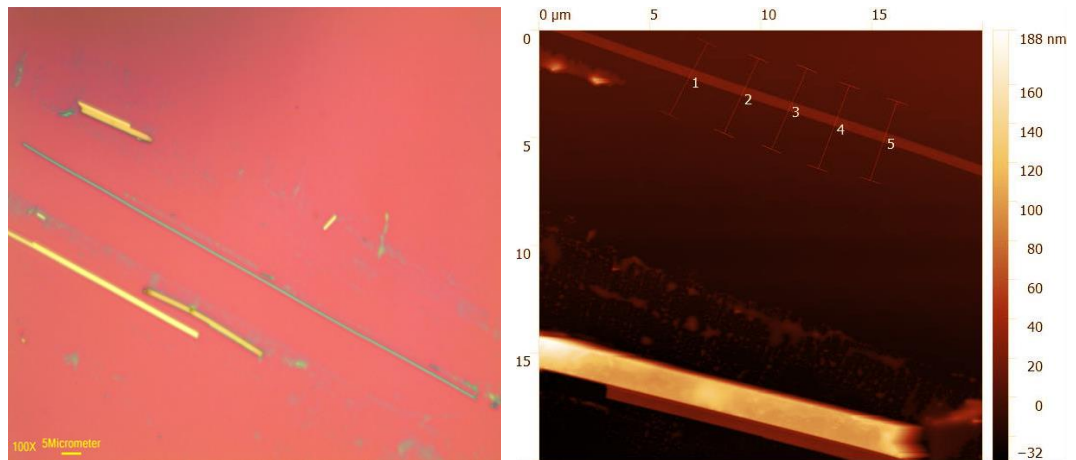
Numune TiS16,2



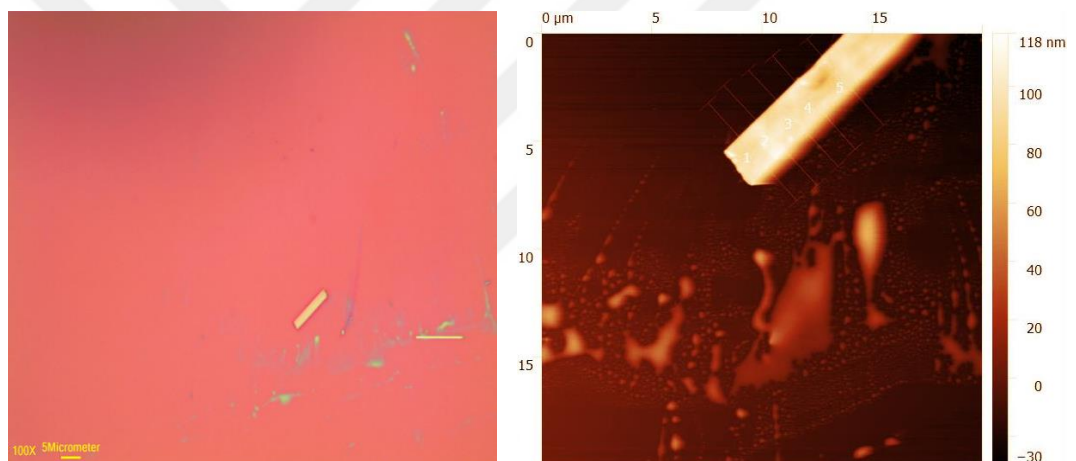
Numune TiS16,3



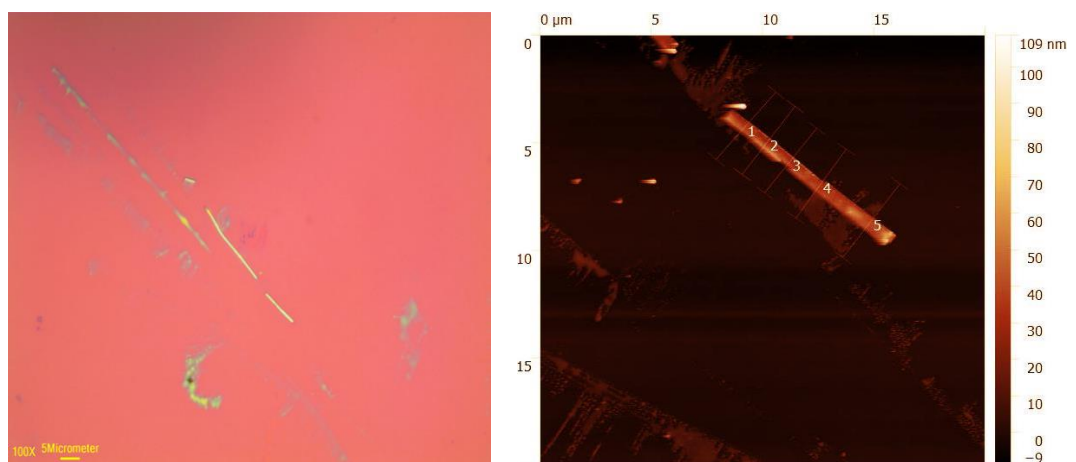
Numune TiS16,4



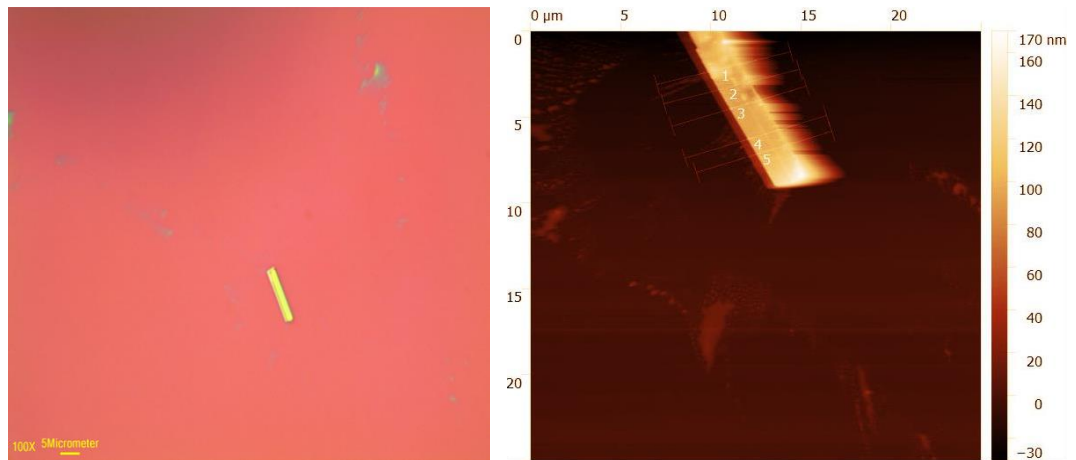
Numune TiS16,6



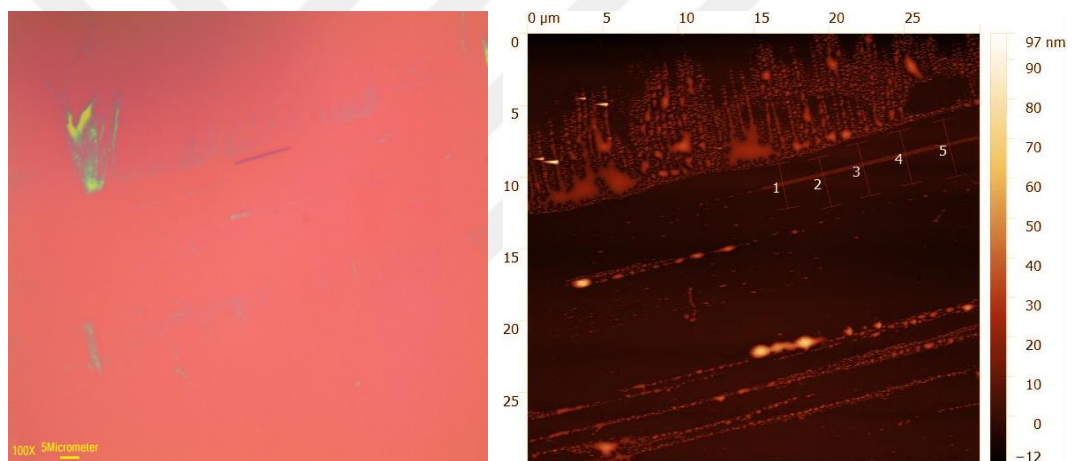
Numune TiS16,7



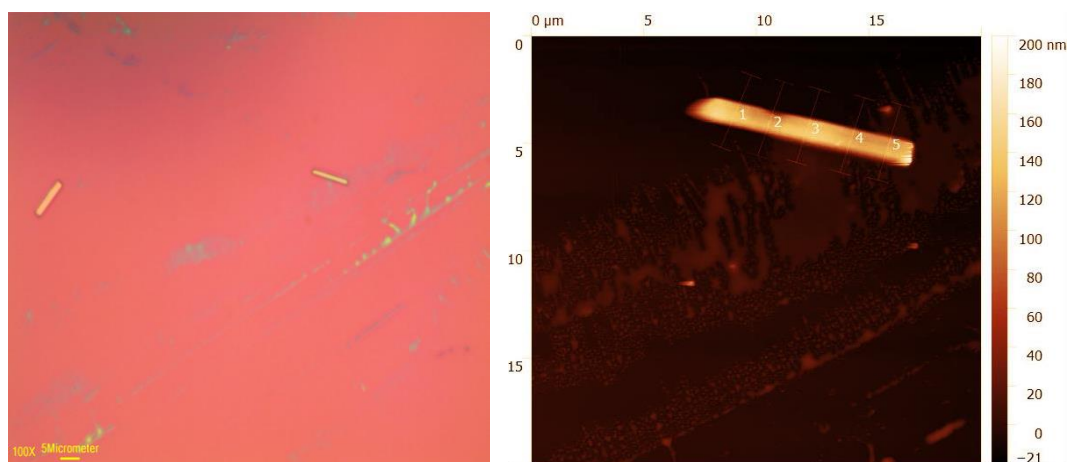
Numune TiS16,8



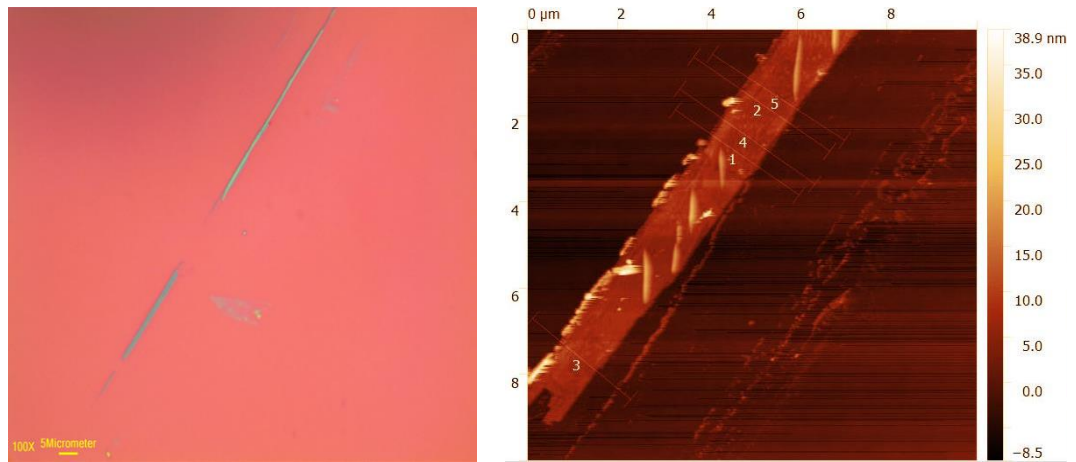
Numune TiS16,9



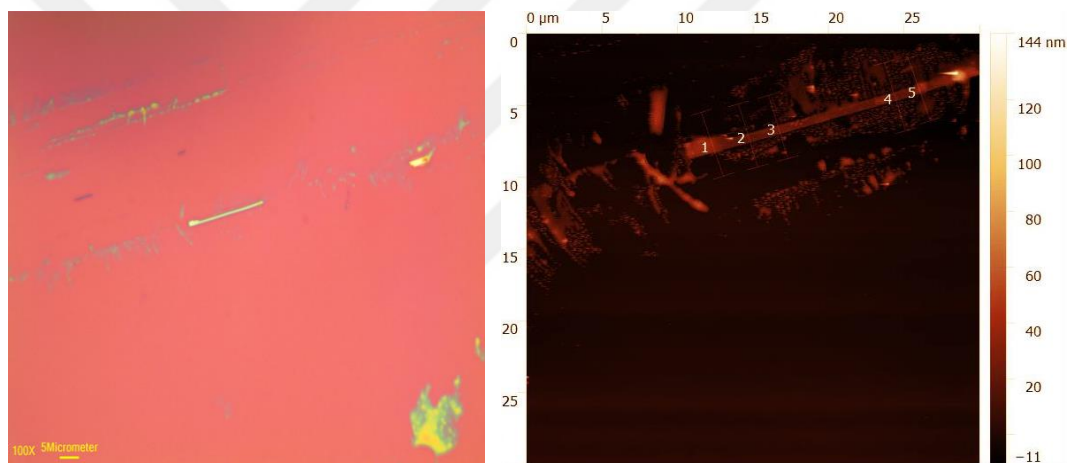
Numune TiS16,10



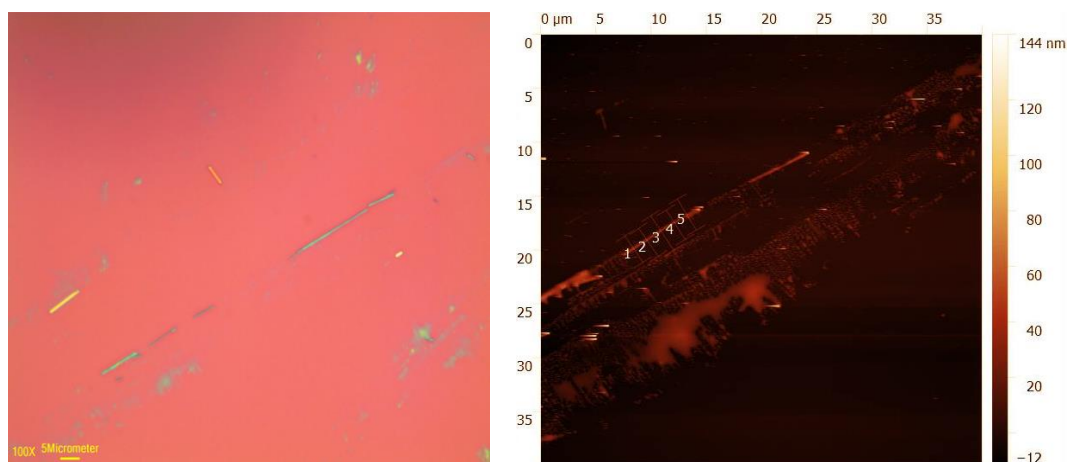
Numune TiS16,11



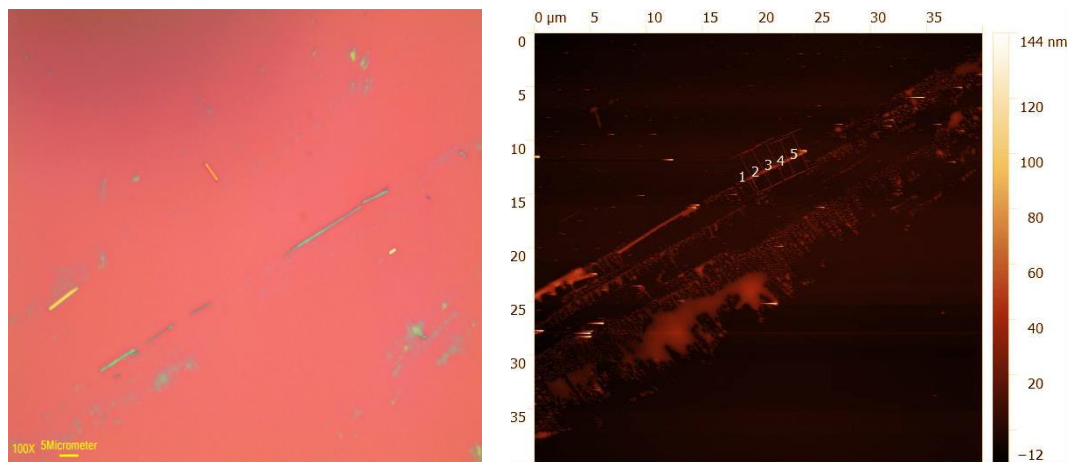
Numune TiS16,12



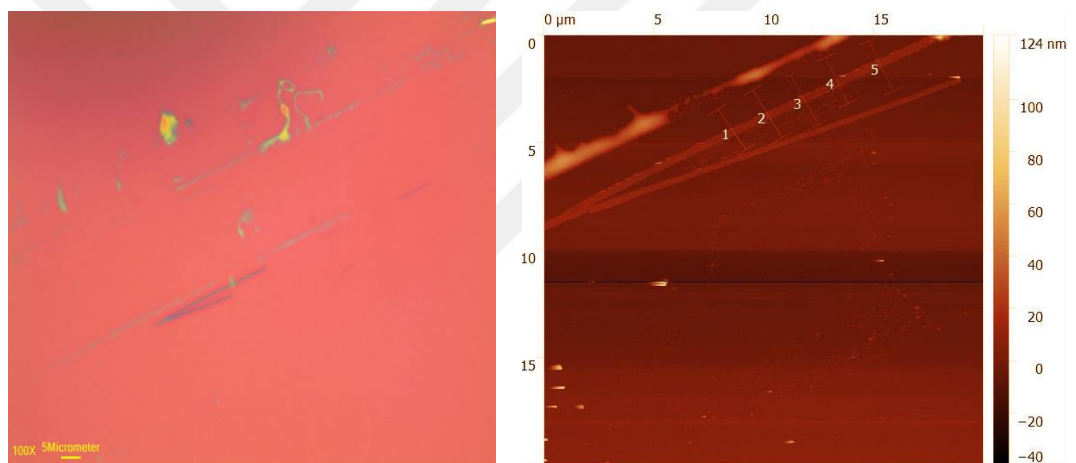
Numune TiS16,13



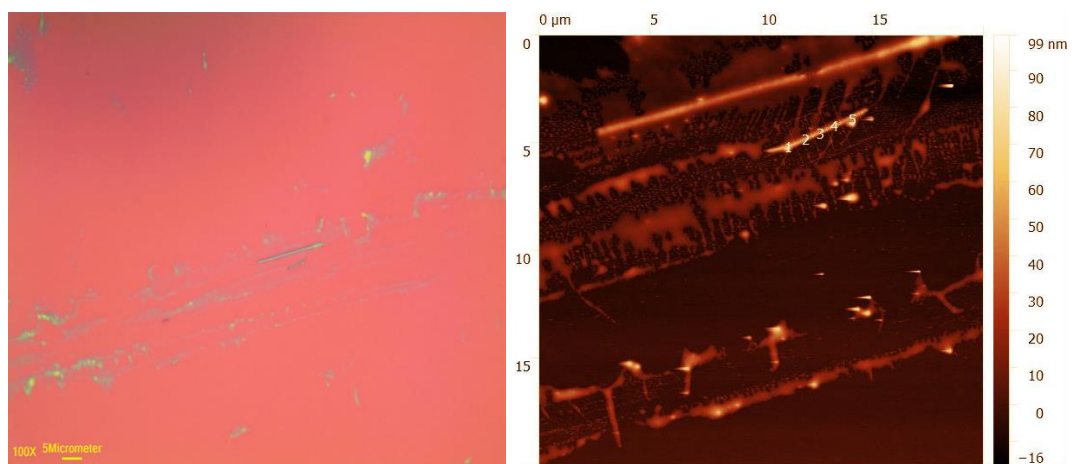
Numune TiS16,14



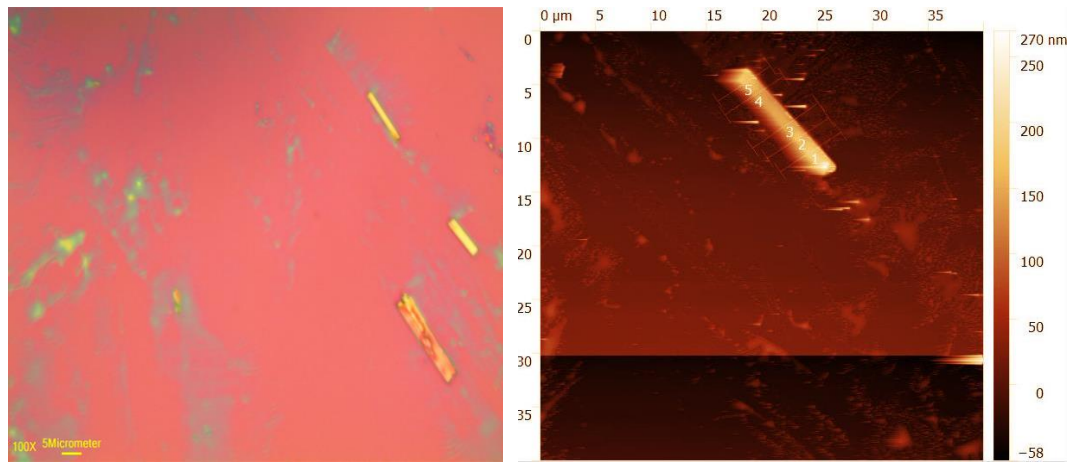
Numune TiS16,14-2



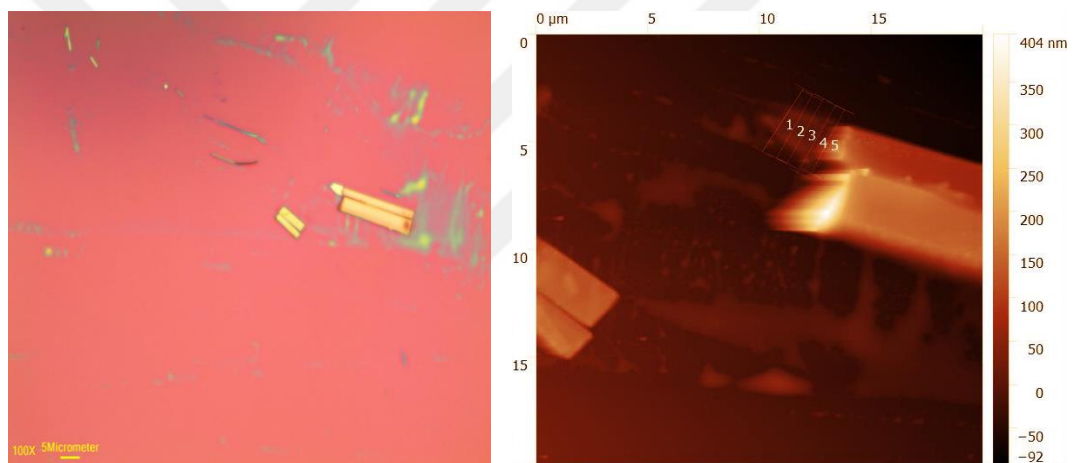
Numune TiS16,15



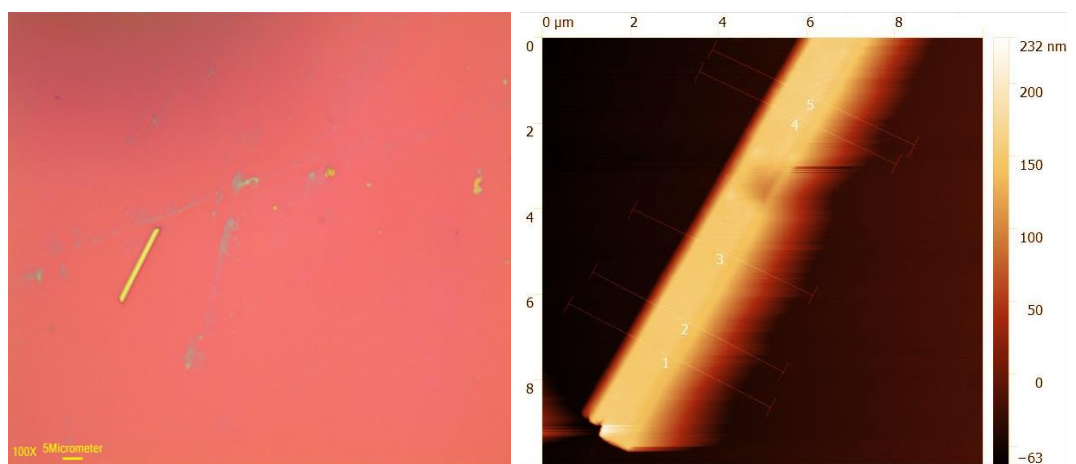
Numune TiS16,17



Numune TiS16,18

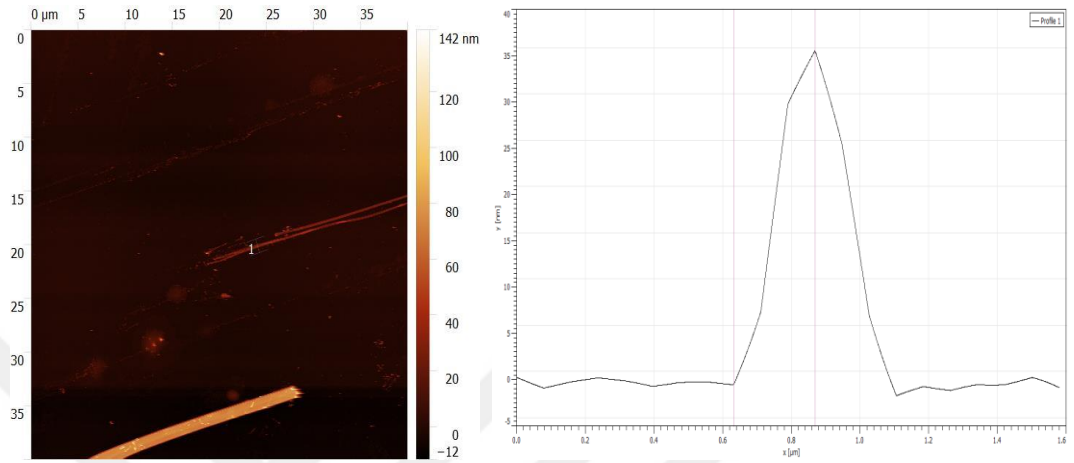


Numune TiS16,26-3

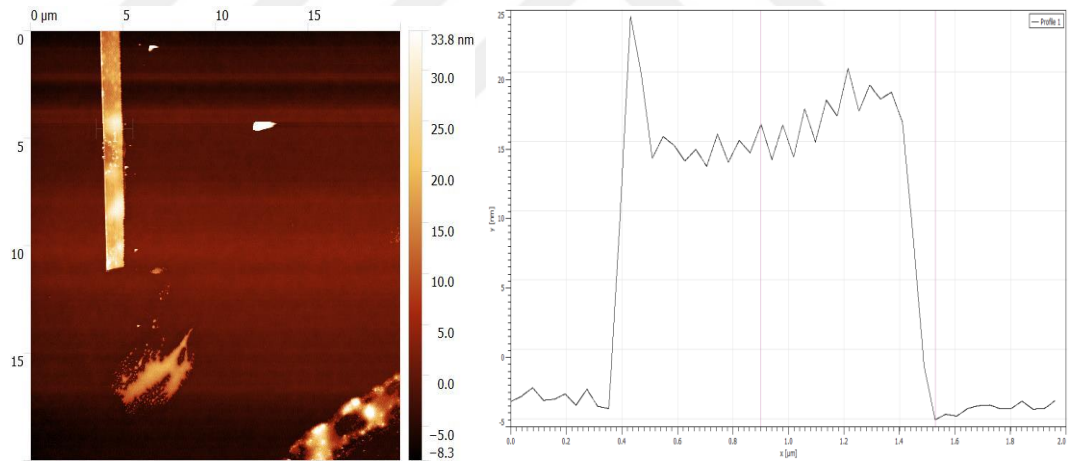


Numune TiS16,31

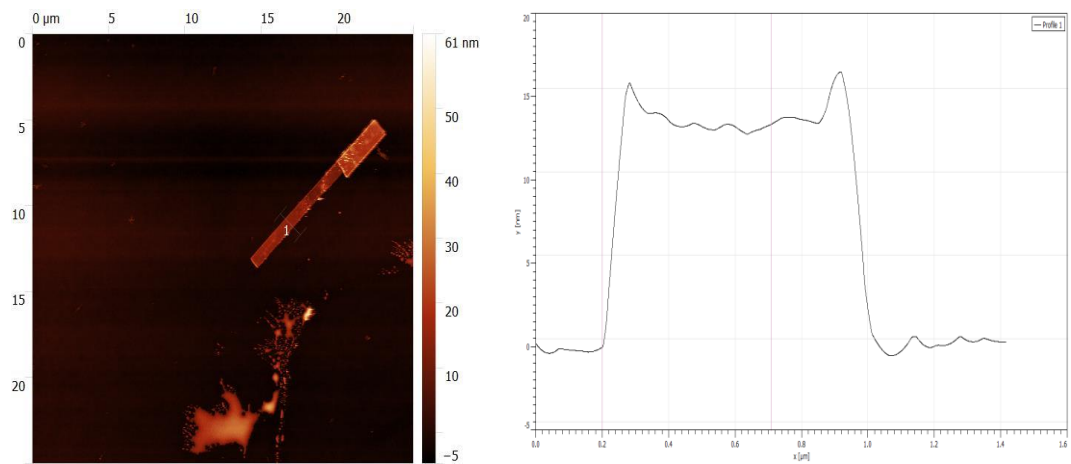
EK 2. TiS_3 numunelerinin tek bir noktadan alınıp, program yardımıyla kalınlıklarının hesaplanması



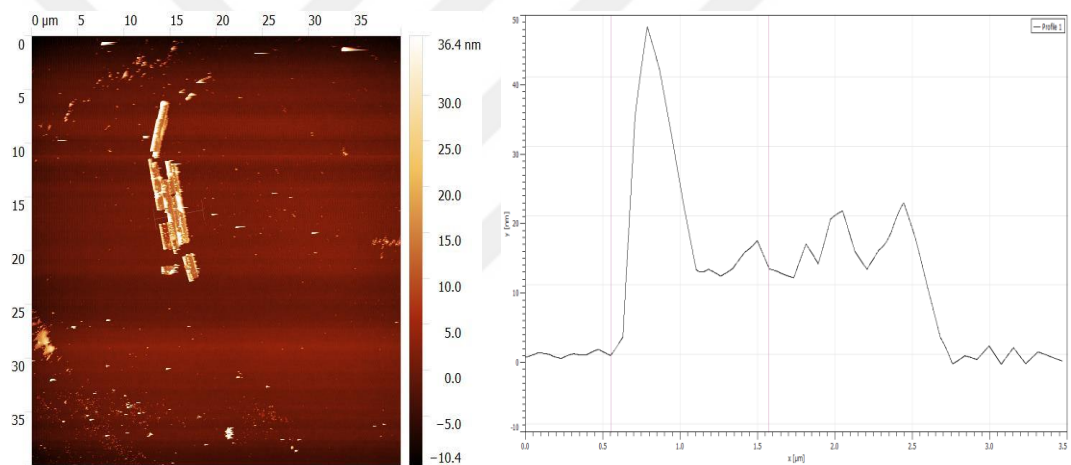
Numune TiS9,1



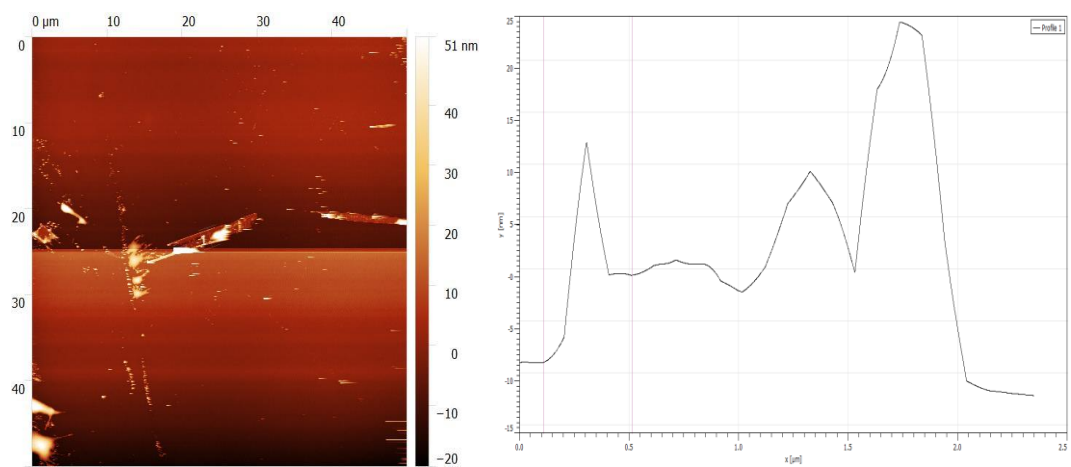
Numune TiS9,3



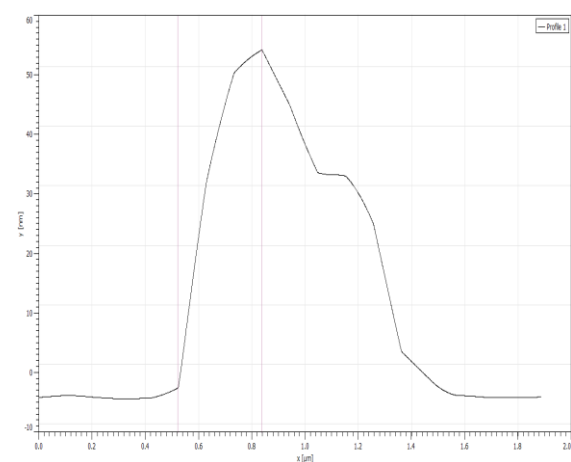
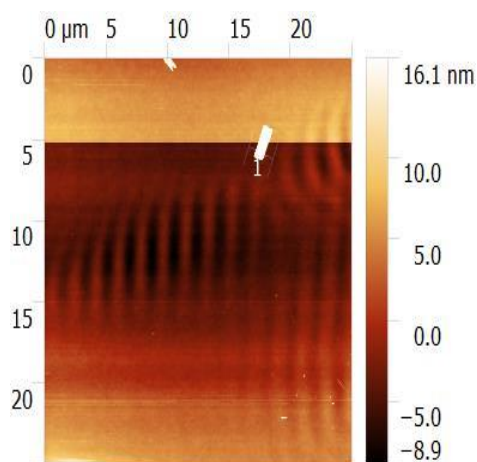
Numune TiS9,5



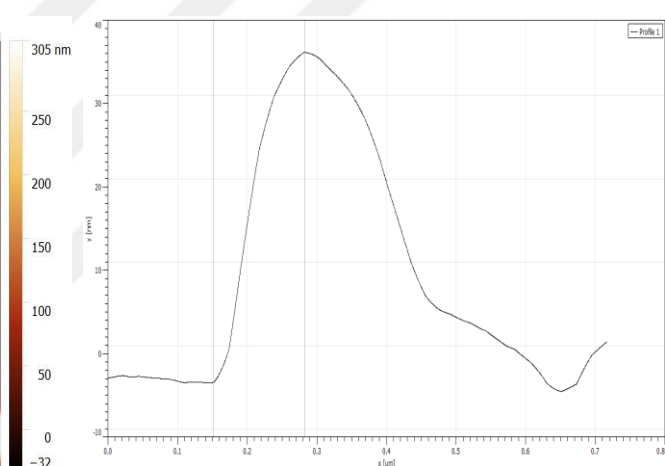
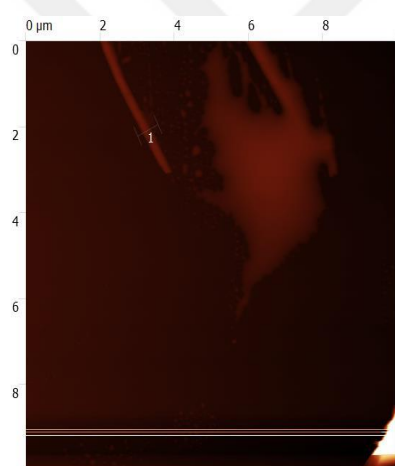
Numune TiS9,8



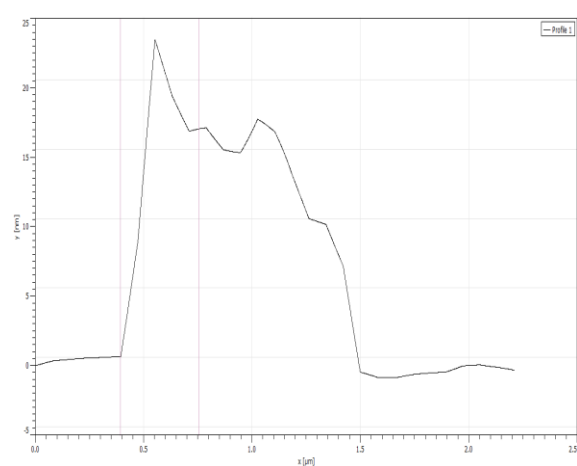
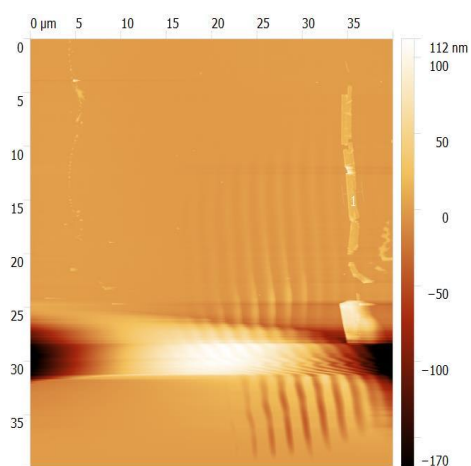
Numune TiS9,10



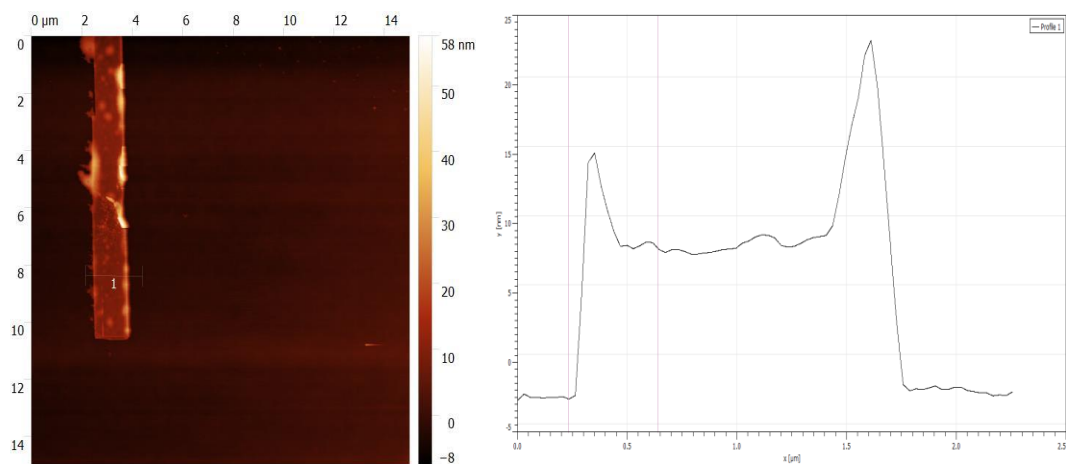
Numune TiS9,14



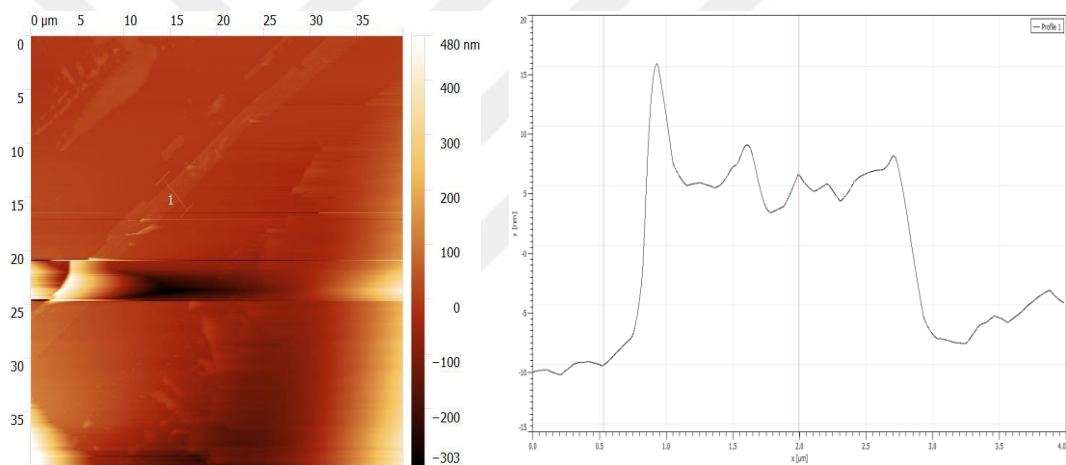
Numune TiS9,20



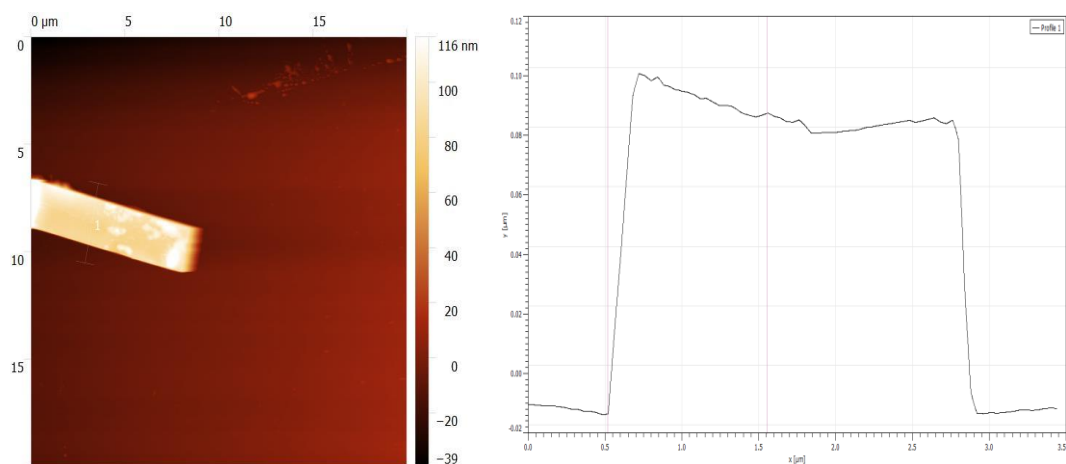
Numune TiS9,21



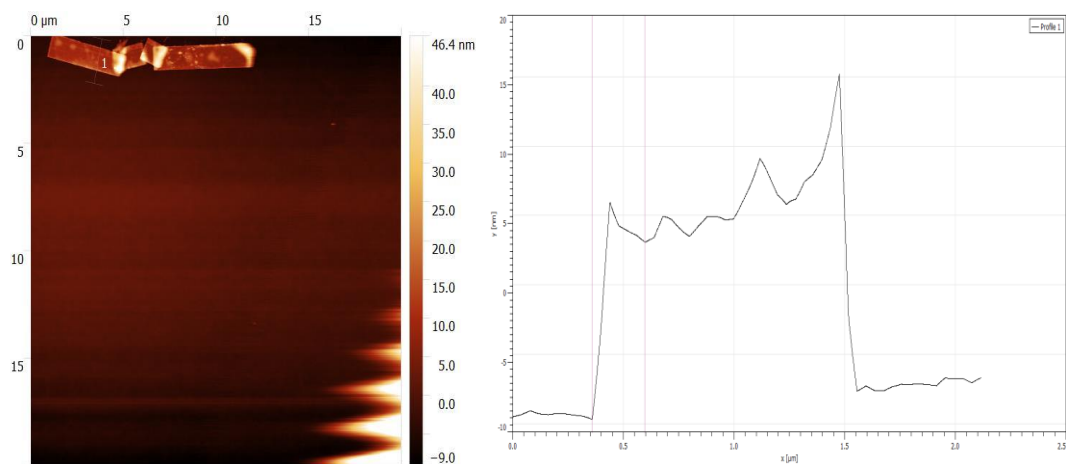
Numune TiS9,22



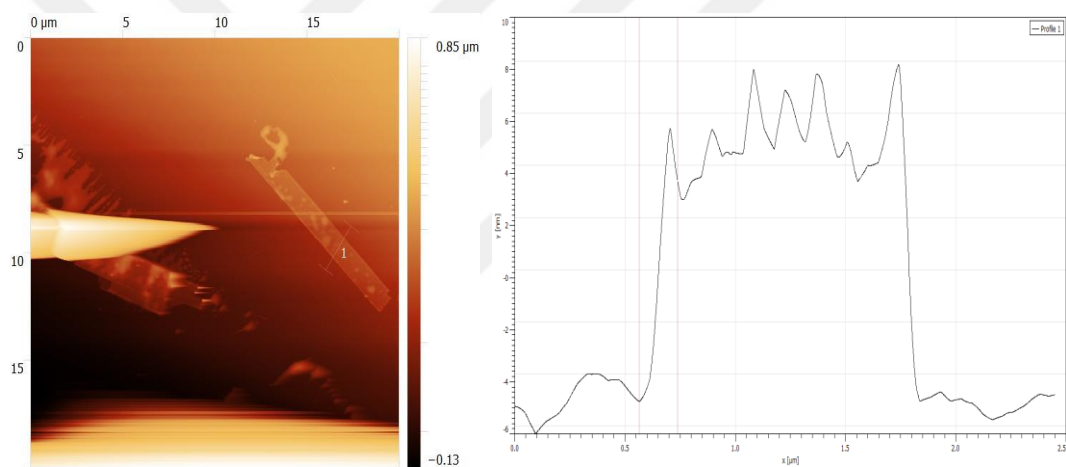
Numune TiS9,26



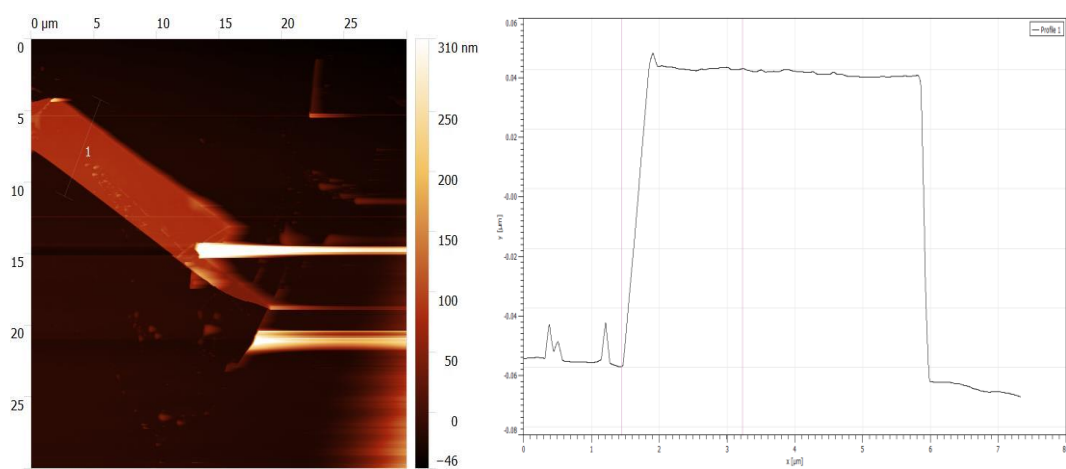
Numune TiS9,27



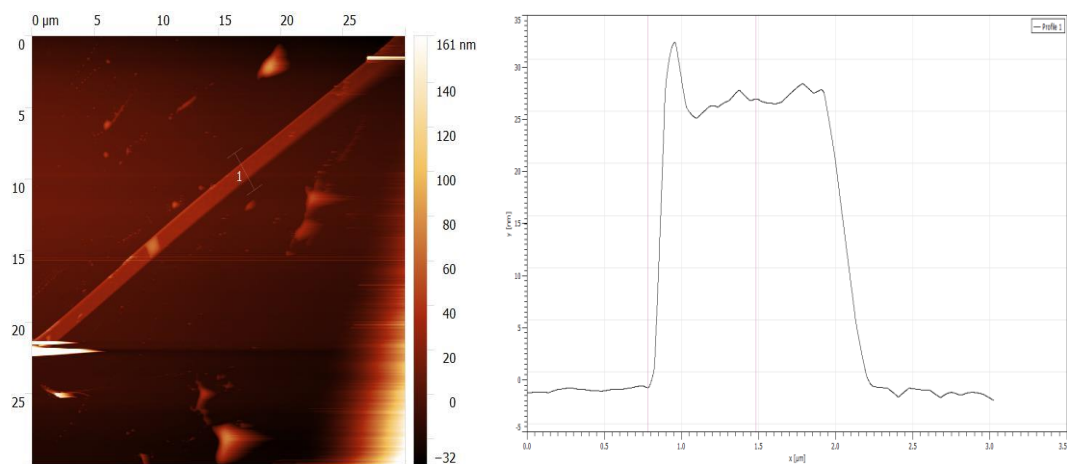
Numune TiS9,28



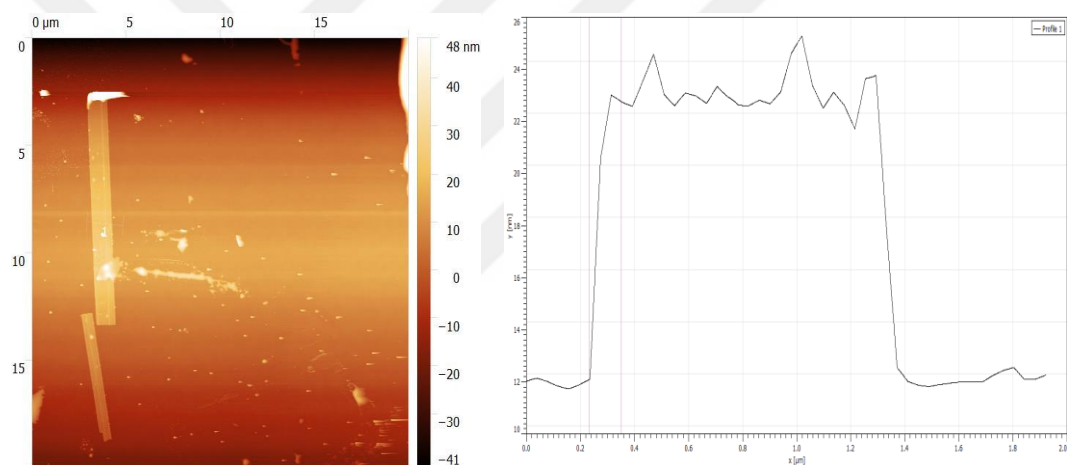
Numune TiS9,29



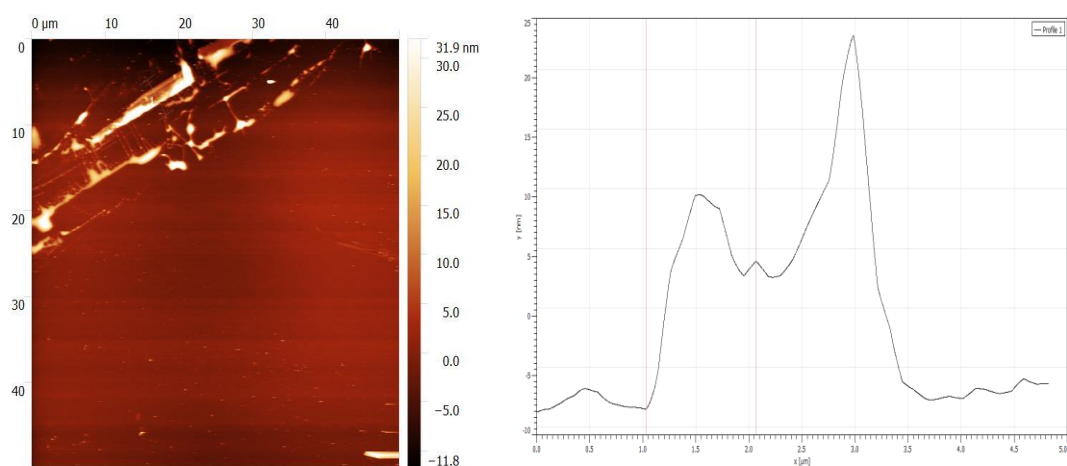
Numune TiS9,30



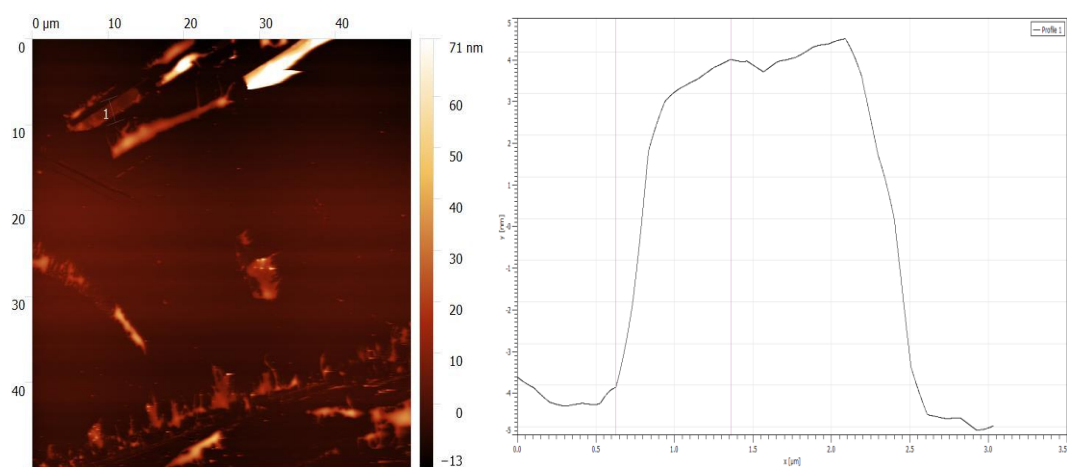
Numune TiS9,33



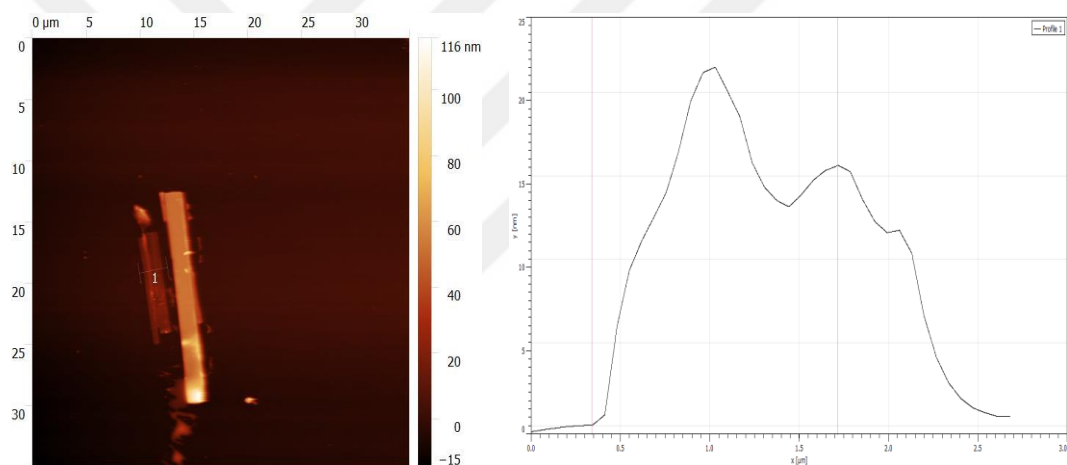
Numune TiS9,34



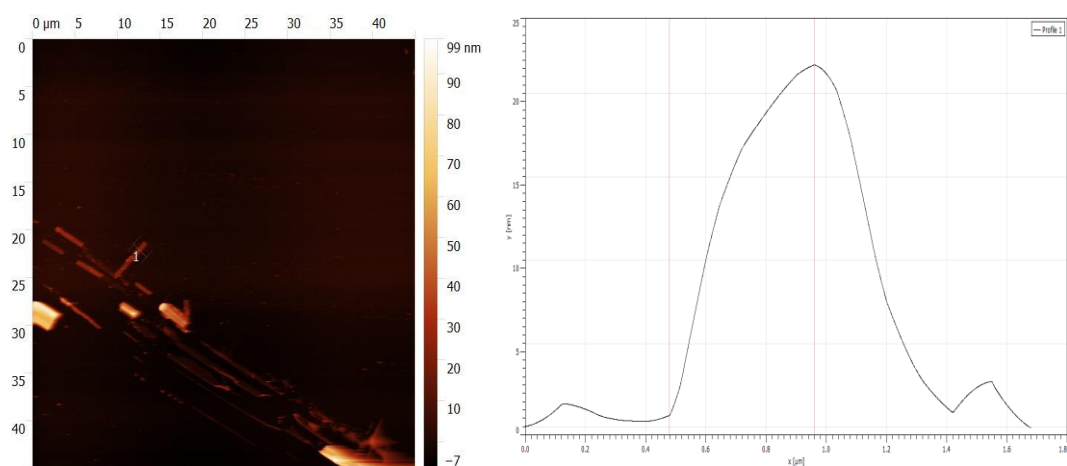
Numune TiS13,1



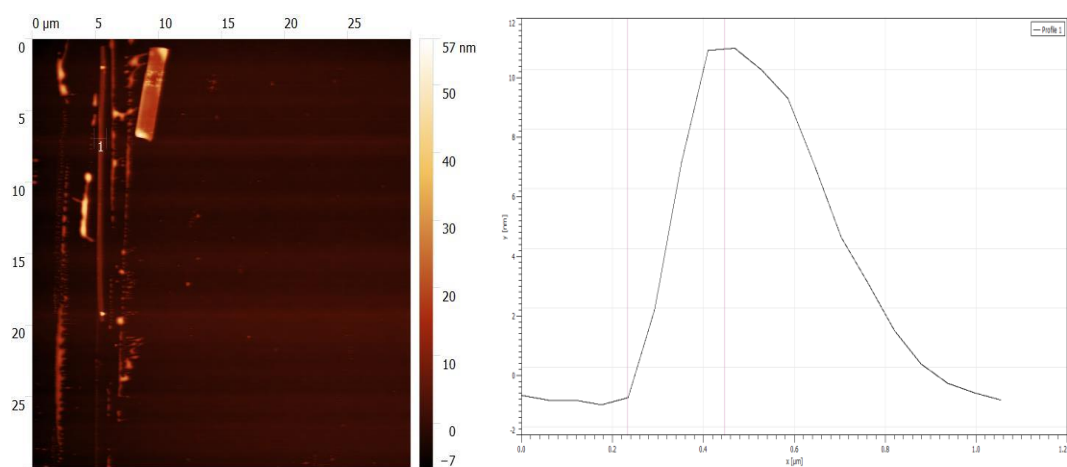
Numune TiS13,2



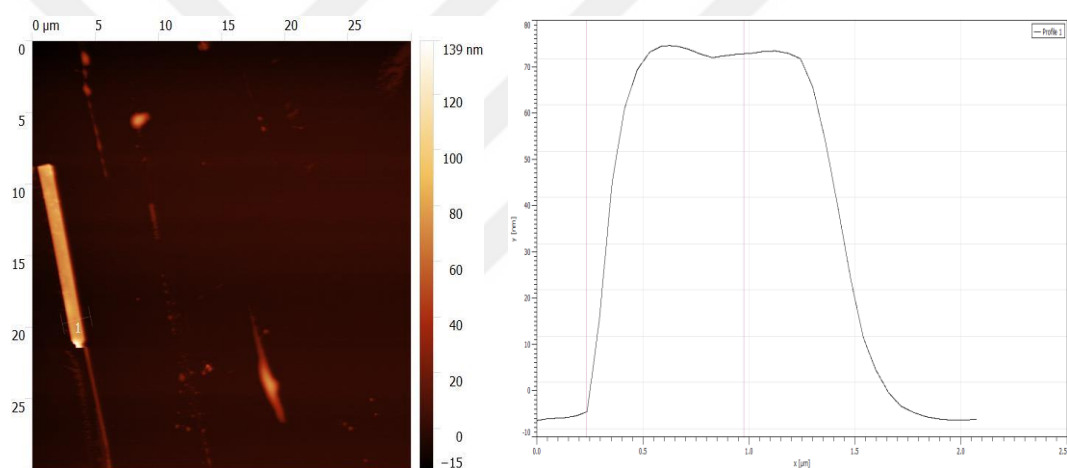
Numune TiS13,3



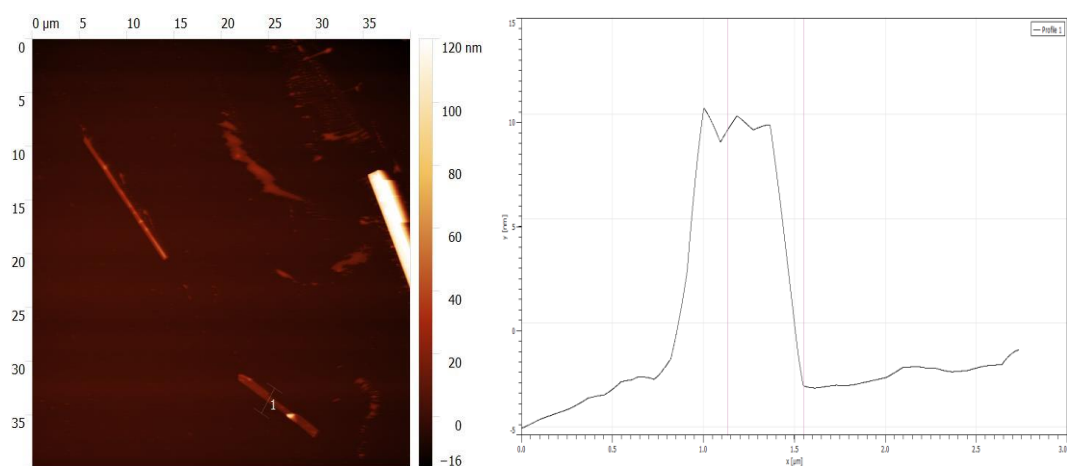
Numune TiS13,5



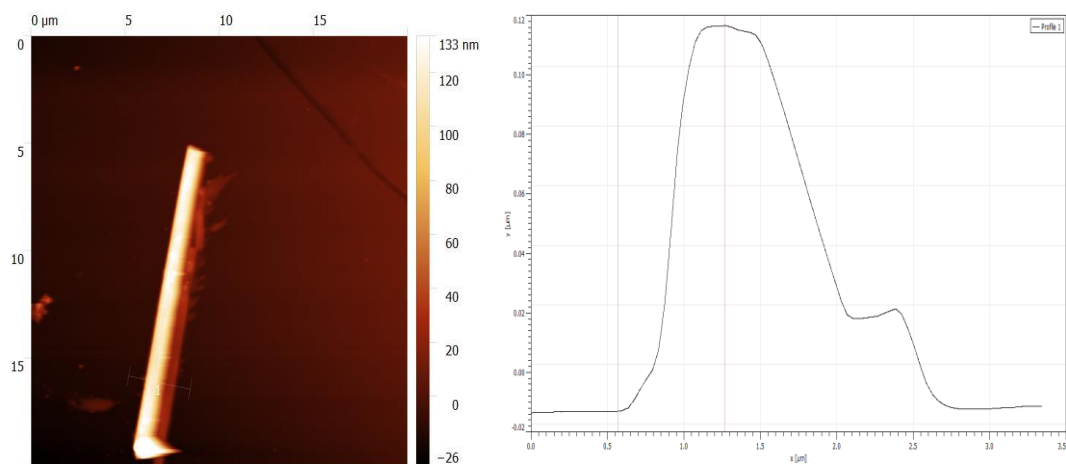
Numune TiS13,6



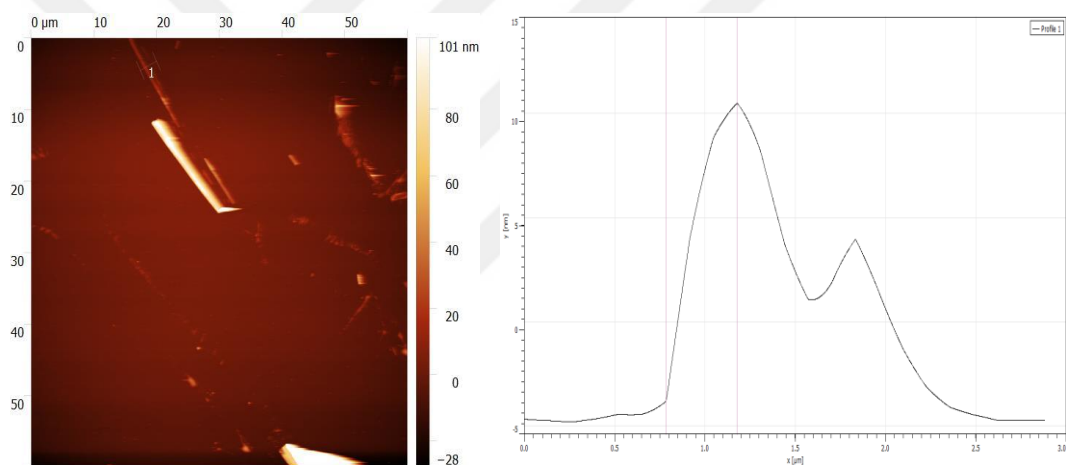
Numune TiS13,7



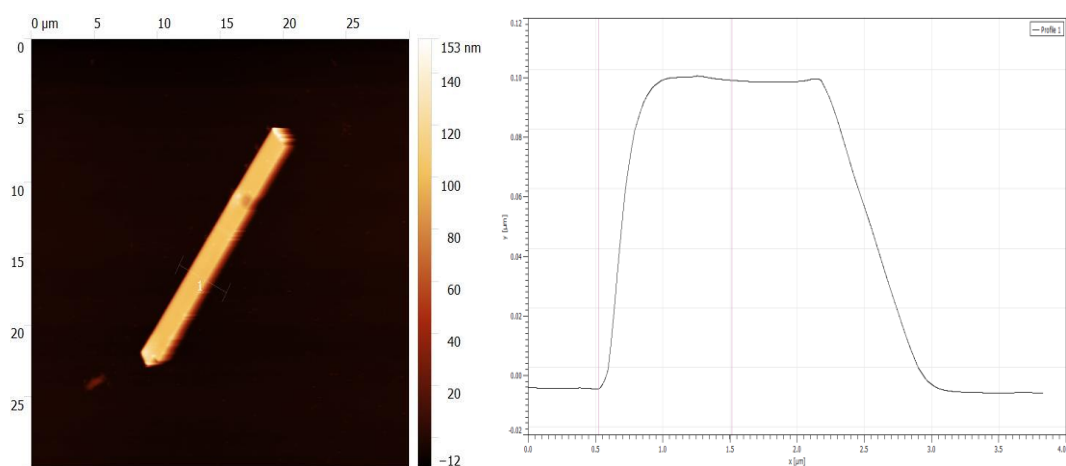
Numune TiS13,8



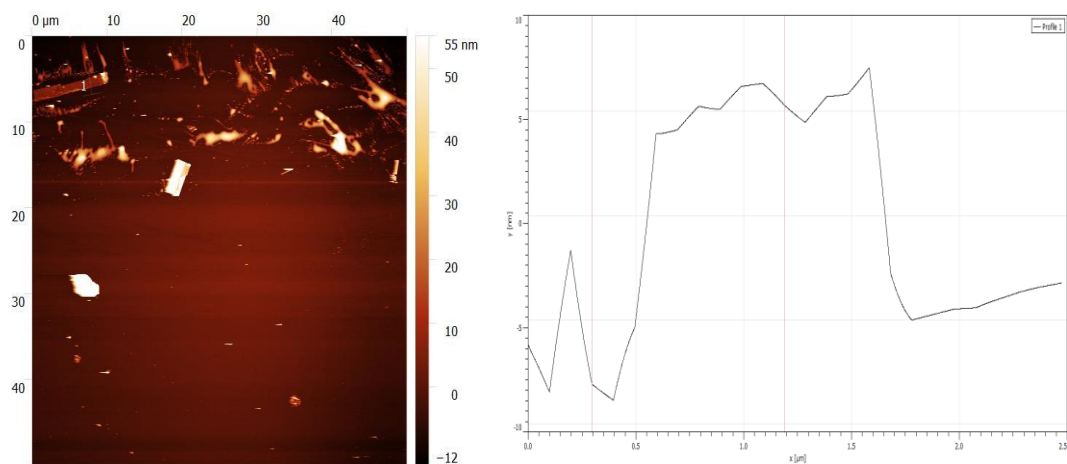
Numune TiS13,9



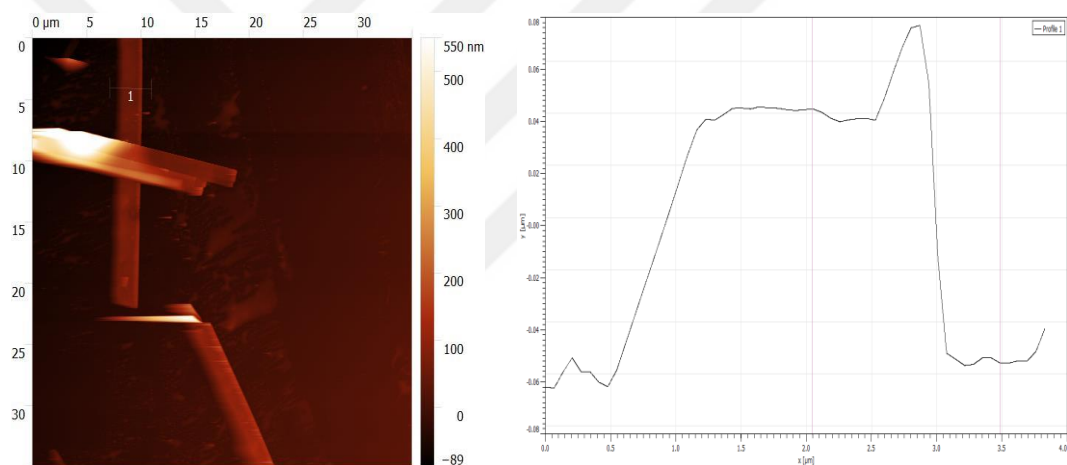
Numune TiS13,10



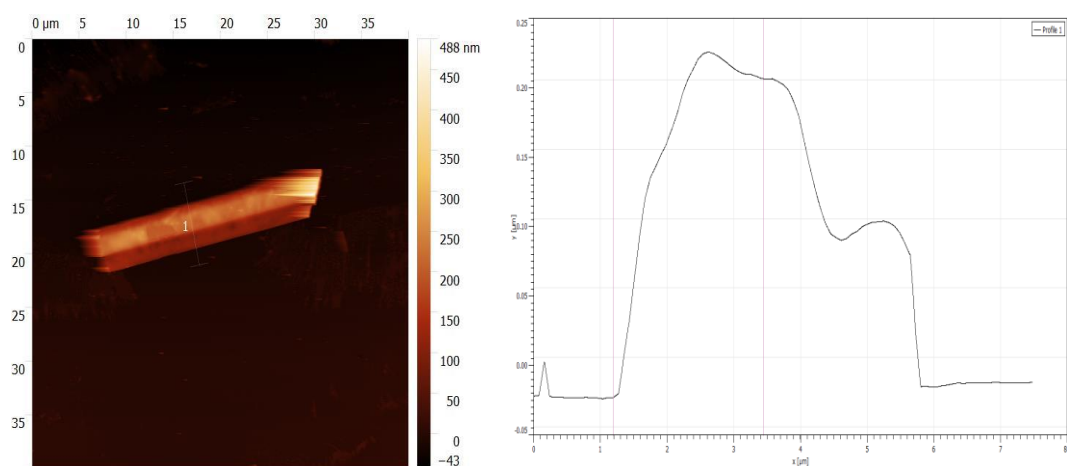
Numune TiS13,12



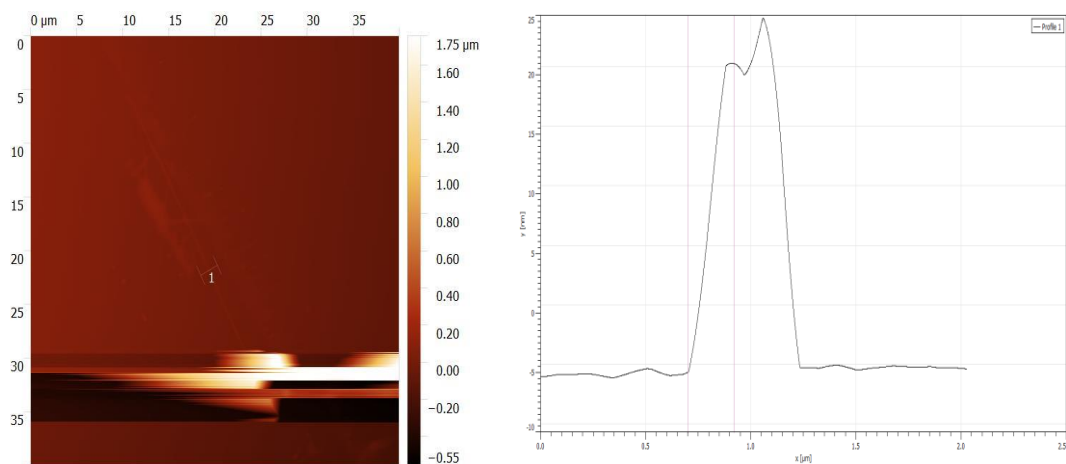
Numune TiS14,1



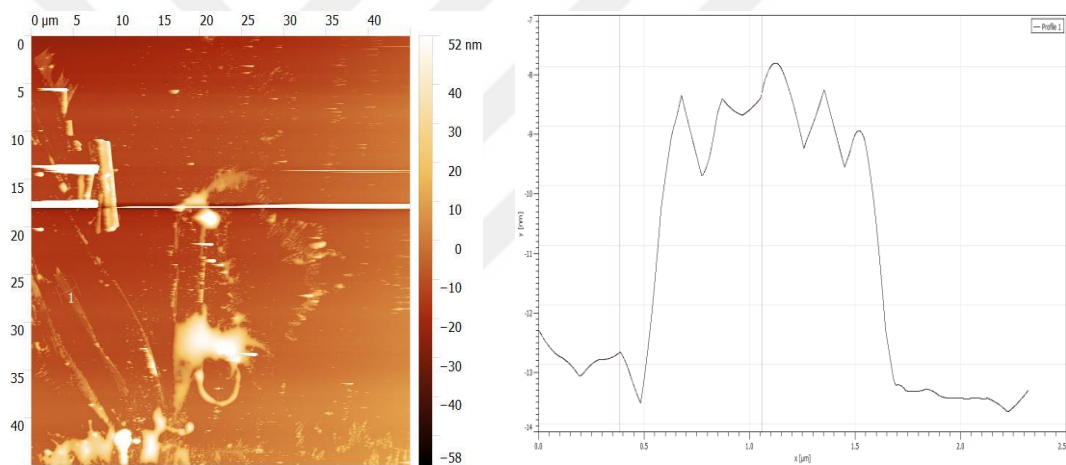
Numune TiS14,2



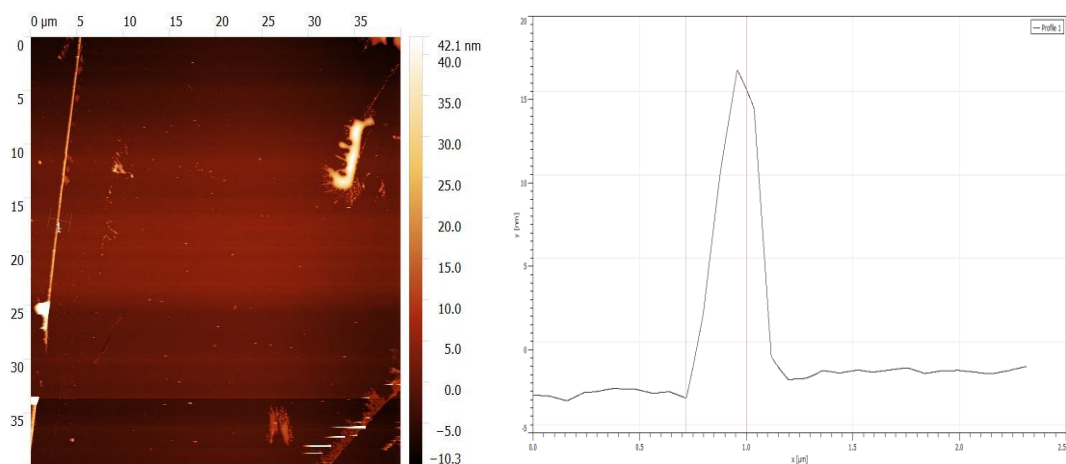
Numune TiS14,6



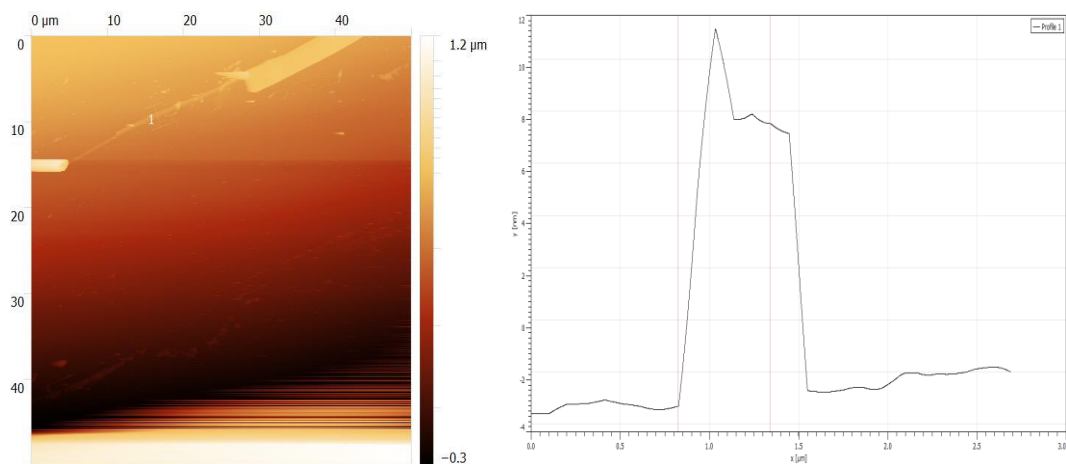
Numune TiS14,8



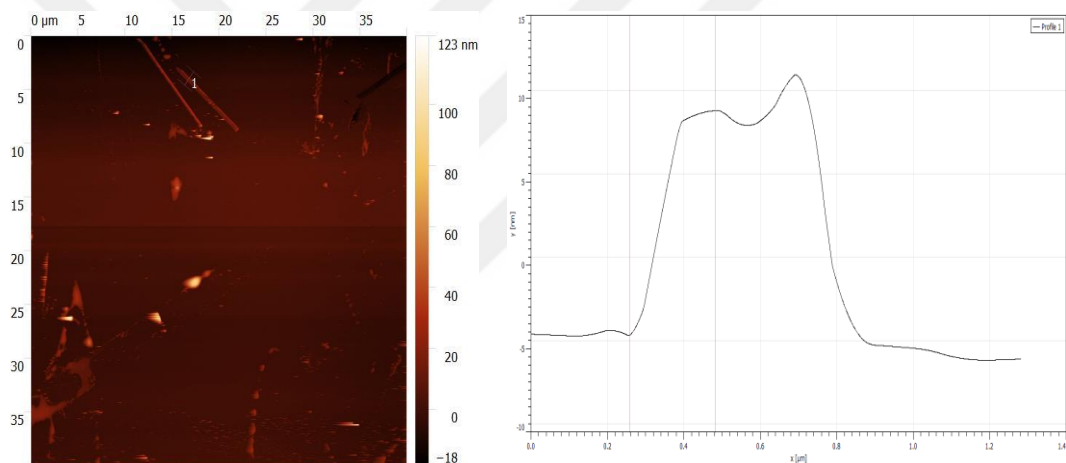
Numune TiS14,9



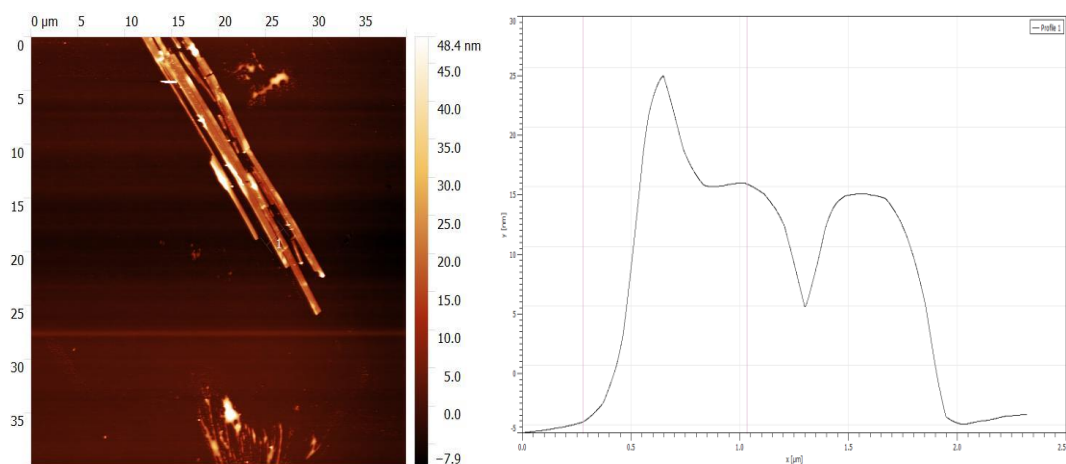
Numune TiS14,10



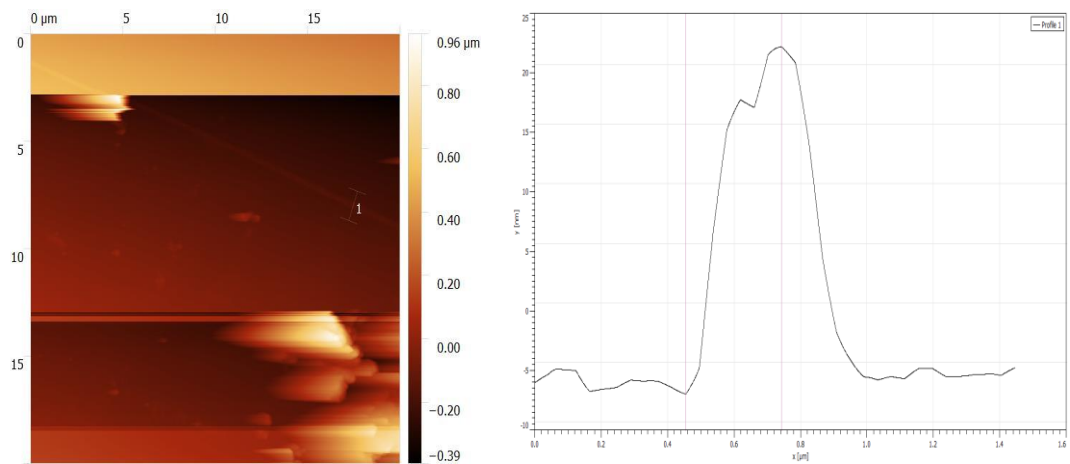
Numune TiS14,11



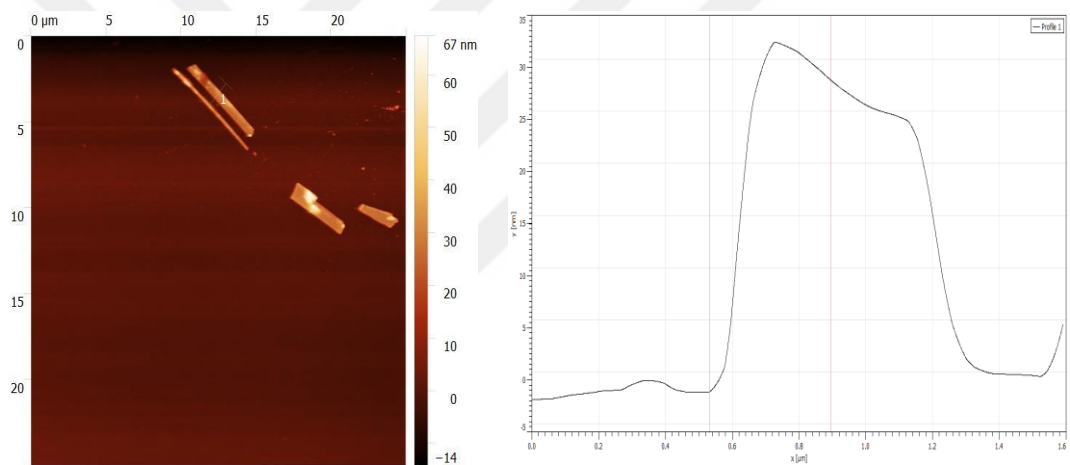
Numune TiS14,12



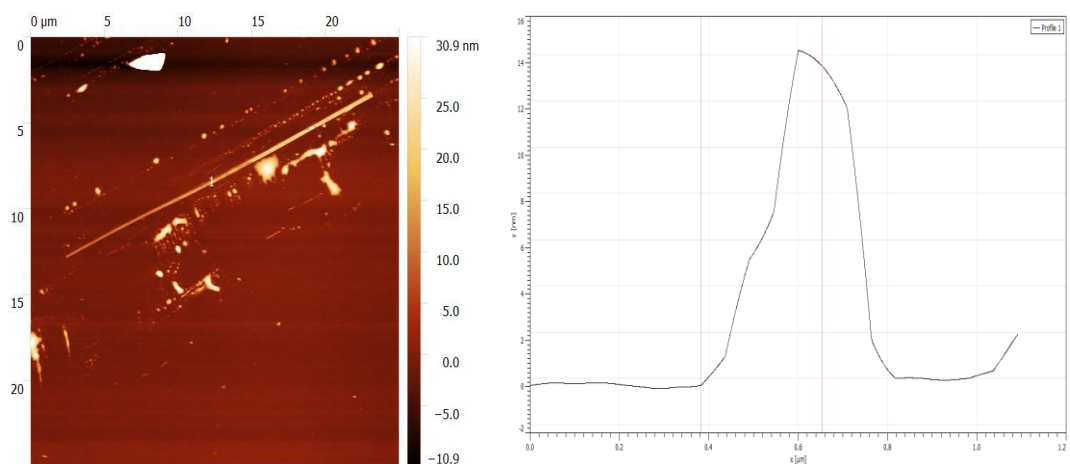
Numune TiS15,1-1



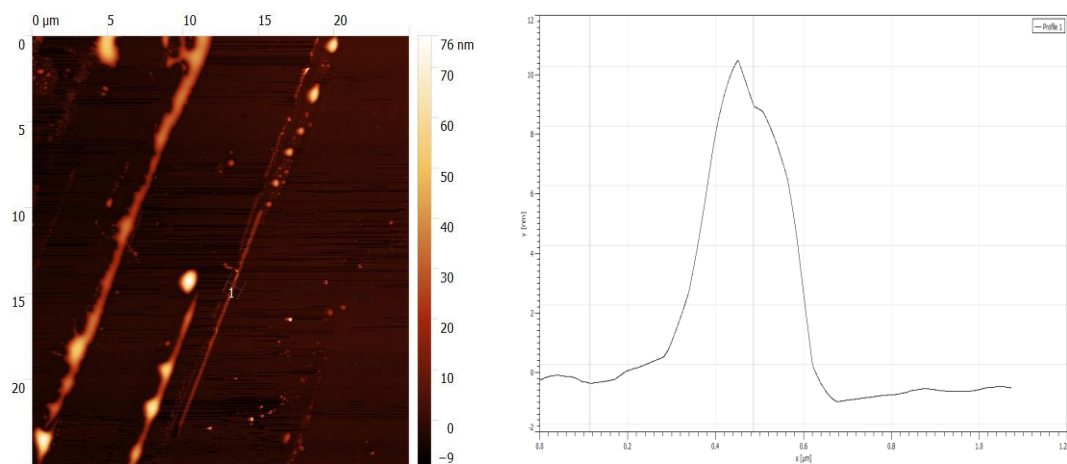
Numune TiS15,2



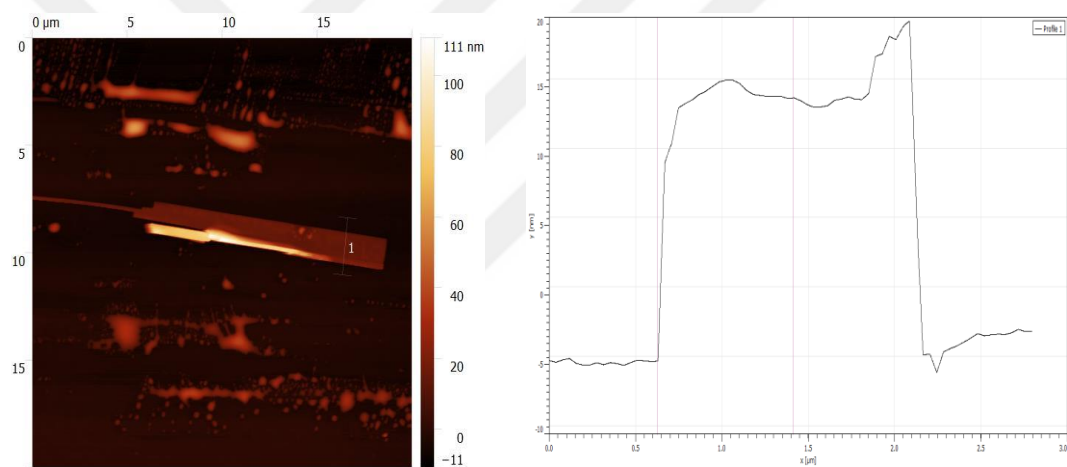
Numune TiS15,3



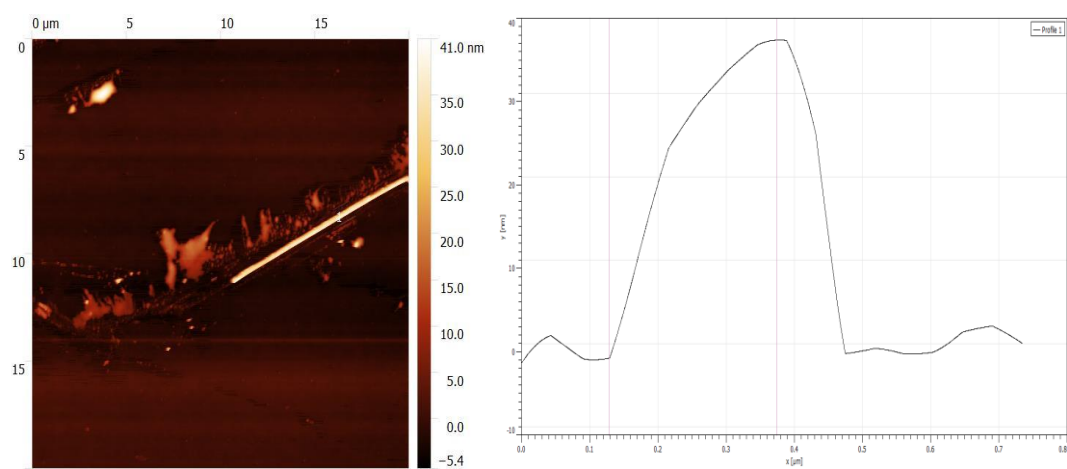
Numune TiS15,4



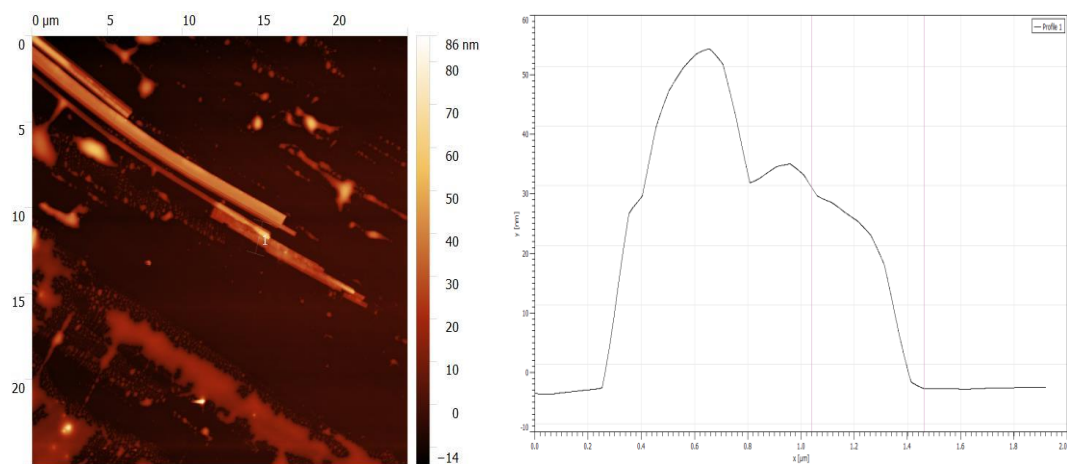
Numune TiS15,6



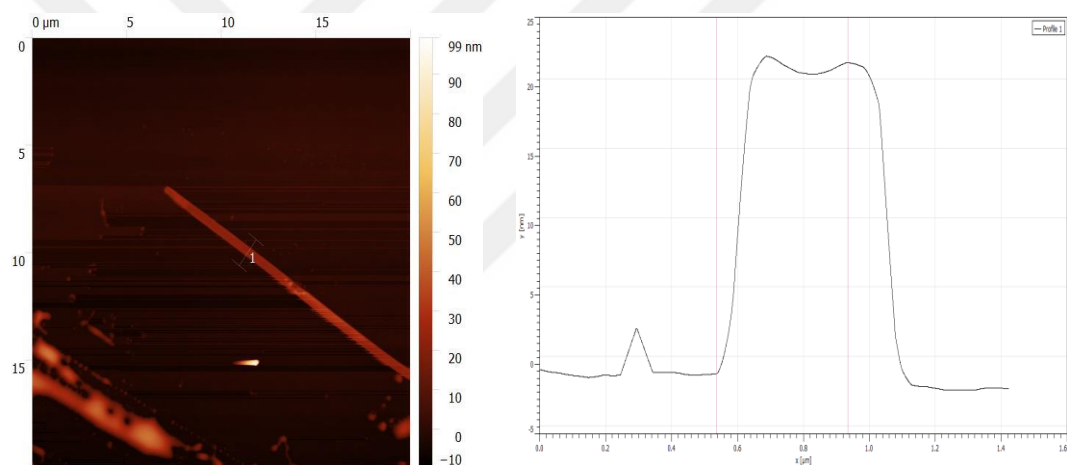
Numune TiS15,8-2



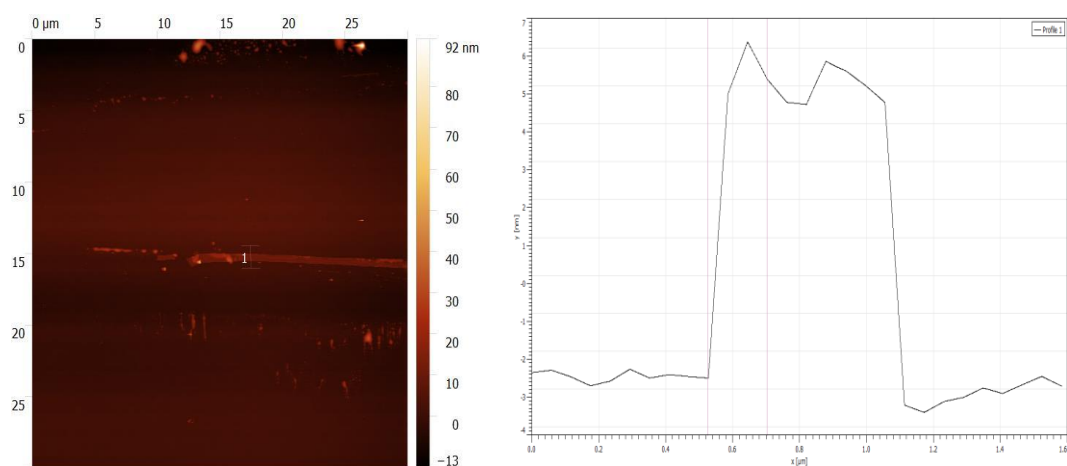
Numune TiS15,10



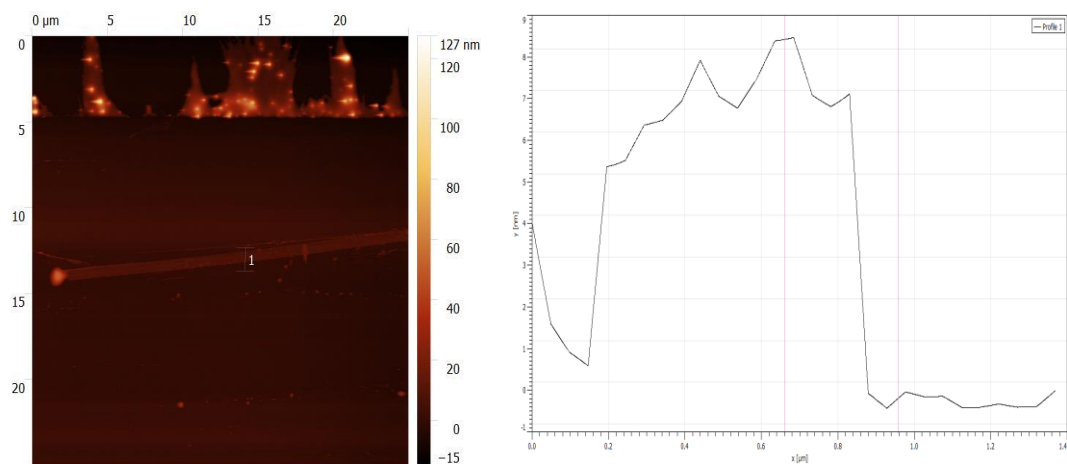
Numune TiS15,13-2



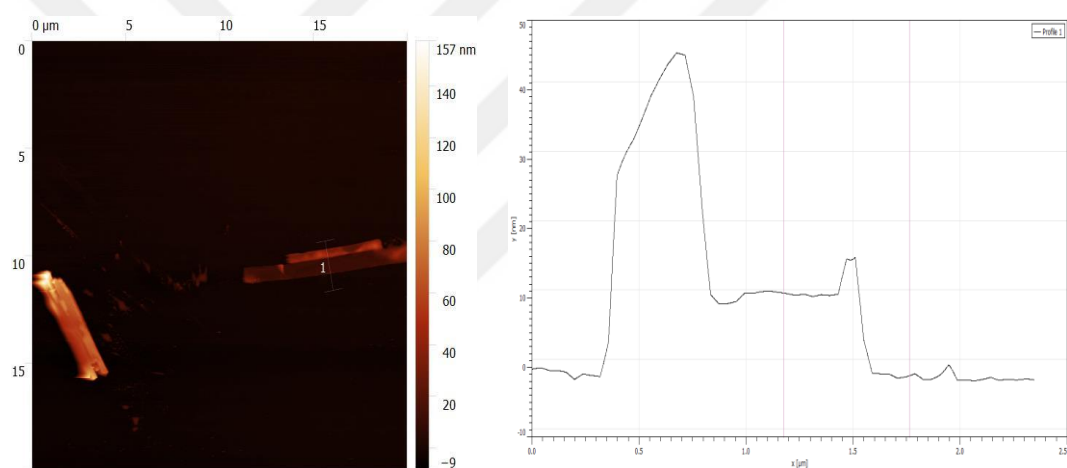
Numune TiS15,16



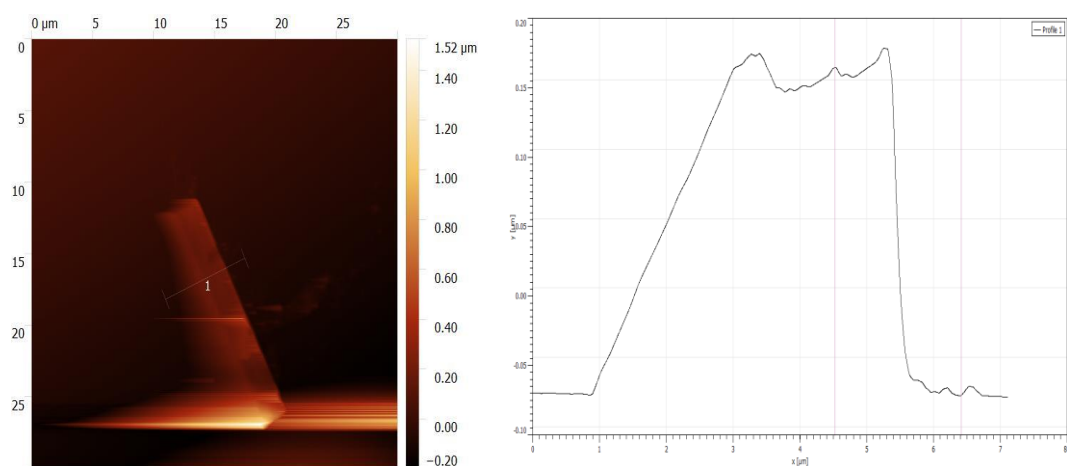
Numune TiS15,19



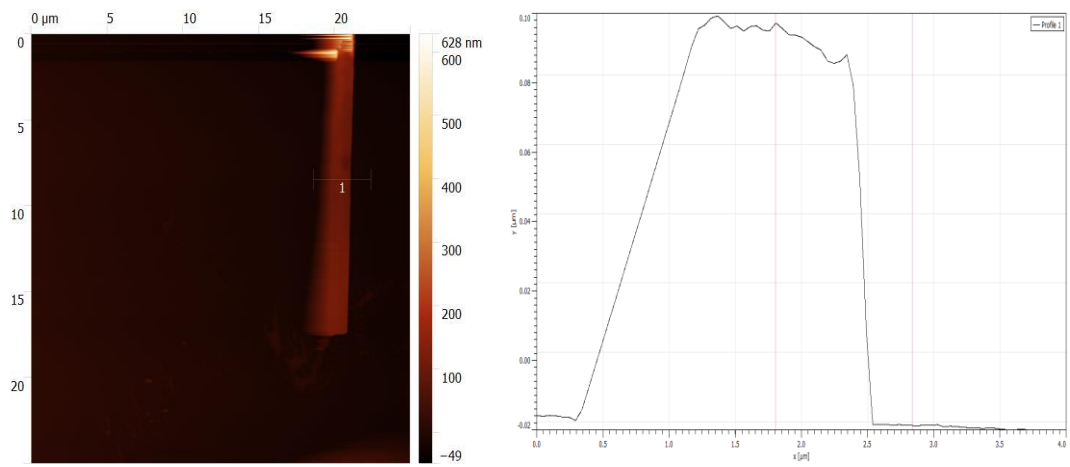
Numune TiS15,21



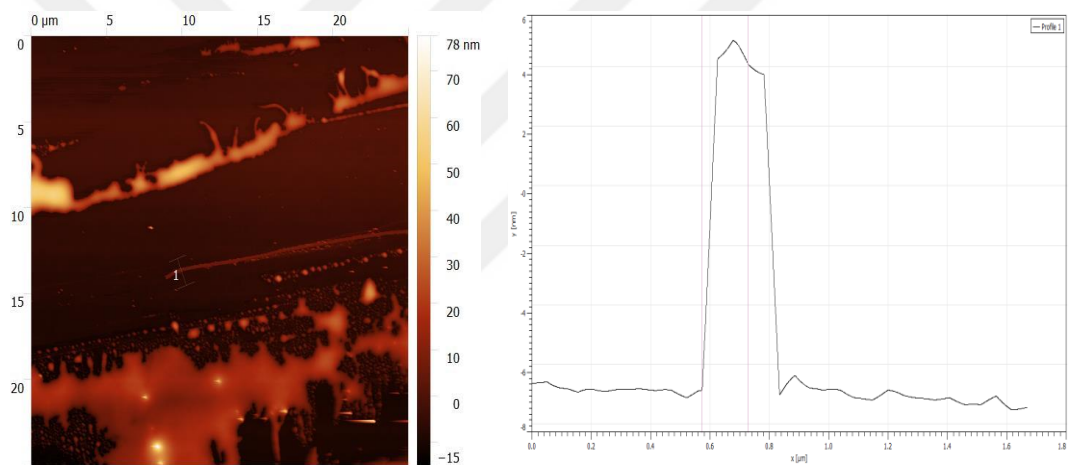
Numune TiS15,27



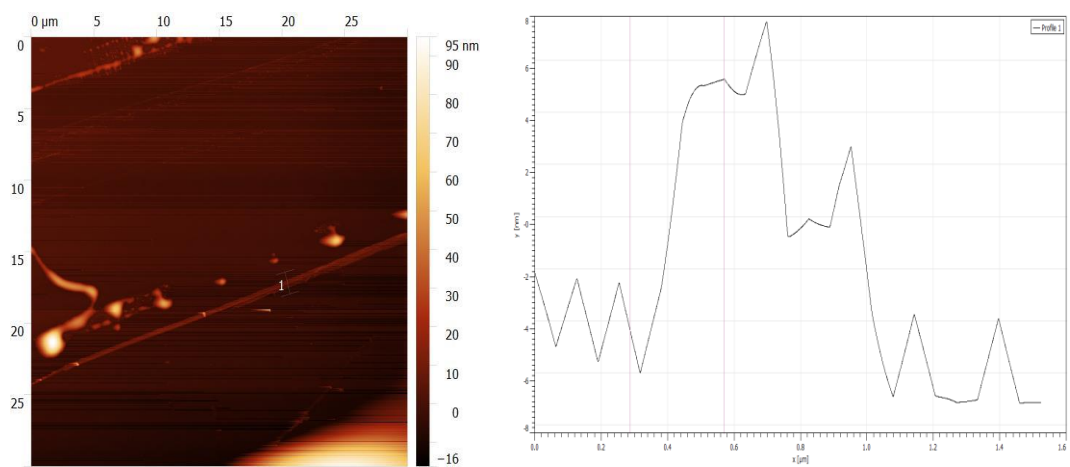
Numune TiS15,28



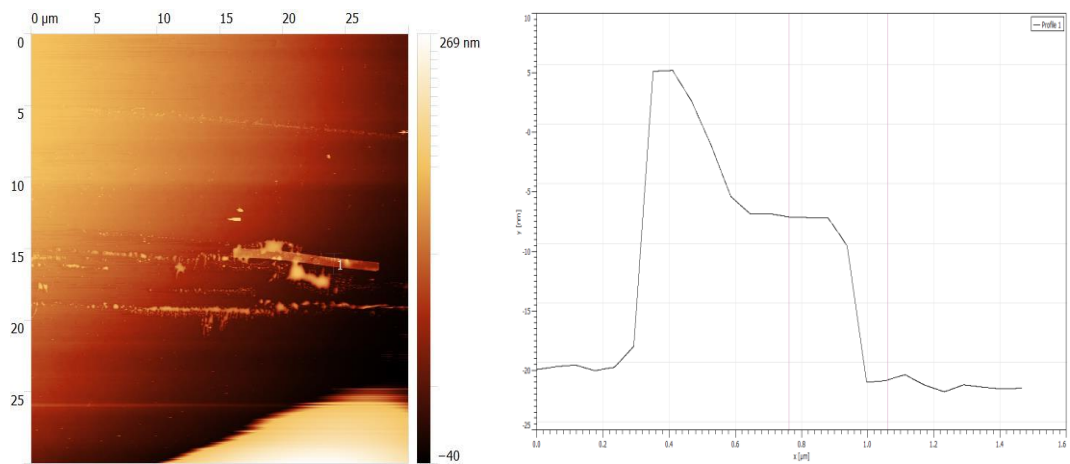
Numune TiS15,29



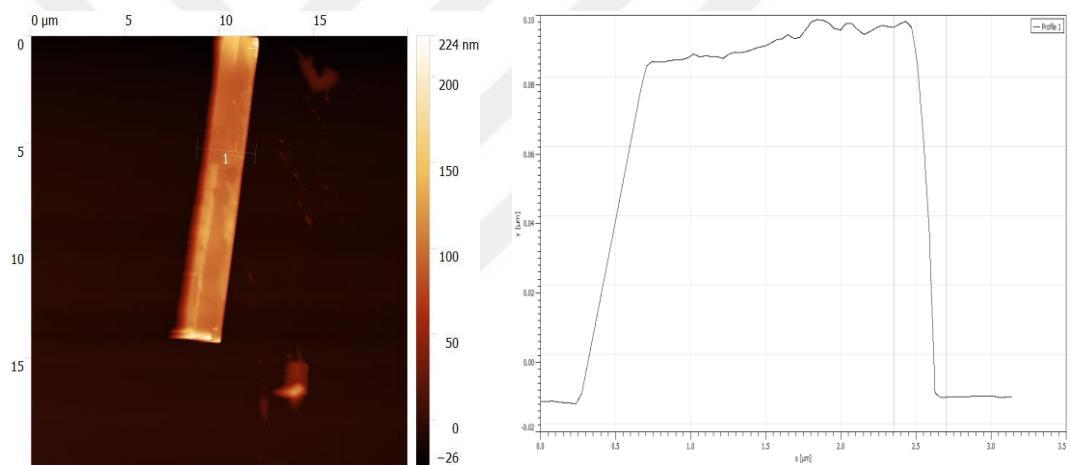
Numune TiS15,30



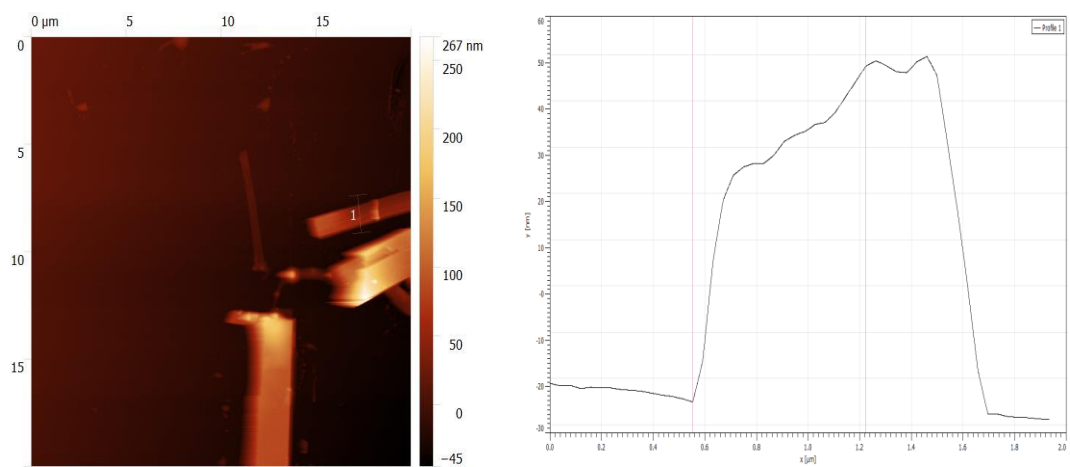
Numune TiS15,32



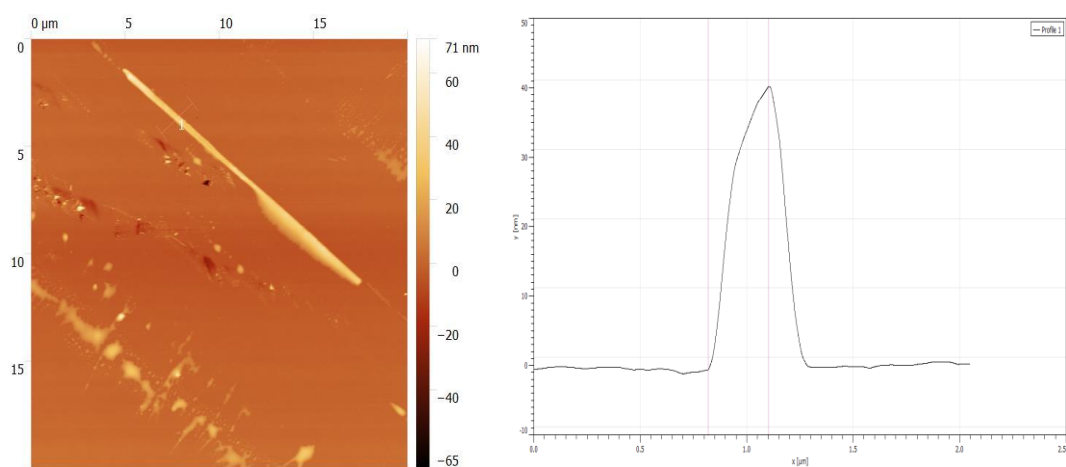
Numune TiS15,33



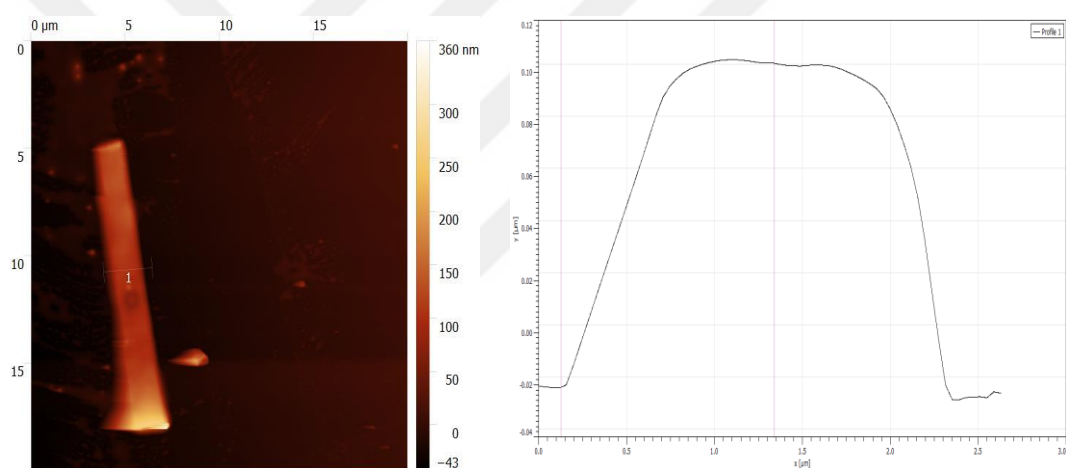
Numune TiS15,34



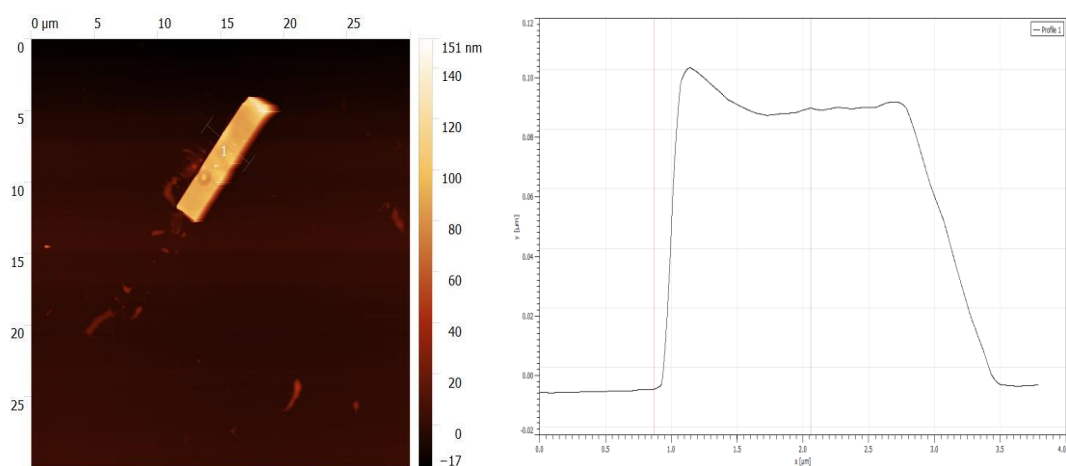
Numune TiS15,35



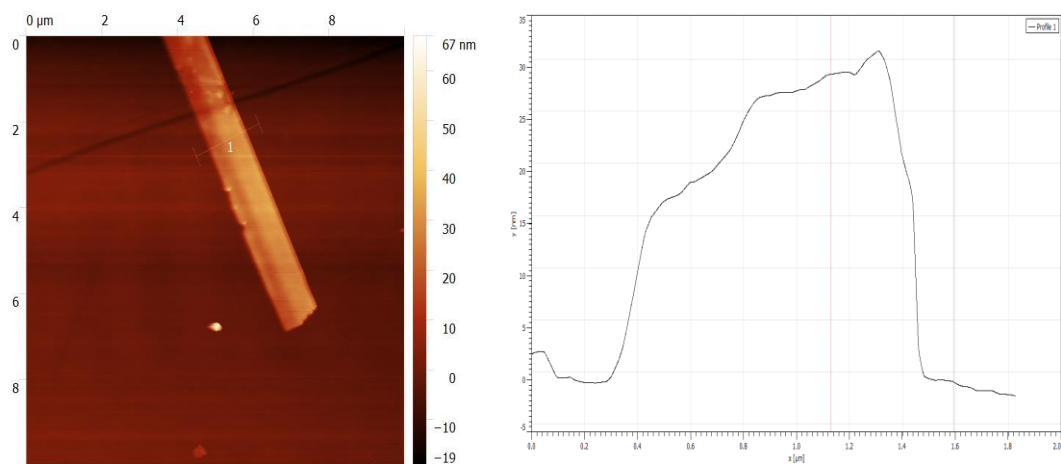
Numune TiS15,37



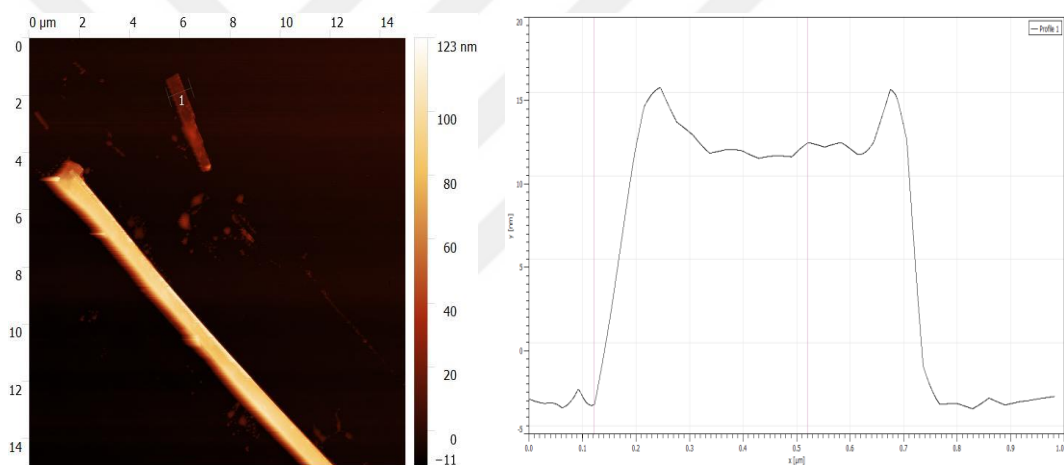
Numune TiS15,38



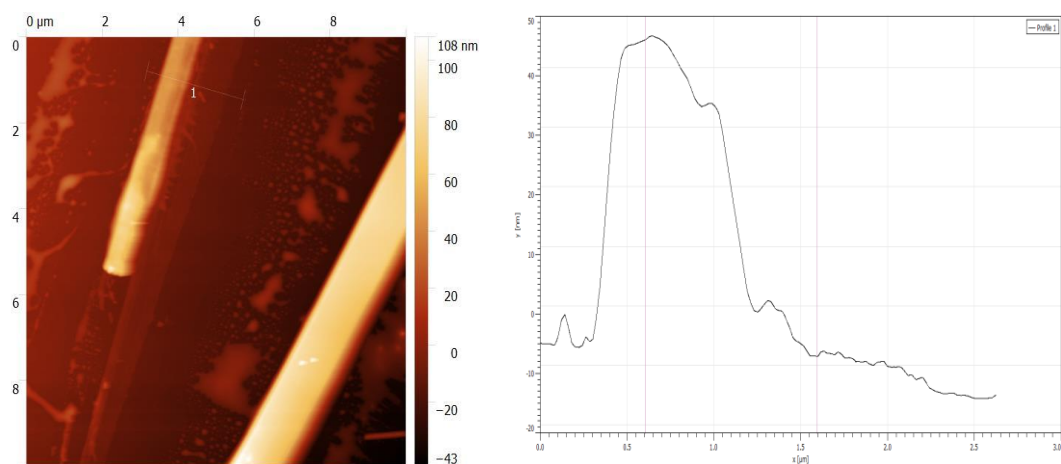
Numune TiS15,39



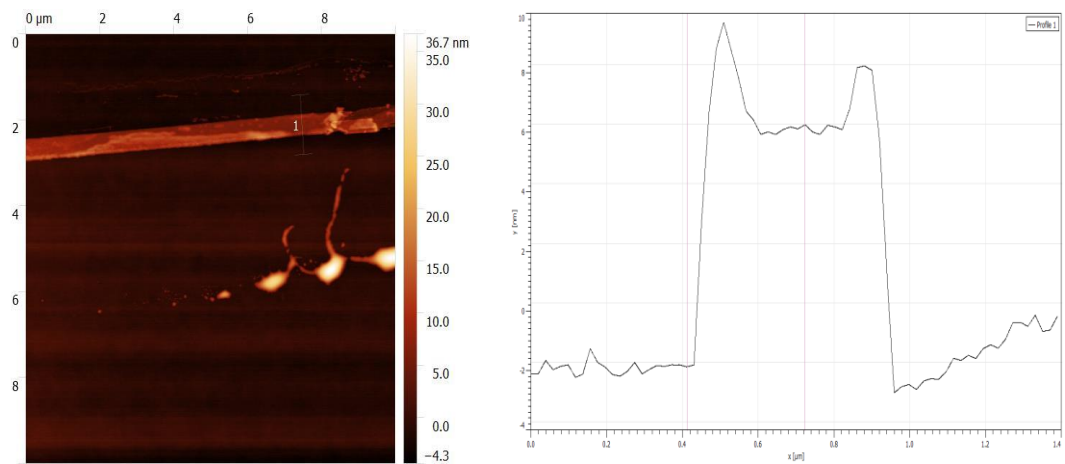
Numune TiS16,1



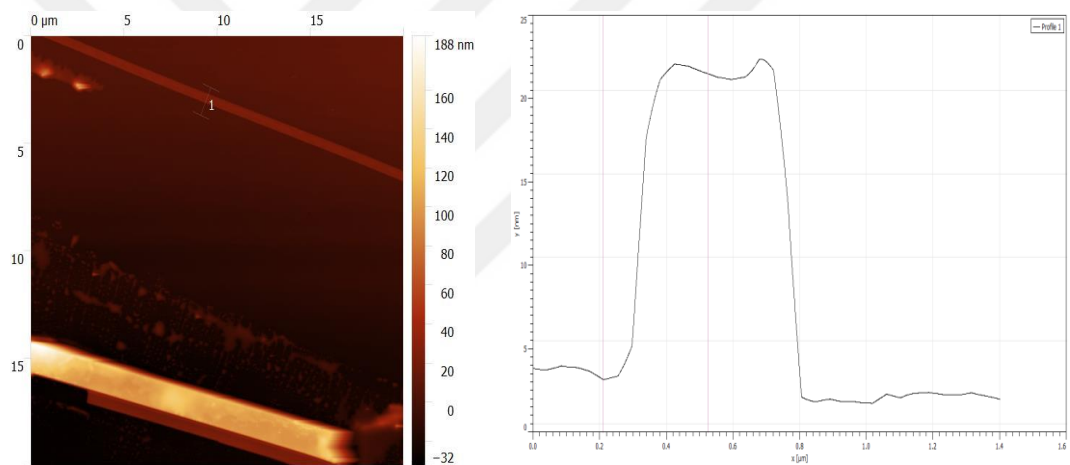
Numune TiS16,2



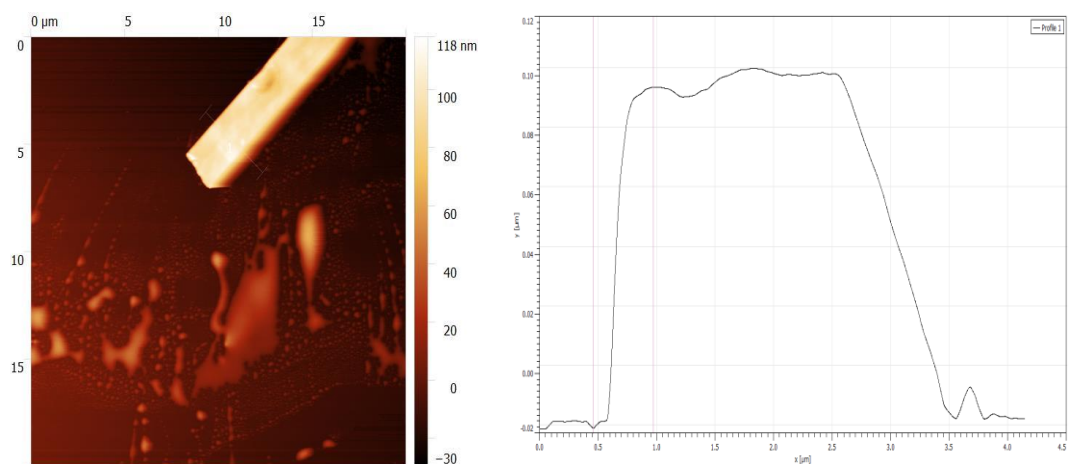
Numune TiS16,3



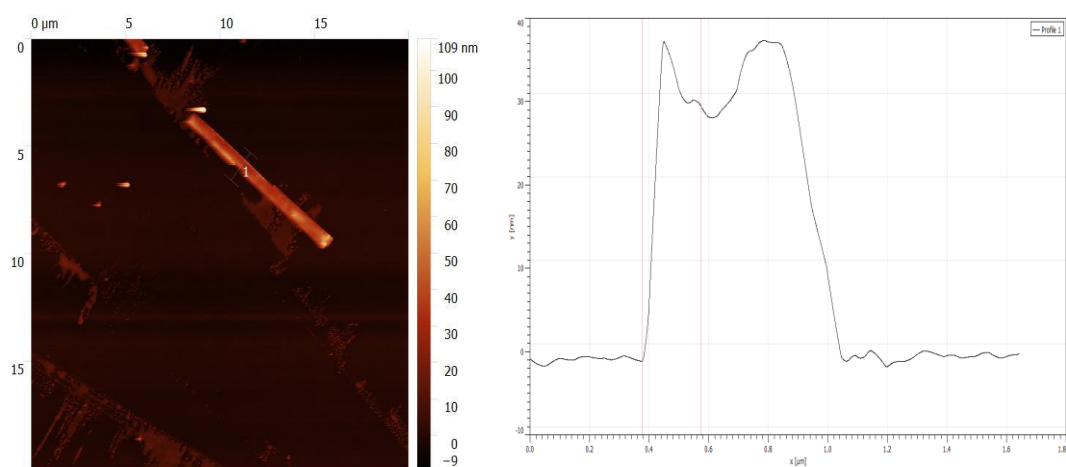
Numune TiS16,4



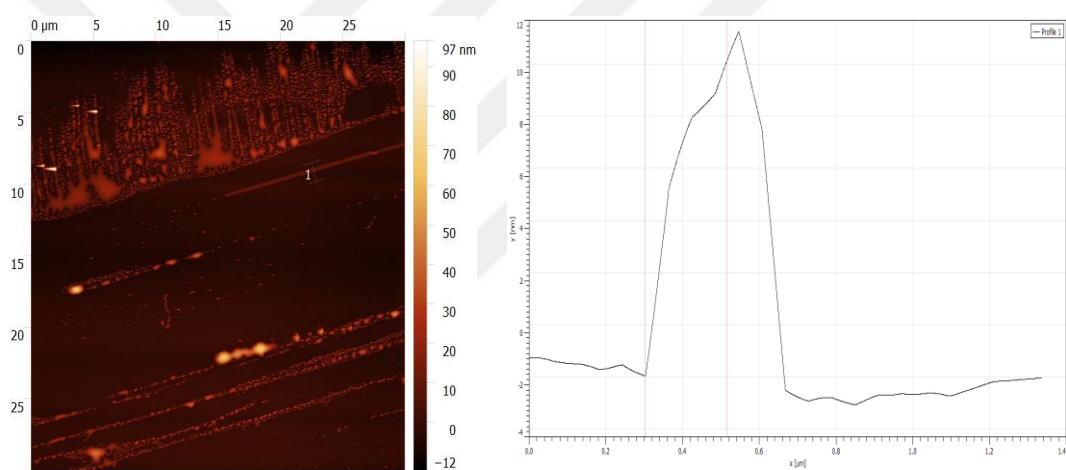
Numune TiS16,6



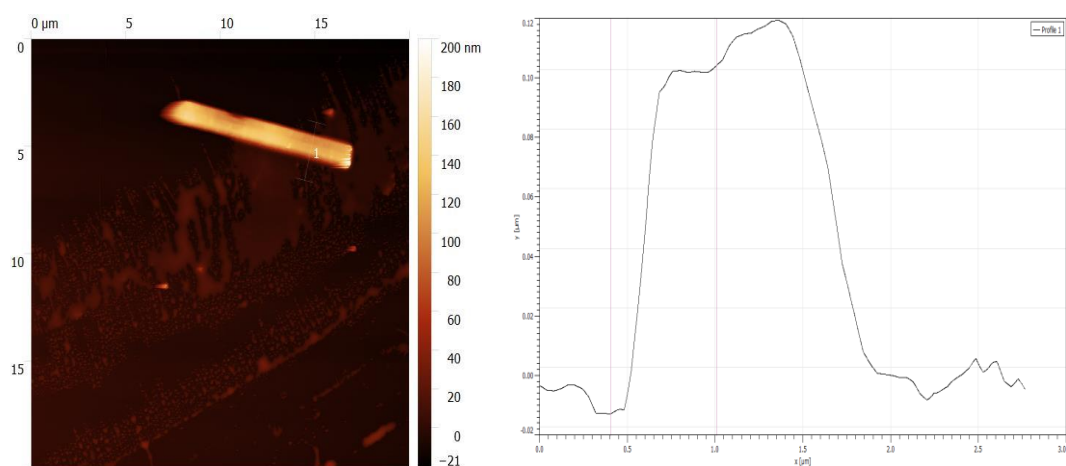
Numune TiS16,7



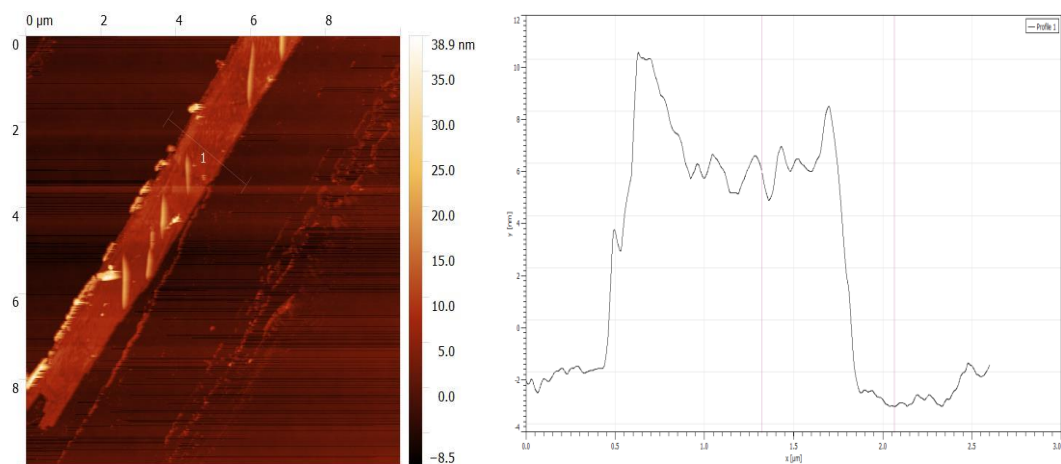
Numune TiS16,8



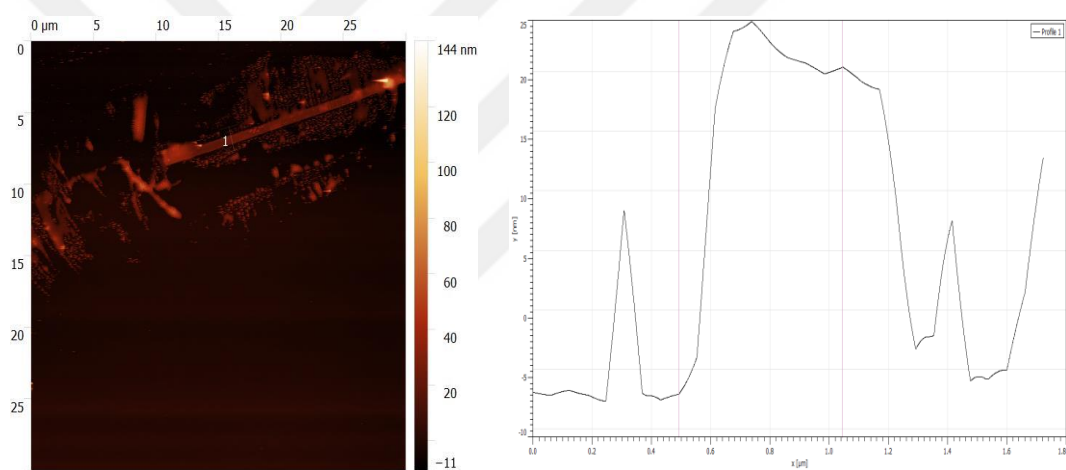
Numune TiS16,10



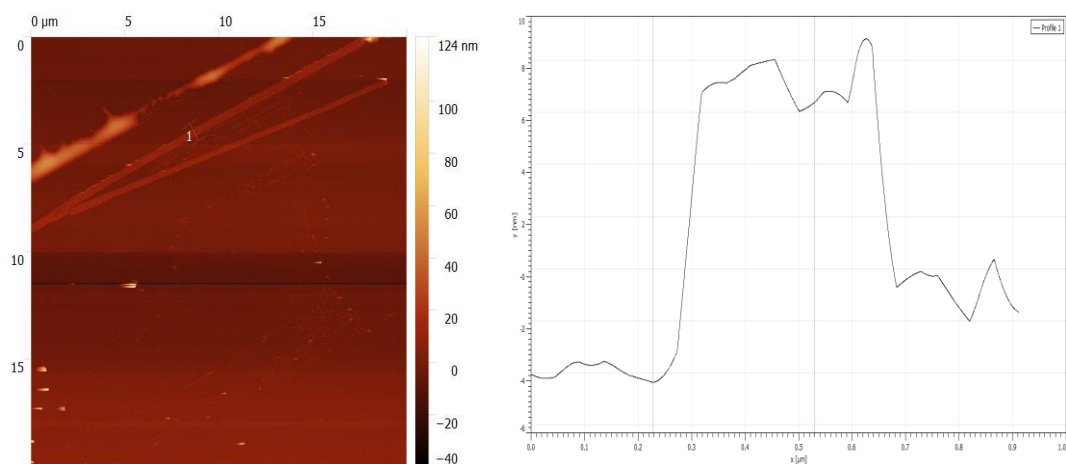
Numune TiS16,11



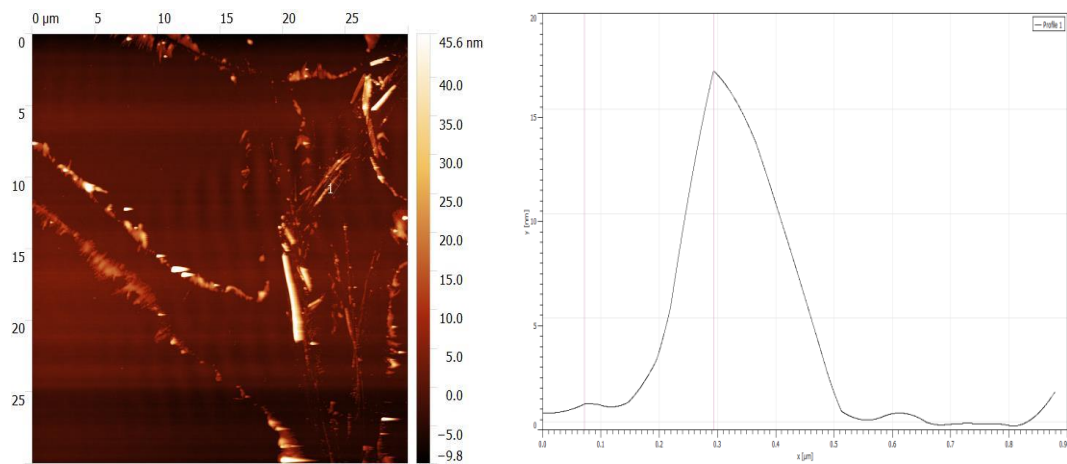
Numune TiS16,12



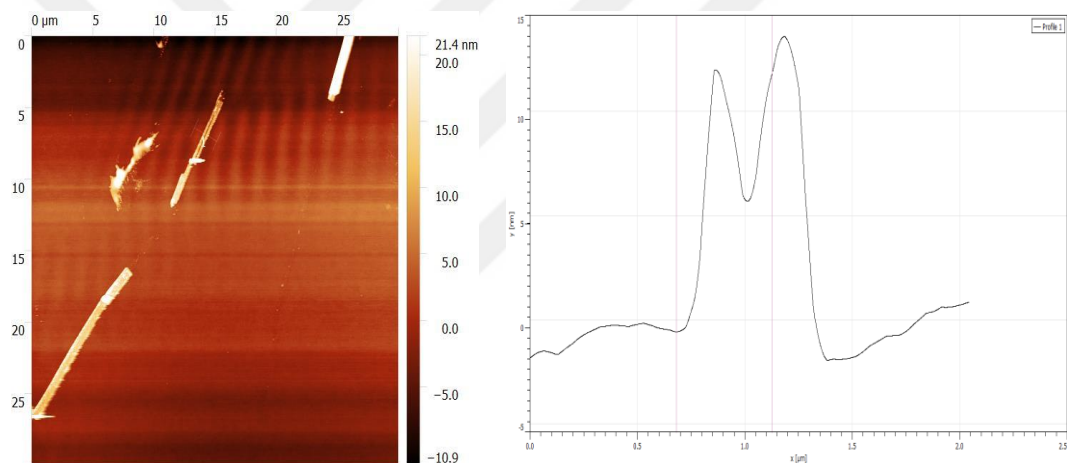
Numune TiS16,13



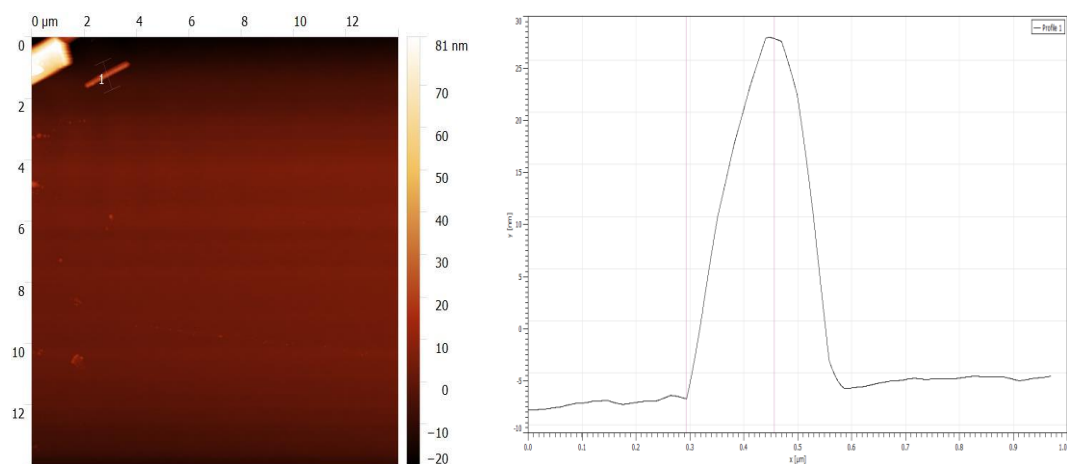
Numune TiS16,15



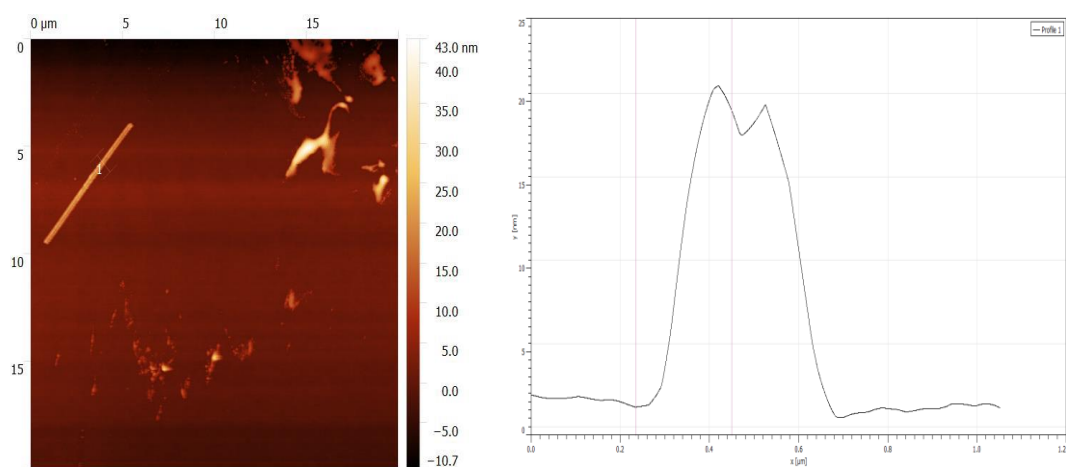
Numune TiS17,1



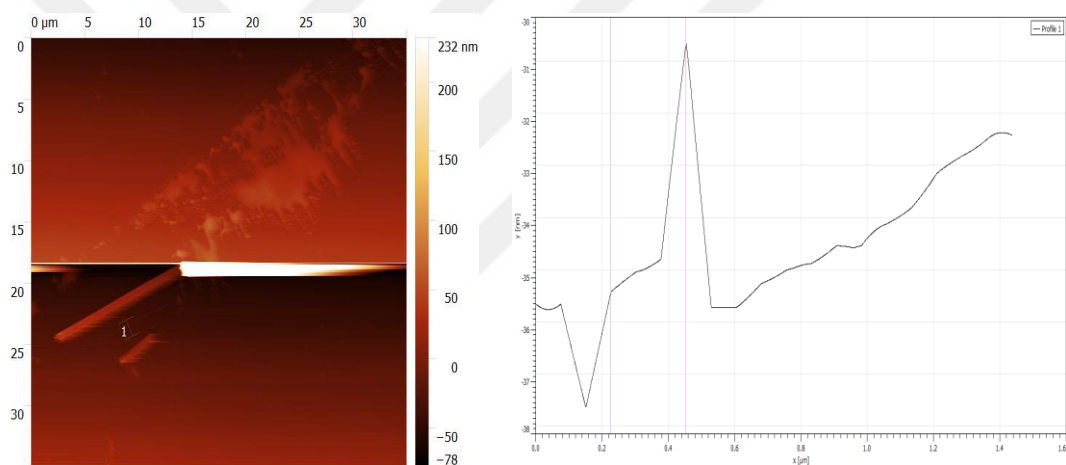
Numune TiS17,2



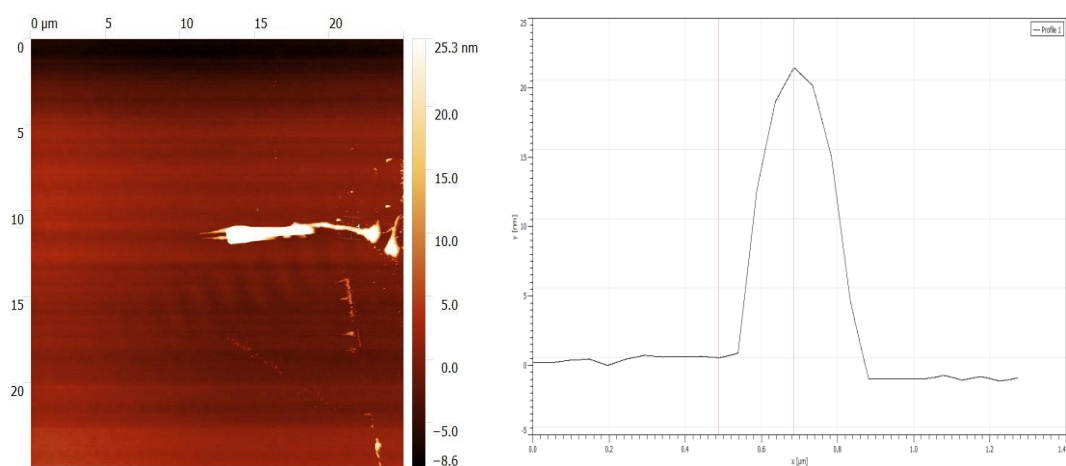
Numune TiS17,3



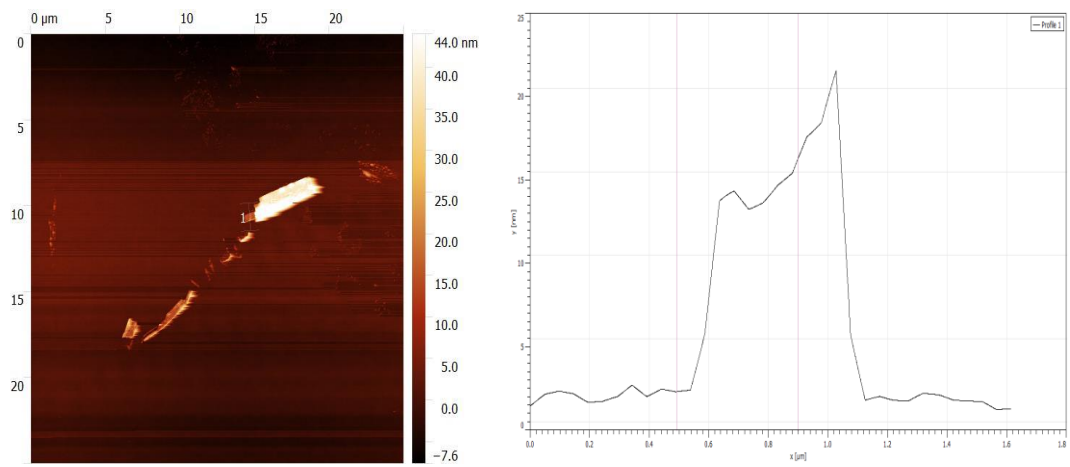
Numune TiS17,4



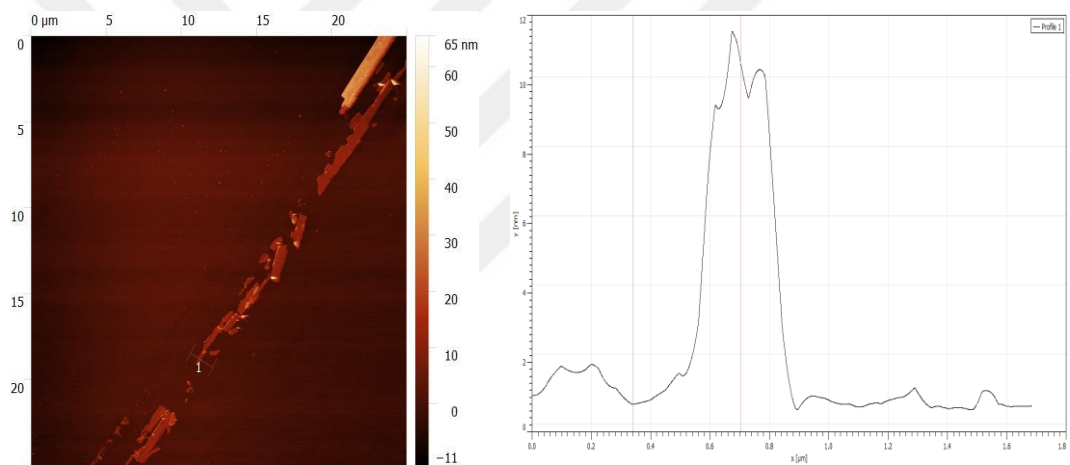
Numune TiS17,6



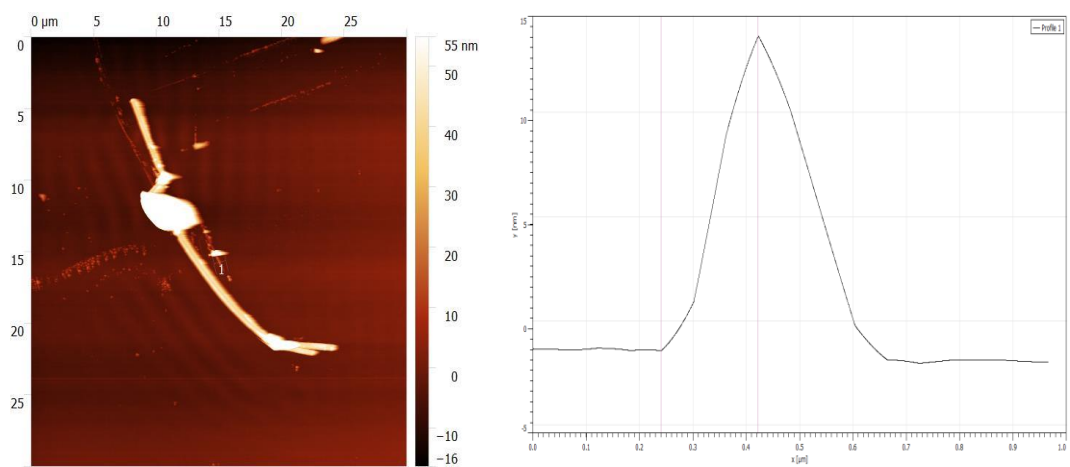
Numune TiS17,7



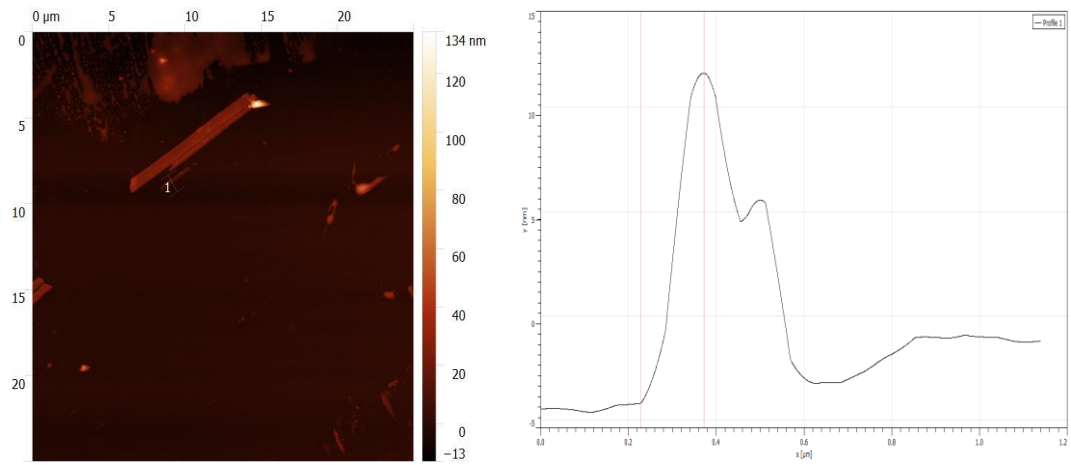
Numune TiS17,8



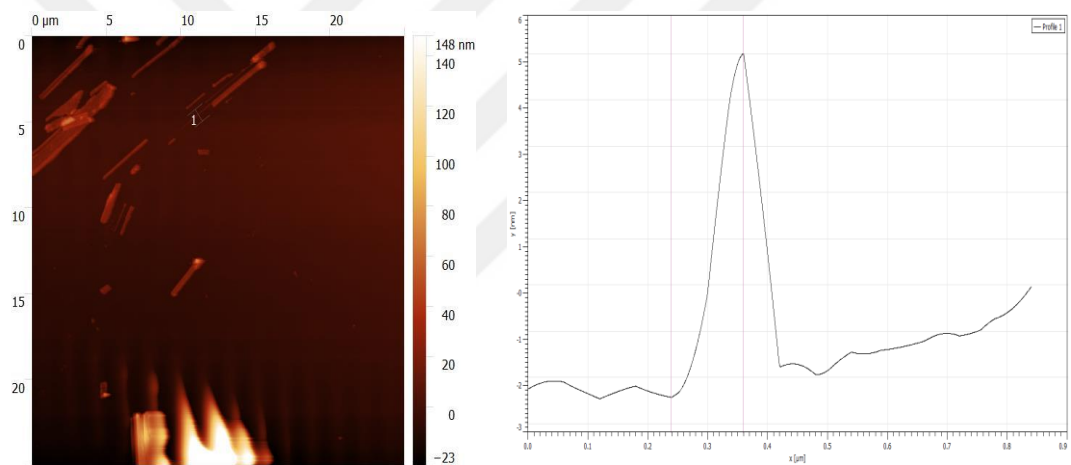
Numune TiS17,9



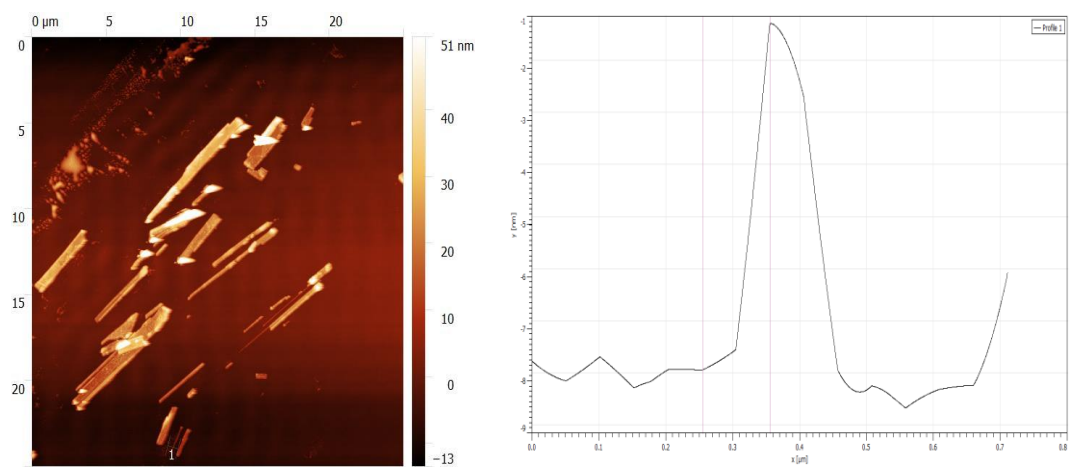
Numune TiS17,10



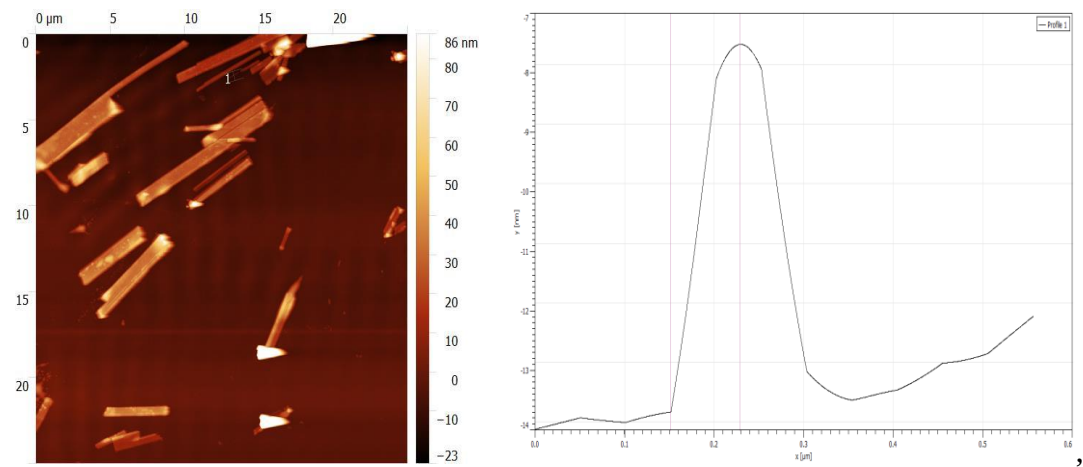
Numune TiS17,11



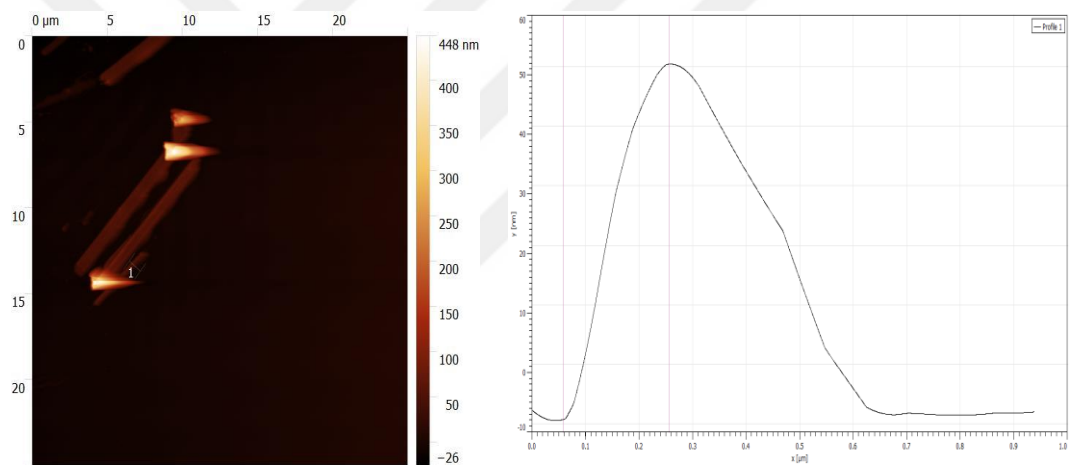
Numune TiS17,12



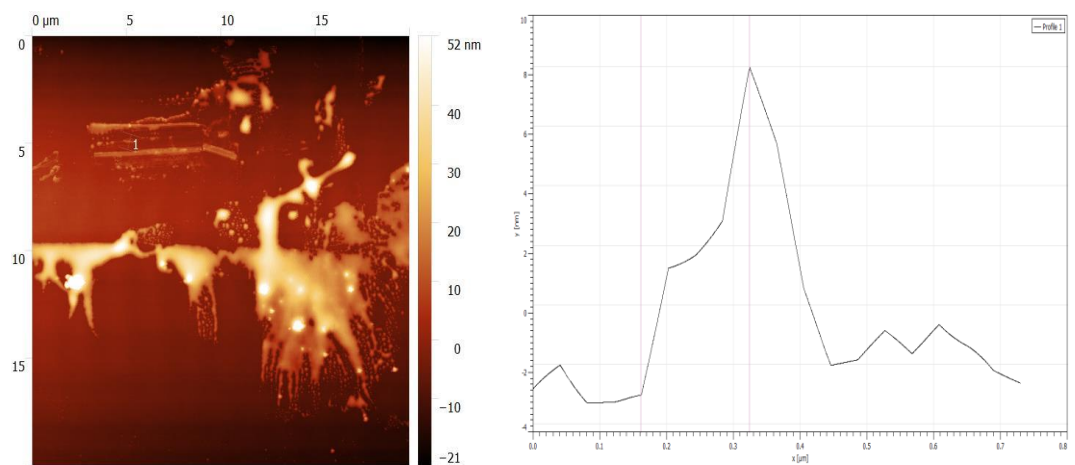
Numune TiS17,12-2



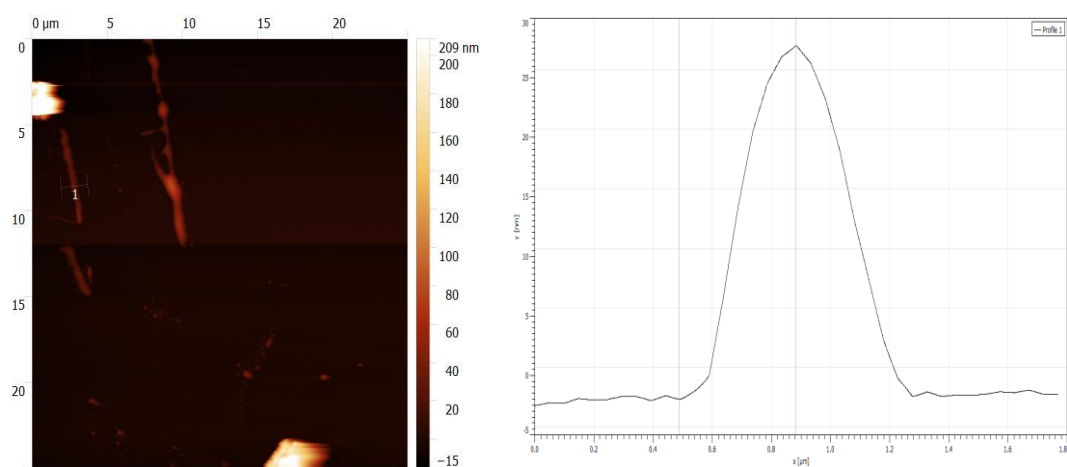
Numune TiS17,12-3



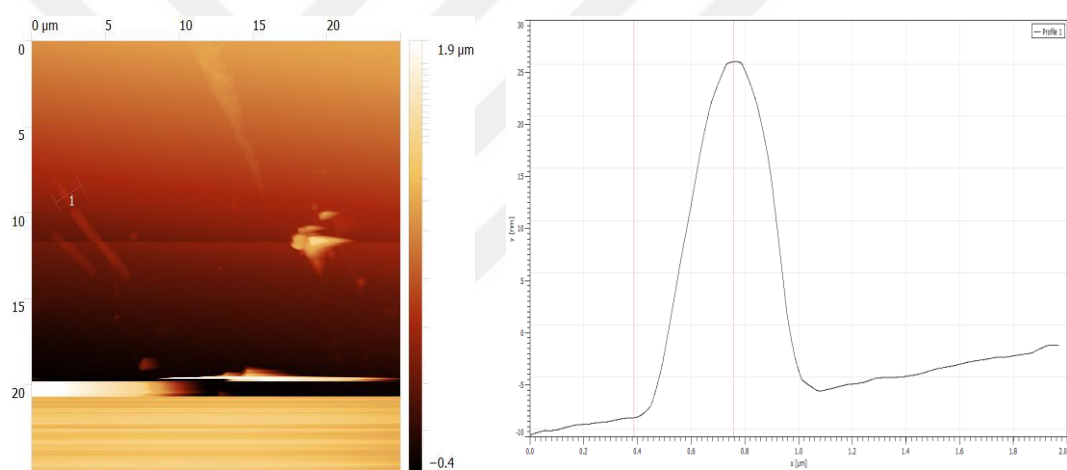
Numune TiS17,14



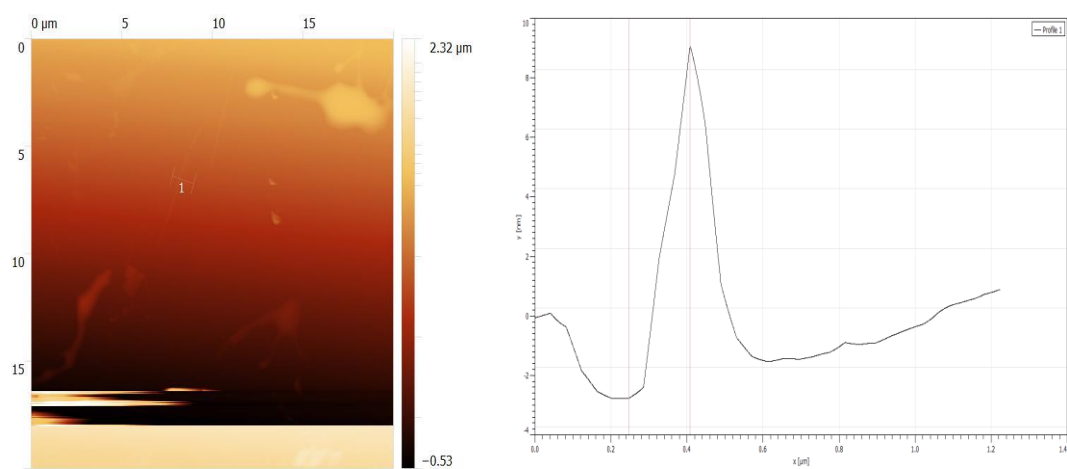
Numune TiS17,15



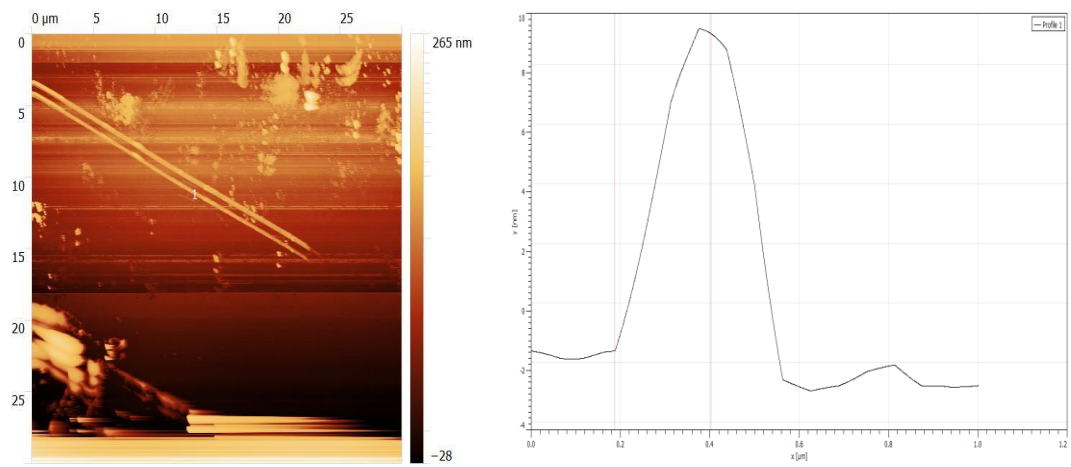
Numune TiS17,16



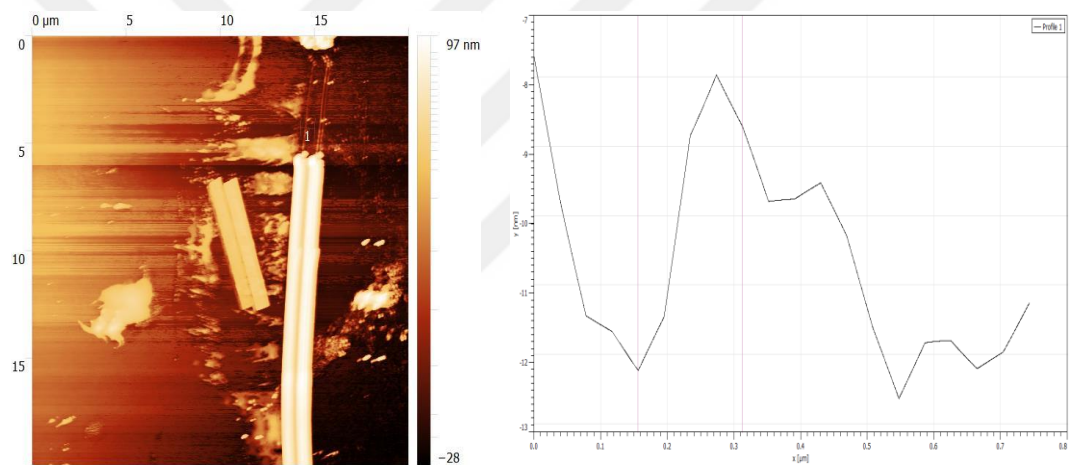
Numune TiS18,1



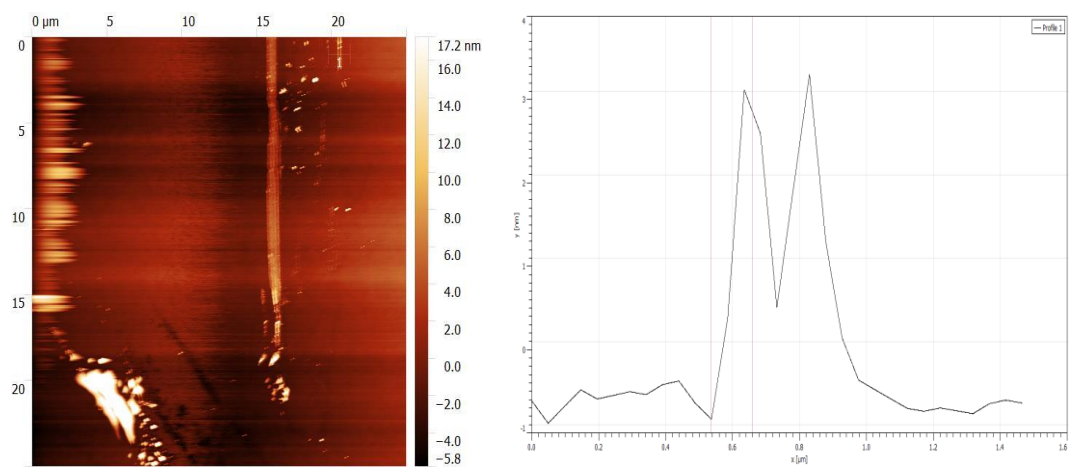
Numune TiS18,2



Numune TiS18,3

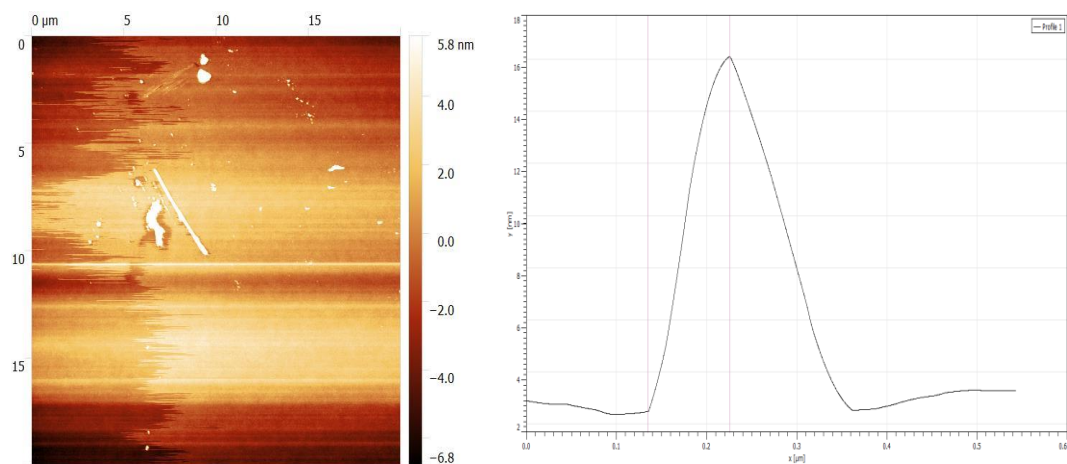


Numune TiS18,4

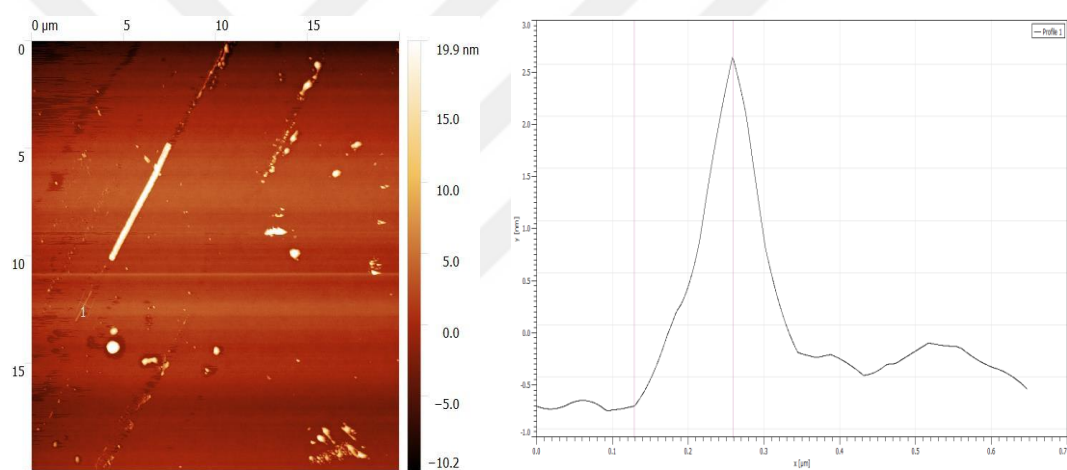


Numune TiS18,6-2

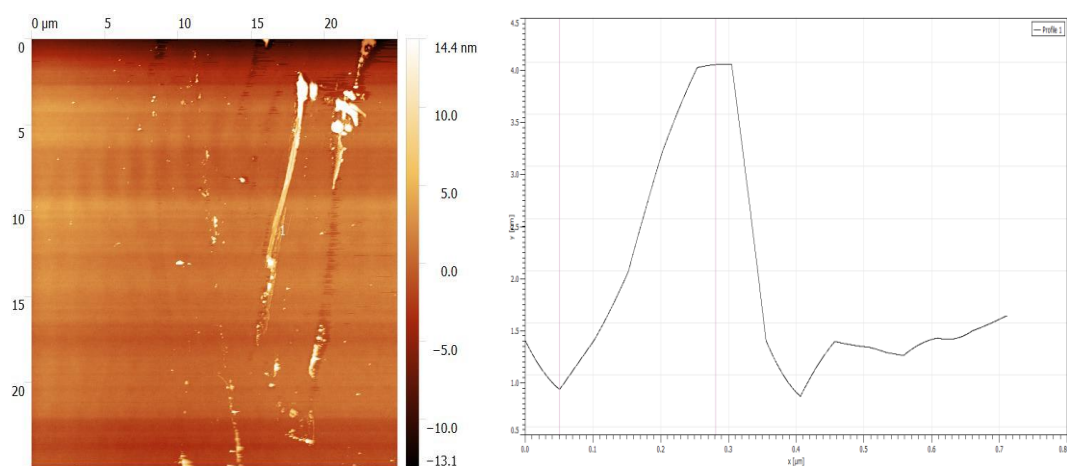
150



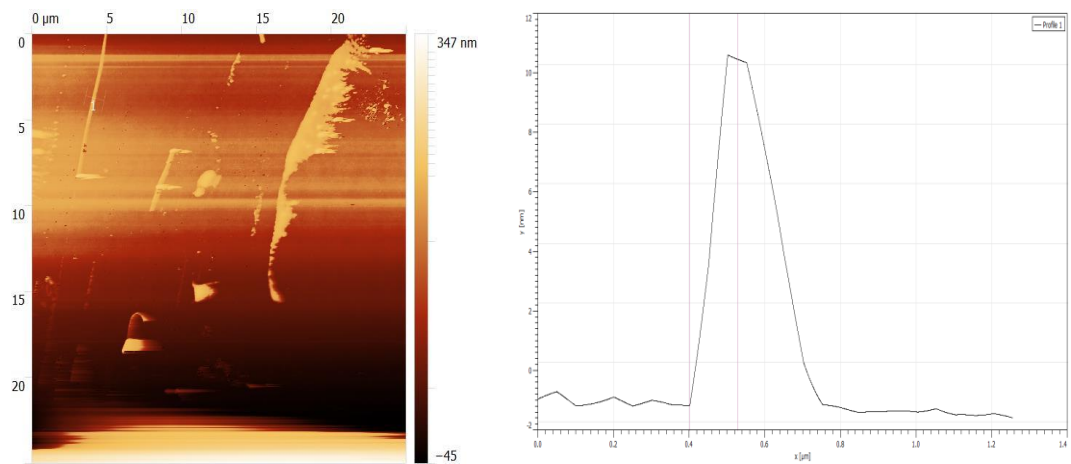
Numune TiS18,6-3



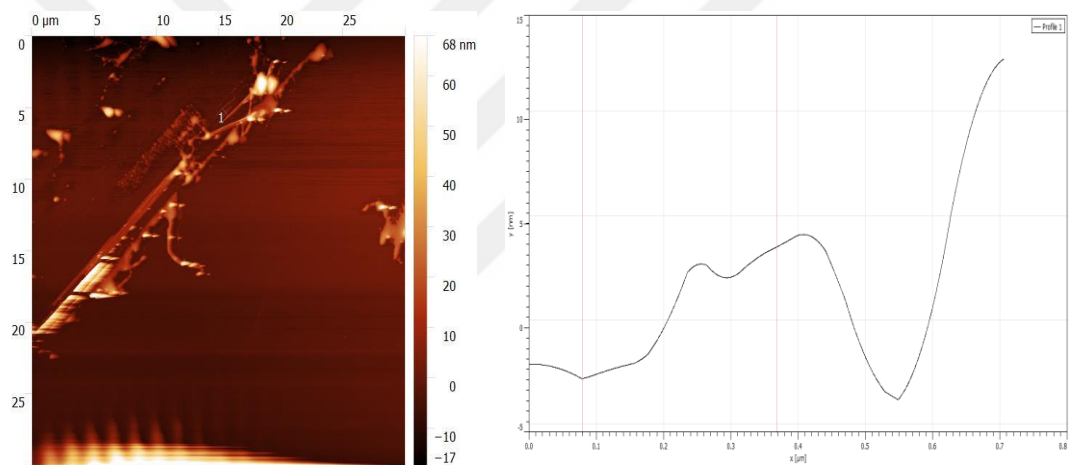
Numune TiS18,6-4



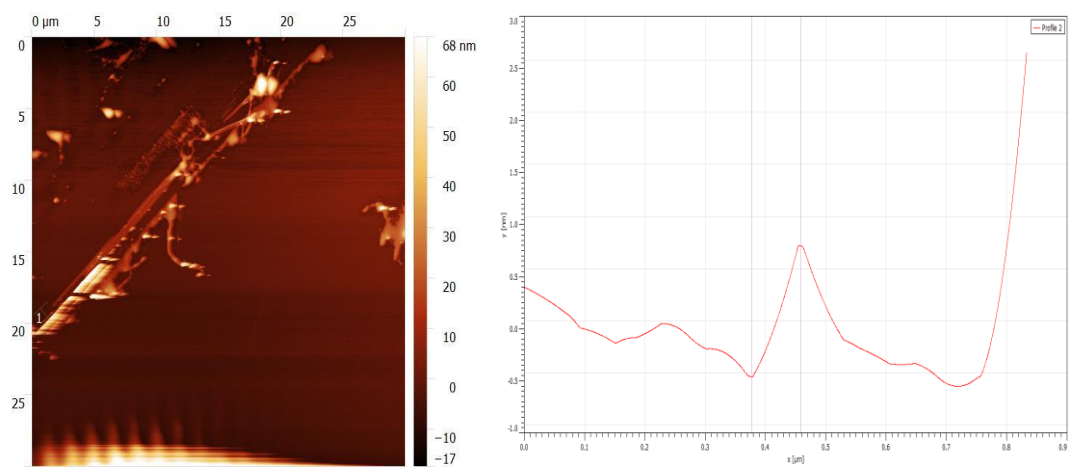
Numune TiS18,7



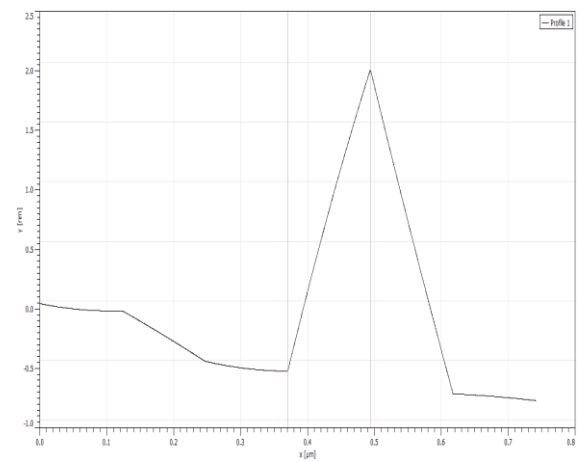
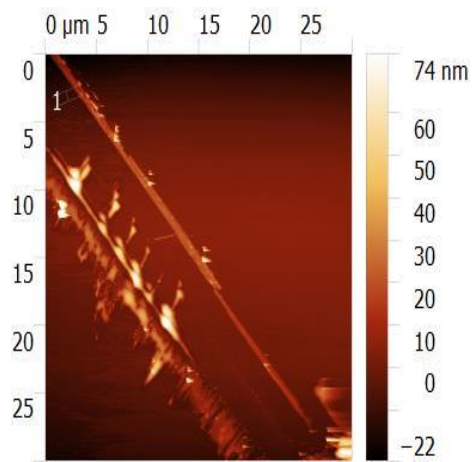
Numune TiS18,8



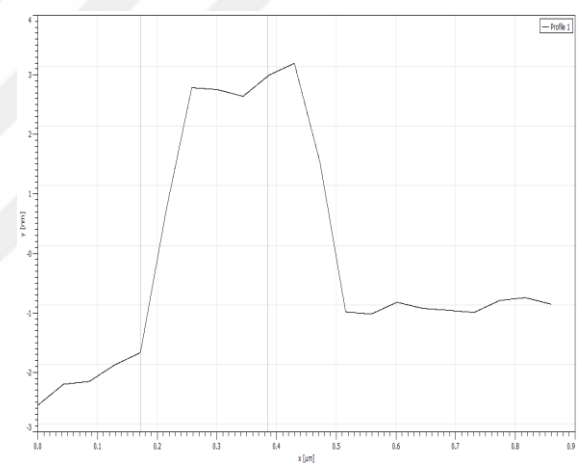
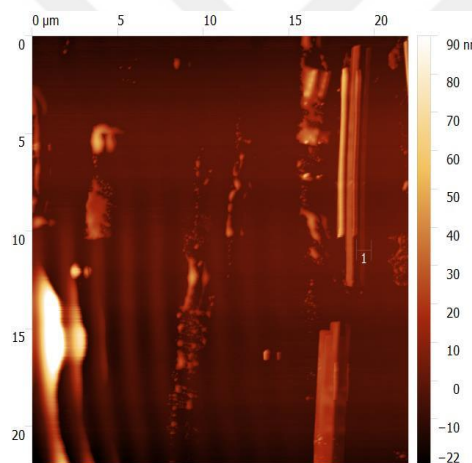
Numune TiS18,12



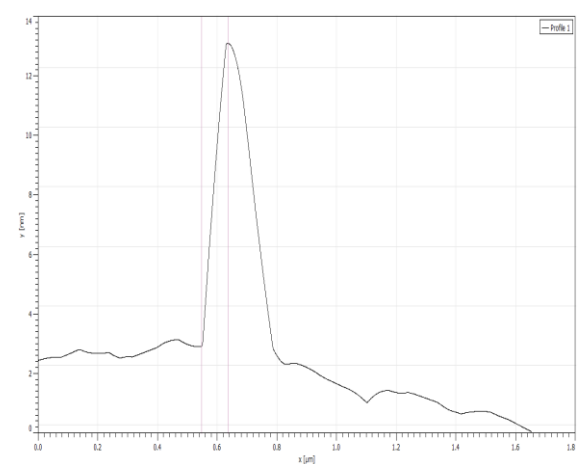
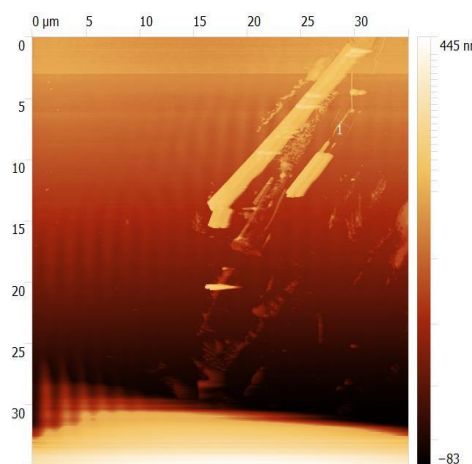
Numune TiS18,12,2



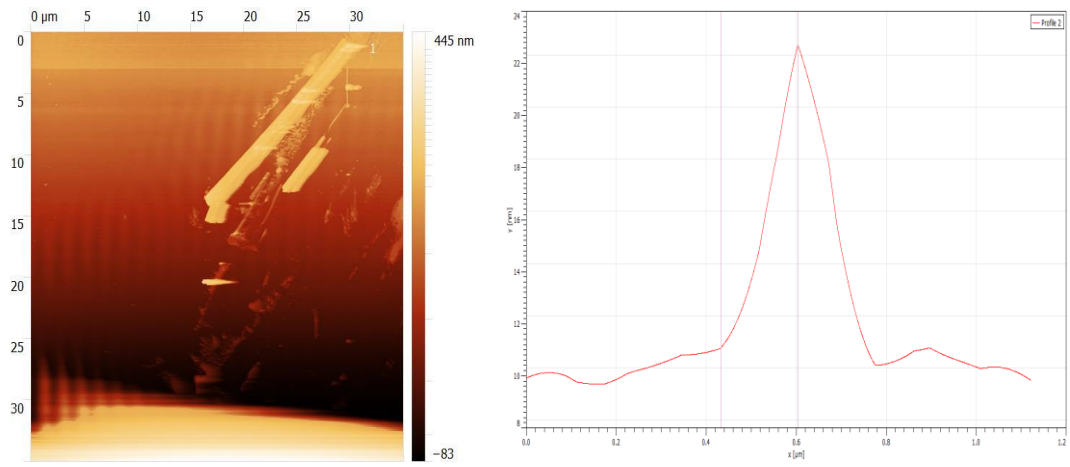
Numune TiS18,12-2



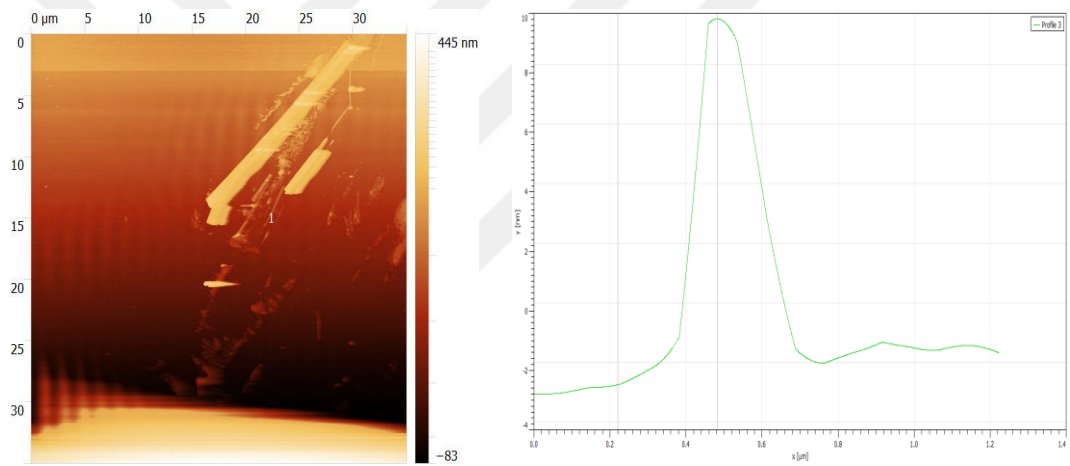
Numune TiS18,13



Numune TiS18,14-1



Numune TiS18,14-2



Numune TiS18,14-3

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Kumru’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2003 yılında girdiği Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2007 yılında mezun oldu. 2009 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya bilim dalında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2012’den beri Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmalarına devam etmektedir.

