



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GRAFEN OKSİT VE CVD GRAFEN TEMELLİ
YÜZEY ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ RAMAN
SPEKTROSKOPİSİ UYGULAMALARINDA
KULLANILACAK ALTTAŞLARIN
AKTİVİTELERİNİN KIYASLANMASI

Nagihan EMELLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı

Temmuz-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Nagihan EMELLER

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANSTEZİ

Grafen Oksit ve CVD Temelli Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi Uygulamalarında Kullanılacak Altaşların Aktivitelerinin Kıyaslanması

Nagihan EMELLER

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Muhammed Emre AYHAN

2023, 64 Sayfa

Jüri

Doç.Dr. Muhammed Emre AYHAN

Doç.Dr. Yasin Ramazan EKER

Doç.Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Dr.Öğr.Üyesi Hakan Burak KARADAĞ

Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi, icat edildiğinden beri bilimsel araştırmalar için, kimyasal ve biyolojik molekülleri saptama konusunda etkili bir analitik karakterizasyon yöntemi olarak ilgi konusu olmuştur. Ayrıca, spesifik ve eser miktarda molekülleri saptayabilmek için uygun SERS altaşlarının seçimi her zaman zor bir nokta olmuştur. İstikrarlı ve güvenilir sinyal gelişimleri elde etmek için etkili SERS altaşlarının üretimi önemlidir. Bu çalışmada, iki farklı türde grafen temelli SERS altaşının üretimini gerçekleştirerek bunların SERS aktivitelerini karşılaştırdık. Burada prob molekülü olarak Rhodamine 6G (R6G) kullandık. Kimyasal buhar biriktirmeli yöntemi ile üretilen grafen (CVDG) SERS altaşımız, 10^{-13} M'lik mükemmel tespit limiti (LOD) gösterdi. Bugüne kadar, 10^{-13} M, R6G molekülleri için büyütülmüş grafen bazlı SERS altaşında ulaşılan en düşük konsantrasyon seviyesidir. Bu sonuçlar, herhangi bir soy metal veya diğer malzemeler kullanılmadan büyütülen CVDG SERS altaşımızın oldukça hassas olduğunu gösterdi. Geniş yüzey alanına sahip esnek ve şeffaf bir SERS altaşı istendiğinde, CVD grafen (CVDG) SERS altaşları daha uygun olurken, toz, koloid ve ince film SERS uygulamalarında modifiye grafen oksit (MGO) tercih edilebilir. MGO, yüksek konsantrasyonda R6G çözeltisinde CVDG ve SiO₂ referans altaşlarına kıyasla daha iyi sinyal yükseltme performansı gösterdi. Altaşların SERS aktivitelerindeki farklılıklar, CVDG ve MGO arasındaki kimyasal, elektriksel, optik ve yüzey özelliklerindeki farklılıklar açısından ayrıntılı olarak tartışıldı. Rezonant olmayan grafen bazlı SERS altaşların aktivitelerini anlamak, yeni nesil Raman spektrometre cihazları açısından çok önemlidir. Üretilen malzemelerimiz, diğer rezonant metal nanopartiküller ile modifiye edilebilir ve belirli moleküllerin hassas tespitinde güvenilir SERS altaşların olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: CVD, Grafen, Grafen oksit, SERS

ABSTRACT

MS THESIS

Comparison of the Activity of Graphene Oxide and CVD Graphene-Based Substrates to be Used in Surface Enhanced Raman Spectroscopy Applications

Nagihan EMELLER

**THE INSTITUTE OF SCIENCE
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN METALLURGICAL AND METATERIALS ENGINEERING**

Advisor: Assoc. Prof. Muhammed Emre AYHAN

2023, 62 Pages

Jury

Doç.Dr. Muhammed Emre AYHAN

Doç.Dr. Yasin Ramazan EKER

Doç.Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Dr.Öğr.Üyesi Hakan Burak KARADAĞ

Surface-enhanced Raman spectroscopy has been a popular topic of scientific discussion since its invention, as it is an effective analytical characterization method for the detection of biological and chemical molecules. Also, the selection of a suitable SERS substrate is always a challenge for specific molecules and trace amounts. To achieve consistent and reliable signal development, the fabrication process of the SERS substrate is important. In this work, two different types of graphene-based SERS substrates were fabricated and a comparison was made between these substrates. Rhodamine 6G (R6G) was used as the probe molecule for this study. Our graphene (CVDG) SERS substrates prepared by chemical vapour deposition method achieved a perfect limit of detection (LOD) of 10^{-13} M. To date, the value of 10^{-13} M is the lowest concentration value ever achieved for the graphene-based SERS substrates, growth for R6G molecules. These results show that our CVDG SERS substrate is quite accurate. When a substrate that is transparent, flexible and with a large surface area is desired, it corresponds to CVD graphene (CVDG) SERS substrates, on the other hand, for the applications of dust, colloid and thin film SERS modified graphene oxide (MGO) may be more suitable. MGO showed better signal development than the reference substrates CVDG and SiO₂ in high concentrations of R6G solution. The differences between the substrates in terms of their SERS activities were discussed in detail from the aspect of chemical, electrical, optical properties and surface morphology of CVDG and MGO. It is crucial to understand the development of enhancement process activities of non-resonant materials for the new generation of Raman spectroscopy instruments. The materials we have produced can be used as reliable SERS substrates for the detection of certain sensitive molecules and can also be modified with other resonant nanoparticles.

Keywords: CVD, Graphene, Graphene Oxide, SERS

ÖNSÖZ

Çalışmalarımnda, lisans ve yüksek lisans öğrenim sürecimde, bana her daim yol gösteren, tüm sorunlarımda yanımda olup çözümleri için yardımcı olan, akademik bilgi ve birikimini benimle paylaşmaktan kaçınmayan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Muhammed Emre AYHAN'a, çalışma sürecimde bilgi ve öğretileriyle yanımda olan Dr. Öğr. Üyesi Faysal SELİMOĞLU'na, tez çalışmamın deney aşamalarındaki laboratuvar sürecimde lisans eğitimimde olduğu gibi yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hakan Burak KARADAĞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan, bana her kararında güvenip yoluma ışık tutan sevgili babam Kenan EMELLER'e, annem Serap EMELLER'e ve ablam Büşra EMELLER SARI'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olduğunu bildiğim beni her umutsuzluğa kapıldığımda cesaretlendirip arkamda olan Berkay SEÇKİN'e sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Nagihan EMELLER
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	i
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	iii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Karbon	1
1.1.1. Nanokarbon.....	2
1.1.2. Grafen.....	2
1.1.3. Grafen Uygulama Alanları	4
1.1.4. Grafen Oksit	5
1.1.5. Grafen Oksit Uygulama Alanları	6
1.2. Raman Spektroskopisi	7
1.2.1. Saçılma Teorisi ve Raman Saçılması.....	8
1.2.2. Raman Spektroskopisinin Çalışma Prensipleri.....	10
1.2.3. Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi	11
1.2.4. SERS Uygulama Alanları.....	14
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	15
2.1. Grafen Eldesi.....	15
2.1.1. Kimyasal Buhar Biriktirme	15
2.1.2. Eksfoliasyon	16
2.1.3. Epitaksiyel Büyütme (SiC'nin Yüksek Sıcaklıkta Bozunması)	17
2.1.4. Grafen Oksidin İndirgenmesi	18
2.2. Grafen Oksit Üretimi	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Kullanılan Kimyasallar	21
3.2. Modifiye Edilmiş Yöntem ile Grafen Oksit Sentezi.....	21
3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Grafen Sentezi	24
3.4. Kullanılan Cihazlar	25
3.5. Analiz Yöntemleri.....	25
3.5.1. Raman Spektroskopisi.....	25
3.5.2. X-Işını Kırınımı Cihazı (XRD).....	26
3.5.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi	26
3.5.4. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)	27

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	28
4.1. Karakterizasyonlar	28
4.1.1. Raman Spektroskopisi Analizi	28
4.1.2. X- Işını Kırınım (XRD) Analizi	30
4.1.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi Analizi	31
4.1.4. Alan Emisyonlu Elektron Mikroskobu (FE-SEM) Analizi	33
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
5.1. Sonuçlar	41
5.2. Öneriler	43
6. KAYNAKLAR.....	44



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	: Konsantrasyon (M)
E	: Young modülü (GPa)
I	: Şiddet (herhangi birim)
I _D	: Raman spektroskopisi D bandı
I _G	: Raman spektroskopisi G bandı
IPB	: Düzlem içi bükülme (cm ⁻¹)
k	: Termal iletkenlik (W/mK)
K	: Sıcaklık (K)
λ	: Dalga boyu (nm)
μ	: Mobilite (cm ² /Vs)
n	: Katsayı sabiti
OG	: Optik Geçirgenlik (%)
OPB	: Düzlem dışı bükülme (cm ⁻¹)
t	: Zaman (dk)
T	: Sıcaklık (Celsius- Kelvin)
θ	: Açık (°)
ω	: Açısal hız (rpm)
YA	: Yüzey alanı (m ² /g)

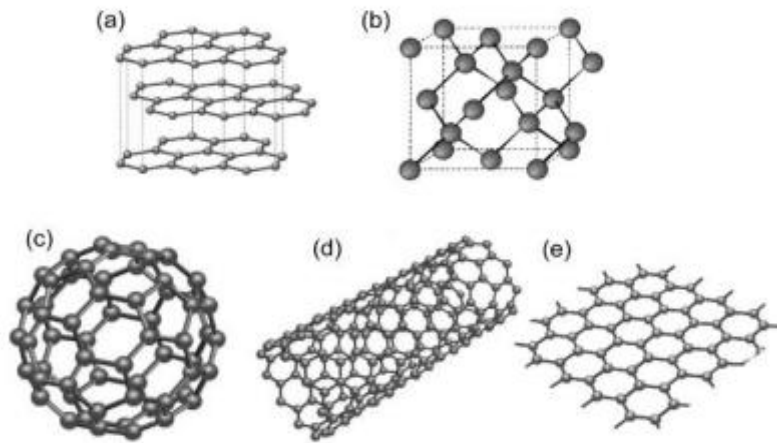
Kısaltmalar

C	: Karbon elementi
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
CVDG	: Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle elde edilmiş grafen
D	: Düzlemsel boyut
DIW	: Deiyonize su
EDS	: Enerji dispersiv spektrum
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını
FE-SEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	: Grafen oksit
LP	: Alçak basınç
MGO	: Modifiye edilmiş yöntem ile elde edilmiş grafen oksit
MHM	: Modifiye edilmiş Hummers yöntemi
PMMA	: Polimetil metakrilat
R6G	: Rhodamine 6G iz boyası
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SERS	: Yüzey güçlendirilmiş raman spektroskopisi
UV	: Kızıl ötesi
XRD	: X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

1.1. Karbon

Karbon “C” simgesi ile gösterilen bir elementtir atom numarası 6’dır ve periyodik tablonun 4A grubunda yer almaktadır. Karbon doğada en çok bulunan elementlerden biri olmakla birlikte her daim özellikleri dikkat çekmiştir. Ayrıca Karbon, organik kimyanın da temelini oluşturmaktadır. Karbon atomları kendi aralarında sp^3 , sp^2 ve sp şeklinde üç farklı bağlanma (etkileşme) gösterirler bu bağlanmalar bağlanma şekilleri ile ilişkilidir. Karbon elementi, her üç bağlanma geometrisini gösterebilen üç hibritleşmeyi de yapabilen tek element olması bakımından istisnai ve eşsiz bir özelliğe sahiptir ve bu özellik karbonun 0D'dan 3D'ya kadar farklı yapıda oluşturabilmesine olanak sağlamaktadır [Harris, Peter, J.F., 2004; Ahıska, G., 2009].



Şekil 1.1 Karbonun Allotropları: a) Grafit (2D), b) Elmas (3D), c) Fulleren (0D), d) Karbon nanotüp (1D), e) Grafen [İçkecan, D., 2017]

Bir elementin uzayda farklı şekillerde dizilmesiyle oluşturduğu yapılara o elementin allotropları denilmektedir. Bu allotropların kimyasal özellikleri aynı iken fiziksel özellikleri ve moleküler geometrileri farklıdır. Karbon atomunun bugüne kadar bilinen 5 farklı allotropu vardı bunlar; amorf karbon, grafit, elmas, fulleren ve karbonnanotüptür [Hsiao, M.C., v.d., 2011; Choi, H.J., v.d., 2012]. Bu konuda yapılan çalışmalar sonucunda 2004 yılında 2D karbon formu olan grafende allotropların arasında yerini almıştır [Arseven, M., 2011]. Bu allotropların özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1 Karbon allotroplarının özelliklerinin kıyaslanması [Hsiao, M.C., v.d., 2011; Choi, H.J., v.d., 2012]

ÖZELLİK	GRAFEN	KARBON NANOTÜP	GRAFİT	FULLEREN
Yüzey Alanı (m ² /g)	2630	1315	100	5
Termal İletkenlik (W/mK)	5000	>3000	3000	0,4
Mobility (cm ² /Vs)	15000 SiO üzerinde 200.000 serbest halde	100000	13000	0,56
Young Modülü (TPa)	1	0,64	1,06	0,01
Optik Geçirgenlik (%)	97,7	-	-	-

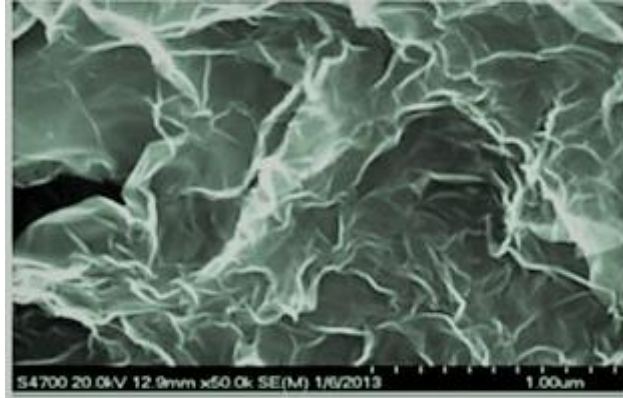
1.1.1. Nanokarbon

Nanokarbonlar, elde edilmek istenilen özelliklere sahip olmak için farklı şekillerle bağlanarak oluşan nano boyuta sahip temeli karbon olan malzemelerdir.

Nanoteknolojinin en çok tercih edilen elementi karbondur. Karbon nano yapılar karbon bazlı oldukları için hem karbonun benzersiz özelliklerini taşıırken bununla beraber aşağıdan yukarı sentez işlemiyle sentezlendikleri için üstün özellikler barındırırlar [Dörtoğul, C., 2018].

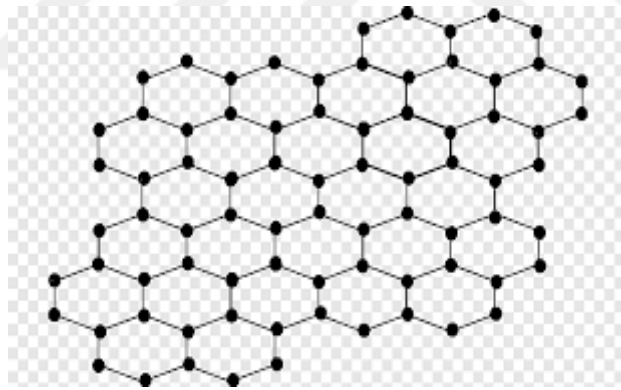
1.1.2. Grafen

Karbon malzemelerinin iki boyutlu olanı grafenin 2004 yılında keşfedilmesi tüm dünyada büyük bir ilgi ve merak uyandırmıştır [An, J.E., v.d., 2012]. Grafen keşfedilmesinin ardından her zaman en ilgi çekici yarı iletken malzemeler arasında yerini almıştır. Sadece birkaç atom kalınlığına sahip bu malzemeyi ilgi odağı haline getiren en önemli özellikleri yüksek dayanıma, yüksek elektrik iletkenliğine ve yüksek optik geçirgenliğe sahip olmasıdır. Ayrıca grafen bilinen en iyi yüzey/ağırlık oranına sahip en ince ve en hafif malzeme olarak kabul edilmektedir [Novoselov, K.S., v.d., 2004]. Grafen, karbon atomlarının kovalent bağ ile bağlanarak tek tabakalı ve sp² hibritli bal peteği görünümü alarak bir araya gelmesiyle oluşmuş iki boyutlu kafes yapısına sahiptir [Arseven, M., 2011; Baykasoğlu, C. ve Muğan, A., 2011]. Ayrıca grafen farklı boyutlarda bulunabilir ve tüm grafitik malzemelerin yapı taşı oluşturur.



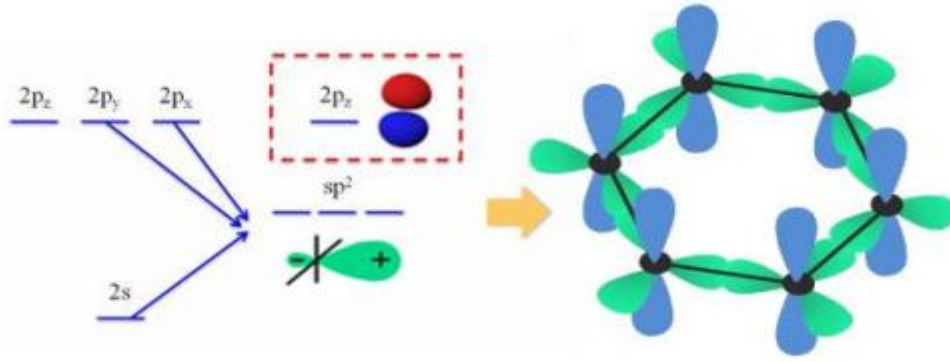
Şekil 1.2 Grafen nano materyalinin SEM görseli [Bedeloğlu, A. ve Taş, M., 2016]

Grafenin tek tabakada şeffaf halde olması ve mükemmel bir iletkenlik sağlaması ayrıca yüksek dayanıma sahip olması tabakasında ki karbon atomlarının arasındaki uzaklığın yaklaşık 1.42 \AA (0,42 nm) olmasından kaynaklanmaktadır [Kozal, B., 2012; Novoselov, K.S., v.d., 2004]. Grafen Şekil 1.3’de görüldüğü gibi iki boyutlu fakat bir atom kalınlığında olduğu için bilim dünyasının oldukça dikkatini çekmektedir.



Şekil 1.3 Grafen yapısının gösterimi [Anonim 1a, 2022]

Grafen tabakalarında bulunan karbon atomları kendi aralarında sp^2 hibritleşmesi yapmaktadır. Sp^2 hibritleşme yapan bu karbon atomlarının üçü sigma bağı oluşturmaktadır [Kaş, M., 2019]. Grafendeki karbon atomlarının bir tane s, iki tane p orbitallerinin birleşimi sonucu 120° açılı üç adet sp^2 melezleşmesi yaparken boşa kalan p_z orbitalleride grafene elektronik özelliklerinin belirlenmesinde yardımcı olduğundan sıra dışı özellikler kazandırmaktadır [Wassei, J.K. ve Kaner, R.B., 2013]. Şekil 1.4 de grafenin hibrit orbitali gösterilmektedir [Geng, J.Z., 2012].



Şekil 1.4 Grafen sp^2 hibrit orbitali [Geng, J.Z., 2012]

Grafen oda sıcaklığında; $1500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ iletkenliğe ve aynı zamanda $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ termal iletkenliğe sahiptir. Oldukça geniş bir yüzey alanına sahip olduğu bilinen grafen yaklaşık olarak $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanındadır. Tek tabakalı grafen için Young modülü 1000 Gpa olurken 130 Gpa çekme mukavemetine sahiptir. Optik geçirgenliği yüksek olan grafen için bu değer %97.7' dir. Ayrıca grafen tüm bu özelliklerinin yanı sıra çok iyi bir kimyasal dayanıma sahiptir [Karteri, İ., v.d., 2015; Hsiao, M.C., v.d., 2011; Choi, H.J., v.d., 2012; Nair, R., v.d., 2008; Topçu, A.A., 2012; Hsiao, M.C., v.d., 2010; Wolf, E.L., 2014].

Grafen kullanıma oldukça elverişli olan bu özellikleri ile birçok alanda kendine yer bulmuştur. Bu alanlara; polimer destekleri, gaz ve biyolojik sensörler, kompozit malzemeler, alan etkili transistörler, lityum iyon bataryalar ve depolama aygıtları bir de şeffaf dokunmatik ekranlar örnek verilebilir [Arseven, M., 2011; Kozal, B., 2012; Hsiao, M.C., v.d., 2011; Ryu, S.H. ve Shanmugharaj, A.M., 2014; Wang, B., v.d., 2014; Yuan, B., v.d., 2014].

1.1.3. Grafen Uygulama Alanları

Grafen, tek bir düzlem üzerinde karbon atomlarının bir araya gelmesi ile oluşan ve ortaya çıkan özellikleri ile bilimde çığır açan bir nanomalzemedir. Bilinen birçok kullanım alanı dışında grafen esneklik ve iletkenlik özellikleri ile lif iplik ve kumaş gibi esnek giyilebilecek elektronik tekstil sektöründe kendine yer bulmuştur [Yun, Y.J., v.d., 2013; Shanmugharaj, A.M., v.d., 2013; Javed, K., v.d., 2014]. Tekstil sektörü gözetildiğinde grafenin iletkenlik özelliği üzerine, bilgi aktarma, iletişim sağlama, ısıtma ve etkiye tepki verme gibi geliştirilmiş ürünlerde kullanılmaktadır.

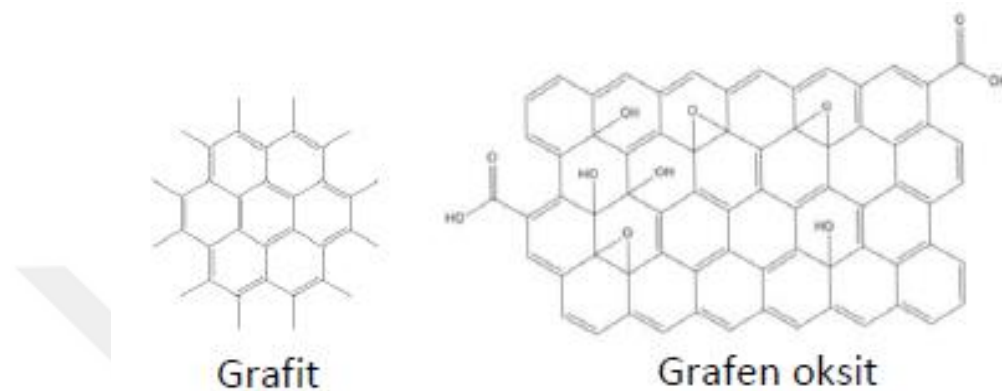
Ayrıca optik özelliğinin iyi olması çok işlevli kumaşlar, medikal tekstiller ve giyilebilir elektronik tekstillerin elde edilmesinde grafen alternatif bir malzeme olmuştur [Yun, Y.J., v.d., 2013; Shanmugharaj, A.M., v.d., 2013; Javed, K., v.d., 2014].

Grafen sahip olduğu bütün mükemmel özellikleri ile transistör ve sensör üretiminde enerji teknolojilerinde [Su Y., v.d., 2011; Zhang, Y., v.d., 2013] biyoteknoloji de [Wang, Y., v.d., 2011; Liu, Z., v.d., 2008] ve ağır metallerin giderimin de adsorbent olarak kullanılmasında potansiyeli çok yüksek bir materyaldir [Kaş, M., 2019]. Grafen, alan etkili transistörler de, lityum iyon bataryalarında, polimer desteklerinde, şeffaf dokunmatik ekranlar ve ışık panellerinde, hidrojen depolama aygıtlarında kullanılmaktadır. Grafenin düzlemsel haldeki iki boyutlu yapısından dolayı, kimyasal ve biyolojik moleküllerin saptanması için mükemmel bir platform oluşturmaktadır. Bu sayede yalnızca birkaç molekülün emiliminin dirençte ölçülebilir bir değişime yol açması mümkündür. Bu da grafenin ne kadar seçici bir malzeme olduğunu göstermektedir [Dörtoğul, C., 2018]. Mükemmel bir nanomalzeme olarak grafene olan tüm bu ihtiyaçlar gün geçtikçe artmaya devam etmekte aynı zamanda bununla orantılı olarak düşük maliyetli ve büyük miktarda grafen üretimi önem kazanmaktadır.

1.1.4. Grafen Oksit

GO temelde grafitte bulunan bal peteği örgülü karbon atomlardan oluşan yapının bir tanesine verilen isimdir [Geim, A.K. ve Novoselov, K.S., 2007]. GO' nun moleküler yapısı Şekil 1.5'de gösterilmektedir. Grafitte benzeyen tabakalı bir yapısı bulunan GO' yu grafitten ayrılan en önemli farkı, karbon atomları düzleminde fazla miktarda oksijenli gruplar bulunmasıdır [Çatır, F.E.C., 2021]. Oksidasyon sonrasında grafitte oksijen, hidroksil, epoksi ve karboksil gibi fonksiyonel gruplar kazandırılıp bununla birlikte tabakalar arası mesafe artmıştır [Baltakesmez, A., v.d., 2019]. GO 19. yy başından beri keşfedilmesinin ardından Brodie, Staundenmair, Offeman ve Hummers yöntemleri ile sentezlenmeye devam edilmektedir [Dörtoğul, C., 2018]. Üç boyutlu bir yapıya sahip olmasının yanı sıra GO oldukça geniş bir yüzey alanına sahiptir [Çatır, F.E.C., 2021]. Grafenden elde edilen bu benzersiz yapısı GO'ya birçok özellik kazandırmıştır. Öncelikle GO'nun yapısında bulunan oksijen ve hidroksillerden dolayı hidrofilik özellik göstermektedir [Baltakesmez, A., v.d., 2019].

Çözücülerde kolay disperse olurken ayrıca dengeli sulu kolloitler oluşturmaktadır. Bu özelliklerinin en önemli sebeplerinden biri ise yapının ayarlanabilir bir bant aralığına sahip olmasıdır [Dimiev, A.M. ve Eigler, S., 2016; Dimiev, A.M. ve Tour, J.M., 2014; Sattler, K.D., 2016; Zhau J., v.d., 2015]. Tüm bu özelliklerin dışında GO şeffaftır, dielektrik özellik gösterir ve yüksek mekanik mukavemete sahiptir [An, J.E., v.d., 2012; Yun, Y.J., v.d., 2013; Skrzetuska, E., v.d., 2014].



Şekil 1.5 Grafen okside ait moleküler yapı [Uygunoğlu, T. ve Şimşek B., 2019]

1.1.5. Grafen Oksit Uygulama Alanları

GO teknoloji ve bilim alanında araştırmacıların ilgisini oldukça çeken ve üzerine çalışmalar sürdürülen çok yönlü bir malzemedir [Perrozzi, F., v.d., 2014]. Yukarıda bahsedilen bütün üstün özellikler GO için eşsiz bir kullanım alanı oluşturmuştur.

GO az oranda kullanılmasına rağmen yüksek termal ve elektrik iletkenliği sağlamakta ayrıca mekanik dayanımının yüksek olması sebebiyle boya üretiminden, iletken polimerlerin geliştirilmesine ve süper kapasitör üretimine kadar birçok alanda tercih edilmektedir [Mohan, V.B., v.d. 2016; Dzukarnain, M.Z.B., v.d., 2016; Murugan, M., v.d., 2016].

Bahsedilen bu alanların dışında GO gaz sensörleri ve depolama sistemlerinde, yüksek performanslı fiberlerin üretiminde, kompozit membranlar da ayrıca alan etkili transistörlerde de kullanılmaktadır [Chen, C., v.d., 2014; Li, F., v.d., 2015]. İlaç salınım sistemlerinde fonksiyonelleştirilmiş nanografen oksit, anti kanser ilaçlarının hedefe yönelik olarak uygulanmasıyla birçok çalışmada kullanılmaktadır. Ayrıca biyolojik olarak ilgili molekülleri tespit etmek (biyosensör) için tasarlanmış çeşitli sistemlerde kullanılmaktadır.

1.2. Raman Spektroskopisi

Spektroskopi, incelenen bir numunedeki moleküllerin atomların veya iyonların buldukları enerji düzeyinden bir başka enerji düzeyine geçişleri sırasında absorpladıkları veya yaydıkları elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Burada ışınların madde ile etkileşimlerini inceleyen bilim dalı spektroskopidir [Kahraman, M. 2011]. Elektromanyetik bir ışın madde üzerine gönderildiğinde aralarında bir etkileşim gerçekleşir. Gönderilen ışının fotonları madde tarafından absorplanabilir, yayılabilir veya saçılabilir [Güven, B., 2011]. Spektroskopide kullanılacak yöntemin çeşidini gönderilen ışın kaynağının dalga boyu belirlemektedir. Küçük dalga boyuna sahip olan ışın kaynakları yüksek enerjili olurlar ve bu sebeple iç kabukta ki elektronları uyarırlar. Enerjinin biraz daha düşük olduğu yer ise görünür bölgedir ve dış kabuktaki elektronları geçişleri gerçekleşir. Işın enerjisinin çok düşük olduğu IR bölgedir ve bu enerji dış kabuk elektronlarını uyarmaya bile yetmez. Bu tür durumlarda dönme ve titreşim hareketleri görülür. Bu durumlarda ki spektroskopi türüne titreşim spektroskopisi adı verilir ve Raman spektroskopisi bir titreşim spektroskopisi türüdür [Kahraman, M. 2011].

Raman spektroskopisinin temeli 20. yy'ın başlarında Avustralyalı Kuantum fizikçi A. Smekal tarafından frekansın değişmesiyle birlikte monokromatik ışığın saçılacağını teori olarak öngörmesiyle ortaya çıkmıştır [Genç Öztoprak, v.d., 2011]. Smekal'ın öngörüsüyle birlikte bu teori üzerine yıllarca çalışmalar sürdürülmüş Rayleigh ve Einstein gibi farklı araştırmacılar ışığın saçılması alanında çalışmışlardır [Akman, E., v.d., 2011]. Raman ve Krishnan tarafından ilk deneysel gözlem ise 1928'de yapılmıştır [Raman, C.V. ve Krishnan, K.S., 1928]. Sonrasında saçılan ışığın dalga boyunun gelen ışığın dalga boyundan farklı olduğu ve bazı kaymalar gerçekleştiği Hintli fizikçi C.V Raman tarafından keşfedilip kendisine 1931'de Nobel Fizik ödülünü kazandırmıştır. Tüm bu keşiflerin ardından bu olgu halen Raman spektroskopisi olarak bilinmektedir [Şimşek, A., 2014]. Hassasiyeti, bilgi içeriğinin zengin oluşu ve tahribatsız bir teknik olması sebebiyle Raman spektroskopisi kimya, biyoloji, jeoloji, maden, adli tıp, farmakoloji ve malzeme bilimi gibi birçok alanda kendisine yer bulmuştur [Güneş, M., 2013]. Endüstriyel olarak ise ilaç, polimer ve plastik sektörü ayrıca kâğıt sektöründe kalite kontrol aşamasında ve süreç takip alanında tercih edilir hale gelmiştir [Güneş, M., 2013].

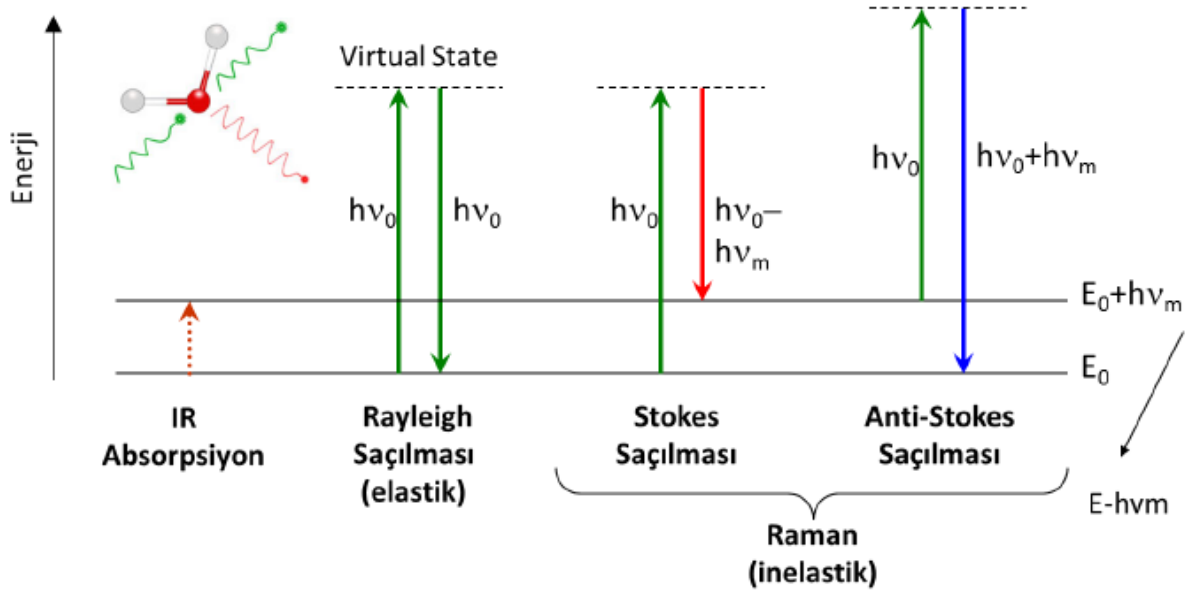
1.2.1. Saçılma Teorisi ve Raman Saçılması

Raman saçılması 1928'de ünlü Hint fizikçi Dr. Chandrasekhara Venkata Raman tarafından keşfedilmiştir [Raman, C.V. ve Krishnan, K.S., 1928].

Bir ışık ile malzeme etkileşime girdiğinde oluşabilecek 3 farklı yol vardır;

1. Işık malzeme tarafından soğurulabilir.
2. Işık malzemededen geçebilir.
3. Işık malzemededen saçılabilir.

Genellikle atom ya da moleküllerden saçılan fotonlar gelen fotonun dalga boyuyla aynı dalga boyunda saçılırlar. Bu şekilde gerçekleşen saçılmalar elastik yani Rayleigh saçılması olarak bilinir. Rayleigh yani elastik saçılma fotonların saçılması sırasında gerçekleşen en olası saçılmadır. Fakat bazı fotonlar uyarılmadan önceki seviyelerine dönmeyip farklı enerji seviyelerine yerleşebilirler. Burada elastik olmayan saçılmalar gerçekleşir ve enerji farkları oluşur. Bu saçılmalar Raman Saçılması olarak bilinir [Hanlon, E.B., v.d., 2000]. C.V Raman 1931 yılında gaz molekülleri üzerine ışık gönderdiği çalışması ile moleküller tarafından saçılan ışının dalga boyunun gönderilen ışının dalga boyundan farklı olduğunu, dalga boyundaki bu kaymaların moleküllerin kimyasal yapılarına göre değiştiğini açıklayarak Nobel Fizik ödülü almıştır [Yılmaz, M., 2014]. Açıklanan bu teori Raman Saçılması olarak bilinir ve bir ışık kaynağından moleküle gönderilen sonrasında molekül üzerinden ışığın yaptığı inelastik saçılmaları tanımlamaktadır. Elde edilen bu saçılmaların ölçülmesi ve molekülün titreşim spektromunun incelenmesi Raman Spektroskopisidir [Nakamoto, K., 2009]. Rayleigh saçılması esnasında Raman saçılmasında oluşana göre 10^4 10^5 kez daha şiddetli bir ışık saçılmış olur. Fakat Rayleigh tek bir pik verdiği için titreşim geçişleri hakkında bizi bilgilendirmez [Güneş, M., 2013].



Şekil 1.6 Rayleigh ve Raman saçılımının Jablonski enerji diyagramı [Yılmaz, M., 2014].

Saçılan ışıklardan 10^7 tanesinden çok azı inelastik saçılma gerçekleştirir [Gjergjızı, B., 2017]. Yayılan ışığın enerjisi uyarılma enerjisinden küçükse Stokes, büyük ise Anti-stokes saçılma meydana gelir [Yılmaz, M., 2014].

Temelde moleküller oda sıcaklığında en temel enerji seviyelerinde bulunurlar [Güneş, M., 2013]. Bu sebeple Stokes saçılmaları daha şiddetli gerçekleşir. Fakat oda sıcaklığında saçılma olasılığı daha düşük olduğu için Anti-stokes saçılmalarının şiddeti de daha düşüktür [Sur, U.K.,2010]. Raman kayması genellikle dalga boyu veya (Δ) şeklinde ifade edilmektedir. Genel olarak Raman kaymaları aşağıda verilen basit bir eşitlik yardımıyla hesaplanır [Kahraman, M. 2011].

$$\text{Raman Kayması} = (1/\lambda \text{ kullanılan ışın}) - (1/\lambda \text{ saçılan ışın})$$

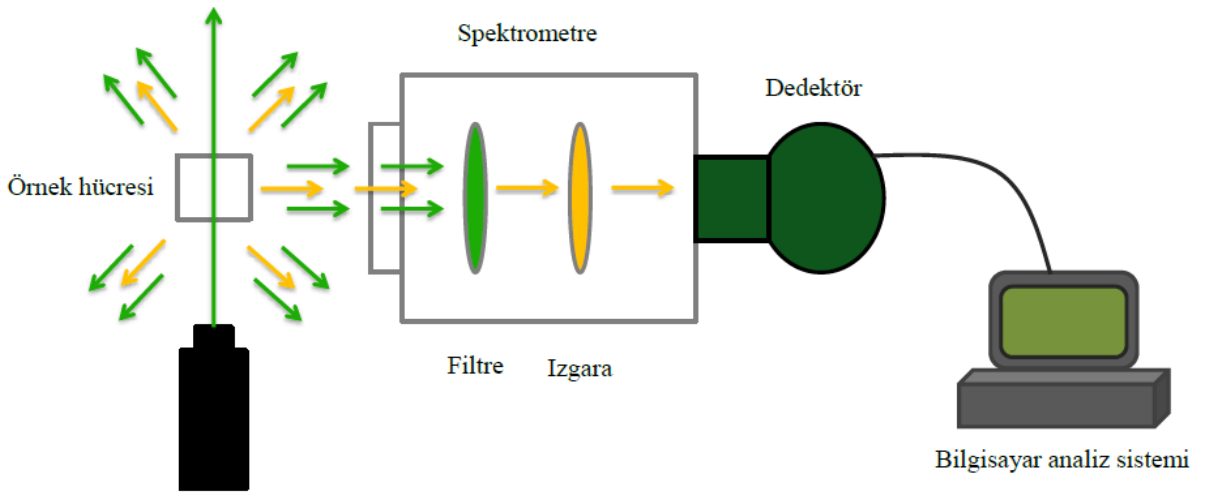
Stokes saçılmalarında saçılan ışının dalga boyu kullanılan dalga boyundan büyük olacağı için hesaplanan dalga sayısı değeri küçük çıkmaktadır ve bununla birlikte raman kayması pozitif bir değer almış olur. Fakat aynı durum anti-stokes saçılmalarında geçerli değildir ve tam tersi şekilde gerçekleşmektedir. Çünkü saçılan ışının dalga boyu kullanılan dalga boyundan küçük olduğu için Raman kaymasının negatif bir değer almasına sebep olmuş olur [Kahraman, M. 2011].

1.2.2. Raman Spektroskopisinin Çalışma Prensibi

Normal bir Raman analiz sistemi 4 temel bileşenden oluşmaktadır;

1. Uyarıcı kaynak (lazer)
2. Numune ışınlama ve toplama sistemi
3. Dalga boyu seçici (filtre ve spektrofotometre)
4. Dedektör

Raman spektrumları bir ışın kaynağı lazer tarafından saçılan ışının bir mercekle tarafından toplanıp spektrometreden geçirilmesiyle elde edilmektedir [GJERGJIZI, B., 2017].



Şekil 1.7 Raman Spektroskopisi sisteminin şematik gösterimi [Holvarson, S., 2017]

Standart bir Raman sisteminde kullanılan ışın kaynakları genellikle lazerlerdir [Kahraman, M. 2011]. Çünkü ölçülebilir bir sinyal alabilmek için şiddetli bir Raman saçılması gereklidir bunun içinde yüksek şiddetli bir ışın kaynağına ihtiyaç vardır [Yıldız, S., v.d., 2001]. Kullanılan lazerin seçimi numuneden gelen Raman saçılmalarının toplanabilmesi için oldukça önemlidir. Tablo 1.3' de lazerlerin dalga boylarına göre hangi numunelerin tespitinde kullanıldığı gösterilmiştir [Kahraman, M. 2011]. Tercih edilen lazerlerin; elektriksel gücü, dalga boyu ve boyut/ağırlık değerleri daha kesin sonuçlar elde etmek için sistemin önemli parametrelerindedir [Gjergjızı, B., 2017].

Raman spektroskopisi için kullanılan lazer çeşitleri ve dalga boyları Tablo 1.2’de gösterilirken farklı dalga boylarının hangi türde numuneleri inceledikleri Tablo 1.3’de gösterilmiştir;

Tablo 1.2 Raman Spektroskopisinde tercih edilen lazer türleri ve dalga boyları [Wahadosszamen, M., v.d., 2015]

KAYNAK TİPİ	DALGA BOYU (nm)
Argon İyonu	488,0 veya 514,5
Kripton İyonu	530,9 veya 647,3
Helyum/Neon	632,8
Diyod Lazeri	785 veya 830
Nd/YAG	1064

Tablo 1.3 Raman Spektroskopisinde kullanılan lazerlerin dalga boylarına göre kullanım alanları [Raman Spectroscopy Basics, Princeton Instruments, Application Notes].

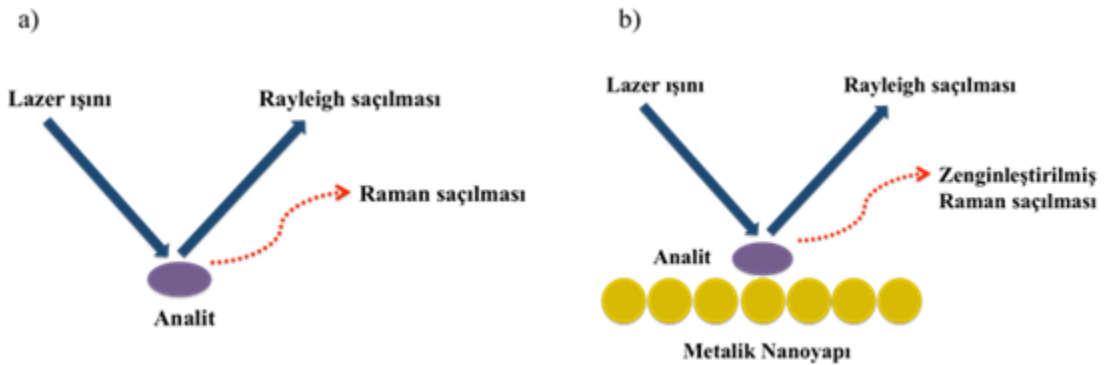
LAZER DALGA BOYU	UYGULAMA ALANLARI
244 nm	Biyolojik örnekler ve katalizörler
325 nm	Geniş bant aralıklı yarı iletkenler
488 ve 514 nm	Yarı iletkenler, katalizörler, biyolojik örnekler, polimerler, mineraller, karbon esaslı malzemeler
633 nm	Korozyon
785 nm	Polimerler, biyolojik örnekler
830 nm	Biyolojik örnekler

1.2.3. Yüzeysel Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi

Yüzeysel Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) temelde Raman Spektroskopisinden alınan sinyallerin güçlendirmesi amacıyla geliştirilen bir yöntemdir.

Raman spektrumu analiz edilen numunenin moleküler parmak izini değerlendirilebilecek bir spesifik seçiciliğe sahiptir. Fakat bu üstün özelliğinin yanı sıra inelastik saçılma süreci düşük verimle gerçekleşir ve nispeten zayıf sinyaller elde edilir bu sebeple geleneksel Raman Spektroskopisinin kullanım alanı sınırlanır [Huh, Y.S., v.d., 2009]. Bu yöntemin keşfi 1974 yılında Fleischmann ve arkadaşları tarafından yaptıkları bir çalışma esnasında ortaya çıkmıştır [Gjergjızı, B., 2017]. Deney esnasında piridin analizi konusunda çalışma yapılırken elektrokimyasal bir yöntem ile gümüş yüzeyin pürüzlülüğünü arttırarak yüzeyde adsorplanan piridin miktarını arttırmayı hedeflemişlerdir [Fleischmann, M., v.d., 1974]. Sonuçta yüksek bir sinyal/gürültü oranına sahip Raman Spektrası elde etmişlerdir [Jeanmaire, D.L. ve Van Duyne, R.P., 1977].

Raman spektroskopisi kullanılırken ortaya çıkan sorunlar SERS yönteminin geliştirilmesi ile kendine çözümler bulmaya başlamıştır. SERS yönteminin temelinde amaç hedef molekülün analizinin gümüş, altın veya bakır gibi metalik bir yüzeyde veya çözelti ortamında kullanılan uyarma ışının dalga boyunun çapından çok daha küçük bir nanopartikül kullanılarak gerçekleştirilir [Bozkurt, A.G., 2018]. Bu şekilde gerçekleşen analizlerde lazer ve analitin etkileşimi sonucunda ortaya çıkan saçılma Raman sinyallerinden gözlemlenen saçılmanın 10^{14} kat gibi yüksekliğine çıkabilmektedir [Kneipp, K., v.d., 1997]. Gerçekleşen bu etki şekil 1.8’ de gösterilmiştir.



Şekil 1.8 a) Klasik Raman Saçılması b) SERS saçılması esnasında molekül-lazer ilişkisi [Bozkurt, A.G., 2018]

Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisinde temelde iki etki gözlenmektedir [Şöforoğlu, M., 2013]. Bu etkiler kimyasal ve elektromanyetik etki olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [Kahraman, M. 2011].

Elektromanyetik etki mekanizması, iletkenlik bandındaki elektronların metal bir yüzeyde dalgalanması sonucunda daha fazla fotonun saçılması olarak açıklanmaktadır [Kneipp, K., v.d., 1999]. Yani temelde uyarıcı ışık yüzeydeki elektronla etkileşerek plazmon oluşturmaktadır. Pürüzsüz bir yüzeydeki enerji yüzeye bağlı kalmaktadır ve saçılımın olması için yüzeyde plazmona dikey bir bileşen oluşturabilmek için pürüzlülük sağlanmalıdır.

SERS' de elektromanyetik etki mekanizması üç aşamada gerçekleşmektedir;

1. Kullanılan uyarıcı ışının bir plazmonu uyararak saçılmayı gerçekleştirebilmesi için uygun şekilde pürüzlü hale getirilmiş yüzeyde analitin adsorbe edilmesi gerekir.
2. Saçılma sürecinin molekülün içerisinde gerçekleşmesi için plazmon enerjisinin, adsorbe edilmiş moleküle aktarılması gerekir.
3. Süreç esnasında çekirdeğe transfer edilmiş enerji miktarından daha az bir enerjinin plazmona geri aktarılıp böylelikle dalga boyu değiştirilmiş ışığın yüzeyden saçılması gerekmektedir [McNay, G., v.d., 2011].

Elektromanyetik zenginleştirme mekanizmasını sağlayan, oluşan yüzey plazmonlarıdır. Etkileşim sonucu oluşan indüklenmiş dipol moment büyüklüğü arttığı için bununla birlikte inelastik Raman saçılmasının şiddeti de artar [Haynes, C., v.d., 2005].

Zenginleştirmeyi sağlayan diğer bir mekanizma ise kimyasal mekanizmadır. Burada genellikle analit ve metal yüzey arasında güçlü bir elektron eşleşmesi sırasında yük transferi olayı gerçekleşir ve mekanizma bu şekilde tanımlanır [Zou, X. ve Dong, S., 2006]. Bu süreç esnasında molekül, yük transferi oluşturabilmek için metal yüzey üzerine bağlı bulunmaktadır. Uyarıcı ışık, elektron boşluğu çifti oluşturmak için metalle etkileşerek enerjiyi metal yüzey aracılığı ile molekül bağlarına aktarır. Sonrasında enerji, saçılmanın gerçekleşmesi için yeniden metale aktarılır ve böylelikle Raman süreci gerçekleşir [McNay, G., v.d., 2011].

Her iki mekanizmada da hedef SERS'ten alınan sinyalin arttırılmasıdır. Fakat kimyasal etkiye kıyasla elektromanyetik etkinin zenginleştirmede ki etkisi çok daha büyük olduğu düşünülmektedir. Kimyasal zenginleştirme etkisi 10^{-10} iken elektromanyetik zenginleştirmenin etkisi yaklaşık $10^4 - 10^7$ 'dir [Campion, A. ve Kambhampati, P. 1998; Haynes, C., v.d., 2005]. Uygun koşullar sağlanıp doğru etkiler gerçekleştiğinde Yüzey Zenginleştirme mekanizmaları etkisi ile gerçekleşen analizlerden elde edilen sinyaller Klasik Raman sinyallerine oranla 10^{14} kat daha güçlendirilmiş elde edilir [Han, X.X., v.d., 2009; Yazgan, N.N., v.d., 2010].

1.2.4. SERS Uygulama Alanları

Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS), moleküler parmak izinde olan speksifikliği ve tek bir molekül hassasiyeti yani seçiciliğini birleştirerek kimyasal ve biyo kimyasal analizlerde çok az miktardaki moleküllerin tespit edilmesinde tercih edilmektedir [Ciialla, D., v.d., 2012]. SERS son derece hassas bir karakterizasyon sağladığı için çeşitli protein, DNA ve hücre biyo belirteçlerinin tespitinde de sıkça kullanılmaktadır [Hwang, J., v.d., 2016; Kelly, J., v.d., 2018].

Hedefe yönelik çalışmalarıyla bilinen SERS viral enfeksiyonların dışında çeşitli bakterilerin ve kanser hücrelerinin tespit edilmesinde de rol almaktadır [Galvan, D.D. ve Yu, Q., 2018; Boardman, A.K., v.d., 2016].

SERS'in bir diğer kullanım alanı ise gıda sektörüdür. SERS gıda analizlerinde oldukça tercih edilen bir yöntem olmuştur [Li-Chan, E., v.d., 2010]. Bunun yanı sıra gıdalara yapılan katkı maddelerinin tespit edilmesinde seçicilik özelliği ile en çok kullanılan analiz yöntemi olmaktadır [Craig, A.P., v.d., 2013].

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Grafen Eldesi

Grafen, günümüzde birçok farklı üretim yöntemi ile elde edilebilmektedir [Park, S. ve Ruoff, R.S., 2009]. Grafenin ilk sentez işleminin gerçekleştirildiği günden bu yana elde edilen ürünün kalitesini arttırmak amacıyla çok çeşitli üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Kullanım alanlarının artması; daha uygun üretim yöntemlerinin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Sentez işlemleri temelde 4 farklı yöntemde ayrılmaktadır. Bunlar; “Kimyasal Buhar Biriktirme”, “Eksfoliasyon”, “Epitaksiyel Büyütme” ve “Grafen Oksidin İndirgenmesi” yöntemleridir [Wang, H., v.d., 2012].

2.1.1. Kimyasal Buhar Biriktirme

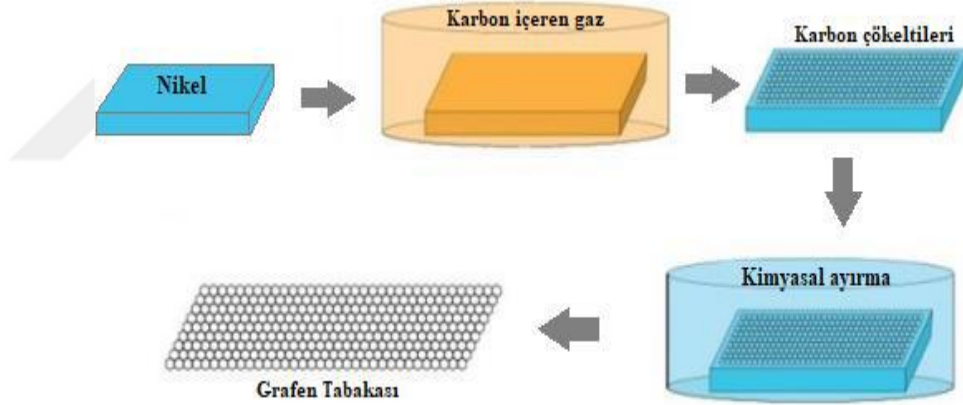
Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi; grafen eldesin de iyi bilinen ve çokça tercih edilen, en önde gelen yöntemlerden biridir.

Tercih sebebi olmasının başlıca nedenleri; hem geniş alanda oldukça homojen bir yapının elde edilmesi, hem de diğer yöntemler arasından maliyet olarak en düşük maliyete sahip olmasıdır, ancak buna rağmen üretim için gerekli ekipmanlar oldukça pahalıdır [Solis-Fernandez, P., v.d., 2017].

CVD (Kimyasal Buhar Biriktirme) yöntemi ile metal alttaşlar üzerinde yüksek kaliteli ve geniş alana sahip olan grafen elde edilmesi mümkündür [Li, X., v.d., 2009]. Yöntem temelinde kullanılan geçiş metalleri üzerine düşük molekül ağırlığına sahip hidrokabongazı, buhar fazında, içinde bulunan karbon atomlarının biriktirilir veya çekirdeklendirilir, ardından ise ayrıcı bir ajan yardımı kullanılarak yüzeyden alınır şeklinde açıklanmaktadır [Obraztsov, A.N., 2009]. Sentez esnasında; alttaş olarak Cu, Ni, Ir, Pt, Ru ve Co gibi geçiş metalleri tercih edilirken, karbon kaynağı olarak metan, etilen ve asetilen gibi gaz halinde hidrokarbonlar kullanılır [Papageorgiou, D.G., v.d., 2017]. Sistemde taşıyıcı gaz olarak ise; He, Ar veya N₂ gibi inert gazlara yer verilir [Bae, S., v.d., 2010]. Sentez esnasında geçiş metallerinden oluşan filmler, inert gazların bulunduğu bir atmosferde 900-1000 °C sıcaklıklarda tavlanylabilir. Tavlama işlemi sonrasında ise seçilen hidrokarbonlardan biriyle etkileşime bırakılırlar [Bedeloğlu, A. ve Taş, M., 2016]. Buradaki etkileşim sonucunda karbon atomları karbon kaynağı olarak kullanılan hidrokarbondan ayrılır ve alttaş üzerine yapışarak burada katı çökelti oluşturur.

Oluşan katı çökelti; sistem içinde inert gaz ile soğutulur ve böylelikle alttaşın üzerinde bir grafen tabakası oluşur [Zang, Y., 2012]. Bu üretim yöntemi kullanılarak hem geniş alana sahip hem de yüksek kalitede, tek veya birkaç tabaka grafen elde etmek mümkündür ayrıca bunun için bazı önemli kıstaslarda bulunmaktadır;

1. Az veya tek tabakalı grafen elde etmek için sentez aşamasında sisteme gönderilen gaz seçilirken çözünürlüğünün, büyüyeceği alttaşın üzerinde düşük olmasına dikkat edilmelidir [Li, X., v.d., 2009].
2. Tane sınırlarında çok katmana sahip grafen filmlerin oluşumunu engellemek için kullanılan alttaşın sahip olduğu tane büyüklüğü olabildiğince geniş olmalıdır [Zhang, Y., v.d., 2010].
3. Yüksek kaliteye sahip, deforme olmamış sp^2 yapısına sahip karbon atomlarının altıgen şeklinde olduğu filmler elde etmek için, yüzey atomik olarak düzgünleştirilebilir olmalıdır.

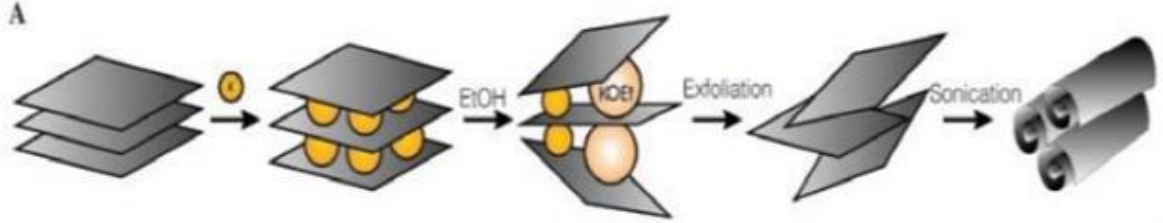


Şekil 2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Grafen Üretimi [Bedeloğlu, A. ve Taş, M., 2016].

2.1.2. Eksfoliasyon

Grafit temelde; van der Waals bağları ile birbirine bağlı grafen tabakalarının bir arada bulunduğu bir yapı olarak kabul edilmektedir [Bianco, A., v.d., 2013]. Grafen üretimi için tercih edilen yöntemlerden biride; “Eksfoliasyon” olup, yüksek saflıkta grafit kullanılarak aradaki zayıf bağların kırılmasını sağlayarak grafeni elde etmektir [Choi, W., v.d., 2010]. Tabakalar arasında bulunan bu zayıf bağlar mekanik veya kimyasal enerji kullanılarak kırılabilir. Bu yöntem için ilk çalışmayı bilim insanı Viculis ve arkadaşları 2003 yılında gerçekleştirmiştir.

Çalışmada grafit ve potasyum belirli oranlarda karıştırılarak inert bir atmosferde 200 °C’de işleme tabi tutulmuştur. Böylelikle işlemin sonucunda grafen tabakaları ayrılmıştır. Şekil 2.2’ de üretim prosesinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.2 Viculis ve Arkadaşlarının Eksfoliasyon ile Nanoscroll Üretim aşamaları [Viculis, L.M., v.d., 2003]

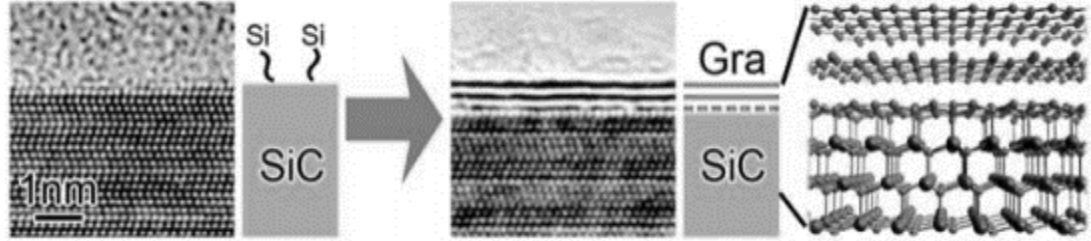
Bir diğer eksfoliasyon işlemini; Novoselov ve arkadaşları 2007 yılında yüksek oryantasyon pirolitik grafit ve yapışkan bant kullanarak gerçekleştirmiştir. Bant arasında, grafitin bloklara ayrılması sağlanmış bu işlem tekrarlandığında birkaç atom inceliğinde grafen üretilmiştir [Novoselov, K.S., v.d., 2004].

Yöntem sayesinde; her ne kadar geniş yüzey alanına sahip grafen üretilse dahi; büyük miktarlarda üretim için elverişli değildir [Obraztsov, A.N., 2009; Zhu, Y.W., v.d., 2010]. Ayrıca diğer yöntemlere göre; elde edilen yapıda, daha az kusur barındırsa da yöntemin bir diğer dezavantajı ise tabakanın genişliğinin ve inceliğinin kontrol edilemiyor olmasıdır [Mattevi, C., v.d., 2011].

2.1.3. Epitaksiyel Büyütme (SiC'nin Yüksek Sıcaklıkta Bozunması)

Epitaksiyel büyütme bir diğer adıyla SiC'nin yüksek sıcaklıklarda bozunması işleminin temeli; Silisyum-karbon bileşiğinin yaklaşık 1150-2000 °C sıcaklıklara kadar ısıtılarak bileşiğin bozunmasını sağlamaktır [Emtsev, K.V., v.d., 2009]. Sistem iki mekanizma şeklinde gerçekleşmektedir. Birincisi karbürlerin ısı ile bozulması, diğeri hidrokarbonların kimyasal buhar depolama yöntemi ile metal alttaşların yüzeyinde epitaksiyel olarak büyütülmesidir [İçkecan, D., v.d., 2017]. Yüksek sıcaklıklara maruz bırakılan SiC bileşiğindeki Si atomları süblimleşerek yüzeyde karbonca zengin bölgeler oluştururlar. Yeteri kadar yüksek sıcaklıkta bu bölgeler düzenlenir ve grafitlenme olur. Süblimleşme dikkatli bir şekilde kontrol edilirse SiC yüzeyinde çok ince grafenin oluşmasına imkân sağlanabilir. Elde edilen grafen tabakasının kalınlığı hem SiC tabakasının kalınlığına hem de, tavlama süresine ve sıcaklığına bağlıdır [Akın, S., 2019]. Yöntemin dezavantajı olarak; gerekli olan yüksek sıcaklık gösterilebilir.

Yüksek sıcaklıkta reaksiyon kontrolü zor olduğu için bu esnada oluşabilecek kusurların önlenmesi oldukça zordur. Buda yüksek kalitede malzeme üretimine engel teşkil etmektedir [Zhuo,Q., v.d., 2013].



Şekil 2.3 Epitaksiyel Büyütme ile Grafen Üretimi [Bedeloğlu, A. ve Taş, M., 2016]

2.1.4. Grafen Oksidin İndirgenmesi

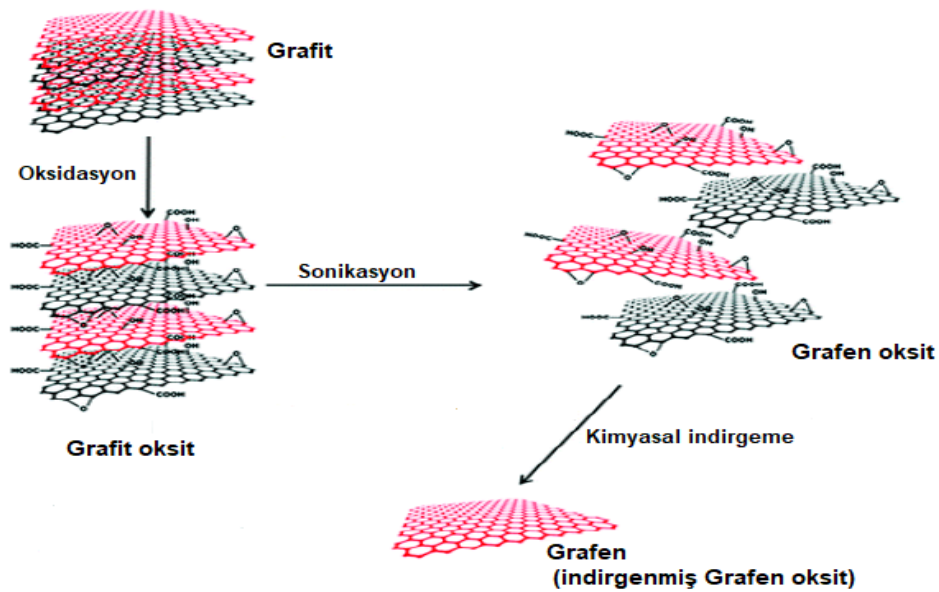
Günümüzde grafen üretimi için kullanılan önemli yöntemlerden biriside; grafen oksidin indirgenmesiyle gerçekleştirilen sentez işlemidir.

Bu yöntem ile grafen üretilmesinin avantajları; düşük maliyetli olmasının yanında yüksek miktarda da üretilebilir olmasıdır.

Ayrıca üretilen grafenin verimi yüksektir ve çeşitli çözücüler içerisinde dağılabilme özelliği diğer grafenlere göre daha fazladır [Soldano, C., v.d., 2010]. İşlem sonucundaki indirgemede temel amaç; GO yüzeyindeki oksijen içerikli fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasıdır. Bu uzaklaştırma esnasında yapıda beklenen; kusurların da iyileştirilmesidir. Görsel olarak işlem sırasında GO indirgenirken; oksijen grupları uzaklaşır, buda çözeltinin renginin kahverengiden siyaha dönüşmesine sebep olur. Bu renk değişimi; oksijenin azalması ve indirgenme işleminin verimini göstermektedir [Chua, C.K. ve Pumera, M., 2014]. Grafitin oksitlendiği bulgularına ilk olarak 1859 yılında, İngiliz bilim insanı Brodie rastlamıştır. Yaptığı deneysel çalışmalar sırasında Brodie; grafit tozuna, derişik nitrik asit ve potasyum klorat eklemiş elde ettiği grafitin toplam ağırlığında artış gözlemlemiştir. Bu artışın grafitin kimyasal yapısında meydana gelen değişiklikten kaynaklandığını belirleyerek malzemeyi karakterize ettiğinde başlangıçta; %96 karbon içeren grafitin deney sonucu yeni kompozisyonunda yaklaşık %38 oksijen, %2 kadar hidrojen ve kalan %60'm karbon olduğunu tespit etmiş ve neticede grafitin oksitlenebilir olduğu anlaşılmıştır [Brodie, B.C., 1859]. Brodie'nin bu keşfinden sonra GO elde etmek için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

Bilim insanları yıllarca farklı kimyasallar kullanarak bu keşfin sonucunu iyileştirmeye çalışmıştır. Farklı kimyasallar ve farklı grafit kaynakları kullanılarak, hem oksidasyon miktarı arttırılmaya çalışılmış, hem de bu deneysel çalışmalar esnasında ortaya çıkan zehirli gazların salınımı azaltılmaya çalışılmıştır. Örneğin bu çalışmalardan biri olarak; Hummers ve Otteman grafiti oksitlemek adına kullandıkları prosedüre potasyum permanganat ve derişik sülfürik asidi eklerken, bu çalışmayı daha çevreci kılmak adına 2013 yılında Chen ve arkadaşları derişik sülfürik asit yerine sülfürik asit/fosforik asit karışımını kullanarak Modifiye Hummers metodunu öne sürmüşlerdir [Chen, J., v.d., 2013; Dreyer, D.R., v.d., 2010]. Şuan literatür de en çok kullanılan GO üretim yöntemleri olarak; Hummers ve Modifiye Edilmiş Hummers yöntemleri kabul görmektedir. GO'nun indirgenmesi işlemi oksijen ihtiva eden grupların dekompozisyonu ile grafen oksidin sadece karbon içerdiği haline dönüşmesi olarak tanımlanır [Bedeloğlu, A. ve Taş, M., 2016]. İndirgeme işlemi için birkaç temel yöntem bulunmaktadır:

1. Termal Tavlama Yöntemi ile İndirgeme [Xie, L.S, v.d., 2013]
2. Kimyasal Ajanlarla İndirgeme [Chua, C.K. ve Pumera, M., 2014].
3. Mikrodalga veya Ultraviyole (UV) Işın Etkisi ile İndirgeme
4. Fotokataliz Yöntem ile İndirgeme [Williams, G., v.d., 2008]
5. Elektrokimyasal Yöntem ile İndirgeme [Park, S. ve Ruoff, R.S., 2009]
6. Çok Adımlı İndirgeme [Eda, G., v.d., 2008]
7. Hidrotermal Yöntem ile İndirgeme [Zhou, Y., v.d., 2009]
8. Bakteriler Yardımı ile İndirgeme [Salas, E.C., v.d., 2010]

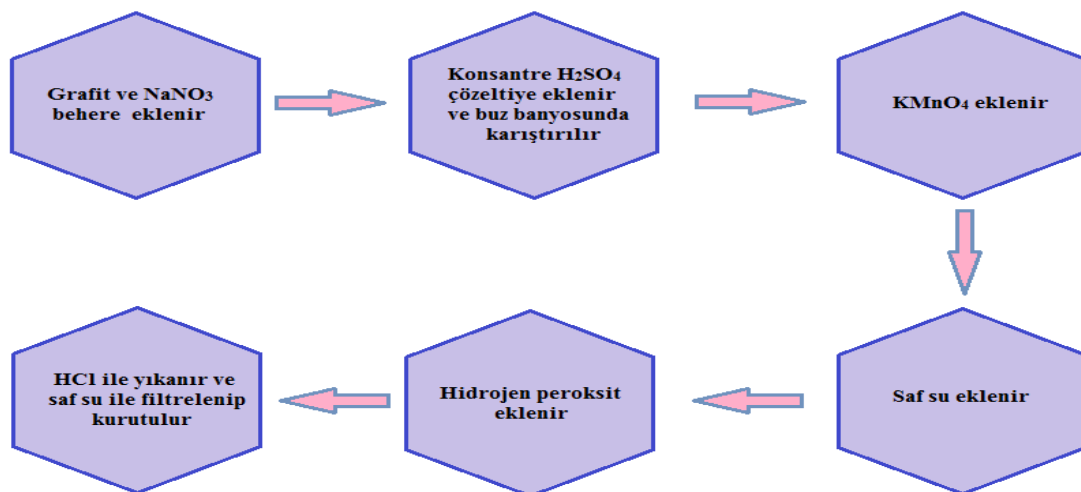


Şekil 2.4 Grafitin Grafene İndirgenmesi [Khalil, I., v.d., 2016]

2.2. Grafen Oksit Üretimi

İngiliz bilim insanı Brodie'nin 1859 yılında bir çalışma esnasında grafitin oksitlendiğini bulmasıyla birlikte grafitin oksitlenmesi ve aynı zamanda GO üretimi oldukça ilgi çekmiştir. Brodie deneyinde; grafit tozuna derişik nitrik asit ve potasyum klorat ekleyerek oksidasyonu gerçekleştirirken, onun ardından yapılan çalışmalarda kullanılan oksidantlar, reaksiyon koşulları veya grafit kaynağı değiştirilerek yöntem iyileştirilmeye çalışılmıştır. Örneğin, 1898'de Staudenmaier, bu deneyi geliştirmek için çalışmalar yapmıştır ve Brodie'den farklı olarak; nitrik asit ve potasyum klorat karışımını kademeli ekleyerek sentezi gerçekleştirmiştir. Ayrıca H_2SO_4 ekleyerek, karışımın asidite oranı artırmıştır.

Sonuçlar yakın çıksa da bu deneyin avantajı, reaksiyonun tek bir reaktör içinde gerçekleştirilerek daha pratik hale gelmesi olarak görülmüştür [Dreyer, D.R., v.d., 2010; Staudenmaier, L., 1898]. Çalışmalar devam ederken, 1958 yılında Hummers Otteman bu oksitlenme işlemi için farklı bir yol ortaya koymuşlardır. Bu prosedür de oksitlenme potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve derişik sülfirik asit (H_2SO_4) ile sağlanmıştır. Fakat sonuçta elde edilen oksidasyon seviyesinin, önceki çalışmalarla aynı olduğu görülmüştür. Bu metot; "Hummers Yöntemi" olarak günümüzde de oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. 2013 yılında Chen ve arkadaşları, bu yöntemi biraz daha geliştirerek; derişik sülfirik asit yerine sülfirik asit/fosforik asit karışımını kullanarak daha çevreci bir işlem ortaya koymuşlardır [Dreyer, D.R., v.d., 2010; Chen, J., v.d., 2013]. Zaman içerisinde küçük değişiklikler gözlenirse de, temelde Hummers Metodu, GO üretimi için en çok tercih edilen yöntemdir.



Şekil 2.5 Grafen oksidin elde edilmesinin şemantik gösterimi [Dörtoğul, C., 2018]

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Modifiye edilmiş yöntem ile GO eldesinde kullanılan kimyasallar şu şekilde sıralanmaktadır:

- Grafit nano tozu (GK Karbon %99,98 saflıkta),
- Potasyum Permanganat ($KMnO_4$),
- Sülfürik Asit (H_2SO_4),
- Fosforik Asit (H_3PO_4),
- Hidrojen peroksit (H_2O_2),
- Hidroklorik Asit (HCl).

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yönteminde grafen eldesi için kullanılan kimyasallar ise şu şekildedir:

- Grafit nano tozu (GK Karbon %99,98 saflıkta),
- Bakır Folyo (20 μ m kalınlık, %99,9 saflıkta),
- Polisitren ($(C_8H_8)_n$),
- Hidroklorik Asit (HCl),
- PMMA (poli (metil metakrilat)),
- Demir (III) nitrat nonahidrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$),

3.2. Modifiye Edilmiş Yöntem ile Grafen Oksit Sentezi

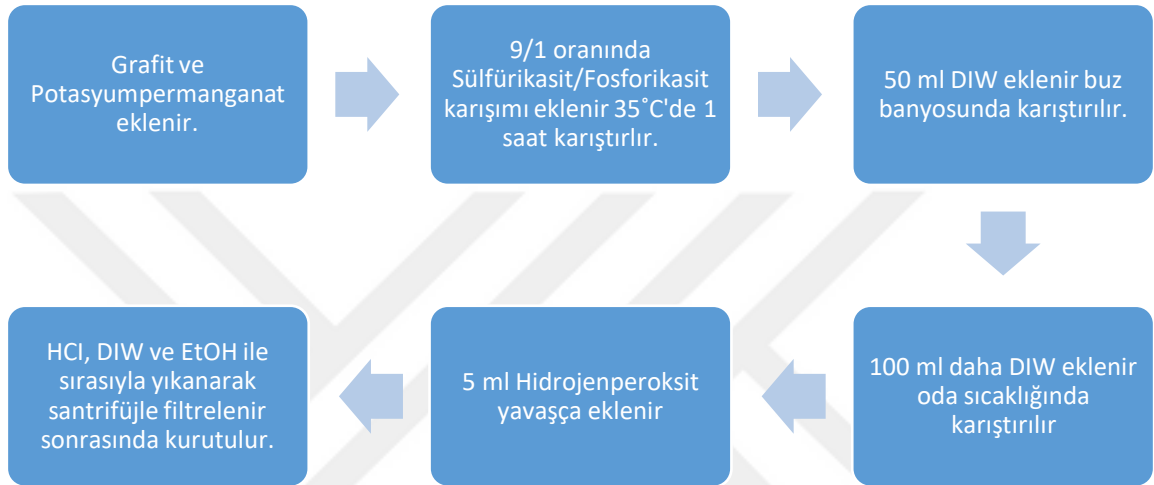
Grafenin kimyasal üretim yöntemlerinden biri olan Hummers Metodunun modifiye edilmesiyle gerçekleştirilen yöntem ile üretilen grafen oksidin benzersiz yapısını; kusursuz ve oldukça da çevreci bir şekilde elde etme imkânı sağlanmaktadır. Ayrıca üretim kolaylığı ve endüstriyel üretime uygulanabilirliği açısından da oldukça tercih edilebilir bir yöntemdir. Yöntemin temelinde sentezlenen GO, grafit tabakalarından elde edilmektedir.

Bu çalışmada GO sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sentezin bu aşamasında yüksek saflık oranına sahip olan 3 gr grafit tozu, 18 gr Potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve 9/1 oranında 360ml/40ml Sülfürik Asit/ Fosforik Asit karışımı bir beher içerisinde bir araya getirilerek, sıcaklık $35\text{ }^\circ\text{C}$ ' de tutulmak şartı ile 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra; 50 mL deiyonize su (DIW) ilave edilerek, $90\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat karıştırılır ve bu işlem sırasında gerekli buz banyosu uygulaması yapılarak kaynaması engellenir. Bu aşamada karışımın kaynamamasına özen gösterilmelidir, buz banyosu belirli sıcaklık değerlerine erişildiğinde yenilenmelidir. 2 saatin sonunda beher karıştırıcıdan alınır ve oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Sonrasında; karışımın içerisine, tekrardan 100 mL daha DIW eklenir ve oda sıcaklığında tutulması şartı ile 1 saat daha karıştırılır. 1 saat süresince oda sıcaklığında karıştırılan karışıma; 5 ml Hidrojen peroksit (H_2O_2) yavaş bir şekilde eklendikten sonra karışımın renginde farklılaşma meydana gelir. Koyu bir renkte olan karışım; açık kahverengi-sarı arası bir renge döner ve bu şekilde bir saat daha karıştırılarak ve de oda sıcaklığında 45 dk bekletilerek sentezin bu aşaması tamamlanmış olur.

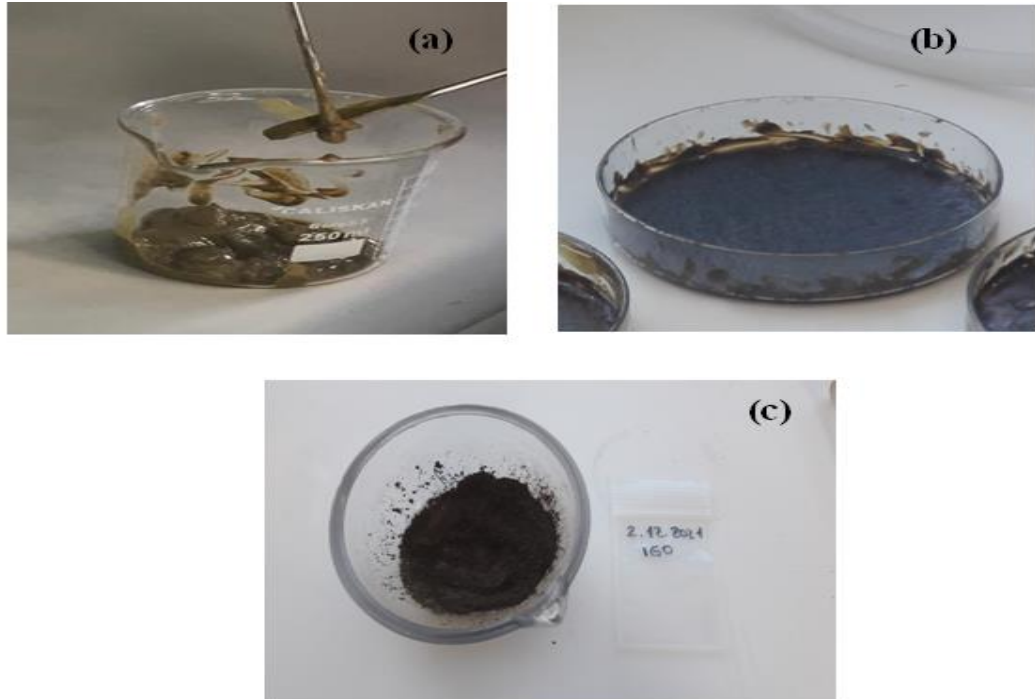
Sentezin bir diğer aşaması; sentezlenen karışımın yıkama işlemlerine tabi tutarak filtrelenmesidir. Bu aşamada yıkama işlemi santrifüj cihazı ile yapılır. Karışımdaki ağır maddeler; her işlemde sonra, karışımın daha saf hale gelmesiyle birlikte tüpün dibine iner. Prosedürün bu aşaması, uygun saflığın elde edilebilmesi için kritik öneme sahiptir. Karışım santrifüj cihazının tüplerine eşit olarak yerleştirilir, sonrasında ilk aşamada tüpün boş kalan kısmına seyreltilmiş Hidroklorik Asit (HCl) eklenir ve bu sayede homojen bir yapı elde edilir. Tüpler cihaza yerleştirildikten sonra; cihaz 5000 rpm ve 20 dk'ya süreye ayarlanır ve bu prosedür değiştirilmeksizin 3 kez tekrarlanır. Birinci aşama tamamlandıktan sonra; aynı işlem bu kez deiyonize su (DIW) ile gerçekleştirilir ve 6000 rpm'de 15 dk süresince santrifüj işlemine tabi tutulur. Bu aşama 4 kez tekrarlanır.

Yıkama işleminin son aşaması Etanol (EtOH) ile yapılır ve etanol bulunan tüplere doldurulan karışım homojen hale geldikten sonra 7000 rpm'de, 20 dk süreli, iki kez tekrar olacak şekilde işlem tamamlanır. Üretilen nihai ürün, tüplerden çıkarılır ve bir araya getirilir. Elde edilen ürün, petri kaplarına eşit olarak dağıtılır ve ince bir film tabakası şeklinde mümkün olduğunca pürüzsüz olmak koşulu ile serilir. Daha sonra; petri kapları kurutma fırınına yerleştirilir. Öncelikle; kurutucunun vakumu ayarlanır ve $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1200 dk'lık süre için cihaz çalıştırılır. Kurutma işleminden sonra, numuneler fırından alınır ve ince bir film tabakası şeklinde bir sonuç elde edilmiş olur.

Son aşama olarak ise; elde edilen ince film tabakası, küçük ve eşit parçalara kesilir ve öğütülerek ince toz haline getirilir, yapılan bu tez çalışmasının nihai aşamasında da izlenen prosedürlerin neticesinde; 5,8 gr toz halde GO elde edilmiştir ve böylelikle üretim aşaması tamamlanmıştır. Uygulanan metoda ait uygulama şematığı Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Elde edilen GO’nun sentez sonrasındaki ve kurutma işleminden sonraki film tabakasına ait görselleri Şekil 4.2.a ve b’de, son olarak toz haline ait görsel de Şekil 4.2.c’de belirtilmiştir.



Şekil 3.1 GO eldesine ait işlemlerin şematik gösterimi



Şekil 3.2 GO numunesine ait görseller: a) Sentez sonrası b) Kurutulmuş film tabakası halinde c) Toz halinde

3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Grafen Sentezi

Grafen üretimi için birçok yöntem bulunsa dahi; bu yöntemler arasından ucuz, verimli, tekrarlanabilirliği çok yüksek ve oldukça kaliteli bir grafen elde edebilmek için; en iyi yöntem Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi'dir [Mattevi, C., v.d., 2011]. Gerçekleştirilen çalışma kapsamında, düşük basınçlı Kimyasal Buhar Biriktirme (LP-CVD) sistemi kullanılarak grafen sentezi gerçekleştirilmiştir [Ayhan, M.E., 2021]. Sentez sırasında grafenin büyütülmesi için metal katalizör olarak bakır (Cu) folyolar kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak da; polistiren((C₈H₈)_n) tercih edilmiştir. LP-CVD odası 5 Pa baz basınçta tutularak polistirenin hızlı bir şekilde buharlaşması önlenmiştir. Kontaminasyonları ortadan kaldırmak ve ayrıca da tane boyutunu artırmak için; bakır folyolar 1 saat boyunca H₂(100 sccm) altında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. CVD grafenin sentezi; H₂ ve Ar gazının 1:10 bileşim oranında ile 1050 °C' de gerçekleşmiştir. Polistiren yavaşça buharlaştırılıp, biriktirme için 20 dk boyunca büyüme bölgesinde tutulmuştur.

İşlemin sonunda fırın; yavaşça oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sentez sonucu elde edilen tek katmanlı grafen (CVDG) ince filmler; spin kaplama ile ~15.000 (GPC'de), düşük moleküler ağırlığa (AMW) sahip bir PMMA ile kaplandı. PMMA kaplı grafen filmler; 80 °C sıcaklıktaki fırında 15 dk boyunca kurutuldu. Kurutulan bu malzemeler; Cu folyoyu aşındırmak ve grafenin yüzeyinden ayırmak için, seyreltilmiş bir [Fe(NO)₃]₃ 9H₂O] solüsyonuna batırılmıştır. Sonrasında elde edilen PMMA/CVDG yığınları DIW ile yıkanıp, [Fe(NO)₃]₃ 9H₂O] tortusunun çıkarılması için, bir HCl çözeltisine aktarılmıştır. PMMA/CVDG yığınları tekrar DIW ile yıkanarak SiO₂ alttaşlarına aktarıldı. Elde edilen PMMA/Grafen/SiO₂ yığın katmanları hem laboratuvar ortamında açıkta bırakılarak hem de ayrıca 80 °C sıcaklıktaki fırında 15 dk kurutulmuştur. Sonrasında ise; PMMA katmanları aseton ve izopropil alkole daldırılıp, CVDG yüzeyinden çıkarılmış ve CVDG@SiO₂SERS alttaşları elde edilmiştir.

3.4. Kullanılan Cihazlar

- ❖ Raman Spektroskopisi- Renishaw-INVIA Reflex
- ❖ X Işınları Kırınımı (XRD)- GNR APD PRO 2000
- ❖ Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi FT-IR Spektroskopisi- Thermo Scientific-Nicolet iS20
- ❖ Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)- Zeiss Gemini

3.5. Analiz Yöntemleri

3.5.1. Raman Spektroskopisi

Hint fizikçi C.V. Raman, moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun, gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetmiştir [Raman, C.V. ve Krishnan, K.S., 1928]. Raman Spektroskopisi bir numunenin; Görünür Bölge veya yakın Kızılötesi monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli açıdan ölçümüne dayanır.

Bu tez çalışması sırasında; modifiye edilmiş yöntem ile elde edilen grafen oksidin içinde bulunan; safsızlıklar ve karbon-karbon bağ gerilmesinden kaynaklanan tüm GO da bulunması gereken “G” bandına ve yapıdaki kusuru belirten “D” bandına bakılmıştır. Ayrıca üretilen CVD grafen yapısı da incelenerek; gerekli pikler elde edilmiştir. Karakterizasyon sonucu elde edilen piklerin kompozisyonu, şiddeti ve genişlikleri, grafene ait film kalitesi, kalınlığı, yapısal kusur ve kirlilikleri hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca 2D ve G piklerinin oranlanması ile tek katmanlı veya çok katmanlı grafen yapısının varlığına karar verilmektedir [Dörtoğul, C., 2018].

3.5.2. X-Işını Kırınımı Cihazı (XRD)

X-ışınları kırınımı cihazı (XRD); katı veya toz halinde bulunan malzemelerin içeriğindeki fazların kantitatif tayini ve tanımlanması açısından önemli bir karakterizasyon yöntemidir. Yöntemin avantajlarından biri de tayini yapılan numunelerin daha önceden veri tabanında bulunan tanımlı fazlarla karşılaştırma imkânı sunmasıdır. X-ışını kırınımının çalışma prensibi; “Bragg” bağıntısıyla ifade edilir ve şu denklem ile ifade edilir:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad [\text{Vural, L., 2010}].$$

Burada n katsayısı, λ dalga boyu şiddetini, d kafes parametresini yani malzemelerde kristal düzlemler arasındaki boşlukları ve Θ ise yansıma, kırınım açısını temsil etmektedir.

XRD cihazı bilinmeyen katıların belirlenmesi, jeoloji, çevre bilimi ve malzeme bilimi gibi birçok alandaki çalışmalarda önemli rol oynamaktadır [Dörtoğul, C., 2018].

3.5.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi; karbon içerikli malzemelerin incelenmesine yönelik çok yönlü bir yüzey karakterizasyonu tekniğidir. Yöntemin tahribatsız, gerçek zamanlı ve kullanım açısından kolay oluşu en önemli özelliklerindedir.

FT-IR spektroskopisi numunenin fonksiyonel gruplarının titreşiminden kaynaklanan; yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel olarak bilgilerin elde edilmesine olanak sağlar. Karakterizasyon sonucu elde ettiğimiz spektrumlar bizi iki türlü bilgiye götürür: İlki; organik bileşiklerin yapısındaki kimyasal ve fonksiyonel gruplardır. İkincisi ise; referans bir spektrumla karşılaştırarak bilinmeyen bir maddenin referansının aynı olup olmadığını belirlememize olanak sağlamasıdır. FT-IR spektroskopisi bir numunenin kimyasal yapısını tamamen aydınlatmaz ancak sadece yapıdaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir.

IR radyasyonunun ve numune ile etkileşiminin gösterildiği bu tezde; modifiye edilmiş yöntem ile üretilen grafen oksidin yapısında bulunması gereken; epoksi, karboksil ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların tespiti için FT-IR karakterizasyon yöntemine başvurulmuştur [Dörtoğul, C., 2018].

3.5.4. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM); enerjisi yüksek bir elektron demeti yardımıyla numuneyi tarayarak görüntülerini elde eden bir tür elektron mikroskobudur. Numunede bulunan atomlar, gönderilen elektronlar ile etkileşime girerek birçok sinyal üretir. Bu sinyallere örnek olarak; ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, karakteristik X ışınları ve iletilen elektronlar verilebilir. Ortaya çıkan bu sinyaller sayesinde; numune morfolojisi, kompozisyonu veya yüzeyin elektrik iletkenliği gibi özellikleri hakkında bilgi elde edilebilir. Numunedeki 1 nm altındaki ayrıntıları incelemek için; ikincil elektron modu kullanılır ve burada yüzeyden yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilir.

Tüm bunların dışında SEM; enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDS, EDX veya XEDS) gibi analitik yetenekleri olan bazı dedektörler ile donatılır. EDS ile bir numunenin elementel analizi veya kimyasal özellikleri tespit edilmektedir. Bu yöntem ile numunede bulunan bileşenleri; elementler olarak ayırmamızın en büyük sebebi her bir elementin kendi X-ışını spektrumunda eşsiz pikler ortaya çıkarmasını sağlayan atomik yapısının olmasıdır. Bu çalışmada üretilen GO FE-SEM cihazı ile incelenmiştir [Alkan, E., 2017].

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyonlar

Bu yüksek lisans çalışması esnasında hazırlanan GO ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen grafen numuneleri beklenen sonuçların alınması ve bunların doğruluğunun tespit edilmesi için bir dizi karakterizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Çalışmada; Raman Spektroskopisi, Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve de X- Işını Kırınımı cihazları ile analizler gerçekleştirilerek numunelerin karakterizasyon işlemleri tamamlanmıştır.

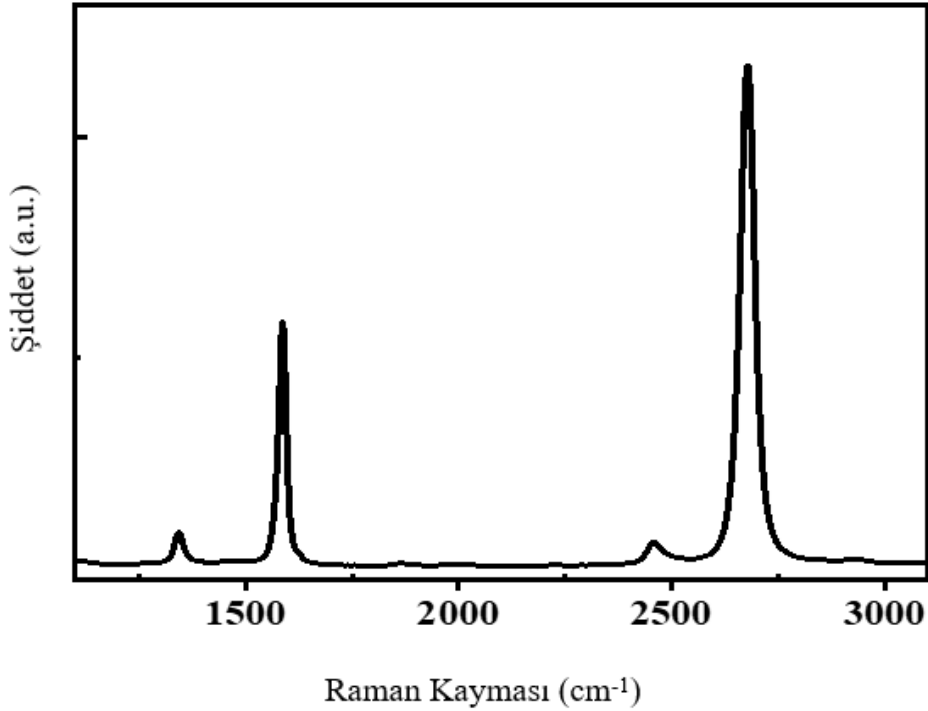
4.1.1. Raman Spektroskopisi Analizi

Grafen üretimi ve kristalizasyon doğrulaması, sentez aşamasının sonunda Raman Spektrometresi ile analiz edilmiştir. Raman spektroskopisi; grafenin nitelendirilebilir analizini gerçekleştirmek için tercih edilen iyi bir yöntemdir.

Şekil 4.1'de; CVD yöntemiyle üretilen malzemenin Raman spektrumu gösterilmektedir. Grafitik malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerinin tespit edilerek incelenmesi adına literatürde birçok çalışmada Raman spektroskopisi yöntemine başvurulmuştur. Raman spektroskopisi yöntemi; grafen de bulunan, kusurlu yapıları, tane sınırlarını ve ısı iletkenlik gibi birden fazla alanda bilgi sağlamaktadır. Literatürde sentezlenen karbon bazlı malzemeler için spesifik tepe noktaları; D bandı, G bandı ve 2D bandı olarak belirtilmektedir. Burada bilinmesi gereken başlıca husus; D bandının kusurları içerdiği, sp^2 karbon atomlarının düzlem içindeki titreşimini G bandının aktardığı ve tabaka sayısının ise 2D bandıyla ilgili olmasıdır [İçkecan, D., 2017]. Ayrıca Raman spektroskopisi, tek ve keskin 2D bandı ile tek tabakalı grafenin varlığını doğrulamak için etkin bir yol olarak seçilir [İçkecan, D., 2017]. Bu bantların şiddeti ve oranı; elde edilen grafenin tabakalarının sayısı ve kalitesi hakkında bilgi vermektedir. Bu pik noktaları sırasıyla; 1343 cm^{-1} , 1589 cm^{-1} ve 2679 cm^{-1} 'dir. Tabakaların sayısı arttıkça G bandının şiddeti artmaktadır ve bununla birlikte; 2D bandının şiddetinde ise azalma görülmektedir. Bu değişimler sonucu bantların şekillerinde de değişimler gözlemlenmektedir. G bandı; keskin bir hal alırken, 2G bandı ise; tam tersi şekilde daha da genişlemektedir.

Belirtilenlerin yanı sıra; neredeyse kaybolmaya yakın olan D bandı ise; neredeyse kusursuz denilebilecek, tek tabakalı grafen ince filminin oluştuğunu göstermektedir.

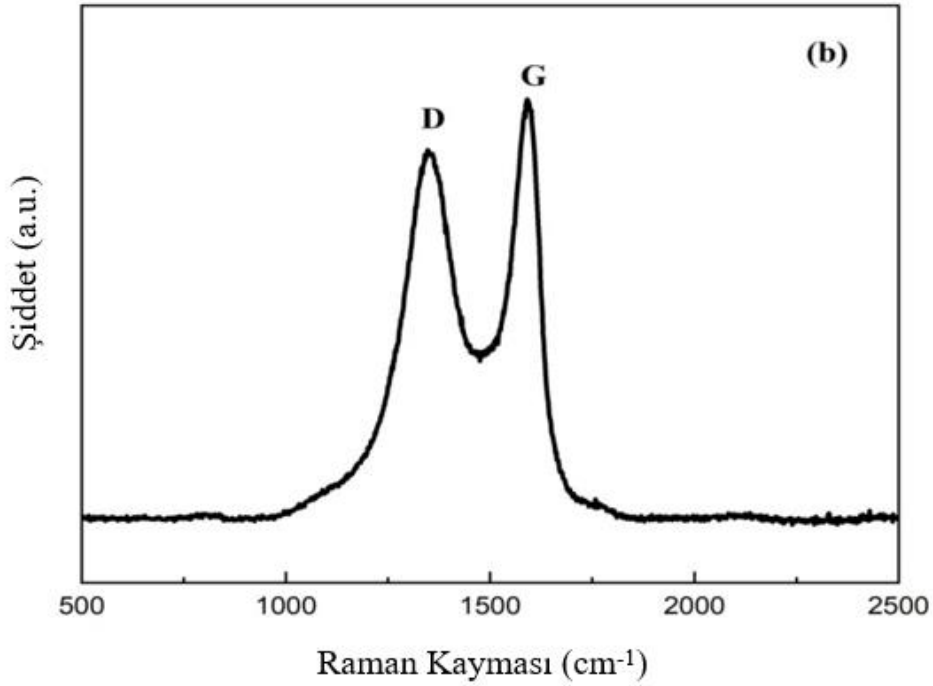
Bu analiz sonuçları; üretilen grafen yapımızı doğrulamaktadır. D bandının kusurlar içermesi ve ihmal edilebilir bir pike sahip olması, sentezlenen grafen kristal yapısının yüksek kalitede olduğunu göstermektedir. Ayrıca grafenin kalitesi; 2D ve G piklerinin şiddetlerinin oranı ile de hesaplanmaktadır. $I_{2D}/I_G \sim 2.04$ olarak hesaplanmıştır. Bu oran ve aynı zamanda D pikinin de şiddetinin düşük olması iyi kalitede bir grafen sentezinin yapıldığını göstermektedir. Elde edilen sonuç; üretilen grafen levhalarının tek katmana sahip olduğunu göstermektedir [Ferrari, A.C., v.d., 2006].



Şekil 4.1 CVD Grafen Raman Spektrumları

Modifiye edilmiş yöntem ile üretilen GO yapısına ait Raman analizi Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Düzenli/aromatik yapıları gösteren G (sp^2) bandı $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ değerini gösterirken, karbon yapılarındaki düzensizlikleri, amorfluğu ve ayrıca oksidasyon ile bozulan yapıları gösteren D (sp^3) bandı $\sim 1343 \text{ cm}^{-1}$ 'i göstermektedir ve bu veriler literatürdeki veriler ile uyumluluğun sağlandığını göstermektedir [Marcono, D.C., v.d., 2010].

Üretilen GO'ya ait olan Raman spektrumundaki bir başka unsur ise, grafit için 2760 cm^{-1} de gözlemlenen 2D bandının burada gözükmemesidir. Bu durumun grafitin; GO'ya dönüşmesinden kaynaklı olarak gözlemlendiği düşünülebilir [İçkecan, D., 2017].

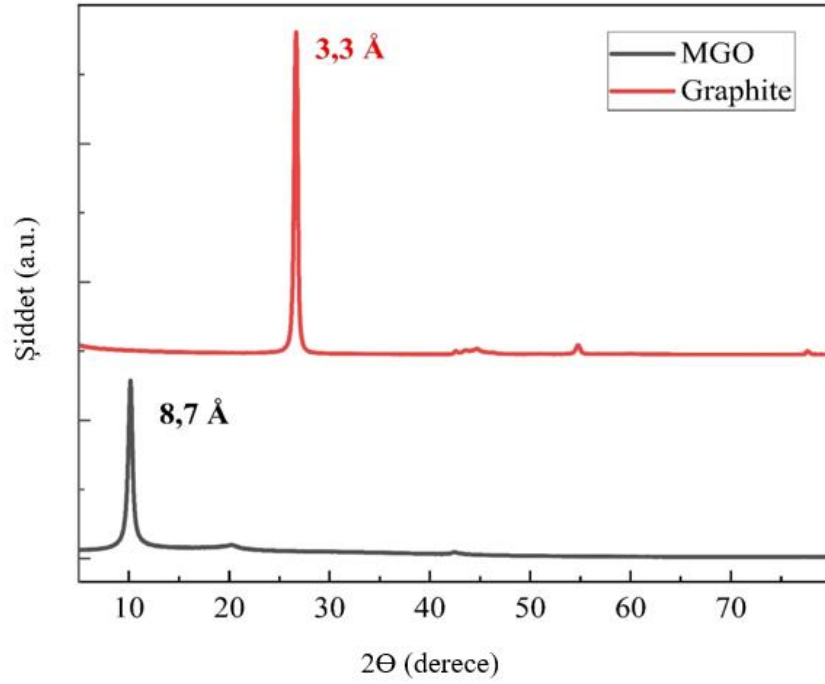


Şekil 4.2 MGO Raman Spektrumları

4.1.2. X- Işını Kırınım (XRD) Analizi

Şekil 4.3'de MGO ve grafitin XRD analiz sonuçları gösterilmektedir. XRD analizi, tabakalar arası farklılıkları ve kristal özelliklerin incelenmesini sağlamaktadır [Yazıcı, M., v.d., 2016]. XRD analizinde, $2\theta=26,67^\circ$ ve $2\theta=10,45^\circ$ pikleri sırasıyla; grafit ve MGO için karakteristik pik olma özelliği taşımaktadır. Grafit için bulunan $2\theta=26,67^\circ$ piki; oksidasyon sonrasında MGO yapısında bulunmamaktadır ve bunun yerini $10,45^\circ$ piki almıştır. Analiz sonucunda bu piklerin oluşması MGO'nun literatüre uygun şekilde üretildiğini kanıtlamaktadır [Karteri, İ., v.d., 2015; Loryuenyong, V., v.d., 2013; Liao, K.H., v.d., 2011].

Düzlemler arası d-mesafeleri; grafit için 0,33 nm (3,3Å) olurken MGO için 0,87 nm (8,7Å) olarak ölçülmüştür. Mesafedeki bu artış değişikliğinin sebebi; oksidasyon işlemi sırasında meydana gelen bağ yapan fonksiyonel gruplar ve su moleküllerinin grafit tabakalarının arasına nüfuz etmesidir. Aynı zamanda bu değerler grafit yapısının yüksek oranda yönlendirilmiş karbonik bir malzeme olduğunu göstermektedir [Yazıcı, M., v.d., 2016].



Şekil 4.3 Grafit ve MGO XRD Grafiği

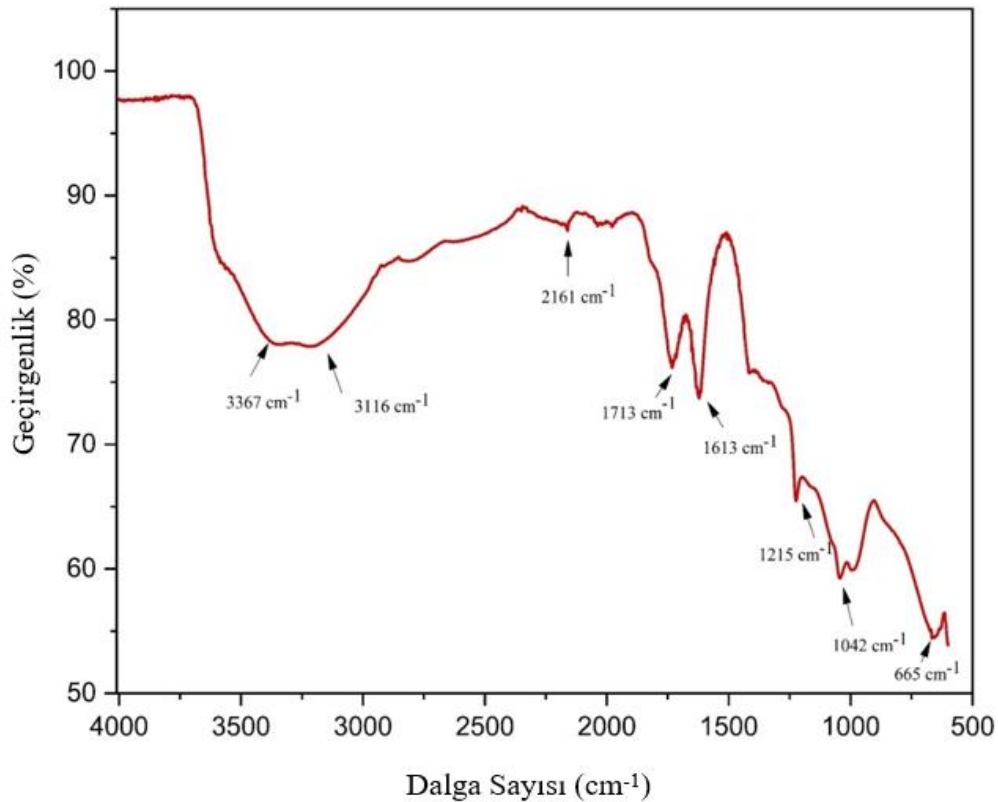
4.1.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi Analizi

Modifiye edilmiş yöntem ile üretilen grafen oksidin molekülleri arasındaki fonksiyonel gruplar ve bağ yapısı FT-IR spektroskopisi ile analiz edilmektedir. FT-IR spektroskopisine başvurulmasının en önemli sebebi incelemesi yapılan numunenin fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesine yardımcı olmasıdır [İçkecan, D., 2017].

Bu aşamada kilit nokta; karboksilik asit, hidroksilik, epoksi ve alkoksi gruplarının belirlenmesidir. Tüm bunların oluşması; MGO'nun üretiminin doğru gerçekleştiğini göstermektedir [Yazıcı, M., v.d., 2016].

Sunulan sonuçlarda; Şekil 4.4'de görüldüğü gibi, karboksil grubu pikinin C=O gerilmesi 1713 cm^{-1} 'de, hidroksil grupların ve karboksil grupların ortak -OH gerilmesi 3116 cm^{-1} 'de ve oksitlenmiş grafen yapısında yer alması gereken epoksi grubuna ait C-O gerilmesi 1215 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir.

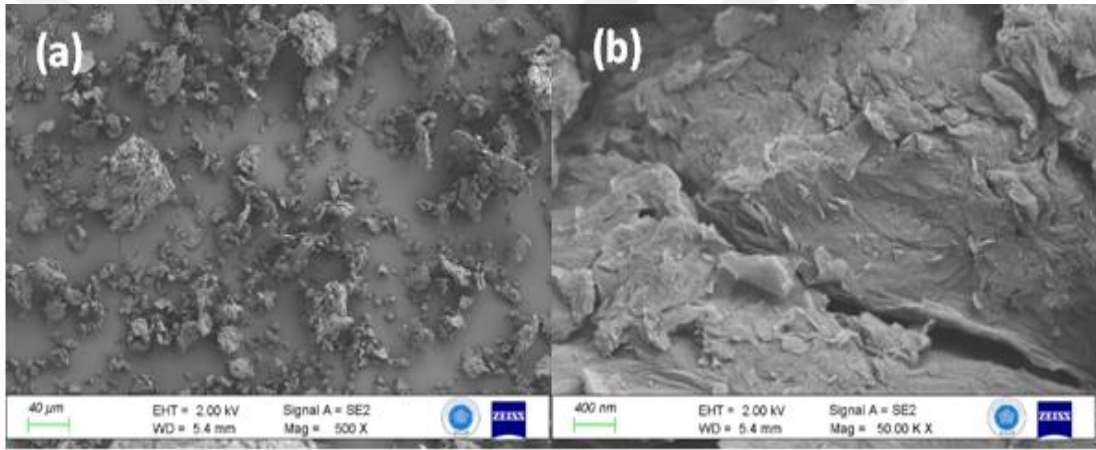
Son olarak; 1042 cm^{-1} 'de alkoksi grubuna ait C-O gerilmesi, aromatik bir bant olan C=C oksitlenmemiş sp^2 bağları ise $1615\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilmiştir. MGO örneğine ait sonuçlar literatür ile uyumluluk göstermekte ve tüm gerilmeler GO oluşumunu doğrulamaktadır [Ryu, S.H. ve Shanmugaraj, A.M., 2014; Karteri, İ., v.d., 2014; Zhou, Y., v.d., 2009; Song, J., v.d., 2014].



Şekil 4.4 MGO FT-IR Spektrumları

4.1.4. Alan Emisyonlu Elektron Mikroskobu (FE-SEM) Analizi

Üretilen MGO numunelerinin morfolojik özellikleri ve kristal yapıları FE-SEM analizi yapılarak incelenmiştir. Şekil 4.5a ve b; üretilen MGO'nun SEM görüntülerini içermektedir. SEM cihazı ile 40 μm (5.00kx) ve 400 nm (50.00kx) yakınlaştırma yapılarak MGO görüntülerine ulaşılmıştır. SEM cihazından elde edilen bu görüntüler incelendiğinde üretilen MGO yapısı birkaç katman şeklinde ve bazı yerlerde dağınık halde üst üste bulunmaktadır. MGO yapısındaki bu yığılmalar dikkate alındığında, üretim işleminin sonucunun literatür ile uyumlu şekilde gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir [Loryuenyong, V., v.d., 2013].

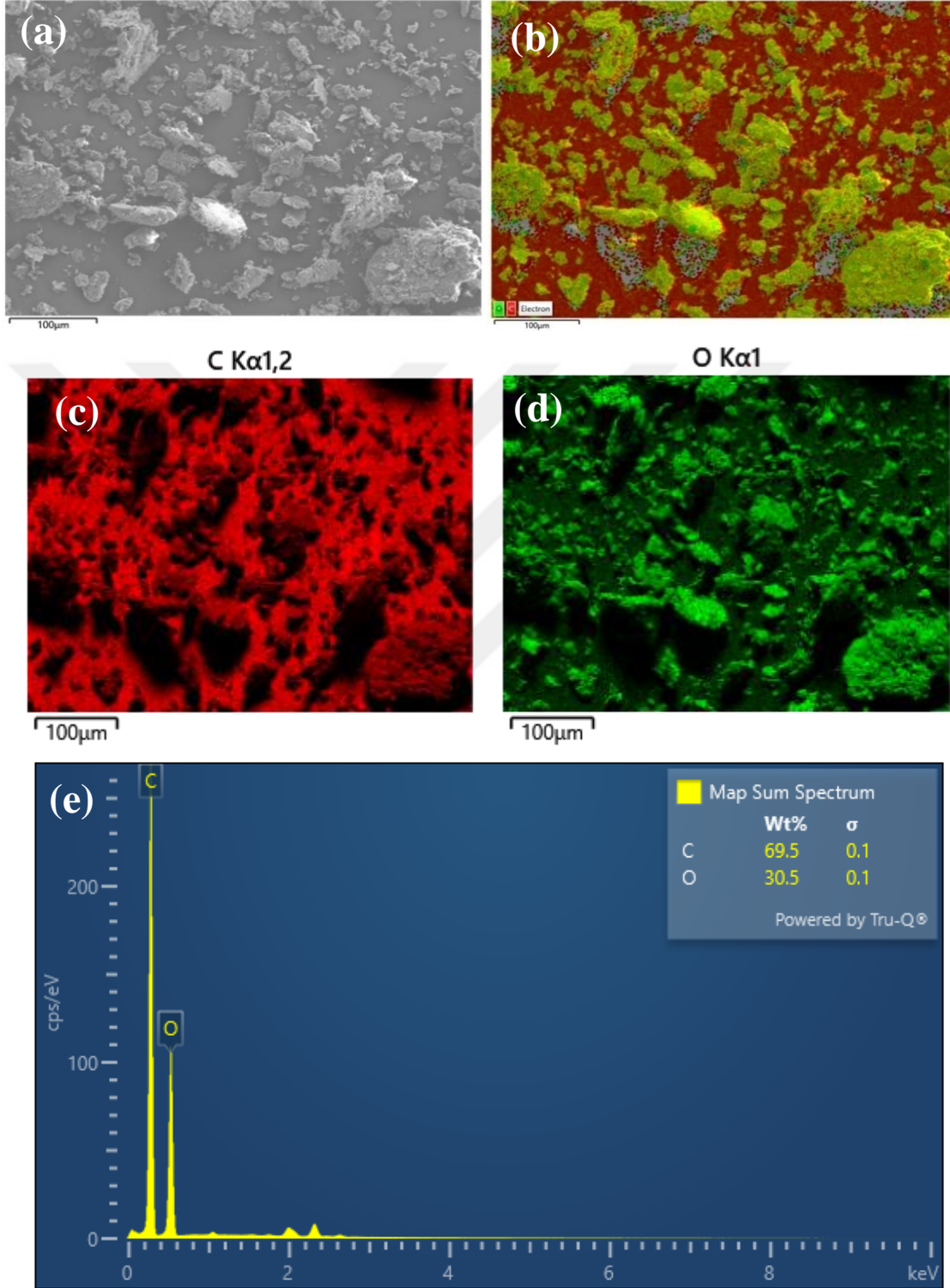


Şekil 4.5 Grafen Okside ait SEM Görüntüleri a) 40 μm -5.00kx b) 400 nm-50.00kx

FE-SEM analizleri sonucu; analiz edilen bölgedeki C ve O dağılımı; Şekil 4.8a-d'de elementel haritalama analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4.6e'de bulunan oksijenin varlığı MGO yapısının doğru bir şekilde üretilip içerisinde fonksiyonel grupları bulundurduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca SEM cihazına entegre olarak çalışan EDX cihazı ile elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında diğer yöntemler ile üretilen GO'ların yapısında bulunan karbon ve oksijen oranının, bu tez çalışmasında kullanılan geliştirilmiş yöntem ile üretilen GO yapısından daha düşük yüzdelerde bulunduğu gözlemlenmiştir.

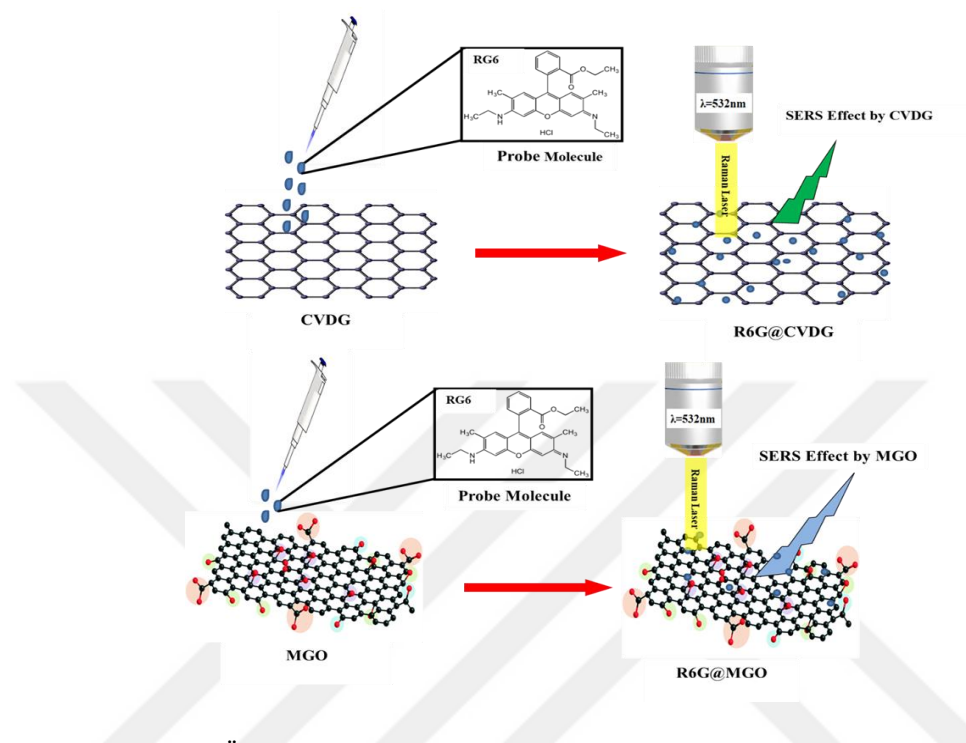
Modifiye edilmiş yöntem ile üretilen GO içerisinde karbon oranı %69,5 ve oksijen oranı ise %30,5'tir. Sonuçlar; modifiye edilmiş yöntem ile üretilen grafen oksidin yapısını ve içerisinde bulunan fonksiyonel grupları doğrulamaktadır.

Bu sonuç ise geliştirilmiş yöntemin, GO oluşturma konusunda diğer yöntemlere kıyasla çok daha başarılı olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.6 a) MGO'nun FESEM görüntüsü b), c), d) EDX analiz bölgesi ve MGO'nun elementel haritalaması e) Entegre EDX spektrumları

Üretilen MGO ve CVD grafen yapılarının SERS aktivitelerinin ileri düzeyde anlaşılması amacıyla daha fazla analiz gerçekleştirilmiştir. Lazer gücü, lens boyutu ve lazere maruz kalma süresi de dahil olmak üzere deneysel koşulların tümü her malzeme için aynı şekilde uygulanmıştır.



Şekil 4.7 Üretilen MGO ve CVDG için SERS etki mekanizmasının şematik gösterimi

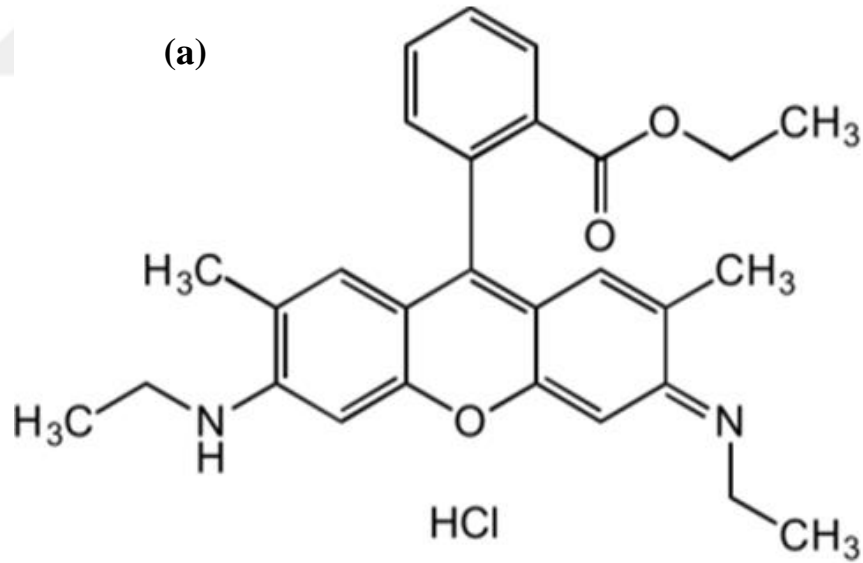
Üretilen malzemelerin SERS aktivitelerini doğru anlayabilmek adına çok fazla çalışma gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7’de elde edilen CVDG ve MGO SERS alttaşları için SERS etki mekanizması şematik olarak ele alınmıştır.

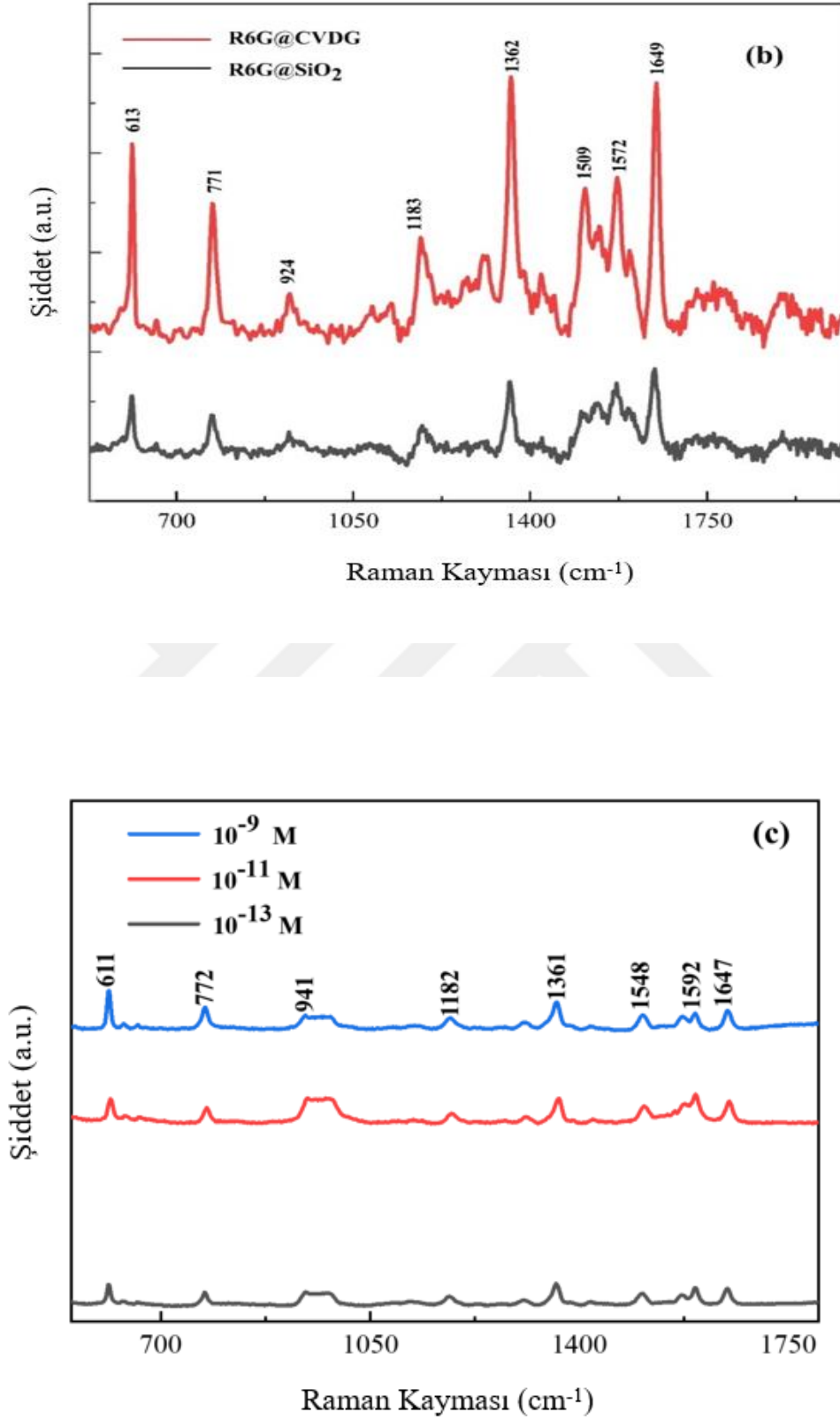
Üretilen numunelerin SERS aktiviteleri araştırılırken, prob molekülü olarak R6G kullanılmıştır. Şekil 4.8a, R6G molekülünü göstermektedir. Sentezlenen MGO ve CVD grafen örnekleri üzerine; 10^{-9} M, 10^{-11} M ve 10^{-13} M konsantrasyonlarında hazırlanan R6G çözeltileri, mikropipet yardımıyla damlatılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8b’de SiO_2 ve CVD grafen alttaşları üzerinde bulunan R6G prob molekülünün Raman sinyalleri verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.8c’de CVD grafen alttaşı için, R6G molekülünün 10^{-9} M, 10^{-11} M ve 10^{-13} M konsantrasyonlarının karşılaştırmaları gösterilmiştir.

Şekil 4.8b de verilen Raman spektrumları incelenildiğinde; R6G çözeltisi içerisinde SiO_2 SERS alttaşlarından yani referans alttaştan alınan sinyaller zayıf kalırken, CVD grafen SERS alttaştan elde edilen sinyaller oldukça güçlü biçimde gözlenmektedir.

Aşağıdaki, CVDG SERS alttaşları üzerindeki R6G spektrumları için titreşim bantlarının pikleri tespit edilmiştir. Bunlar; 613 cm^{-1} düzlem içi bükme (IPB) CCC, 771 cm^{-1} ve 924 cm^{-1} düzlem dışı bükme (OPB), 1183 cm^{-1} (IPB) CC, 1362 cm^{-1} , 1509 cm^{-1} , 1572 cm^{-1} , 1649 cm^{-1} CC aromatik halkası olarak sıralanmaktadır [Hildebrandt, P. ve Stockburger, M., 1984].

Şekil 4.8c'de ise CVD grafen alttaşlarının R6G nin farklı konsantrasyonların da alınan sinyalleri gösterilmiştir. 10^{-9} M , 10^{-11} M ve 10^{-13} M olmak üzere üç farklı konsantrasyon değeri karşılaştırılmış ve bu noktada en yüksek tepe yoğunluklarının 10^{-9} M 'de elde edildiği gözlemlenmiştir. Yukarıda listelenen en göze çarpan R6G pik yoğunlukları CVDG SERS alttaşlarının kullanılması durumunda, 10^{-13} M R6G solüsyonu kullanımında dahi artmıştır. 10^{-13} M , bugüne kadar R6G molekülleri için büyütülmüş grafen bazlı SERS alttaşında da ulaşılan en düşük konsantrasyon seviyesidir.

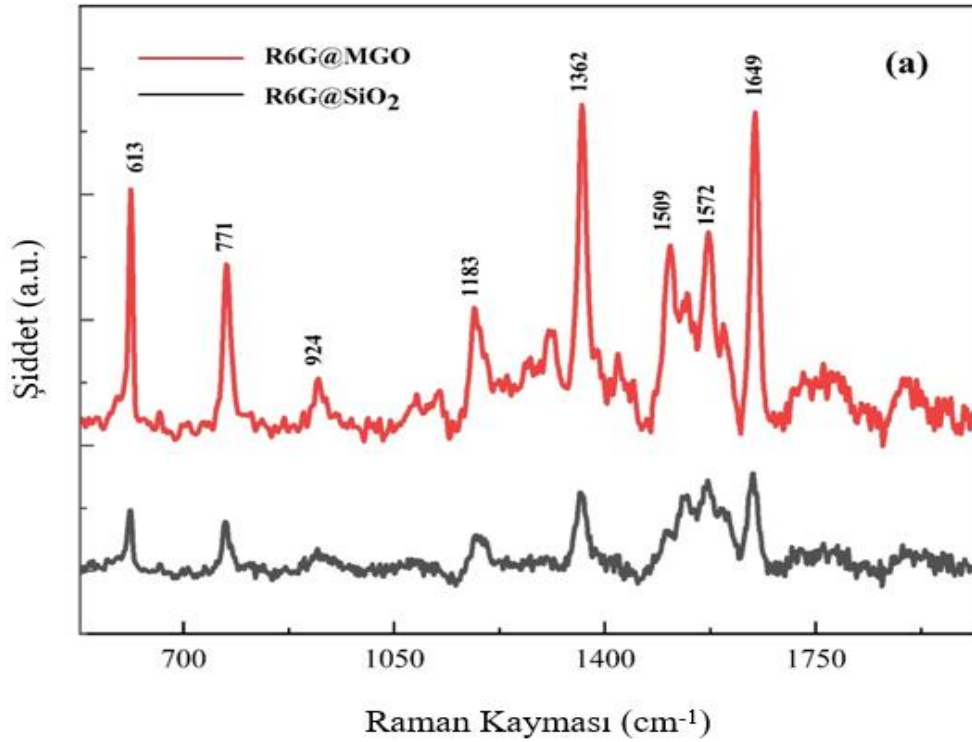


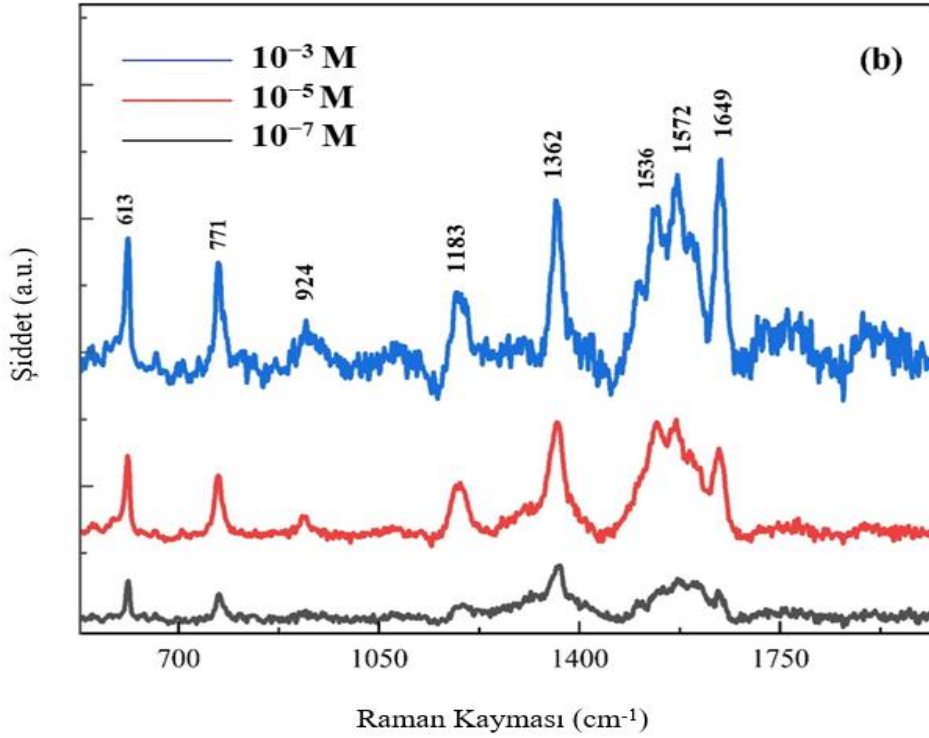


Şekil 4.8 a) R6G'nin moleküler temsili **b)** SiO₂ ve CVDG SERS alttaşları için SERS spektrumlarının 10⁻⁵ M R6G ile karşılaştırılması **c)** 10⁻⁹ M, 10⁻¹¹ M ve 10⁻¹³ M R6G için CVDG SERS alttaşlarının R6G'nin SERS sinyali geliştirmesi

Şekil 4.9a'da ise; SiO₂ ve MGO için SERS alttaşları oluşturularak Raman sinyalleri karşılaştırılmıştır. Bu noktada ölçümler CVD grafen ile SiO₂'nin SERS alttaşları karşılaştırılırken, oluşturulan koşullar aynı kalacak şekilde uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Burada da prob molekül olarak, yine R6G kullanılmıştır. Bu noktadaki Raman sinyalleri değerlendirildiğinde, SiO₂ SERS alttaşından alınan sinyal düşük kalmıştır. Öte yandan, MGO SERS alttaşından elde edilen sinyaller oldukça yüksektir. Elde edilen bu sinyallerin yüksek olması, SERS alttaşları için MGO nun uygun olarak seçilmesinde etken olmaktadır.

Şekil 4.9b'de, bir önceki şekilde olduğu gibi, yüksek sinyal alınan numuneden farklı konstrasyonların karşılaştırılması gösterilmiştir. MGO SERS alttaşı için, R6G molekülünün 10⁻³ M, 10⁻⁵ M ve 10⁻⁷ M konsantrasyonlarının karşılaştırması verilmiştir. Bu karşılaştırma sonucunda ise MGO SERS alttaşı için 10⁻³ M konsantrasyonunun, diğerlerine kıyasla çok daha yoğun tepe noktasına sahip sinyaller verdiği gözlemlenmiştir.

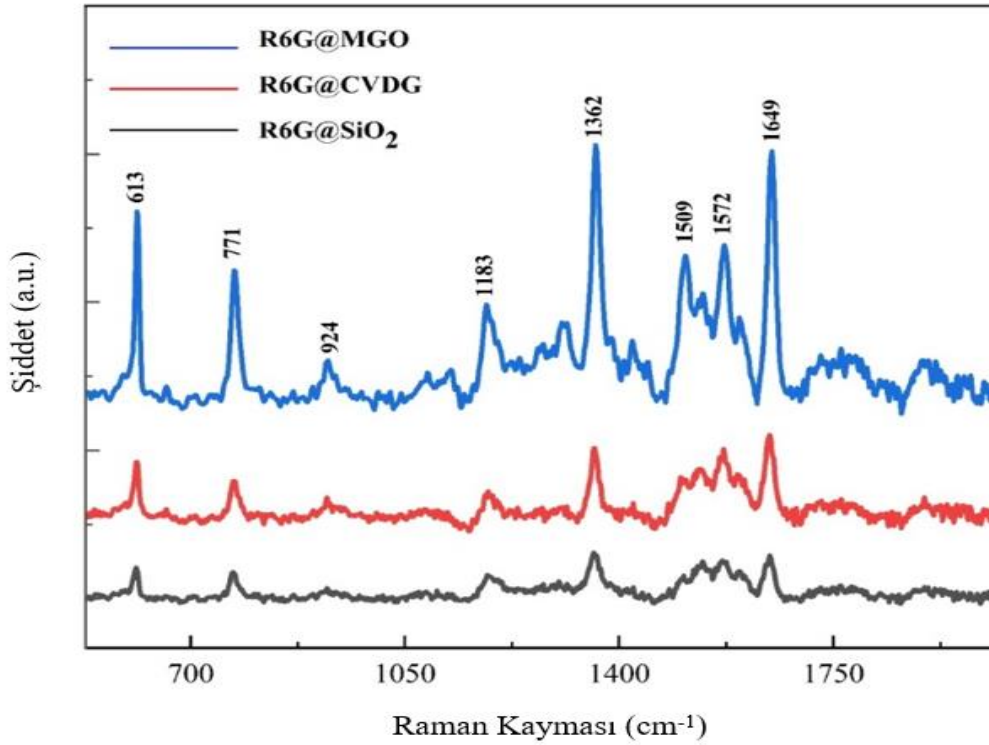




Şekil 4.9 a)10⁻³ M R6G ile SiO₂ ve MGO için SERS spektrumları **b)**10⁻³, 10⁻⁵ ve 10⁻⁷ M R6G için MGO SERS alttaşı üzerinde R6G'nin SERS sinyal geliştirmesi

Son olarak, Şekil 4.10'da SERS alttaşları hazırlanan SiO₂, CVD grafen ve MGO birlikte karşılaştırılmıştır. Spektrumlarından görüldüğü üzere MGO ve CVDG SERS alttaşları için pik yoğunlukları önemli ölçüde artmıştır.

Burada en güçlü sinyali MGO SERS alttaşları verirken, sinyal şiddetleri CVD grafen ve SiO₂ SERS alttaşları için sırayla zayıflamıştır. Bu karşılaştırmanın Raman sinyalleri incelendiğinde modifiye edilmiş yöntem ile üretilen GO SERS alttaşlarından güçlü sinyaller alınırken SiO₂ SERS alttaşlarından alınan sinyaller görece zayıf kalmıştır.



Şekil 4.10 SiO₂, CVDG ve MGO için 10⁻¹ M R6G ile SERS spektrumları

Yukarıdaki şekilde belirtilen grafikler incelendiğinde, R6G molekülü üzerinde SERS sinyallerinin güçlendirilmesi için kullanılan MGO ve CVD grafen alttaşları, istenilen iyileştirmeyi yeterince sağlamaktadır. CVD grafen alttaş sinyalleri, Şekil 4.8b'de gösterilen tercih edilmiş referans olan SiO₂ alttaş sinyalleri ile karşılaştırıldığında çok daha güçlüdür. Şekil 4.8c'de gösterildiği gibi 10⁻¹³ M konsantrasyonda bile CVDG kullanılan SERS alttaşın sinyal yoğunluğu fazla olarak görülmektedir.

Şekil 4.9a'da SiO₂ ve MGO alttaşları arasındaki karşılaştırmada; MGO alttaşı daha görünür tepe noktaları göstermektedir. Burada; en düşük konsantrasyonda bile, Şekil 4.9b'de gösterildiği gibi modifiye edilmiş yöntem ile üretilen GO dan elden edilmiş alttaşın sinyal yoğunluğu arttırılmış olmaktadır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, sinyaller CVDG ve MGO alttaşlarında gözlemlenebilecek belirgin farklılıklar oluşturmada dahi, öte yandan MGO numunesinde sinyaller çok daha tanımlayıcı ve daha güçlü olarak gözlenmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında; bilim dünyası tarafından çokça araştırma konusunda yer alan malzemelerden biri olan grafen ile genellikle karakterizasyon yöntemleri arasında en çok kullanılanlar arasında yer alan “Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi” bir araya getirilerek; bu cihazda en iyi performansı sağlayabilecek altlığın üretimi amaçlanmıştır. Altlık numunesi olarak; hem “Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi” ile üretilen grafen, hem de “Modifiye Edilmiş Yöntem” ile sentezlenen GO kullanılmıştır. Üretilen numunelerin; FE-SEM, FT-IR, XRD ve Raman spektroskopisi teknikleri ile analizleri yapılarak, karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Grafen de dahil olmak üzere; iki boyutlu malzemelerin zenginleştirme mekanizması, elektrokimyasal mekanizmadan ziyade kimyasal olarak gerçekleşmektedir. Grafenin rezonans olmayan özelliği nedeniyle, görünür ve kızılötesi bölgelerde, Raman saçılması ortaya çıkar ve bu, yük transferi ile ilişkilendirilmektedir. R6G ile hem CVD grafen bazlı hem de GO bazlı SERS alttaş malzemelerinin, kimyasal bağlanma oluşumu, aralarındaki yük transfer etkisi, kimyasal güçlendirmeyi tetikleyebilmektedir. Ayrıca; R6G'nin geometrik yapısı, grafene benzer olduğundan; kimyasal güçlendirmeye katkı sağlayabilmektedir. R6G ve konjuge moleküllerin elektronik özelliklerinden dolayı; hem Kimyasal Buhar Biriktirme Metodu ile üretilmiş grafen (CVDG), hem de Modifiye Edilmiş Yöntem ile üretilen MGO pi bağları yoluyla kolayca bağlanmaktadır. Pi-pi yığınının bir sonucu olarak; R6G'nin aromatik molekülleri CVDG ve MGO' nun yüzeyine yaklaşır [Ichii, T., v.d., 2009; Uehara, Y. ve Ushioda, S., 2005]. Böylece elektron transferi, grafen ve R6G arasındaki mesafenin kısalığı nedeniyle R6G ve CVDG ve MGO arasında kolayca gerçekleşmektedir.

R6G'nin en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) ile metal nano parçacık (MNP) bazlı alttaşın Fermi seviyesi arasındaki elektron yükü transfer geçişi, özellikle elektrokimyasal geliştirme mekanizması durumunda önemlidir. Öte yandan; grafen benzeri malzemelerle üretilen SERS alttaşları için kimyasal geliştirme mekanizması açısından ana sorun, R6G'nin en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) ile SERS alttaşlarının değerlik bandı veya SERS alttaşının iletim bandının kenarı arasındaki elektron yükü transfer geçiştir.

MGO ile üretilen SERS alttaşının CVD grafen ile üretilen SERS alttaşından daha etkili olmasının ana nedeni; temel olarak GO ve grafen arasındaki kimyasal, elektrik, optik ve yüzey özelliklerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Bu iki yapının kimyasal özelliklerini ve yüzey özellikleri karşılaştırıldığında, CVD grafen polikristal özellikler gösterir. Bunun sebebi grafenin tane sınırlarının rastgele yönlerde büyümesidir. Bu nedenle yüksek oranda yönlendirilmiş bir yüzeyden farklı olarak, bazı altıgen olmayan karbon halka yapıları ve boşluk gösteren çoklu tane sınırları bu yapıda kaçınılmaz olarak oluşmaktadır. Bu tane sınırları malzemedeki kusurlar olarak kabul edilmekte olup, yapıyı kimyasal olarak daha reaktif duruma sokar. Bu durum; CVDG, biyolojik materyal olarak kullanıldığında dikkate alınması gereken çok önemli bir faktördür.

CVDG yüksek sıcaklık değerlerinde (~ 1050 °C) üretilmiştir ve oda sıcaklığına soğutulduğunda negatif bir termal genişlemeye uğramaktadır. Bu sebeple CVDG yanal olarak genişledikçe nano ölçekli dalgalanmalara neden olmaktadır. Bu şekilde meydana gelen termal veya morfolojik dalgalanmalar; grafenin elektriksel ve optik özelliklerini önemli ölçüde etkilemekte ve yüzeyde bir kusur olarak görülmekte ve böylelikle de yapının reaktif hale gelmesine neden olmaktadır.

CVD grafen hidrofobik, MGO ise hidrofiliktir. Ek olarak grafen oksidin çözünürlüğü grafenden daha yüksektir. MGO'da çeşitli oranlarda karbon, oksijen ve hidrojenin bulunması, özellikle de oksijenin varlığı, farklı matrislerdeki çözücülerde kolay dağılmasını sağlamaktadır. Ayrıca MGO'da farklı fonksiyonel grupların bulunması; katmanlar arasındaki mesafeyi artırarak yapıya hidrofilik bir özellik kazandırmaktadır. Bu özellikler üretilen alttaşların farklı moleküler oranlı solventlerde doğru kalitede ürün elde etmesini sağlamakta ve MGO'yu seçici bir SERS alttaşı yapmaktadır.

Grafen üretiminde, yüksek kaliteli ve büyük ölçekli üretim için en etkili tekniklerden biri CVD olmasına rağmen uzun ve zahmetli transfer süreci nedeniyle bazı uygulamalarda GO tercih edilmektedir. Geniş yüzey alanına sahip, esnek ve şeffaf bir SERS alt tabakası istendiğinde, CVDG esaslı alt tabakalar daha uygun olmaktadır, toz, kolloid ve ince film SERS uygulamalarında ise, MGO tercih edilebilir.

Sonuç olarak; SERS sinyallerinin güçlendirilmesi amaç olarak ele alındığında; CVD grafen ve MGO da iyi sonuçlar gözlemlenmiştir. Her ikisi de substratların aktivitelerini arttırarak daha güçlü ve doğru sinyaller alınmasını sağlamaktadır.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında, kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak üretilen grafen ve modifiye Hummers yöntemi kullanılarak üretilen GO alttaşları için;

1. Gümüş, altın ve paladyum gibi hem metal nanopartiküller hem de farklı elementlerin ilavesi gerçekleştirilerek fonksiyonelleştirme, geliştirme ve özelliklerin yenilenmesi söz konusu olabilmektedir.
2. Geliştirilen SERS alttaşlar yerinde uygulamaların en önemli alanlarından gıda ve insan sağlığına yönelik geliştirilerek kullanılabilir.
3. Üretilen SERS alttaşları ayrıca fonksiyonelleştirilip modifiye edilerek biyosensör uygulamalarında pratik olarak kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

Ahıska, G., 2009, Karbonnanotüplerin elektronik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-3.

Akman E., Genç Öztoprak B., Güneş M., Kacar E., Gündoğdu O., Demir A., 2011, Ti:Safir lazeri kullanılarak altın nanoparçacıkların sıvı ortamında üretimi ve parçalanması, *13. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Toplantısı*.

Akın, S., 2019, Grafen-metal/metal oksit nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20.

Alkan, E., 2017, Sodyum iyon pil uygulamaları için fosfor/karbon kompozitlerinin elektrokimyasal karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 38.

An, J.E., Jeon, G.W., Jeong, Y.G., 2012, Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene, *Fibers And Polymers*, 13(4), 507-514.

Anonim 1a, Graphene Crystal structure, <https://www.pngwing.com/en/free-png-xvnlh>, erişim tarihi: 18/09/2022, 20:48.

Arseven, M., 2011, Polikristalin bakır folyo üzerinde grafen sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Ayhan, M.E., 2021, CVD graphene-based flexible and transparent SERS substrate towards L-tyrosine detection, *Microelectron. Eng.* (241), 111546.

Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim H. R., Song, Y., Kim, Y., Kim, K. S., Özyılmaz, B., Ahn, J., Hong, B. H., Iijima, S., 2010, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature nanotechnology*, (5), 574-582.

Baltakesmez, A., Taşer, A., Kudaş, Z., Güzeldir, B., Ekinci, D., Sağlam, M., 2019, Barrier height modification of n-InP using a silver nanoparticles loaded graphene oxide as an interlayer in a wide temperature range, *Journal of Electronic Materials*, 48(5).

Baykasoğlu, C. ve Muğan, A., 2011, Tek katmanlı bir grafen tabakasının kırılma davranışının incelenmesi, *1. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi*, İstanbul.

Bedeloğlu, A., ve Taş, M., 2016, Grafen ve grafen üretim yöntemleri, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(3), 544-554.

Bianco, A., Cheng, H.M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R.H., Koratkar, N., Zhang, J., 2013, All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon*, 65, 1-6. doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.038.

Boardman, A.K., Wong, W.S., Premasiri, W.R., Ziegler, L.D., Lee, J.C., Miljkovic, M., Klapperich, C. M., Sharon A., Sauer-Budge, A.F., 2016, Rapid detection of bacteria from blood with surface-enhanced Raman spectroscopy, *Anal. Chem.*(88), 8026.

Bozkurt, A.G., 2018, Yüzey güçlendirilmiş raman spektroskopisi temelli platformların geliştirilmesi ve biyoanalizlerde kullanımı, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 11.

Brodie, B.C., 1859, On the Atomic Weight of Graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 249-259.

Campion, A., Kambhampati, P., 1998, Surface-enhanced Raman scattering, *Chem. Soc. Rev.*,(27), 241-250.

Chen, J., Yao, B. W., Li, C., Shi, G.Q., 2013, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229. doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.055

Chen, C., Xu, K., Ji, X., Miao, L., Jiang, J., 2014, Enhanced adsorption of acidic gases (CO₂, NO₂ and SO₂) on light metal decorated graphene oxide, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(22), 11031-11036.

Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y.S., 2010, Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52-71. doi: 10.1080/10408430903505036.

Choi, H.J., Jung, S.M., Seo, J.M., Chang, D.W., Daic L., Baek, L.B., 2012, Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors, *Nano Energy*,(1), 534-551.

Chua, C.K. ve Pumera, M., 2014, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291- 312.

Cialla, D., Marz, A., Böhme, R., Theil, F., Weber, K., Schmitt, M., Popp, J., 2012, Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) : progress and trends, *Anal Bioanal Chem*, (403) 27-57.

Craig, A.P., Franca, A.S., Irudayaraj, J., 2013, Surface-enhanced raman spectroscopy applied to food safety, *Annual Review of Food Science and Technology*,(4), 369-380.

Çatır, F.E.C., 2021, Grafen oksitin modifiye Hummers yöntemi ile sentezi ve film olarak Al/GO/n-InP diyot performansına etkileri, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Gümüşhane, 11(1), 235-244.

Dörtoğul, C., 2018, Grafen oksidin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 5-29.

Dimiev, A. M. ve Tour, J. M., 2014, Mechanism of graphene oxide formation, *ACS Nano*, 8(3), 3060-3068.

Dimiev, A. M. ve Eigler, S., 2016, *Graphene oxide: fundamentals and applications*, United Kingdom: John Wiley & Sons.

Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2010, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240. doi: 10.1039/b917103g.

Dzukarnain, M.Z.B., Takami, T., Imai, H., Ogino, T., 2016, Highly conductive, monolayer and large-area reduced graphene oxide films fabricated by electrical connection at the two-dimensional boundaries between the tiled graphene oxide flakes, *Thin Solid Films*, (615), 247-255.

Eda, G., Fanchini, G., Chhowalla, M., 2008, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3(5), 270-274. doi: 10.1038/nnano.2008.83

Emtsev, K.V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G.L., 2009, Towards wafer-size graaphene layers by atmospheriz pressure graphitization of sikicon carbide, *Nature materials* 8, 203-207.

Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S., Geim, A.K., 2006, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (18), 187401.

Fleischmann, M., Hendra, P., McQuillan, A., 1974, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, *Chemical Physics Letters*. 26:163, 6.

Galvan, D.D., Yu, Q., 2018, Surface-enhanced Raman scattering for rapid detection and characterization of antibiotic-resistant bacteria, *Adv. Healthc. Mater.* 7, 1701335.

Geim, A.K. ve Novoselov, K.S., 2007, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6(3), 183-191.

Genç Öztoprak B., Akman E., Gunes M., Kacar E., Demir A., 2011, Kalsiyumlu dokuların analizi için lazerle oluşturulan plazma spektroskopi sistemi (LIBS) geliştirme, *13. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Toplantısı*.

Geng, J. Z, 2012, NEMO5 Tutorial: Graphene Nanostructures.

Gjergjızı, B., 2017, Poli (Metil Metakrilat) tabanlı mikroçip kullanarak yüzeyde güçlendirilmiş raman spektroskopisi ölçümüne dayalı luteinizan hormon tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara,17-18.

Güneş, M., 2013, Lazerle uyarmalı raman spektrometresi tasarımı ve tıp alanında uygulamalarının gerçekleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 7-8.

Güven, B., 2011, Gıda uygulamalarına yönelik yüzeyde güçlendirilmiş Raman Spektroskopisini temel alan biyoanaliz yöntemlerinin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 82.

Han, X.X., B. Zhao, Y. Ozaki, 2009, Surface-enhanced Raman scattering for protein detection, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(7),1719-1727.

Hanlon, E.B., Manoharan, R., Koo, T.W., Shafer, K.E., Motz, J.T., Fitzmaurice, M., Kramer, J.R., Itzkan, I., Dasari, R.R., Feld, M.S., 2000, Prospects for in vivo Raman spectroscopy, *Physics in Medicine and Biology*, 45(2), 1-59.

Harris, Peter J.F., 2004, Carbon nanotubes and related structures, new materials for the twenty-first century.

Haynes C., Mcfarland, A. D., Van Duyne, R. P., 2005, Surface- Enhanced Raman Spectroscopy, *Anal. Chem.*, 339-346.

Hildebrandt, P., Stockburger, M., 1984, Kolloidal gümüş üzerine adsorbe edilmiş Rhodamine 6G'nin yüzeyle geliştirilmiş rezonans Raman spektroskopisi, *J. Phys. Kimya* 88, 5935-5944.

Huh, Y.S., Chung, A.J., Erickson, D., 2009, Surface enhanced Raman spectroscopy and its application to molecular and cellular analysis, *Microfluidics and Nanofluidics*, (6), 285.

Hsiao, M.C., Liao, S.H., Yen, M.Y., Liu, P., Pu, N.W., Wang, C.A., Ma, C.C.M., 2010, Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups, *Applied Materials and Interfaces*,(2), 11, 3092-3099.

Hsiao, M.C., Liao, S.H., Lin, Y.F., Wang, C.A., Pu, N.W., Tsai H.M., Ma, C.C.M., 2011, Preparation and characterization of polypropylene-grafted-termally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite, *Nanoscale*,(3), 1516-1522.

Hwang, J., Lee S., Choo, J., 2016, Application of SERS-based lateral flow immunoassay strip for the rapid and sensitive detection of Staphylococcal enterotoxin B, *Nanoscale*,(8), 11418-11425.

Ichii, T., Hosokawa, Y., Kobayashi, K., Matsushige, K., Yamada, H., 2009, İkinci eğilme modu kullanılarak küçük genlik frekans modülasyonu atomik kuvvet mikroskobu ile kurşun ftalosiyanın moleküllerinin moleküler çözünürlüklü görüntülemesi, *Appl. Fizik Lett.*,(94), 133110.

İçkecan, D., 2017, Grafen sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırıkkale, 1,21,65,66.

Javed, K., Galiba, C.M.A., Yanga, F.C., Chenb, M., Wanga, C., 2014, A new approach to fabricate graphene electro-conductive networks on naturals fibers by ultraviolet curing method, *Synthetic Metals*, (193), 41-47.

Jeanmaire, D.L., Van Duyne R.P., 1977, Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, (84), 1-20.

Kahraman, M., 2011, Proteinlerin yüzeyde zenginleştirilmiş raman saçılmasıyla tayini için yeni yöntemlerin geliştirilmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 7-30.

Karteri, İ., Karataş, Ş., Yakuphanoglu, F., 2014, Electrical characterization of graphene oxide and organic dielectric layers based on thin film transistor, *Applied Surface Science*,(318), 74- 78.

Karteri, İ., Karataş, Ş., Al-Ghamdi A., Yakuphanoglu, F., 2015, The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic in sulators, *Synthetic Metals*,(199), 241-245.

Kaş, M., 2019, Grafen tabanlı matertallerin antimikrobiyal özelliklerinin değerlendirilmesi ve üretilen hipotezlerin pamuklu kumaş üzerinde denenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 16.

Kelly, J., Patrick, R., Patrick S., Bell, S. E. J., 2018, Surface-enhanced Raman spectroscopy for the detection of a metabolic product in the headspace above live bacterial cultures, *Angew. Chem. Int. Ed.*(57), 15686-15690.

Khalil, I., Julkapli, N.M., Yehye, W.A., Basirun, W.J., Bhargava, S.K. 2016, Graphene-Gold Nanoparticles Hybride-Synthesis Functionalization, and Application in a Electrochemical and Surface-Enhanced Raman Scattering Biosensor, *Materials*,(9), 1-38.

Kneipp, K., Wang, Y., Kneipp, H., Perelman, L. T., Itzkan, I., Dasari, R. R., Feld, M. S., 1997, Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (SERS), *Physical Review Letters*,(78), 1667-1670.

Kneipp, K., Kneipp, H., Itzkan, I., Dasari, R. R., Feld, M. S., 1999, Ultrasensitive chemical analysis by raman spectroscopy, *Chemical Reviews*,(99), 2957-2976.

Kozal, B., 2012, Karbon tabanlı petek örgülerin elektronik özellikleri, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L., Ruoff, R.S., 2009, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, (324), 1312-1314.

Li, F., Jiang, X., Zhao, J., Zhang, S., 2015, Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications, *Nano Energy*, (16), 488-515.

Liao, K.H., Mittal, A., Bose, S., Leighton, C., Mkhoyan, K.A., Macosko, C.W., 2011, Aqueous only route toward graphene from graphite oxide, *American Chemical Society-ACS Nano*, 5(2), 1253-1258.

Li-Chan, E., Chalmers, J.M., Griffiths, P.R., 2010, Applications of vibrational spectroscopy to food science. Wiley ; John Wiley [distributor]: Hoboken, N.J.; Chichester.

Liu, Z., Robinson, J. T., Sun, X., Dai, H., 2008, PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs, *Journal of American Chemical Society*.

Liu, Y., Zhang, Y., Ma, G., Wang, Z., Liu, K., Liu, H., 2013, Ethylene glycol reduced graphene oxide/polypyrrole composite for supercapacitor, *Electrochimica Acta*(88), 519-525.

Loryuenyong, V., Totepvimarn, K., Eimburanaprat, P., Boonchompoo, W., Buasri, A., 2013, Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods, *Hindawi-Advances In Materials Science and Engineering*, Article ID 923403, 2013:5.

Marcono, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., 2010, Improved synthesis of graphene oxide, *American Chemical Society*, 4806-4814.

Mattevi, C., Kim, H., Chhowalla, M., 2011, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334. doi: 10.1039/c0jm02126a.

McNay, G., Eustace, D., Smith, W. E., Faulds, K., Graham, D., 2011, Surface enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS): a review of applications, *Applied Spectroscopy*, (65), 825-37.

Mohan, V.B., Jayaraman, K., Stamm, M., Bhattacharyya, D., 2016, Physical and chemical mechanisms affecting electrical conductivity in reduced graphene oxide films, *Thin Solid Films*,(616), 172–182.

Murugan, M., Santhanam, M., Gupta, S.S., Pradeep, T., Shah, S.P., 2016, Influence of 2D rGO nanosheets on the properties of OPC paste, *Cement and Concrete Composites*,(70), 48-59.

Nair, R., Blake, P., Grigorenko, A., Novoselov, K., Booth, T., Stauber, T., Peres, N., Geim, A., 2008, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*,(320), 1308.

Nakamoto, K.,2009, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 6th ed., *New York: John Wiley and Sons*.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Firsov, A.A., 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306(5696), 666-669.

Obraztsov, A.N., 2009, Chemical vapour deposition making graphene on a large scale, *Nature Nanotechnology*, (4), 212-213.

Papageorgiou, D.G., Kinloch, I.A., Young, R.J., 2017, Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposite, *Progress in Material Science*,(90), 75- 127.

Park, S. ve Ruoff, R.S., 2009, Chemical methods for the production of graphenes, *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217-224. doi: 10.1038/Nnano.2009.58.

Perrozzi, F., Prezioso, S., Ottaviano, L., 2014, Graphene oxide: from fundamentals to applications, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(1).

Raman, C.V., Krishnan, K.S., 1928, A new class of spectra due to secondary radiation, *Nature*,(121), 501.

Raman Spectroscopy Basics, Princeton Instruments, Application Notes.

Ryu S.H. ve Shanmugaraj, A.M., 2014, Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites, *Chemical Engineering Journal*,(244), 553-560.

Salas, E.C., Sun, Z., Lüttge, A., Tour, J.M., 2010, Reduction of graphene oxide via bacterial respiration, *ACS Nano*, (4) , 4852–4856.

Sattler, K.D., 2016, Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds, *New York: CRC Press*.

Shahriary, L., Athawale, A.A., 2014, Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach, *Intenational Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 02(01), 58-63.

Shanmugaraj, A.M., Yoon, J.H., Yang, W., Ryu, S.H., 2013, Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths, *Journal of Colloid and Interface Science*, (401), 148-154.

Song, J., Wang, X., Chang, C. T., 2014, Preparation and characterization of graphene oxide, *Hindawi Journal of Nanomaterials*, Artical ID 276143.

Skrzetuska, E., Puchalski M., Krucińska, I., 2014, Chemically driven printed textile sensors based on graphene and carbon nanotubes, *Sensors*, (14),16816-16828.

Sun, Y., Wu, Q., Shi, G., 2011, Graphene Based New Energy Materials, *Journal of Energy and Evironmental Science*, (4).

Sur, U.K.,2010, Surface-enhanced raman spectroscopy recent advancement of raman spectroscopy, *Resonance*, 154-164.

Staudenmaier, L., 1898, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 2(31), 1481-1487.

Şimşek, A., 2014, Grafen alan etkili transistörlerde litografik kalıntıların SERS yöntemiyle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Bozok Üniveritesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yozgat,21.

Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E., 2010, Production, properties and potential of graphene, *Carbon*,(48), 2127-2150.

Solís-Fernández, P., Bissett, M., Ago, H., 2017, Synthesis, structure and applications of graphene-based 2D heterostructures, *Chemical Society Reviews* 46(15), 4572-4613.

Şöföroğlu, M., 2013, Yüzeyde güçlendirilmiş raman spektroskopisi tekniği kullanılarak hedef DNA tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 11.

Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M.H., Ersoy, M.S., Karataş, Ş., Yazıcı, M., 2016, Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 20(2) 349-357.

Topçu, A.A., 2012. A green pathway for the production of chemically exfoliated graphene sheets with the assistance of microwave irradiation, Yüksek Lisans Tezi, *Koç Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Uehara, Y., Ushioda, S., 2005, Yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafit üzerinde rodamin 6G'nin tek molekül spektrumu, *Appl. Fizik Lett.*, 86, 181905.

Uygunoğlu, T. ve Şimşek, B., 2019, Grafen Oksit Katkılı Harçların Mekanik, Fiziksel Ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 7(1), 196-204.

Viculis, L.M., Mack, J.J., Kaner, R.B., 2003, A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*, 299(5611), 1361-1361. doi: DOI 10.1126/science.1078842

Vural, L., 2010, Sert Ferrit ve NdFeB tipi mıknatısların karakterizasyonu ve tersinir olmayan kayıpların yapı üzerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 48.

Wahadosszamen, M., Rahaman, A., Hoque, A., Talukder A., Abeedin K., Haider, Y., 2015, Laser Raman Spectroscopy with different excitation sources and extension to Surface Enhanced Raman Spectroscopy, *Journal of Spectroscopy*, 1-8.

Wang, H., Maiyalagan, T., Wang, X., 2012, Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications, *Acs Catalysis*, 2(5), 781-794.

Wang, Y., Li, Z., Wang, J., Li, J., Lin, Y., 2011, Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology, *Trends in biotechnology*, (29).

Wang, S., Sun, H., Tade, H.M., Tade, M.O., 2013, Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials, *Chemical Engineering Journal*, (226), 336-347.

Wassei, J. K., ve Kaner, R. B., 2013, Oh, the places you'll go with graphene, *Accounts of chemical research*, 46(10), 2244-2253.

Williams, G., Seger, B., Kamat, P. V., 2008, TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide, *ACS nano*, 2 (7), 1487-1491.

Wolf, E.L., 2014, Applications of graphene: An overview, London: Springer.

Xie, L. S., Sha, J., Ma, Y. L., Han, J. J., 2013, Thermal Reduction of Graphene Oxide in Organic Solvents for Producing Colloidal Suspensions of Reduced Graphene Oxide Sheets, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 21(10), 901-915. doi: 10.1080/1536383x.2013.826196.

Yazgan, N.N., Boyaci, I.H., Temur, E., Tamer, U., Topcu, A., 2010, A high sensitive assay platform based on surface-enhanced Raman scattering for quantification of protease activity, *Talanta*, 82(2), 631-639.

Yazıcı, M., Tiyek, İ., Ersoy, M.S., Alma, M.H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ., Yıldız, K., 2016, Modifiye hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezi ve karakterizasyonu, *Gazi University Journal of Science*, 4(2),41-48.

Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç E., 2001, Fizikokimya, *Bilim Yayıncılık*,(1),Ankara.

Yılmaz, M., 2014, Yüzey zenginleştirilmiş raman spektroskopisi için nano-yaklaşım temelli platformların geliştirilmesi ve tanı amaçlı uygulaması, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 17-18.

Yuan, B., Bao, C., Song, L., Hong, N., Liew, K.M., Hu, Y., 2014, Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties, *Chemical Engineering Journal*,(237), 411-420.

Yun, Y.J., Hong, W.G., Kim, W.J., Yun, Y., Kim, B.H., 2013, A novel method for applying reduced graphene oxide directly to electronic textiles from yarns to fabrics, *Advanced Materials*,(25), 5701-5705.

Zang, Y., Zhang, L., Zhou, C., 2012, Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications, *Department of Chemical Engineering and Materials Science*.

Zhang, Y., Gomez, L., Ishikawa, N.F., Madaria, A., Ryu, K., Wang, C., Badmaev, A., Zhou, C., 2010, Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition, *Journal of Physical Chemistry Letters*,(1), 3101-3107.

Zhao, J., Liu, L., Li, F., 2015, Graphene oxide: physics and applications. *Verlag Berlin Heidelberg: Springer*.

Zhou, Y., Bao, Q., Tang, L.A.L., Zhong Y., Loh, K. P., 2009, Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties, *Chemistry of Materials*,(21), 2950-2956.

Zhu, Y.W., Murali, S., Cai, W.W., Li, X.S., Suk, J.W., Potts, J.R., Ruoff, R.S., 2010, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications (vol 22, pg 3906, 2010), *Advanced Materials*, 22(46), 5226-5226. doi: 10.1002/adma.201090156.

Zhuo, Q., Gao, J., Peng, M., Bai, L., Deng, J., Xia, Y., Ma, Y., Zhong, J., Sun, X., 2013, Large-scale synthesis of graphene by the reduction of graphene oxide at room temperature using metal nanoparticles as catalyst, *Carbon*, (52), 559-564.

Zou, X., Dong, S., 2006, Surface-enhanced raman scattering studies on aggregated silver nanoplates in aqueous solution, *The Journal of Physical Chemistry B*, (110), 21545-21550.

