

**T.C.  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DÖRT 12-ELEMANLI MAKROSİKLİK KÜÇÜK PARÇALAR İÇEREN  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZLENMESİ, KARBON NANOTÜP  
KARIŞIMLI İNCE FİLMLEİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE OPTİK SINIRLAMA  
KARAKTERİZASYONLARININ YAPILMASI**

**Nur KARABULUTLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN  
Doç. Dr. Mustafa YÜKSEK**

**KARS  
OCAK-2019**



T.C.  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI



DÖRT 12-ELEMANLI MAKROSİKLIK KÜÇÜK PARÇALAR İÇEREN  
FTALOSYANİNLERİN SENTEZLENMESİ, KARBON NANOTÜP KARIŞIMLI  
İNCE FİLMLEİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE OPTİK SINIRLAMA  
KARAKTERİZASYONLARININ YAPILMASI

Nur KARABULUTLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mustafa YÜKSEK

KARS

OCAK-2019

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Nur KARABULUTLU'nun, Doç. Dr. Mustafa YÜKSEK'in danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “Dört 12-Elementli Makrosiklik Küçük Parçalar İçeren Ftalosiyanın Sentezlenmesi, Karbon Nanotüp Karışımı İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Optik Sınırlama Karakterizasyonlarının Yapılması” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

08/01/2019

Adı Soyadı

İmza

Başkan: Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

Üye : Doç. Dr. Mustafa YÜKSEK

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin ERTAP

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../201 gün ve .../.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

**Doç. Dr. Fikret AKDENİZ**

**Enstitü Müdür Vekili**

## ETİK BEYAN

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

**Nur KARABULUTLU**

**08/01/2019**

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

# DÖRT 12-ELEMANLI MAKROSİKLIK KÜÇÜK PARÇALAR İÇEREN FTALOSYANİNLERİN SENTEZLENMESİ, KARBON NANOTÜP KARIŞIMLI İNCE FİLMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE OPTİK SINIRLAMA KARAKTERİZASYONLARININ YAPILMASI

Nur KARABULUTLU

Kafkas Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa YÜKSEK

Tez kapsamında çalışılan çinko, kobalt, döteryum ve bakırfталosiyanimler Gümüşhane Üniversitesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Elif ÇELENK KAYA ve Doç. Dr. Ahmet Afşin KAYA tarafından sentezlendi. Fталosyanilerin, çözeltilerine 2 mg ve 4 mg tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) içeren hallerinin polymethylmethacrylate (PMMA) polimeri ev sahipliğinde spin kaplama yöntemiyle ince filmleri büyütüldü. İnce filmlerden, çinko-ftalosiyanimini (ZnPc) ve ZnPc+4 mg SWCNT ince filmlerinin tünelleme elektron mikroskobu (TEM) ve tarama elektron mikroskobu (SEM) ile morfolojik özellikleri incelendi. Bütün ince filmlerin hepsinin doğrusal soğurma spektrumları UV-Visspektrofotometresi yardımıyla kaydedildi. Bütün ince filmlerde SWCNT oranına bağlı olarak doğrusal soğurmalarının arttığı gözlemlendi. Ayrıca topaklanmadan dolayı Q bantlarının dalga boyu olarak mavi tarafına kaydığı görüldü. İnce filmlerin doğrusal olmayan soğurma davranışları 532 nm dalga boylu, 10 Hz frekanslı ve 4 ns atma süreli lazer kaynağı kullanılarak açık yarık Z-tarama deneyleriyle araştırıldı. Bütün ince filmlerin doğrusal olmayan soğurma davranışı gösterdikleri ve artan SWCNT oranına bağlı olarak doğrusal olmayan soğurmanın arttığı belirlendi. Doğrusal olmayan soğurma eğrilerinden optik sınırlama

yetenekleri hesaplandı ve en iyi optik sınırlama davranışı gösteren ince filmlerin çinko-ftalosiyani ile büyütülenlerin gösterdiği belirlendi. Bunlara ek olarak, ZnPc ve ZnPc+4mg SWCNT ince filmlerinin taşıyıcılarının birinci uyarılmış seviyede kalma süreleri 800 nm pompa ve 620 nm sonda sinyalleriyle incelendi. Doğrusal olmayan saçılma mekanizmasından dolayı ZnPc+4mg SWCNT ince filminin taşıyıcılarının ZnPc ince filminin taşıyıcılarına göre daha hızlı (yaklaşık 1 nanosaniye) bozunma gösterdikleri belirlendi

**Anahtar Kelimeler:** Doğrusal Olmayan Soğurma, Ftalosiyanin, Optik Sınırlama, Z-tarama Tekniği, SWCNT, İnce Film, Pompa Gözlem Spektroskopisi

**2019 – 60 sayfa**

## ABSTRACT

Master Thesis

### SYNTHESIS OF THE PHTHALOCYANINES WITH SMALL FOUR 12-MACROCYCLIC PARTICLE ELEMENTS, THE DEPOSITION OF THEM WITH SWCNT MIX AND THE CHARACTERIZATION OF THE OPTICAL LIMITING PROPERTIES

Nur KARABULUTLU

Kafkas Üniversitesi  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

Supervisor: Doç. Dr. Mustafa YÜKSEK

The phthalocyanines which are studied in this thesis were synthesized by Assoc. Prof. Elif ÇELENK KAYA and Assoc. Prof. Ahmet Afşin KAYA that are the staff of the Occupational Health and Safety Department of Gümüşhane University. The thin films of phthalocyanines and their involving 2 mg and 4 mg single walled carbon nanotubes (SWCNTS) were deposited by spin coating technique at the hosting of the polymethyl methacrylate (PMMA) polymer. The morphologic properties of the thin films which are deposited from zinc phthalocyanine (ZnPc) and 4 mg SWCNT contributed ZnPc (ZnPc+4mg SWCNT) were investigated by tunneling electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM) techniques. The linear absorption spectra of all of the thin films were recorded with help of a UV-Vis spectrophotometer. It was observed that the linear absorption of all of the thin films increasing related to the amount of SWCNT. However, it has been seen that the Q bounds shifted to the blue side at wavelength because of the aggregations. The nonlinear absorption behaviors of the thin films were investigated with open aperture Z-scan experiments by using laser source

with 532 nm wavelength, 10 Hz repetition rates and 4 ns pulse duration. It was determined that all of the thin films showed nonlinear absorption behaviors and the nonlinear absorption coefficients increased with alteration of the SWCNT amount. The optical limiting abilities of the thin films were calculated from nonlinear absorption traces and determined that the thin films which are deposited from ZnPc showed best optical limiting behavior. In addition, the lifetimes of the carriers of ZnPc and ZnPc+4mg SWCNT thin films at first excited states were investigated by using 800 nm pump and 620 nm probe signals. Because of the nonlinear scattering mechanism, it was determined that the carriers of the ZnPc+4mg SWCNT were showed fast decay (nearly 1 nanosecond) according to the carriers of the ZnPc thin film.

**Key Words :** Nonlinear Absorption, Phthalocyanine, Optical Limiting, Z-Scan Experiment, SWCNT, Thin Film, Pump-Probe Spectroscopy

2019 – 60 Page



## ÖNSÖZ

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

“Dört 12-Elemanlı Makrosiklik Küçük Parçalar İçeren Ftalosiyanın Sentezlenmesi, Karbon Nanotüp Karışımı İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Optik Sınırlama Karakterizasyonlarının Yapılması” adlı bu tez çalışmasının deneysel çalışmaları Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü Optik Malzemeler Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışması, Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından **2016-FM-64** numaralı proje ile desteklenmiştir.

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımda ve tezimin yazımına kadar bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, akademik ortamda olduğu kadar sosyal ilişkilerde de etkin fikirleriyle yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan Kafkas Üniversitesi Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Bölüm Başkanı saygı değer Danışman Hocam Doç. Dr. Mustafa YÜKSEK’e ve bu tez çalışmasının tamamlanmasında büyük katkıya sahip değerli aileme maddi, manevi tüm desteklerini esirgemedikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nur KARABULUTLU

Kars, Ocak 2019

## İÇİNDEKİLER

İÇ KAPAK.....	i
ETİK BEYAN.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	vi
ÖNSÖZ.....	viii
ŞEKİLLER ve RESİMLERDİZİNİ .....	xi
TABLolar DİZİNİ .....	xiii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiv
<b>1.GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2.KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>5</b>
2.1.Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Soğurma .....	5
2.1.1.Doğrusal Soğurma .....	5
2.1.2.Doğrusal olmayan soğurulma .....	6
2.1.2.1.Çift Foton Soğurması .....	6
2.1.2.1.1.Tek ışınla çift-foton soğurması.....	7
2.1.2.1.2.İki ışınla çift-foton soğurması .....	9
2.1.2.2.Uyarılmış durum soğurması (ESA).....	10
2.1.2.2.1.Çift-foton kaynaklı uyarılmış durum soğurması .....	10
2.1.2.3.Ardışık Foton Soğurması .....	11
2.2.Optik Sınırlama .....	13
2.2.1.Optik sınırlayıcı alet .....	13
2.2.2.Optik sınırlayıcı aletin kullanım alanları .....	15
2.2.3.Optik sınırlayıcı malzemeler.....	15
2.3.Doğrusal Olmayan Saçılma .....	15
<b>3.MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>17</b>
3.1.Ftalosiyeninler .....	17
3.2.Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (SWCNT).....	18
3.3.Spin Kaplama Yöntemiyle İnce Filmlerin Büyütülmesi .....	19
3.3.1.İnce filmlerin Büyütülmesi .....	20
3.4.İnce filmlerin Doğrusal Soğurmalarının Kaydedilmesi .....	23
3.5.İnce Filmlerin SEM ve TEM ile Yapılarının Aydınlatılması.....	24

3.6.Z-Tarama Tekniği.....	24
3.6.1.Açık yarık Z-tarama tekniği.....	25
3.6.1.1.Açık yarık z-tarama grafiğinden optik sınırlamaya geçiş .....	28
3.6.1.2.İnce örnek yaklaşımı .....	28
3.6.1.3.İnce Filmlerin Açık Yarık Z-tarama Tekniği ile Doğrusal Olmayan Özelliklerinin İncelenmesi .....	31
3.6.1.4.Açık yarık z-tarama tekniği deney verilerinin analizi.....	31
3.7.Geçirimli Pump-Probe (Pompa-Sonda) Tekniği .....	33
3.7.1.İnce Filmlerin Geçirimli Pompa-Sonda Ölçümleri.....	35
<b>4.BULGULAR.....</b>	<b>36</b>
4.1.İnce Filmlerin SEM ve TEM Ölçümleri.....	36
4.2.İnce Filmlerin Doğrusal Soğurma Spektrumları .....	38
4.3.İnce Filmlerin Doğrusal Olmayan Soğurma Spektrumları.....	40
4.4. İnce Filmlerin Optik Sınırlama Eğrileri .....	43
4.5.ZnPc ve Çözeltisine 4 mg SWCNT Eklenerek Büyütülen İnce Filmlerin Pompa- Sonda Eğrileri.....	46
<b>5.SONUÇ VE TARTIşMA.....</b>	<b>47</b>
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>53</b>
<b>ÖZGEÇMİş.....</b>	<b>60</b>

## ŞEKİLLER ve RESİMLERDİZİNİ

Şekil 2.1 Doğrusal soğurma olayının gösterimi. ....	5
Şekil 2.2.Çift foton soğurması. a. Tek ışınlı çift foton soğurması, b. pump-probe soğurması .....	7
Şekil 2.3.Beş seviyeli ardışık foton soğurması modeli. ....	12
Şekil 2.4 Optik sınırlama enerjisi grafiği. ....	13
Şekil 3.1 Tez kapsamında çalışılan ftalosiyanınların molekül yapıları [23]. ....	17
Şekil 3.2. Bir SWCNT'ün şekilsel gösterimi. ....	19
Resim 3.1. Laboratuvarımızda bulunan ultrasonik banyo cihazı. ....	20
Resim 3.2. İnce film büyötmek için hazırlanan çözeltiler. ....	21
Resim 3.3 Laboratuvarımızda bulunan spin kaplama cihazı. ....	22
Resim 3.4 Çinko ftalosiyani ve 2 mg SWCNT karışımını kullanarak kaplanan ince film. ....	22
Resim 3.5 Doğrusal soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800 foto, 2010) .....	23
Şekil 3.3 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği. ....	26
Şekil 3.4 Doğrusal olmayan soğurma eğrisi. ....	27
Şekil 3.5.Doyurulabilir soğurma eğrisi. ....	27
Şekil 3.6 Geçirimli pompa-sonda spektroskopisinde bulunan optik elemanlar ve ışığın takip ettiği yollar. ....	34
Şekil 4.1. PMMA+ZnPc+4mg SWCNT karışımından elde edilen ince filmin TEM görüntüsü. ....	37
Şekil 4.2 ZnPc (solda) ve ZnPc+4 mg SWCNT (sağda) karışımından elde edilen ince filmlerin SEM görüntüleri. ....	37
Şekil 4.3 CoPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin soğurma spektrumları. ....	38
Şekil 4.4.ZnPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin soğurma spektrumları. ....	39
Şekil 4.5. H <sub>2</sub> Pc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin soğurma spektrumları. ....	39
Şekil 4.6. CuPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin soğurma spektrumları. ....	40
Şekil 4.7. CoPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurma eğrileri. ....	41
Şekil 4.8. ZnPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurma eğrileri. ....	42

Şekil 4.9 H <sub>2</sub> Pc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurma eğrileri. .....	42
Şekil 4.10. CuPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurma eğrileri. .....	43
Şekil 4.11 CoPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin optik sınırlama eğrileri. ....	44
Şekil 4.12. ZnPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin optik sınırlama eğrileri.....	44
Şekil 4.14. CuPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin optik sınırlama eğrileri. ....	45
Şekil 4.13. H <sub>2</sub> Pc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin optik sınırlama eğrileri. ....	45
Şekil 4.15. ZnPc ve çözeltisine 4 mg SWCNT eklenerek büyütülen ince filmlerin pompa-sonda eğrileri. ....	46



## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1: 0,064 J/cm <sup>2</sup> 'lik odak akısında ince filmlerin doğrusal ve doğrusal olmayan soğurma katsayıları ve optik sınırlama parametreleri. ....	50
--	----



## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\chi^{(1)}$	: Birinci dereceden doğrusal olmayan alınganlık
$\chi^{(2)}$	: İkinci dereceden doğrusal olmayan alınganlık
$\chi^{(3)}$	: Üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlık
$n_2$	: Doğrusal olmayan kırılma indisi (esu)
$\gamma$	: Doğrusal olmayan kırılma indisi ( $m^2/W$ )
$\beta$	: İki foton soğurma katsayısı
$B_{eff}$	: Doğrusal olmayan soğurma katsayısı
$\alpha$	: Doğrusal soğurma katsayısı
$\sigma$	: Soğurma tesir kesiti
RSA	: Ardışık foton soğurması
TSA	: İki foton soğurması
SA	: Doymuş soğurma
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
PMMA	: Polimetil Metakrilat
TEM	: Tünelleme elektron mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
$\kappa$	: Uyarılmış durum soğurma tesir kesitinin taban durumdakine oranı
$F_{sat}$	: Optik sınırlamanın doyuma eriştiği noktadaki giriş enerji yoğunluğu
$I_0$	: Odadaki şiddet
$P_c$	: Ftalosiyanın
$\omega_0$	: Odadaki ışın yarıçapı
ns	: Nanosaniye
nm	: Nanometre

## 1.GİRİŞ

Günümüzde çok önemli yeri olan ve gittikçe daha fazla önem kazanacak olan optik bilimi, maddenin ışıkla etkileşimi sonucunda ortaya çıkan olguların çalışıldığı bir bilim dalıdır. Daha fazla öneme sahip olacak, çünkü özellikle elektronikte elektriğin yerini alacaktır. Hızla gelişen teknolojinin ihtiyaçlarından biri olan, etkilere en kısa sürede tepki (dönüt) verilmesi olayı ancak elektrik sinyallerinin yerini optik sinyallerin almasıyla karşılanabilir. Optiğin alt dallarından biri olandoğrusal olmayan optik (nonlinear optic-NLO) günümüzde çok geniş çalışılan ve popüler alanlardan biridir.

NLO, yüksek şiddetteki ışık ile malzemenin etkileşmesi sonucunda maddenin optik özelliklerindeki(kırılma, soğurma,saçılma,yansıma, ... gibi ) değişiklikleri inceleyen bir bilim dalıdır. Bu değişimleri gözlemek için yüksek şiddette sahip ışığa ihtiyacımız vardır ve bu yüksek şiddete sahip ışığı sadece lazer kaynaklarından elde edebiliriz.İlk çalışan lazer 1960'ta Maiman tarafından yapılmıştır [1].Zaten doğrusal olmayan optik bilim dalı da Franken ve çalışma arkadaşlarının ikinci harmonik üretimini (second harmonic generation-SHG) 1961'de keşfetmeleriyle başlamıştır [1].Bunu takip eden; toplam frekans üretimi (SFG) [2], üçüncü harmonik üretimi (THG) [3], optik düzeltme [4], fark frekansı üretimi (DFG) [5,6] ve optik parametrik yükseltme ve optik parametrik salınımı (OPA ve OPO) [7,8] gibi lazer ışık kaynağından çıkan huzmenin madde ile etkileşirken frekansların karışımı etkisi araştırılmış ve doğrusal olmayan optiğin çalışma konularından bazıları deneysel olarak çalışılmıştır.

Doğrusal olmayan optik (NLO) özelliği gösteren maddelerin optik anahtarlama, veri depolama, optik bilgisayar, optik dalga düzenleyicileri, optik salıncıklar ve optik sınırlayıcılar gibi birçok teknolojik uygulama alanları bulunmaktadır.

Ftalosiyanın fotodinamik terapi, optik veri depolama, ardışık foton soğurucuları ve Güneş ekranları gibi yüksek teknolojik uygulamaları bulunmaktadır [9].Bunun yanında tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) mekanik, elektrik ve optik alanlarında;nanoteknolojide dolgu maddesi, elektronik aygıtlarda alan-emisyon kaynağı, batarya, süperkapasitör, sensör, gaz ve hidrojen depolama, veri depolama ve optik sınırlama gibi uygulama alanları bulunmaktadır [10].



Biz bu tez kapsamında ftalosiyenin ve SWCNT karışımından oluşan ince filmlerin yapılarını taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve tünelleme elektron mikroskobu (TEM) ile çalıştık. Bunun yanında; doğrusal soğurma, doğrusal olmayan soğurma ve optik sınırlama ve taşıyıcı dinamiklerini sırasıyla UV-Vis spektrofotometresi, açık yarık Z-tarama ve pompa-sonda (pump-probe) deneyleri ile inceledik. Şimdiye kadar bu alanda benzer malzemelerle çok az sayıda çalışma yapılmış olmasıyla beraber, yapılan çalışmaların bildiğimiz kadarıyla çok büyük bir oranı çözelti halinde yapılmıştır. Bilindiği gibi çözeltilerin teknolojik uygulamaları sınırlıdır. Bu nedenle, bu tez kapsamında söz konusu malzemeleri homojen bir şekilde ince film olarak depolayabilmemiz, yapısal ve optik özelliklerini çalışmamız teknolojik uygulamalar açısından son derece önemlidir. Bu alanda daha önce yapılmış olan ftalosiyenin+SWCNT karışımından elde edilen çözelti ve ince filmlerle ilgili çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

H. Benimuslem ve çalışma arkadaşları 2014 yılında, kovalent olmayan hibridize edilmiş SWCNT ve bakır ftalosiyanini (CuPc) karışımını dimethylformamide (DMF) çözücüsü içerisinde karıştırarak asit işlemi sonucunda ince film kaplamışlardır. İnce filmin yapısını atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve SEM ile çalışmışlar ve homojen bir ince film elde ettiklerini rapor etmişlerdir. İnce filmin iletkenliğini ftalosiyaninin iletkenliğinden 4 kat daha büyük bulmuşlardır. Toplam iç yansıma elipsometre spektroskopisini kullanılarak hibrit ince film suda benzo[a]pyrene'nin dedeksiyonu için optik duyarlı membran olarak test edilmiş ve hibridin hassas özellikleri keşfedilmiştir [11].

K. Sanusi ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(4-aminophenoxy)phthalocyaninato indiyum (III) klorid ve karbon nanotüp kompozitinin doğrusal olmayan optik davranışlarını DMF ve dimethylsulfoxide (DMSO) çözücülerinde incelemişlerdir. DMSO çözeltisi içerisinde büyük bir doğrusal olmayan soğurma elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Ayrıca, nanosaniye doğrusal olmayan soğurma ve optik sınırlama davranışlarının güçlü uyarılmış durum soğurmasından kaynaklandığını savunmuşlardır. Bu çözeltilerden, daha önce yapılmış olan çalışmalara göre daha düşük sınır değerlerinde optik sınırlama verileri elde ettiklerini bildirmişlerdir. Bununla beraber, ftalosiyaninin ve konjugelerinin optik

özelliklerinin kullanılan çözücüye bağlı olarak çok fazla değişiklik gösterdiğini rapor etmişlerdir [12].

J. J. Doyle ve arkadaşları 2006'da yaptıkları bir çalışmada, ftalosiyanın ve fulleren karışımından oluşan bir çözeltinin optik sınırlama özelliklerini Z-tarama deneyi ile incelemişlerdir. Açık yarık Z-tarama deneylerini 8 nanosaniye atmalı, Q-anahtarlı Nd:YAG lazer kaynağını kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Fulleren karıştırılması sonucunda doğrusal olmayan soğurmanın arttığını ve optik sınırlama verilerinin daha iyileştiğini rapor etmişlerdir [13].

N. He ve çalışma arkadaşları  $\pi$ -konjuge metalsiz ftalosiyanın ile çok duvarlı karbon nanotüp çözeltisinin optik sınırlama özelliklerini incelemişlerdir. Doğrusal olmayan soğurma ve optik sınırlama karakteristikleri belirlemek için açık yarık Z-tarama deneylerini 532 nm dalga boylu, 10 Hz frekanslı ve 6 nanosaniye atma süreli Q-anahtarlı Nd:YAG lazer kaynağı kullanarak yapmışlardır. Doğrusal olmayan soğurma katsayısını 39 cm/GW olarak belirlemişlerdir [14].

Bilindiği gibi, optik sınırlamaya doğrusal olmayan soğurma, doğrusal olmayan kırılma ve doğrusal olmayan saçılma katkıda bulunmaktadır. Bu mekanizmalar optik sınırlayıcıda kullanılan malzemeye, kullanılan lazer kaynağının atma süresine ve kullanılan lazer kaynağının dalga boyuna bağlı olarak birbirlerine göre üstünlük sağlayabilirler. Örneğin ftalosiyanınlarda optik sınırlamaya en fazla katkı ardışık foton soğurmasından kaynaklanırken SWCNT'lerin varlığında doğrusal olmayan saçılma baskın olabilmektedir. Bununla beraber, nanosaniye atma süresine sahip bir lazer kaynağı kullanıldığında femtosaniye atma süresine sahip bir lazer kaynağına göre daha büyük doğrusal olmayan soğurma katsayısı elde edilebilmektedir. Ando çalışma arkadaşları metal oksitleri 7 nanosaniyes atma süresine sahip lazer ışığı ile uyardıklarında doğrusal olmayan soğurma katsayısını, 35 pikosaniye atma süreli lazer ışığıyla uyardıklarına göre daha büyük bulmuşlardır [15]. Bununla beraber, kullanılan lazer ışığının atma enerjisi, malzemenin taban ve uyarılmış seviyeleri arasındaki enerji farkının yarısından büyük ve tamamından küçük doğrusal olmayan soğurma (iki foton soğurması) davranışı gözlenir. İki foton soğurmasından kaynaklı doğrusal olmayan soğurma davranışı gözlenen durumlarda kullanılan ışık kaynağının enerjisi malzemenin

birinci uyarılmış seviyesine yaklaştıkça elde edilen doğrusal olmayan soğurma katsayısı büyür[16-19].



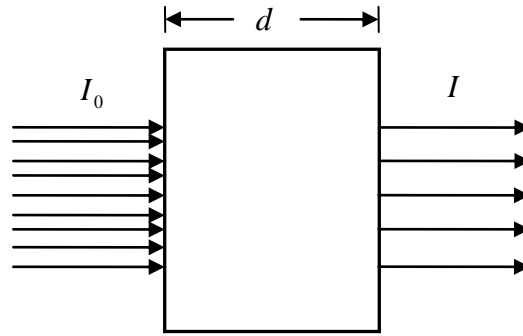
## 2.KURAMSAL TEMELLER

Bu tez kapsamında ftalosiyenin ve SWCNT'lerin doğrusal soğurma, doğrusal olmayan soğurma ve optik sınırlama özellikleri incelendiğinden dolayı, bu bölümde doğrusal soğurma, doğrusal olmayan soğurmaya katkıda bulunan mekanizmalar (çünkü doğrusal olmayan soğurmaya katkıda bulunan mekanizmalar malzemeden malzemeye farklılık gösterir) ve doğrusal olmayan saçılma kavramları açıklanacaktır.

### 2.1.Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Soğurma

#### 2.1.1.Doğrusal Soğurma

Maddelerin teknolojik uygulamalarının belirlenmesi, doğrusal olmayan soğurmalarının belirlenebilmesi için doğrusal soğurma katsayılarının bilinmesi gerekir.  $d$  kalınlıklı bir madde üzerine elektronları birinci uyarılmış seviyeye çıkaracak kadar büyük bir ışık gönderildiğinde doğrusal soğurma olayı olur.  $I_0$  şiddetli frekanslı ışık demeti malzemeye gönderildiğinde (Şekil 2.1) maddede bir soğurma meydana geleceğinden, çıkan ışığın şiddetinde bir azalma olur[20,21]. Burada malzemeye gönderilen  $I_0$  ışık şiddeti sadece fotoelektrik olay gerçekleşecek kadar büyüktür.



Şekil 2.1 Doğrusal soğurma olayının gösterimi.

Fotoelektrik olayda, elektronlar bir elektron bir fotonla taban seviyesinden birinci uyarılmış duruma çıkarılır.

### **2.1.2.Doğrusal olmayan soğurulma**

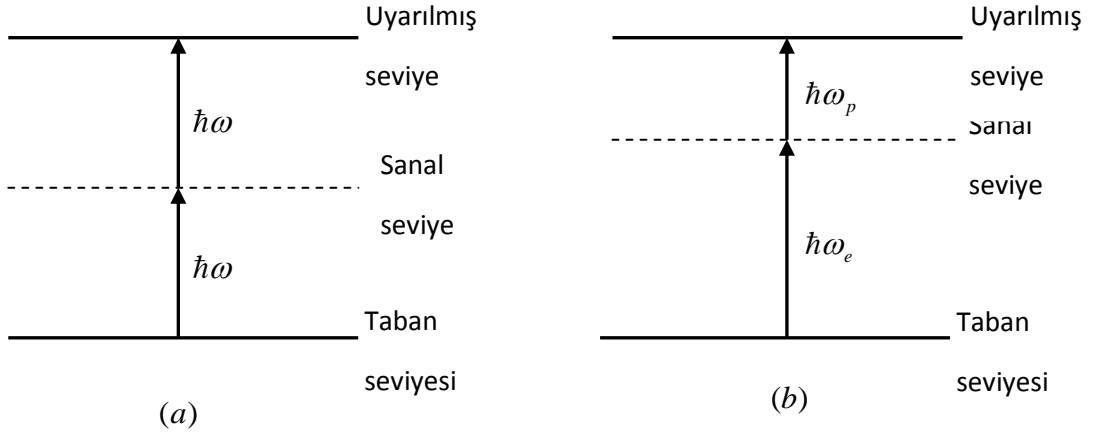
Işık kaynağından çıkan şiddetli ışın huzmesi malzemeyle etkileştiğinde malzemenin dalga boyu ve frekansında değişikliklere neden olur. Doğrusal olmayan soğurmanın gerçekleşmesi için yüksek şiddete ihtiyaç vardır ve bunun sonucunda malzemedan çıkan ışığın dalga boyu ve frekansı değişir. Yüksek ışık şiddeti olması durumunda taşıyıcılar tek fotonla uyarıldıktan sonra aşağı inmeden yeni bir veya birden çok foton soğurarak uyarılmış seviyeye çıkabilirler. İki fotonlu uyarılma olasılığı 1931’de Göppert-Meyer tarafından ikinci dereceden pertürbasyon teorisi ile kanıtlanmıştır[22]. Lazer keşfedildikten sonraiki foton soğurmasının yanında çoklu foton soğurması çalışmaları da yapılmıştır.

Maddelerin,gönderilen yüksek şiddetli lazer ışığının frekansını, dalga boyunu ve geçirgenliğini değiştirmeleri kendilerine çok geniş bir teknolojik uygulama alanı yaratmaktadır. Bu alan maddelere doğrusal olmayan spektroskopi, optik veri depolama, optik anahtarlama, optik salıncı ve optik sınırlama gibi değişik uygulama alanları açmaktadır.

Malzemelerin elektronik seviyeleri veya bant yapılarına bağlı olarak doğrusal olmayan soğurma davranışları farklı olabilmektedir. Doğrusal olmayan soğurma davranışı çeşitlerini aşağıdaki gibi açıklayabiliriz.

#### **2.1.2.1.Çift Foton Soğurması**

Çift foton soğurması (two photon absorption: TPA), her bir taşıyıcının lazer kaynağından gelen fotonlardan eş zamanlı olarak iki tanesini soğurarak malzemenin taban seviyesinden birinci uyarılmış seviyeye çıkmasıyla açıklanabilir (Şekil 2.2) [22].



**Şekil 2.2.**Çift foton soğurması.a. Tek ışınlı çift foton soğurması, b. pump-probe soğurması

uyaran lazer kaynağının yayınladığı ışının enerjisinin, malzemenin taban seviyesi ile birinci uyarılmış seviyesi arasındaki enerji farkından daha küçük olması durumunda gerçekleşir. Diğer taraftan, TPA olayının gerçekleşebilmesi için, lazer ışınının enerjisinin malzemenin taban seviyesi ile birinci uyarılmış seviyesi arasındaki enerji farkının yarısından küçük olmaması da gerekir. Burada, taşıyıcı (elektron) aynı frekanslı iki foton soğurup birinci uyarılmış seviyeye çıkarak TPA olayını gerçekleştirebileceği gibi birbirinden farklı frekanslara sahip iki fotonu da soğurarak TPA olayını gerçekleştirebilir [22].

### 2.1.2.1.1. Tek ışınla çift-foton soğurması

Çift foton soğurması olayında doğrusal olmayan soğurma anlık şiddetin karesiyle orantılı olarak değişir. Işığın malzemeden geçerken oluşan şiddetteki kayıp aşağıdaki eşitlikle verilebilir:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (2.1)$$

Burada  $\alpha$  tek foton soğurması neticesinde oluşan doğrusal soğurma katsayısını, ve  $\beta$  aynı frekanslı çift-foton soğurulması sonucu oluşan katsayısıdır.

İki foton soğurması katsayısı “ $\beta$ ” maddeden maddeye göre farklılık arz eden bir parametredir. Uyarılacak seviyenin çift foton soğurma ara-kesiti ( $\sigma_2$ ) ile çift foton soğurma katsayısı arasındaki bağıntı:

$$\sigma_2 = \frac{\hbar\omega\beta}{N} \quad (2.2)$$

İle verilir. Bu eşitlikte  $N$  uyarılmış seviyenin nüfuslanmasını ve  $\hbar\omega$  ışık kaynağından gelen fotonların enerjilerini tanımlamaktadır.

Çift foton soğurma katsayısının üçüncü dereceden alınganlığa bağlılığı da:

$$\beta = \frac{3\pi}{\varepsilon_0 n^2 c \lambda} \text{Im } \chi^{(3)} \quad (2.3)$$

şeklinde dir.  $\chi^{(3)}$ 'ün sanal (imajiner) kısmından doğrusal olmayan soğurma kısmı belirlenirken reel kısmından doğrusal olmayan kırılma belirlenir.

Ölçüm alındıktan sonra doğrusal olmayan soğurma katsayısını hesaplamak için malzemenin geçirgenliği kullanılır. Malzemelerin geçirgenlikleri kullanılan lazer ışık kaynağının sürekli mi? yoksa atmalı mı? olmasına göre farklılık gösterir. Lazerden çıkan ışığın her zaman dedektörle enerjisi ölçülür ve ona karşılık gelen şiddet hesaplanır. Bilindiği gibi geçirgenlik ( $T$ ), geçen ışık enerjisinin gelen ışık enerjisine oranıdır. Gaussian atmalara sahip bir lazer ışık kaynağı kullanılması durumunda malzemelerin geçirgenlikleri [22]:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha L)}{\sqrt{\pi} q_0} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0 \exp(-x^2)] dx \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada,  $q_0 = \beta(1-R)I_0 L_{eff}$ ,  $L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha}$  ve  $x = z/z_0$  ( $z_0$  Rayleigh aralığıdır).

$I_0$  (gelen ışının şiddeti) havadan malzeme üzerine gelen pik şiddetine karşılık gelirken,  $R$  parametresi malzemenin yüzeyindeki Fresnel yansımalarını ifade eder.

Kullanılan lazer kaynağı atmalı ise zamanın toplamı, atma süresine göre uzun olarak kabul edilir. Bu nedenle zaman aralığı  $\pm\infty$  arasında alınır. Kullanılan lazer atmaları Gaussian şekilli ise atmanın ön tarafı  $t = 0$  zamanında yerleştirilir ve  $\tau$  parametresiyle ölçülür. Bu da Gaussian atması için atma yarı genişliğine karşılık gelir (full width at

half maximum: FWHM) ( $1/e$ ). Gaussian atması için atma uzunluğu ( $\tau$ ) ile  $t_{FWHM}$  arasındaki ilişki [22]:

$$\tau = \frac{t_{FWHM}}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (2.5)$$

ile verilir.

#### 2.1.2.1.2. İki ışınla çift-foton soğurması

Şekil 2.2.b'de gösterildiği gibi farklı frekanslara sahip iki foton eşzamanlı olarak soğurulmaktadır. Bu işlem, malzemelerde, soğurulan foton sonucunda uyarılmış seviyeye çıkarılan elektronların ömürlerini (uyarılmış durumda kalma sürelerini) belirlemek için kullanılan pump-probe deneylerinde gerçekleşen olaydır. Bunlar pompa veya uyarma frekansı ( $\omega_e$ ) ve zaman boyutunda geciktirilmiş diğer bir ışığın (probe) frekansı ( $\omega_p$ ) olarak bilinmektedirler. Her iki ışının şiddetleri karşılaştırılabilir mertebede olmalıdır, fakat genelde  $I_p \ll I_e$  olur.

Bu işlemde yer alan iki foton soğurması katsayıları da üçüncü dereceden alınganlığın sanal (imajiner) kısmıyla ilişkilendirilirler. Pompa ve geciktirilmiş ışık ışınları ortogonal kutuplanmaya sahip olmalı, yani bu doğrusal olmayan işlemler malzemede uyarılmış iki renkliliğe (dichroism) yol açmalıdır. Işınlardan şiddetlerindeki azalmayı konuma göre tanımlayan diferansiyel eşitlikler [22]:

$$\begin{aligned} \frac{dI_e}{dz} &= -\alpha_e I_e - 2 \left( \frac{\omega_e}{\omega_p} \right)^{1/2} \beta_{ep} I_e I_p - \beta_{ee} I_e^2 \\ \frac{dI_p}{dz} &= -\alpha_p I_p - 2 \left( \frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^{1/2} \beta_{pe} I_p I_e - \beta_{pp} I_p^2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

şeklinde dirler.

Bu eşitliklerde ortadaki terimler farklı frekanslardaki iki fotonla uyarılmayı (iki renkliliği) tanımlarken, ilk ve son terimler sırasıyla doğrusal ve eşzamanlı aynı frekansa sahip iki fotonla uyarılmış soğurmayı tanımlarlar. Burada iki durum göz önünde bulundurulmalıdır. Birincisi, pompa fotonunun enerjisi ilk iki foton geçişine izinli



enerjinin yarısından küçüktür. Böylece  $\beta_{ee}$  içeren terim ihmal edilir. Ayrıca, geciktirilmiş ışının enerjisinin pompa ışınının enerjisinden daha zayıf olduğu varsayıldığından dolayı kendiliğinden uyarılmış soğurmayı içeren  $\beta_{pp}$  terimi de ihmal edilir. İkinci durumda, pompa ışını tarafından kendiliğinden uyarılmış iki foton soğurmasına izinli ve pompa ışınının yanında geciktirilmiş ışın ile beraber uyarılmış iki renkliliğin ihmal edildiği göz önünde bulundurulur. Bu pompa ışınının tek başına iki fotonla ( $2\omega_e$ 'deki) ve geciktirilmiş diğer ışınla beraber ( $\omega_e + \omega_p$ 'deki) seviyeleri pompalayabildiği durumdur.

### **2.1.2.2.Uyarılmış durum soğurması (ESA)**

Malzemeye gönderilen ışığın şiddeti doyum şiddetinden çok büyük ve gönderilen ışığın enerjisi elektronları fotoelektrik olayına göreuyaracak kadar büyük ise uyarılan seviye doldurulmuş olur. Çok atomlu sistemlerde ve yarıiletkenlerde birinci uyarılmış seviyenin hemen üstünde başka seviyeler mevcuttur.Elektron uyarıldıktan sonra bozunmaya uğramadan bu seviyelerin birine hızlı bir şekilde geçiş yapar. Buna ek olarak,uyarılmış seviyenin daha yukarısında yer alan ve gönderilen foton ile rezonansa olabilen seviyeler de bulunur. Bu durum, elektronların bozunmaya uğramadan yeni bir foton soğurarak daha üst seviyelere uyarılması ile sonuçlanır.Sözü edilen işleme uyarılmış durum soğurması denir ve gönderilen ışığın şiddetinden dolayı taban seviyesinin elektron sayısının yarısından fazlası üst enerji seviyelerine uyarıldıklarında bu işlem gerçekleşir.Taban seviyesinin soğurma tesir kesiti uyarılan seviyenin soğurma tesir kesitinden daha büyük ise ve malzeme yüksek şiddetli ışığa maruz bırakılırsa malzemenin geçirgenliği artar. Bu işleme de duyurulabilir soğurma adı verilir [22]. Söz edilen işlem, iki seviyeli sistemlerdeki doyurulabilir soğurmaya benzer fakat ondan çok daha karmaşıktır.

#### **2.1.2.2.1.Çift-foton kaynaklı uyarılmış durum soğurması**

Bir malzeme çok iyi derecede çift foton soğurma katsayısına sahip ise çift foton soğurarak uyarılma söz konusu olduğunda, çift foton soğurmasından kaynaklı uyarılmış durum soğurması gerçekleşir. Çok atomlu sistemler ve yarıiletkenler böyle olayların gözlenebildiği malzemelerdir. Çift foton kaynaklı uyarılmış durum soğurması

durumunda gönderilen ışığın şiddetindeki azalma ve uyarılmış seviyenin taşıyıcı sayısı aşağıdaki eşitliklerle verilir [22]:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I - \beta I^2 - \sigma N I \quad (2.7)$$

ve

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\beta I^2}{2\hbar\omega} - \frac{N}{\tau_1} \quad (2.8)$$

Burada  $\alpha$  doğrusal soğurma katsayısı ve  $\tau_1$  uyarılmış seviyenin ömrünü tanımlamaktadır. Lazer ışık kaynağından gönderilen ışığın atma süresi uyarılmış seviyenin ömründen çok büyük ise (2.8) eşitliğindeki ikinci terim ihmal edilebilir.

### 2.1.2.3. Ardışık Foton Soğurması

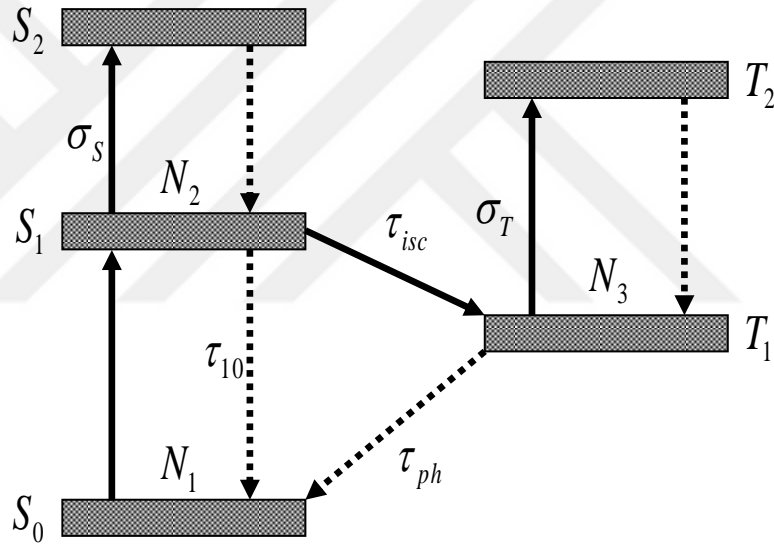
Ardışık foton soğurması (reverse saturable absorption: RSA) davranışı gösteren malzemede uyarılmış durum soğurma ara kesiti taban seviyesinin soğurma ara kesitinden daha büyüktür [22]. Gelen lazer ışığının enerjisinin malzemenin singlet seviyeleri arasındaki ( $S_1$  ile  $S_2$  arasında) geçiş enerjisine eşit olduğu farz edilmektedir. Malzemede bulunan moleküllerin bir kısmı taban seviyesinden uyarılmış seviyeye çıkarıldıklarında üst enerji seviyesindeki nüfuslanma, birinci ve ikinci seviyeler arasındaki soğurma tesir kesitine ve taban seviyesindeki moleküllerin sayısına bağlıdır. Üçüncü seviyenin soğurma tesir kesiti  $\sigma_{23}$ , ikinci seviyenin soğurma tesir kesitinden  $\sigma_{12}$  'den büyükse, moleküller ikinci enerji seviyesinden üçüncü enerji seviyesine doğrusal olmayan geçiş yapabilirler. Söz konusu işlem ardışık foton soğurması olarak adlandırılır. Uyarılmış durum soğurma tesir kesiti taban durumundakinden ne kadar büyükse ve uyarılmış ömrü ne kadar uzunsa doğrusal olmayan soğurma da o kadar daha büyük elde edilir.  $N_2 \sim \sigma_{12} \cdot I \cdot N_1$  olduğuna göre şiddet arttıkça  $N_2$  artmaktadır. Bu durumda ardışık foton soğurması da daha önemli olmaktadır.

Yani  $N_1 \gg N_2$ ,  $N_3 > 0$  varsayılabilir. Bu durumda şiddetteki azalma ;

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{12}(N_1 - N_2)I(z) - \sigma_{23}N_2I(z) \quad (2.9)$$

Beş seviyeli ardışık foton soğurması işlemi şematik olarak şekil 2.3'te gösterilmektedir. Burada S singlet seviyelerini ve T triplet seviyeleri ifade etmektedir. Ardışık foton soğurması işleminde birinci uyarılmış seviyeye çıkarılan elektron bir foton daha soğurarak bir üst enerji seviyesine geçebilir veya sistem içi geçiş yaparak birinci triplet seviyesine geçebilir. [22].

Uyarılmış seviyenin ömrü gelen ışının şiddetine bağlı değildir. Fakat gelen ışın, atım süresinden daha uzunsa soğurma ve kırılma indisindeki değişimler enerji yoğunluğuna ( $J/cm^2$ ) bağlıdır. Böylelikle şiddettense enerji yoğunluğu sınırlanmaktadır. Optik aletlere gelebilecek zarar enerjiye bağlı olduğundan enerjiyi sınırlandırmak daha doğrudur. Çünkü lazerin atım süresi bilinmeyebilir veya farklılık gösterebilir [22].



**Sekil 2.3.** Beş seviyeli ardışık foton soğurması modeli.

Ağır metal ihtiva eden moleküllerde spin orbit etkileşmesi nedeniyle yasak olan sistem içi geçiş arttırılabilir. Triplet seviyelerinin taban durumunu oluşturan T<sub>0</sub> seviyesinin ömrü çok uzundur. Bu nedenle, bu seviyeye geçen elektronlar yeni bir foton soğurarak taban seviyesine bozunmadan T<sub>1</sub> seviyesine çıkabilirler.

Ardışık foton soğurması (RSA) gösteren maddeler arasında; (i) organik boya çözeltileri ve katılı katılar, (ii) fulleren çözeltileri, (iii) organometalik bileşikler ve metal bileşikler yer almaktadır. Fitolasyaninler organometalik bileşikler sınıfına girmektedirler. En

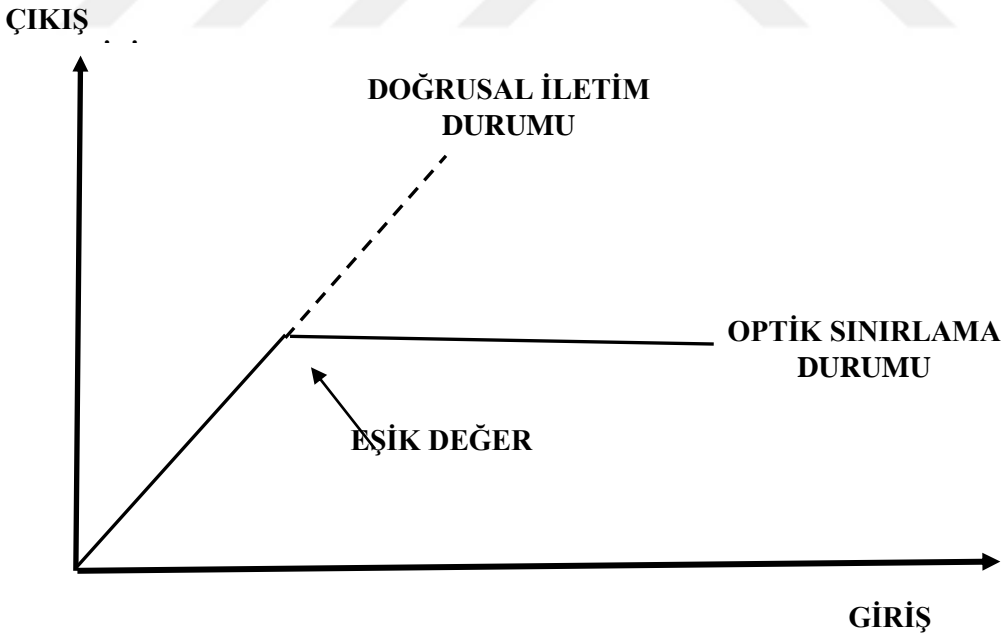
düşük doğrusal soğurma gösterdikleri 532 nm dalga boyunda RSA davranışı gösterirler[22].

## 2.2.Optik Sınırlama

Güçlü lazer ışınlarının geliştirilmesinden kaynaklı algılayıcıları, bazı optik elemanları ve insan gözünü şiddetli ışıklardan koruma ihtiyacı duyulmuştur. Gelen şiddetli ışını belirli bir sınır değerin üzerinde karşı tarafa geçirmeyen yani optik sınırlama yapan aletler geliştirilmiştir. Bu alanda yeni malzemeler geliştirmek için dünya çapında çok geniş çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalardan bir diğeri de optik sınırlayıcı aletlerin tepki süresini azaltmak üzerinedir.

### 2.2.1.Optik sınırlayıcı alet

Optik sınırlayıcı aletler ışığı belli bir eşik değerinin üzerinde karşı tarafa geçirmeyen malzemeler olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.4 Optik sınırlama enerjisi grafiği.

Optik sınırlayıcı alet düşük ışık şiddetlerinde tamamen geçirgendir. Şiddet, güvenlik sınırını aştığında ise geçirgenliği belli bir değerde sabitlemektedir. Güçlü optik sınırlama gösteren malzemelerle yapılan optik sınırlayıcı aletlerin ise çok düşük ışık şiddetlerinde geçirgenlikleri çok yüksektir. Yüksek ışık şiddetlerinde, çıkış şiddetinin giriş şiddetine göre grafiği azalan bir eğri biçimindedir.

Optik sınırlayıcı aletler düşük şiddetli ışığı tamamen geçirmelidirler. Eşik şiddetinin üstündeki ışınları da sınırlamalıdır. Şiddete ne kadar arttırılırsa arttırılsın malzemenin karşı tarafına geçen ışık şiddeti belli bir değerden sonra sabit kalmalıdır. Kullanım yerlerine bağlı olarak optik sınırlayıcının eşik değeri farklılık gösterebilir [22].

Optik sınırlama katsayısı ( $\kappa$ ): Uyarılmış durum seviyesinin taban seviyesine göre elektron yakalayabilme yeteneğine oranı olarak bilinir.

$$\kappa = \frac{\sigma_{ex}}{\sigma_0} \quad (2.8)$$

Bir optik sınırlayıcı alette bulunması gereken özellikler:

- Yüksek şiddetlerden korunacak elemanın soğurduğu dalga boylarında etkin olmalıdır.
- Optik sınırlayıcı alet, lazer kaynağının 40 ns ile 1 ms arasındaki atım sürelerine sahip lazerden koruyabilmelidir.
- Atmanın kuyruk kısmının zarar vermemesi için optik sınırlayıcının tepki süresi çok kısa olmalıdır.
- Optik sınırlayıcı alet yapmak için kullanılan malzemenin doğrusal geçirgenliği yüksek olmalıdır.
- Optik sınırlama eşiği yeteri kadar küçük olacak şekilde sağlanmalıdır..
- Optik sınırlayıcıların hasara uğrama eşiği yüksek olmalıdır.
- Alete kullanılan optik sınırlayıcı malzeme kimyasal olarak da kararlı olmalıdır.
- Optik sınırlayıcıların raf ömrü uzun, maliyeti düşük olmalıdır.

### 2.2.2.Optik sınırlayıcı aletin kullanım alanları

#### - Savunma sanayi

Optik sınırlayıcı alet, askeri personelin gözlerini şiddetli lazer ışığından korumak için gözlük olarak kullanılmaktadır. Ayrıca askeri teçhizatlarda bulunan sensörleri de korumak için kullanılmaktadır.

#### - Haberleşme

Optik sınırlayıcı aletler dünya çevresinde dolanan uydulardaki sensörleri şiddetli güneş ışığından koruma amaçlı kullanılmaktadır.

### 2.2.3.Optik sınırlayıcı malzemeler

Optik sınırlayıcı aletler malzemelerin doğrusal olmayan soğurma mekanizmalarına katkıda bulunacak ardışık foton soğurması (RSA), iki foton soğurması (TPA) ve doğrusal olmayan saçılma gibi mekanizmalara sahip olması gerekir. Bunun yanında ısınma da doğrusal olmayan soğurmaya katkı sağladığından optik sınırlamaya katkısı olur. Ancak ısının pratikte uygulaması olmadığından katkısının en az olması gerekir. Optik sınırlama özelliği gösteren bazı malzemeler vardır. Bunlar;

- Karbon nanotüpler ( Optik sınırlama (OL) mekanizması doğrusal olmayan saçılma )
- Ftalosiyeninler, fullerenler ve porpinler (OL mekanizması ardışık iki foton soğurumu (RSA))
- Organometalik bileşikler (OL mekanizması ardışık iki foton soğurumu (RSA))
- Organik boyalar (OL mekanizması iki foton soğurumu (TPA))
- Yarıiletken nanokristaller (OL mekanizması iki foton soğurumu (TPA))
- Fotonik kristaller (OL mekanizması doğrusal olmayan soğurma ) şeklindedir.

### 2.3.Doğrusal Olmayan Saçılma

Doğrusal olmayan saçılma, malzemeye gelen ışık huzmesi yeteri kadar yüksek şiddete sahip olduğunda gerçekleşir. Bu durumda malzemeden saçılan ışığın, malzemeye gelen ışığa göre optik özelliklerinde değişiklik olur. Işığın saçılması, Raman, Brillouin,

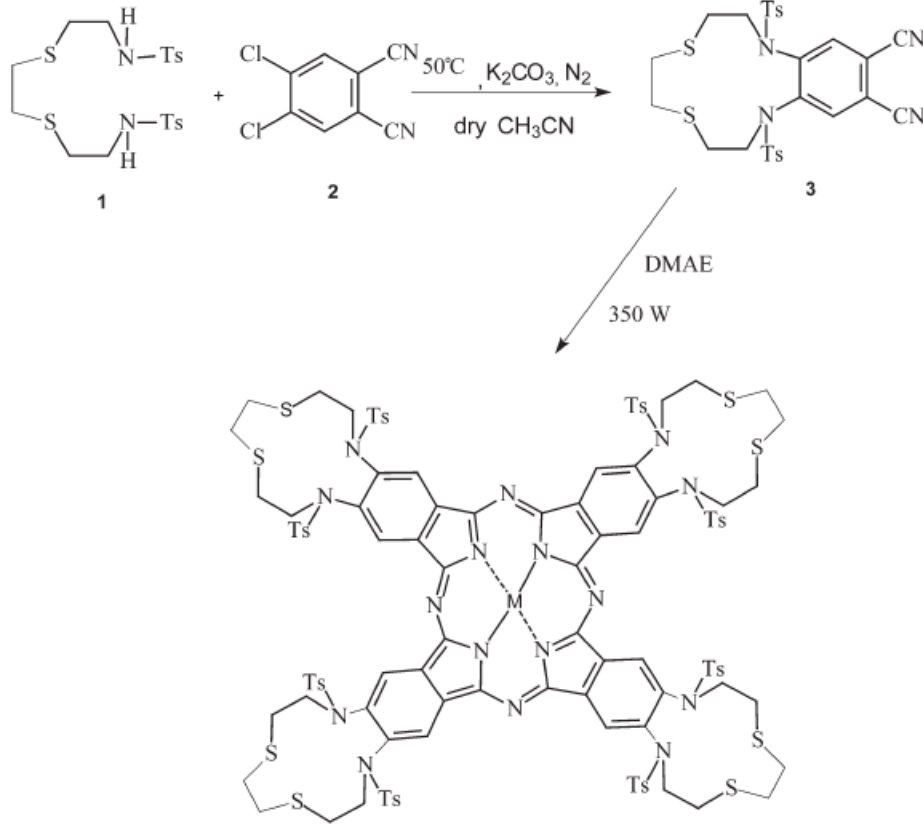
Rayleigh ve Rayleigh-kanadı şeklinde olabilir [1]. Saçılan ışığın bileşenleri daha düşük frekanslara kayarsa Stokes bileşenleri ve daha büyük frekanslara kayarsa anti-Stokes bileşenleri olarak adlandırılırlar. Raman saçılması, ışığın moleküllerin titreşim modlarıyla etkileşmesi sonucunda meydana gelir. Diğer bir deyişle, ışığın fononlardan saçılması olarak bilinir. Brillouin saçılması, ışığın ses dalgalarından saçılmasıdır. Diğer bir deyişle, ışığın akustik dalgalarından saçılmasıdır. Rayleigh saçılması ışığın yayınımsız yoğunluk dalgalanmalarından saçılması olarak bilinir. Rayleigh-kanadı saçılması da, ışığın izotropik olmayan moleküllerin düzenindeki dalgalanmalardan oluşan saçılmadır [1].



### 3.MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1.Ftalosiyanimler

Bu tez kapsamında çalışılan ftalosiyanimin moleküllerinin şematik gösterimleri şekil 3.1’de verilmektedir [23]. Ortasındaki M harfi; ftalosiyanimin molekülünün merkezine yerleştirilen metali sembolize etmektedir ve ftalosiyanimin merkezine yerleştirilen metalin adıyla anılır. Bu tezde kullanılan ftalosiyanimin molekülleri Gümüşhane Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Elif ÇELENK KAYA ve Doç. Dr. Ahmet Afşin KAYA tarafından sentelenmiştir.



M: Zn, H<sub>2</sub>, Co and Cu

Şekil 3.1 Tez kapsamında çalışılan ftalosiyanimlerin molekül yapıları [23].

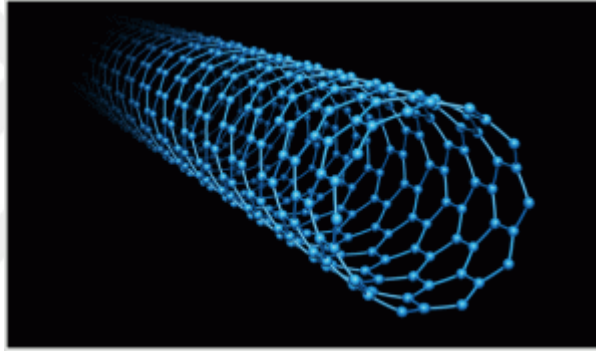


Gelen ışığın temel özelliklerini değiştirebilen NLO malzemeleri optik bilgisayarlar, optik veri işleme sistemleri ve fotonik anahtarlama gibi teknolojik uygulamalarda hayli dikkat çekmektedirler [24,25]. Ftalosiyanimler en çok çalışılan NLO malzemeleri arasında yer almaktadırlar. Ftalosiyanimler yapılarında merkezde bir metal ve periferde (çevrelerinde) ornatıklar (substituents) bulundurulur. Bu malzemelerin merkezlerinde ağır metal bulundurmaları spin-orbit etkileşiminden dolayı singlet seviyelerinin yanında triplet seviyelerinin de oluşmasına neden olur ve söz konusu malzemelerin eşsiz elektronik yapıya sahip olmalarına vesile olur. Triplet seviyelerinin varlığı NLO karakteristiklerden sorumlu olan taşıyıcıların uzun ömürlerle RSA'ya neden olmalarını sağlarlar. Uyarılmış durum soğurma tesir kesiti, taban seviyesinin soğurma tesir kesitinden daha büyük olması durumunda RSA gerçekleşir. Bu nedenlerden dolayı, metalli ftalosiyanimler doğrusal olmayan soğurma ve doğrusal olmayan kırılma [26] ve optik sınırlama [27–29] uygulamaları için en çok istenilen ve çalışılan NLO malzemelerinin üyesidirler. Optik sınırlama davranışı ışık şiddetinin kontrol edilmesi olarak açıklanabilir. Şimdiye kadar, ftalosiyanimler [26,28,30], porfirinler [31,32], yarıiletkenler [33], sıvı kristaller [34], grafenler [35] ve karbon nanotüpler [36,37] gibi malzemelerin optik sınırlama uygulaması çalışmaları yapılmıştır. Bu malzemelerin optik sınırlama özellikleri (i) RSA, (ii) çoklu foton soğurması (MPA) ve doğrusal olmayan saçılma (NS) gibi üç mekanizmadan kaynaklanmaktadır. NS, fiziksel parçacıklar veya arayüzler şeklinde olabilen küçük merkezlerle ışığın etkileşimi sonucunda gerçekleşir. Porfirin ve ftalosiyanimlerin optik sınırlama özellikleri RSA mekanizmasından kaynaklanırken, yarıiletkenler ve karbon nanotüpler için bu etki sırasıyla MPA ve NS'den kaynaklanır. Optik sınırlama yeteneğini arttırmanın yeni yolu olarak, optik sınırlayıcı malzemelerin kombinasyonundan yeni malzemeler sentezlemek olarak izlenmektedir [31,34,37,38].

### **3.2. Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (SWCNT)**

Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ilk kez elektrik arkında grafit ve kobalt katalizörlerinin buharlaştırılmasıyla sentezlenmiştir. Her bir SWCNT farklı fiziksel özelliklere sahip özgün bir molekül olarak göz önünde bulundurulabilir [39]. Ark ile üretilen ilk nanotüp malzemedeki SWCNT fiberler tipik olarak 7 – 14'lü desteler halinde gözlemlenmişler ve her bir tüp 1.0 – 1.5 nm yarıçapına sahiptir [39]. Nanotüplerdeki

gelişme ark tekniğinde kullanılan metal katalizörlerin değiştirilmesiyle gözlemlenmiştir [40]. Daha sonra SWCNT'ler lazer buharlaştırma ile yüksek oranda üretildiler [41]. Lazer buharlaştırma ile üretilen SWCNT'ler daha az kusura sahiptirler. SWCNT'ler fotovoltaik uygulamalarda kullanılmak için yarıiletken formlarda da üretilmektedirler. Bunlarla beraber, SWCNT'lerin doğrusal olmayan optik, ultrakapasitör ve Lion bataryalarda çok geniş teknolojik uygulama alanları bulunmaktadır [39]. Bir karbon nanotüp şekil olarak aşağıda verilen Şekil 3.2'deki gibi olur. UV-Vis bölgesinde mükemmel doğrusal geçirgenliklerinden ve geniş bant uygulanabilirliklerinden dolayı karbon nanotüpler, geniş bir şekilde araştırılmaktadırlar [38, 42,43]. Vivien ve çalışma arkadaşları karbon nanotüplerin geniş zaman aralığı ve lazer enerjileri için iyi optik sınırlayıcılar arasında ilgi çektiklerini bildirmişlerdir [43].



**Şekil 3.2.** Bir SWCNT'ün şekilsel gösterimi.

Bu tez kapsamında ince filmlerin büyütülmeleri için hazırlanan çözeltilerin içerisinde değişik oranlarda eklenerek ve bu şekilde konsantrasyonlarının doğrusal olmayan soğurma ve optik sınırlamaya katkılarını incelediğimiz SWCNT malzemeleri Sigma Aldrich ürünü olarak satın alınmışlardır.

### **3.3.Spin Kaplama Yöntemiyle İnce Filmlerin Büyütülmesi**

Sert bir tabaka veya alttaş üzerine ince film büyütme için kullanılan bir yöntemdir. Bu işlem için kullanılan alttaşlar değişik boyutlarda olabilirler ve bu durum bu yöntemin en önemli avantajlarından birisidir. Spin (döndürme) işlemi ile film kaplama 4 farklı aşamada sınıflandırılabilir. Bu aşamalar: çözeltili hazırlama, kaplama, döndürme,

döndürmeyi sonlandırma şeklindedir. Kaplama safhasında, yüzey üzerine bir miktar hazırlanmış çözültiden dökülür. Üçüncü aşamada ise, sıvı çözültisi merkezci kuvvet dolayısıyla alttaş yüzeyinin dışına doğru akar. Döndürme sonunda, fazla olan çözülti alttaş yüzeyini terk eder. Aynı zamanda uçucu olmayan madde derişimindeki artış veya azalmaya bağı olarak alttaş yüzeyini terk eden çözülti miktarı değışir ve kaplanan ince filmin kalınlığı da bu olaya bağıdır. Alttaşların çok iyi bir şekilde temizlenmeleri durumunda kaplanan ince filmin yüzeyi homojen ve düzgün olur. Film kalınlığının düzgün olması merkezci kuvvet ile sürtünme kuvvetlerinin birbirine zıt yönde etki etmeleri durumuna atfedilebilir. İnce film kaplama sırasında çok büyük hızlara çıkılabilmektedir. Böylece yerçekimi kuvvetinin ihmal edilmesi söz konusu olur. [44-46].

### 3.3.1. İnce filmlerin Büyütülmesi

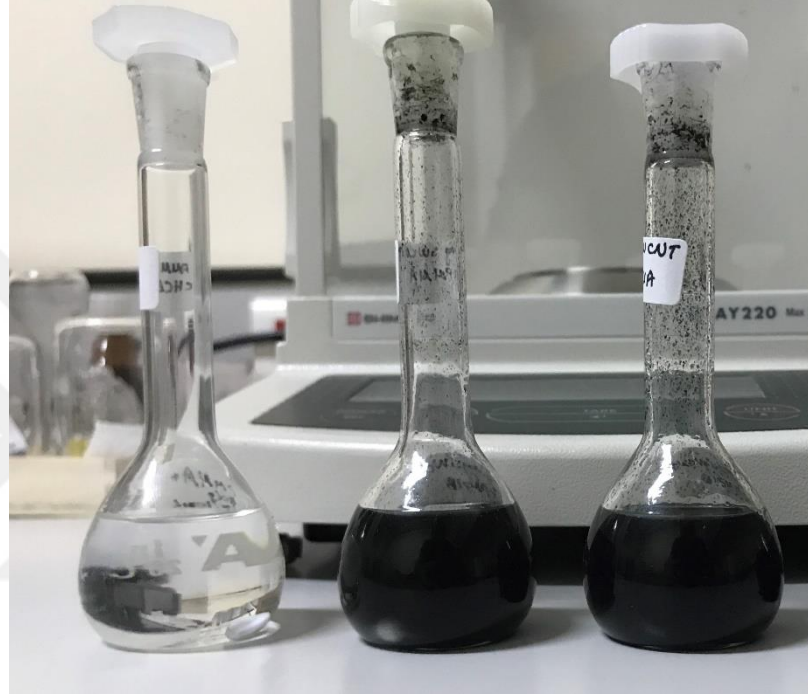
Ftalosiyanın ve tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) karışımından oluşan ince filmlerin kaplanması için önce çözültüler aşağıda verilen aşamalar izlenerek hazırlandı.

- (i) 10.5 gram poly(methyl methacrylate) (PMMA) ultrasonik banyo (Resim 3.1) yardımıyla 24 saat süreyle 80 mililitrelik kloroform içerisinde çözüldü.



**Resim 3.1.** Laboratuvarımızda bulunan ultrasonik banyo cihazı.

- (ii) Hazırlanan çözelti **I**, **II** ve **III** olarak adlandırılan üç adet balon jöje içerisine eşit bir şekilde paylaştırıldı.
- (iii) 0.2 mg ve 0.4 mg SWCNT tartılarak sırasıyla **II** ve **III** numaralı balon jöjelere eklenerek manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 72 saat süreyle karıştırılarak, SWCNT'lerin çözelti içerisinde homojen dağılımları sağlandı (Resim 3.2).



**Resim 3.2.** İnce film büyötmek için hazırlanan çözeltileri.

- (iv) ZnPc, H<sub>2</sub>Pc, CuPc ve CoPc ftalosiyeninlerin kloroform içerisinde 4 g/l derişiminde çözeltileri hazırlandı.
- (v) Bu çözeltilerin her biri **I**, **II** ve **III** numaralı balon jöjelerdeki çözeltilerle bire bir oranında karıştırıldılar.
- (vi) İnce filmler bu çözeltiler karışımlarından kuartz alt taşlar (camlar) üzerinde spin kaplama yöntemiyle kaplandılar (spin kaplama cihazı Resim 3.3'te gösterilmektedir).



**Resim 3.3** Laboratuvarımızda bulunan spin kaplama cihazı.

Kaplanan ince filmlerden çinko ftalosiyani ile 2 mg SWCNT karışımından elde edilen ince film aşağıda Resim 3.4’te verilmektedir.



**Resim 3.4** Çinko ftalosiyani ve 2 mg SWCNT karışımını kullanılarak kaplanan ince film.

### 3.4.İnce filmlerin Doğrusal Soğurmalarının Kaydedilmesi

Bu tez kapsamında ZnPc, H<sub>2</sub>Pc, CuPc ve CoPc ftalosiyaninleri ile SWCNT karışımından elde edilen çözelti kullanılarak quartz alttaş üzerine büyütülen ince filmlerin doğrusal soğurma spektrumları Resim 3.5'te gösterilen doğrusal soğurma spektrofotometresi (Shimadzu UV-1800) ile kaydedildi. Kullanılan doğrusal soğurma spektrofotometresi yardımıyla morötesi (ultraviyole) ile kızılötesi (infrared) (190 – 1100 nm) arasındaki bölgenin doğrusal soğurma spektrumu kaydedilebilmektedir.



**Resim 3.5** Doğrusal soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800 foto, 2010)

UV-Vis spektrofotometresiyle ince filmlerin doğrusal soğurma spektrumları kaydedildi. Ancak daha önce referans spektrumu (baseline) almak için spektrofotometrenin içinde hem referans hem de malzemenin konulacağı yerlere quartz alttaşlar (ince filmler quartz alttaşlar üzerine büyütüldükleri için) konularak alınacak spektrum bölgesi tarandı. Daha sonra malzemenin konulacağı yerden quartz alttaş kaldırılıp, onun yerine üzerine ince film kaplanmış quartz alttaş konuldu ve spektrum

bölgesi kaydedildi. Böylece alttaştan kaynaklanan ve soğurma spektrumuna katkıda bulunabilecek etki önlenmiş oldu.

### **3.5.İnce Filmlerin SEM ve TEM ile Yapılarının Aydınlatılması**

Quartz alttaş üzerine spin kaplama yöntemiyle kaplanan ince filmlerin yüzey morfolojik yapıları ve moleküler bazdaki yapıları sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve tünelleme elektron mikroskobu (TEM) ile belirlendi (Bu görüntüler de Ankara Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda kaydedildiler). SEM sayesinde filmin yüzeyinde mikrometre mertebesinde parçacıkların dağılımlarının görüntüsü ve elementlerin dağılımı haritalama şeklinde elde edilmiştir.

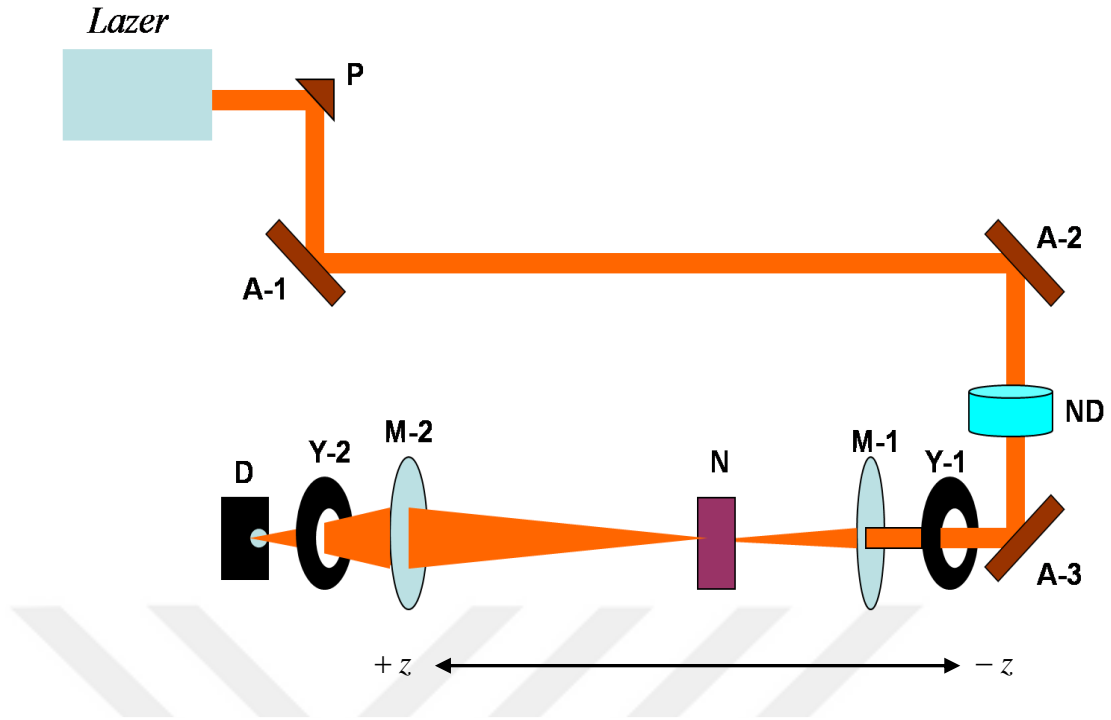
### **3.6.Z-Tarama Tekniği**

Z-tarama tekniği malzemelerinde doğrusal olmayan kırılma ve doğrusal olmayan soğurma karakteristiklerini belirlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Tek bir lazer ışın kaynağı kullanılması dolayısıyla, deney düzeneği kolay kurulabilmekte ve verileri kolay bir şekilde yorumlanabilmektedir. Bu nedenlerle bu yöntem çok kullanışlıdır. Bu teknik ilk olarak M. SheikBahae ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir [47]. Z-tarama tekniğini diğer tekniklerden üstün kılan bir diğer özelliği, doğrusal olmayan kırılma indisi ve doğrusal olmayan soğurma değerlerinin büyüklüğüne ve işaretlerine duyarlı olmasıdır. Doğrusal olmayan soğurma pozitif işaretli olup şekil olarak çukur (vadi) gibi iken, doyurulabilir soğurma negatif işaretli ve şekil olarak tepe şeklinde olur. Z-tarama tekniği iki bölümden oluşmaktadır; açık yarık- ve kapalı yarık Z-tarama bölümü. Kapalı yarık Z-tarama bölümünde malzemelerin doğrusal olmayan kırılma indisleri belirlenirken, açık yarık Z-tarama bölümünde doğrusal olmayan soğurma ve doyurulabilir soğurma etkileri belirlenebilmektedir. Doğrusal olmayan kırılma indisi değişimleri bu tez kapsamının dışında olduğundan dolayı kapalı yarık Z-tarama bölümü üzerinde durulmayacaktır [21].

### 3.6.1.Açık yarık Z-tarama tekniği

Bu deney düzeneği kısmı doğrusal olmayan soğurma katsayısı ( $\beta$ ) ve doyum eşik şiddetinin ( $I_{SAT}$ ) belirlendiği yöntemi kapsamaktadır. Burada lazer ışık kaynağından gönderilen ışık demeti prizmalar, demet bölücüler ve doğal şiddet filtreleri yardımıyla malzemeye zarar vermeyecek kadar küçük fakat doğrusal olmayan tepki gösterecek kadar büyük olacak şekilde ayarlanır. Ayarlanan ışık demeti bir mercekle vasıtasıyla malzemeye odaklanarak düşürülür. Malzeme bir adım motoru vasıtasıyla odak çevresinde hareket ettirilerek farklı şiddetlere maruz bırakılır. Malzemedan geçen ışık başka bir mercekle ile toplanarak detektöre gönderilir. Detektörden alınan sinyaller BOXCAR aleti vasıtasıyla işlenerek bilgisayara gönderilir. Malzeme odaktan uzakta iken sadece doğrusal soğurma gerçekleşirken, şiddetin artmasıyla (odak çevresinde) doğrusal soğurmanın yanında doğrusal olmayan soğurma da gerçekleşir. Açık yarık Z-tarama deney düzeneği şekil 3.3'da gösterilmektedir.  $TEM_{00}$  moduna ve Gaussian profiline sahip bir lazer ışın kaynağından gönderilen demet ince kenarlı bir mercek yardımı ile ( $L \ll z_R$ , burada  $z_R$  havada ışık demetinin Rayleigh aralığıdır) odaklanıp malzemeye gönderilmektedir. Detektör tarafından ölçülen enerji değerleri 1'e normalize edilerek şekil 3.4'de gösterilen eğri elde edilir [21].

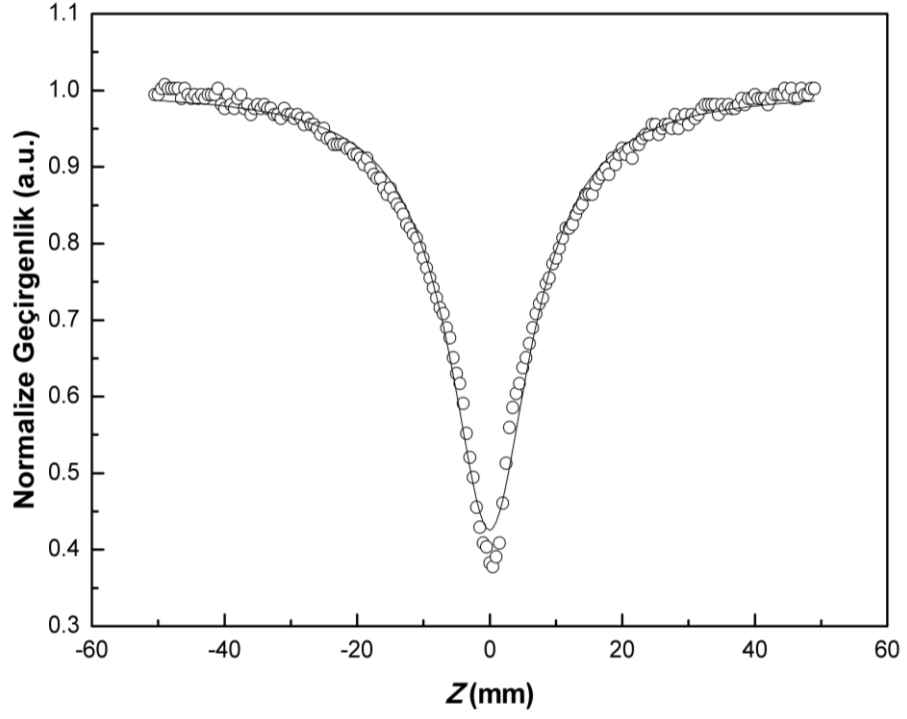




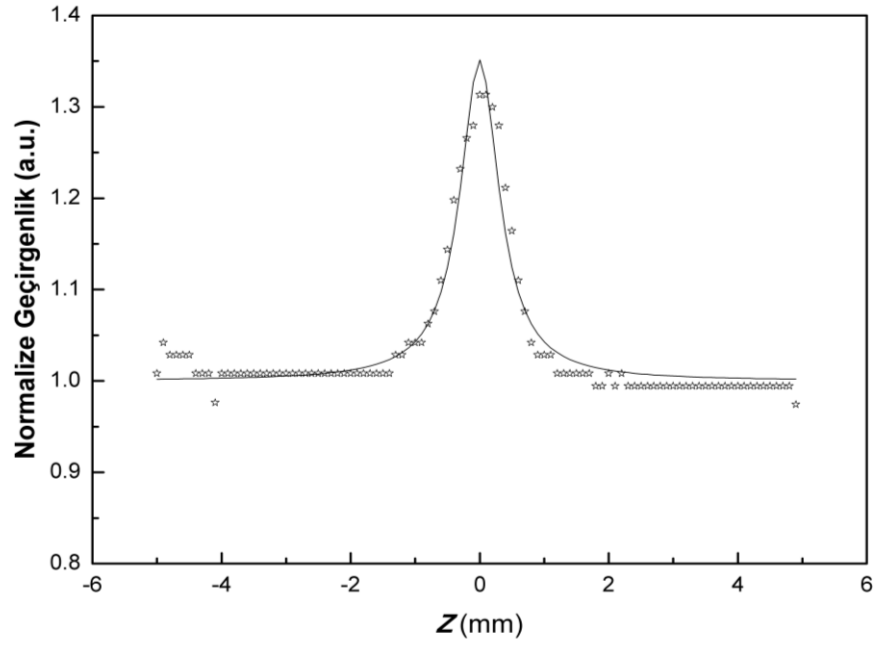
**Şekil 3.3** Açık yarık Z-tarama deney düzeneği.

P: Prizma, A: Ayna, ND: ND Filtre, Y: Yarık, M: Mercek, N: Malzeme, D: Dedektör'ü göstermektedir.

Bu tepki, doğrusal olmayan soğurma tepkisi olarak bilinir ve bu tepkiye tek foton soğurması (bu etki şiddete değil akıya bağlıdır), iki foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması, ardışık foton soğurması gibi etkiler katkıda bulunur [21]. İkinci durumda ise; doğrusal bölge geçildikten sonra doğrusal olmayan tepkinin gözleneceği noktaya gelindikten sonra odağa kadar dedektöre gelen enerjide bir artış olur, odak geçilip doğrusal olmayan tepkinin gözlenemeyeceği noktaya gelene kadar dedektöre gelen enerjide tekrar azalma olur ve doğrusal bölgeye geçilir. Burada dedektörden alınan veriler de 1'e normalize edilerek şekil 3.5'deki gibi bir eğri elde edilir. Bu tepkiye de doyurulabilir soğurma denir ve bu tepkiye yukarıda bahsedilen tek foton soğurması, iki foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması ve ardışık foton soğurmasından kaynaklı soğurmalar katkıda bulunur [21].



Şekil 3.4 Doğrusal olmayan soğurma eğrisi.



Şekil 3.5. Doyurulabilir soğurma eğrisi.

### 3.6.1.1. Açık yarık z-tarama grafiğinden optik sınırlamaya geçiş

Bir malzemenin optik sınırlama özelliği iki farklı yolla belirlenebilir. Birinci yol optik sınırlama deneyi yapmak, ikinci yol ise deney yapmadan açık yarık z-tarama grafiğinden optik sınırlama grafiğine geçmektir.

Optik sınırlama deneyinde filtrelerle değişen ışın şiddetleri veya bir kutuplayıcı-yarım dalga plakası kombinasyonu malzemeye gönderilir. Malzeme odak etrafında hem yanmayacak hem de doğrusal olmayan tepkinin maksimum görüleceği şekilde yerleştirilir. Malzemedan çıkan ışın şiddeti enerji-metre ile ölçülür.

Optik sınırlama deneyine gerek duyulmadan da duyarlı bir biçimde malzemenin optik sınırlayıcı özelliği açık yarık z-tarama tekniğiyle bulunabilir. Bu tez çalışmasında da bu yol izlenmiştir. Bunun için açık yarık z-tarama grafiğinin yarısı yani, odaktan önceki kısmı alınıp her z konumunda ışının yarıçapı;

$$\omega_z = \omega_o \left(1 + \frac{z^2}{z_o^2}\right)^{1/2} \quad (3.1)$$

ifadesi ile bulunur.

$Z_o$ , ışının kırınım uzunluğudur  $(k\omega_o^2/2)$

Burada tarama eksenini üzerindeki her nokta için örnek üzerine düşen enerji yoğunluğu ölçülebilir. Örnekten çıkan ışının enerjisi örneğe giren ışının enerjisine bölünerek geçirgenlik bulunur. Geçirgenlik de doğrusal soğurmanın etkisini görmeyip sadece doğrusal olmayan tepkiyi görmek için geçirgenlik başlangıç değerine bölünerek 1'normalize edilmiştir. Bu değerlerde grafiğin y değerini oluşturur

### 3.6.1.2. İnce örnek yaklaşımı

Kapalı yarık, açık yarık ve optik sınırlama fit denklemleri 'ince örnek yaklaşımı' altında geçerlidir.

Malzeme içerisindeki kırınım veya doğrusal olmayan kırılmadan kaynaklı ışın yarıçapındaki değişimler ihmal edilecek kadar örnek uzunluğu küçük ise 'SVEA yaklaşımı' (ince örnek yaklaşımı) uygulanabilir. Yani ihmal edilebilir. İnce örnek

yaklaşımının uygulanabilmesi için doğrusal kırınım  $L < Z_0$  , doğrusal olmayan kırınım  $L \leq Z_0$  olmalıdır [16].

İnce örnek yaklaşımına uygun örnekler için  $\pm Z_0$  aralığı taranarak z-tarama deneyi ile ilgili bütün teorik bilgiler elde edilebilir. Fakat malzemenin yüzeyinde yada ışın profilinde düzgünsüzlük olduğu durumda grafiği daha iyi yorumlayabilmek için örneği  $\pm 5z_0$  aralığında taranmalıdır [16].

İnce örnek yaklaşımı açık yarık ve kapalı yarık fit denklemlerinin çıkarılışını oldukça basitleştirmektedir. Elektrik alanın fazı  $\sqrt{I}$  ve genliği  $\emptyset$ , z'nin fonksiyonu olarak bir çift basit denklemlerle gösterilmektedir.

Bunlar;

$$\frac{d\Delta\emptyset}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (3.5)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (3.6)$$

denklemleri ile ifade edilir.

$z'$  : Işının örnek içinde ilerleme uzunluğu

$\alpha(I)$  : Doğrusal ve doğrusal olmayan soğurma terimlerini içeren soğurma katsayısıdır.

Gelen dalganın profili Gaussien olduğundan bu faz değişimi de Gaussien şeklinde olacaktır. Buna bağlı olarak örneğin çıkış yüzeyindeki faz değişimi;

$$\Delta\emptyset(z, r, t) = \Delta\emptyset_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_{(z)}^2}\right) \quad (3.7)$$

$\Delta\emptyset(z, r, t)$  , z konumundaki örneğe gelen şiddetin yarıçapı boyunca değişimini gösterir.

$$\Delta\emptyset(z, t) = \frac{\Delta\emptyset_0(t)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad (3.8)$$

$\Delta\emptyset_0(t)$  , odaktaki eksen üzerindeki faz kaymasıdır.

Doğrusal olmayan kırılmadan kaynaklanan doğrusal olmayan optik tepki (3.9) denklemi ile ifade edilmektedir.

$$\Delta\phi_o(t) = k\Delta n_o(t)L_{eff} \quad (3.9)$$

$$\Delta n_o = \gamma I_o(t) \quad (3.10)$$

$I_o(t)$  : Odak noktasındaki şiddet

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (3.11)$$

Burada;

L : Örnek uzunluğu

$\Delta\phi_o(t)$  : Odak noktasındaki faz değişimi

$\alpha$  : Doğrusal soğurma katsayısı

Burada sadece doğrusal olmayan kırılmadan kaynaklanan kapalı yarık z-tarama verileri için konumun geçirgenliğe bağlı ifadesi bulunur (3.12). Böylece doğrusal olmayan kırılmada oluşan kapalı yarık z-tarama grafiği, (3.12) denklemi ile en küçük kareler algoritması ile fit edilerek denklem (2.10)'deki  $\gamma$  bulunabilir.

$$T(z, \Delta\phi_o) = 1 + \frac{4\Delta\phi_o \chi}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (3.12)$$

$X = z/z_o$  'dır.

Bu tez çalışmasında sadece doğrusal olmayan soğurma araştırıldığından 3.12 denkleminin ara işlemleri verilmemiştir.

Nanosaniye atma sürelerine sahip lazerler kullanıldığında tek bir z-tarama deneyinde doğrusal olmayan kırılmaya etki eden sürecin ani mi (Kerr etkisi kaynaklı), birikimcimi (ısısal kaynaklı) olduğu belirlenemeyebilir. Bunun için aynı enerjide farklı atım sürelerinde deneyler yapmak ya da hızlı bir detektörle farklı noktalarda dalga profilini incelemek gerekmektedir [16].

### 3.6.1.3.İnce Filmlerin Açık Yarık Z-tarama Tekniği ile Doğrusal Olmayan Özelliklerinin İncelenmesi

İnce filmlerin doğrusal olmayan soğurmaları 4 ns atma süreli, 10 Hz frekanslı ve 532 nm dalga boylu ışık kaynağına sahip Nd:YAG lazer kaynağı kullanılarak çalışıldı. Bütün ince filmlerin doğrusal olmayan soğurma davranışı gösterdikleri ve SWCNT'lerin oranının artmasıyla beraber ince filmlerin doğrusal olmayan soğurmalarının arttığı tespit edildi.

### 3.6.1.4.Açık yarık z-tarama tekniği deney verilerinin analizi

Doğrusal olmayan soğurma kapalı yarık z-tarama grafiğinde iki parametrelili ( $\Delta n$  ve  $\Delta\alpha$ ) fit yapılarak bulunmasına rağmen açık yarık z-tarama tekniğiyle daha doğru sonuçlar bulunabilir [16].

Aşağıdaki denklemlerde z-tarama grafiklerinden fit edilerek doğrusal olmayan soğurma katsayısının (3.13) çıkarılışı anlatılmıştır [47].

Kırıcı veya soğurucu etkide bulunan serbest taşıyıcı yüklerin olmadığı yani düşük şiddetli durumlarda denklem (2.18)'de  $\alpha(I)$  yerine  $\alpha$  doğrusal  $\beta$ iki foton soğurma katsayısı olmak üzere  $\alpha + BI$  yazılması durumunda örneğin çıkış yüzeyinde şiddet dağılımı denklem (3.13)'te verilmektedir.

$$I_c(z,r,t) = \frac{I(z,r,t)e^{-\alpha L}}{1+q(z,r,t)} \quad (3.13)$$

$$q(z,r,t) = bI(z,r,t)L_{eff} \quad (3.14)$$

şeklinde ifade edilir.

Denklem (3.13) z uzayında r üzerinden integre edildiğinde örnekten geçen güç  $P(z,t)$

$$P(z,t) = P_1(t)e^{-\alpha L} \frac{\ln(1+q_0(z,t))}{q_0(z,t)} \quad (3.15)$$

Örnek içindeki ani giriş gücü  $P_i(t)$ ,

$$P_i(t) = T(W_o^2 I_o(t)/2) \quad (3.16)$$

$$q_o(z,t) = \frac{\beta I_o L_{eff}}{1 + (\frac{z}{z_o})^2} \quad (3.17)$$

şeklinde gösterilir.

Detektörce algılanan enerji değeridir, ani güç değeri değildir. Bu yüzden normalize enerji geçirgenliği, zamansal uzayda Gaussiyen bir atma için denklem 3.15'in zamana göre integrali alınarak bulunur. Bu denklemden de açık yarık z-tarama için konum-normalize geçirgenlik ifadesi 3.20'de bulunmuş olur.

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} P_t[\Delta\theta_o(t)] dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} P_i(t) dt} \quad (3.18)$$

$$T(z, S=1) = \frac{1}{\alpha q_o(z,0)} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln[1 + q_o(z,0)f(t)] dt \quad (3.19)$$

Gaussien bir atma için  $f(t) = \exp(-t^2)$  ve  $\alpha = \sqrt{\pi}$  'dir. Burada denklem 3.20'de son halini alır. Bulunan bu denklem açık yarık tarama grafiğini fit etmekte kullanılabilir.

$$T(z, S=1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_o(z,0)} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln[1 + q_o(z,0)e^{-t^2}] dt \quad (3.20)$$

$|q_o| < 1$  için yukarıdaki denklem yerine aşağıdaki denklemle de sayısal açıdan daha basit hesaplanabilen fit yapılabilir.

$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_o(z,0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (3.21)$$

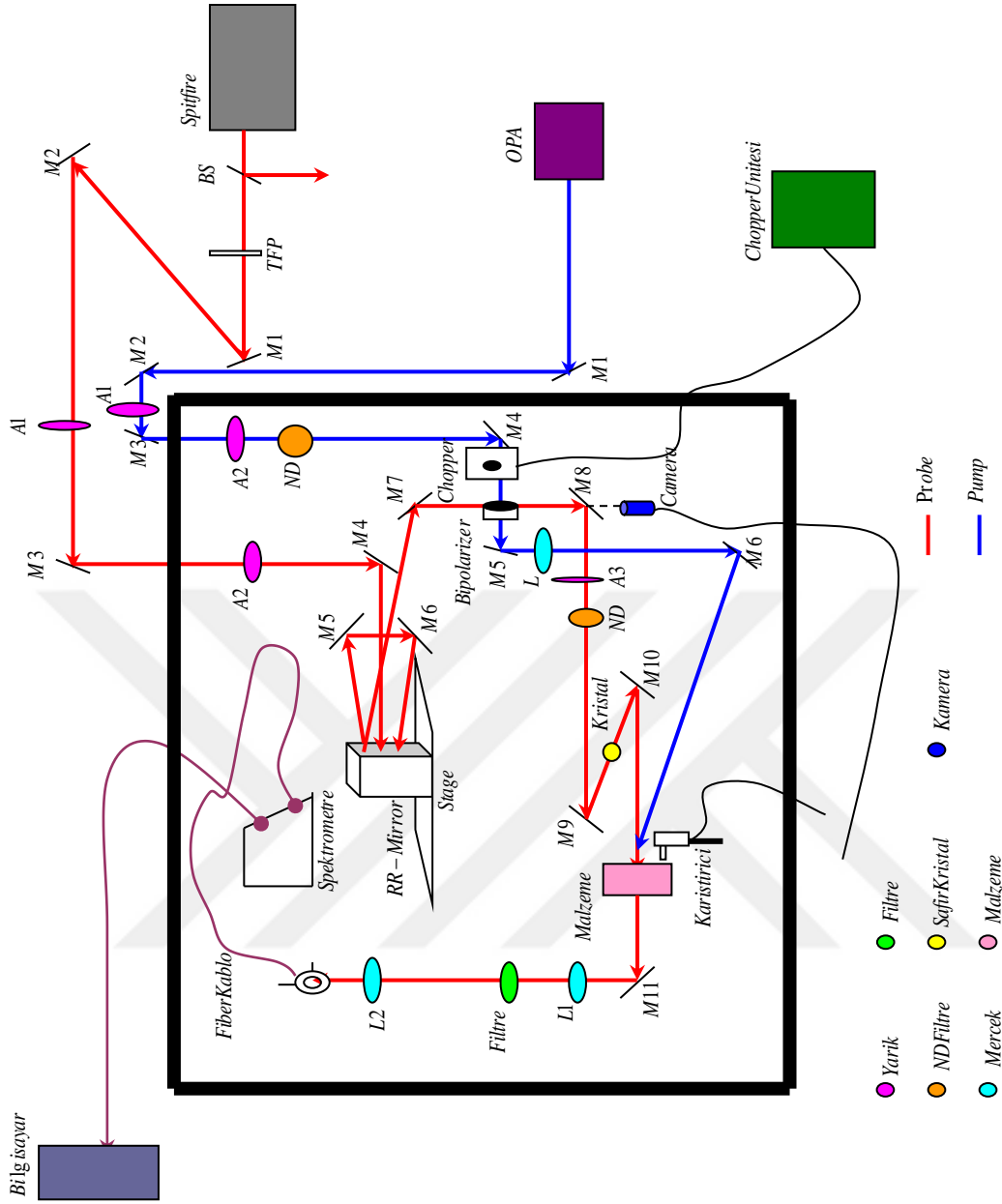
Denklem 3.20 ve 3.21 ile açık yarık z-tarama grafikleri fit edilerek  $\beta$  doğrusal olmayan soğurma katsayısı bulunur. Eğer deneysel olarak ölçülmüşse  $\omega_o$  ışın yarıçapı da bulunabilir.

### 3.7.Geçirimli Pump-Probe (Pompa-Sonda) Tekniği

Geçirimli pompa-sonda spektroskopisi tekniği kısa süreli soğurmaların sürelerini ve dalga boylarını ölçmek için kullanılmaktadır. Bu teknikte gönderilen pompa ve sonda (probe) sinyalleri malzemenin içinden geçtikleri için bu tekniğe geçirimli pompa-sonda tekniği denilmektedir. Bu teknik ile elektronların uyarılabilecekleri izinli enerji seviyeleri ve birinci uyarılmış durumda kalma süreleri (ömürleri) belirlenebilmektedir. Şekil 3.6'da geçirimli pompa-sonda spektroskopi deney düzeneğinin basit bir çizimi görölmektedir. Bu şekilde pompa-sonda spektroskopisindeki optik elemanlar ve ışığın takip ettiği yollar gösterilmektedir [48].

Optik parametrik yükselteçin (Optic Parametric Amplifier:OPA) çıkış dalgaboyu 250-2800 nm aralığında ayarlanabilir bir pompa ışını elde etmek için kullanılmaktadır. Spitfire'den çıkan 800 nm dalga boylu ışık safir plaka üzerine gönderilerek beyaz ışık elde edilmektedir. Pompa ve beyaz ışık (sonda: probe) atmalarının malzeme üzerinde aynı noktadan geçmesi sağlanır. Malzemenin içinden geçen pompa ışını bloklanır ve geçen beyaz ışın fiber optik spektrometre ile algılanır. Pompa ile beyaz ışık atmaları arasındaki gecikme beyaz ışığın yolunun bir adım motoruna monte edilmiş geri yansıtıcı bir ayna ile değiştirilmesi ile sağlanmaktadır [48].





**Şekil 3.6** Geçirimli pompa-sonda spektroskopisinde bulunan optik elemanlar ve ışığın takip ettiği yollar.

Pompa-sonda spektroskopisi tekniği ile incelenen örneklerin elektronları şiddetli ve çok hızlı bir pompa atmasıyla taban seviyesinden birinci uyarılmış seviyeye uyarılırlar. Şiddetçe zayıf olan geciktirilmiş diğer atma (genellikle beyaz ışık kullanılır ve sonda olarak adlandırılır) başlangıçta pompa atması ile aynı anda gönderilir. Pompa ve sonda atmaları hem zamanda hem de uzayda üst üste gelmelidir. Sonda ışını atmalarının tekrarlama frekansı 1 kHz, pompa ışını atmalarının tekrarlama frekansı ise 500 Hz olarak ayarlanmıştır. Böylece ardışık sonda ışını atmaları birbiri ile

karşılaştırılabilmektedir. Bu durum bize malzemenin bir uyarılmış halini bir de uyarılmamış halini spektrometreden algılayabilmemizi sağlar. Pompa atması gelmeden sadece sonda atması ile spektrometreden algılanan soğurma doğrusal soğurmadır. Pompanın gelmesi ile malzeme uyarılmış olacaktır ve aynı anda gelen gözlem atması da örneğin üzerine düşecek ve doğrusal soğurmanın yanı sıra doğrusal olmayan etkiler de algılanabilecektir. Pompanın olduğu durumdaki etkiden pompa atmasının olmadığı etkileri çıkartırsak elimizde sadece doğrusal olmayan etkiler kalacaktır. Pompa atması ile sonda atmasının aynı anda örneğin üzerine düşmesi zamanda sıfır noktası olarak bilinir [48]. Bu zamanda sıfır noktasında birinci uyarılmış durumdaki elektronların büyük bir kısmının daha üst seviyelere çıkması sağlanır. Daha sonra beyaz ışın atmalarının daha çok yol alması sağlanarak bu atmalar yavaş yavaş geciktirilir. Bu durumda beyaz ışın atması ile karşılaşmadan taban seviyesine inen elektronların sayısında artış olacağından, daha üst uyarılmış seviyelere uyarılabilen elektronların sayısında üstel olarak azalma olur. Beyaz ışık atmalarının geciktirilmesi işlemi uyarılmış seviyesinden daha üst seviyelere elektronlar uyarılamayana kadar, yani tüm elektronlar taban durumuna düşene kadar devam ettirilir. Beyaz ışın spektrumunun bir dalga boyunda oluşan soğurmanın zamanla azalışı, üstel düşüş ifadesi ile artırılarak bu dalga boyuna karşı gelen seviyenin ömrü belirlenir. Beyaz ışın spektrumundan soğurulan dalga boyları vasıtası ile elektronların uyarılabilecekleri izinli seviyeler de belirlenebilir [48].

### **3.7.1.İnce Filmlerin Geçirimli Pompa-Sonda Ölçümleri**

Geçirimli pompa-sonda spektroskopisi tekniği doğrusal olmayan soğurmaya katkıda bulunan mekanizmaları açıklamak için kullanıldı. Deneyler 100 femtosaniye atma sürelerine sahip Ti:Safir lazer kaynağı, optik yükselteç ve optik parametrik yükselteç sistemi (Spectra Physics, Spitfire Pro XP, TOPAS) kullanılarak yapıldılar. En büyük doğrusal olmayan soğurma katsayılarına sahip olan ince filmlerden ZnPc ve ZnPc+4mgSWCNT karışımından elde edilen ince filmlerine 800 nm pompa ve 620 nm sonda sinyalleri gönderilerek ölçümleri gerçekleştirildi.

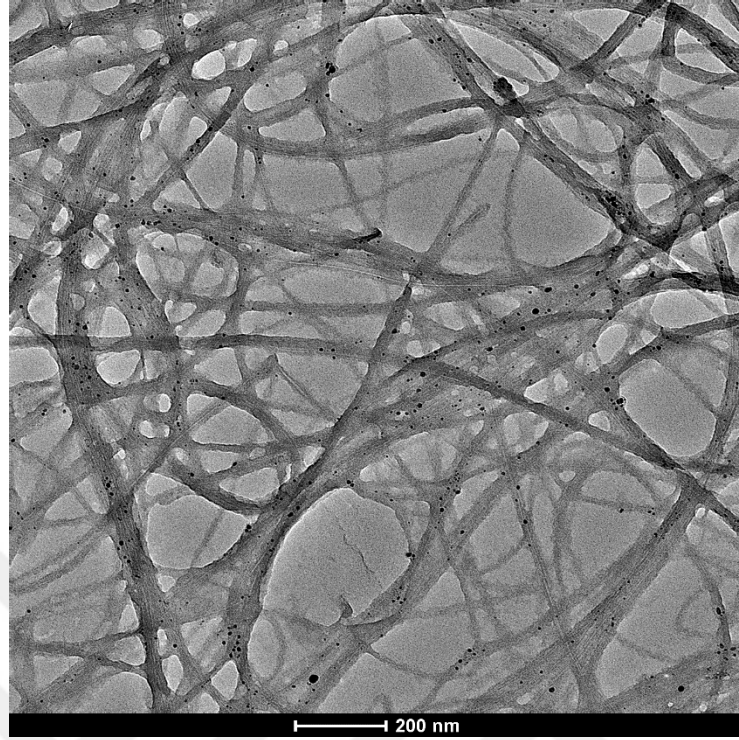
## 4.BULGULAR

Malzemelerin doğrusal olmayan soğurma davranışlarını incelemeyen önce doğrusal soğurma davranışlarını incelemek gerekir. Çünkü doğrusal olmayan soğurmayı, doğrusal soğurmanın en düşük olduğu dalga boylarında çalışmak gerekir. Bu tez kapsamında CoPc, H<sub>2</sub>Pc, ZnPc ve CuPc ftalosiyanınlerinin ve bu ftalosiyaninlere çözelti içerisinde 2 mg ve 4 mg SWCNT eklenip büyütülen ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurma özellikleri incelendi. İnce filmlerin doğrusal olmayan soğurma katsayılarını belirlemek için kalınlıklarının belirlenmesi gerekir. Biz de çalıştığımız ince filmlerin kalınlıklarını spektroskopik elipsometre (Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Optik Araştırma Laboratuvarında) yardımıyla yaptık ve kalınlıkları 700 nm civarında ölçüldü. Çalışılan dalga boyundaki (532 nm) doğrusal soğurma katsayıları UV-Vis ölçümlerinden elde edilen spektrumlardaki dalga boyuna karşılık gelen soğurmanın kalınlığa bölünmesiyle elde edildi.

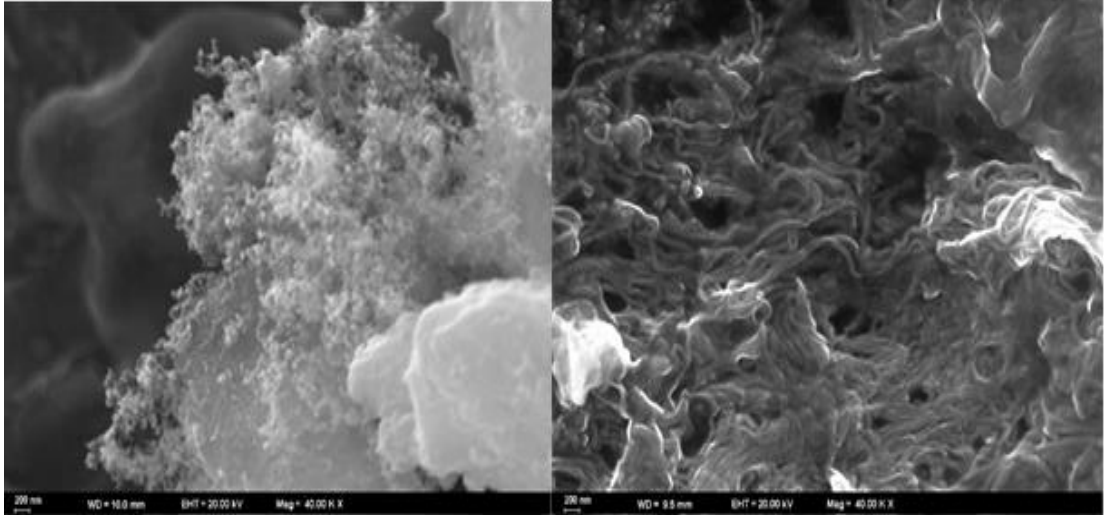
Bu bölümde, doğrusal soğurma spektrumları, açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen doğrusal olmayan soğurma verileri ve pompa-sonda spektroskopisinden elde edilen ölçüm sonuçları verilecektir.

### 4.1.İnce Filmlerin SEM ve TEM Ölçümleri

Quartz alt taban üzerine spin kaplama yöntemiyle kaplanan filmlerin yüzey morfolojik yapıları ve moleküler bazdaki yapıları sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve tünelleme elektron mikroskobu (TEM) ile belirlendi (Bu görüntüler de Ankara Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda kaydedildiler). SEM sayesinde filmin yüzeyinde mikrometre mertebesinde parçacıkların dağılımlarının görüntüsü ve elementlerin dağılımı haritalama şeklinde elde edilebilmektedir. PMMA+ZnPc+4mg SWCNT karışımından elde edilen ince filmin TEM ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmektedir.



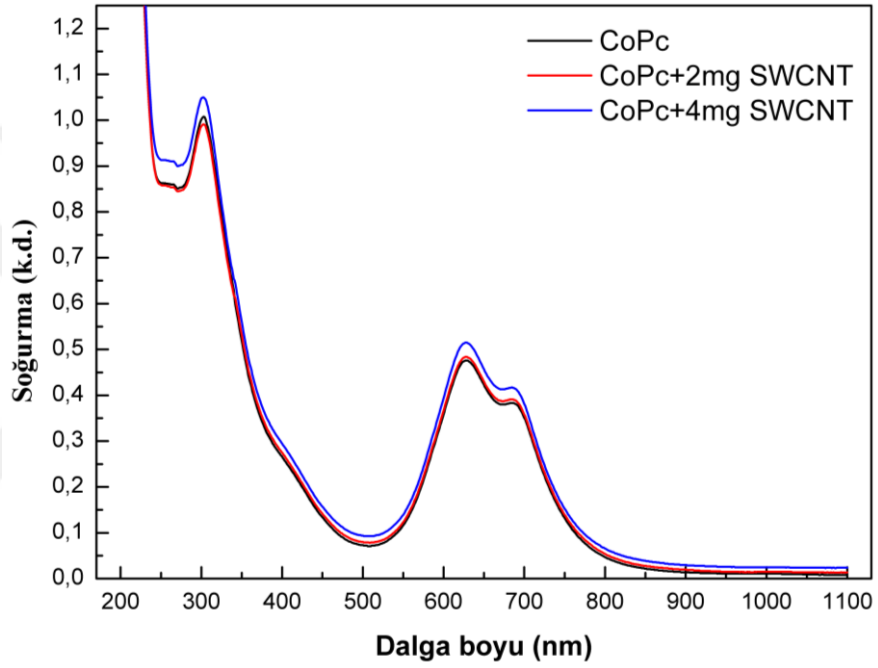
**Şekil 4.1.**PMMA+ZnPc+4mg SWCNT karışımından elde edilen ince filmin TEM görüntüsü.



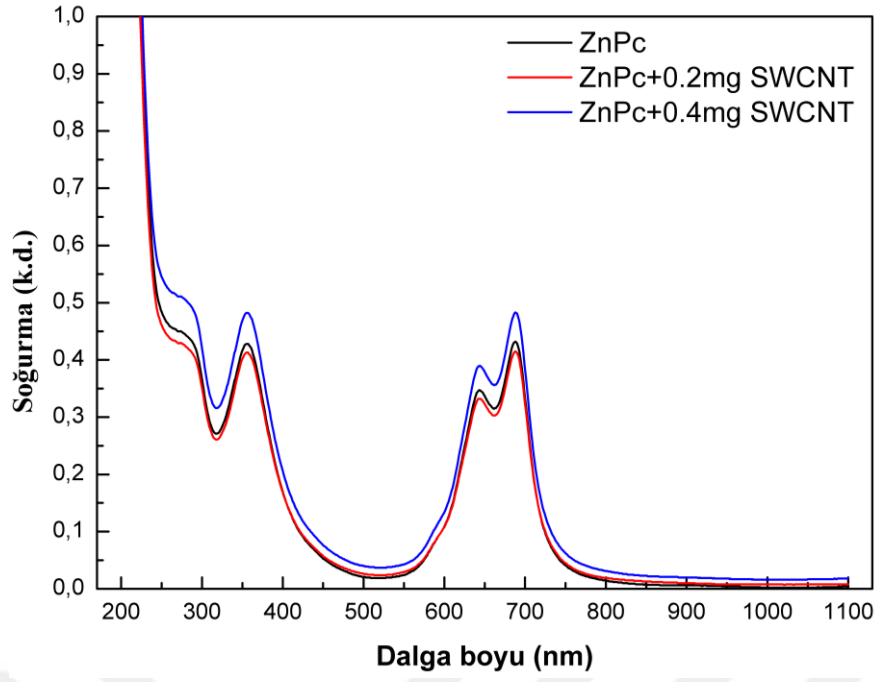
**Şekil 4.2** ZnPc (solda) ve ZnPc+4 mg SWCNT (sağda) karışımından elde edilen ince filmlerin SEM görüntüleri.

#### 4.2.İnce Filmlerin Doğrusal Soğurma Spektrumları

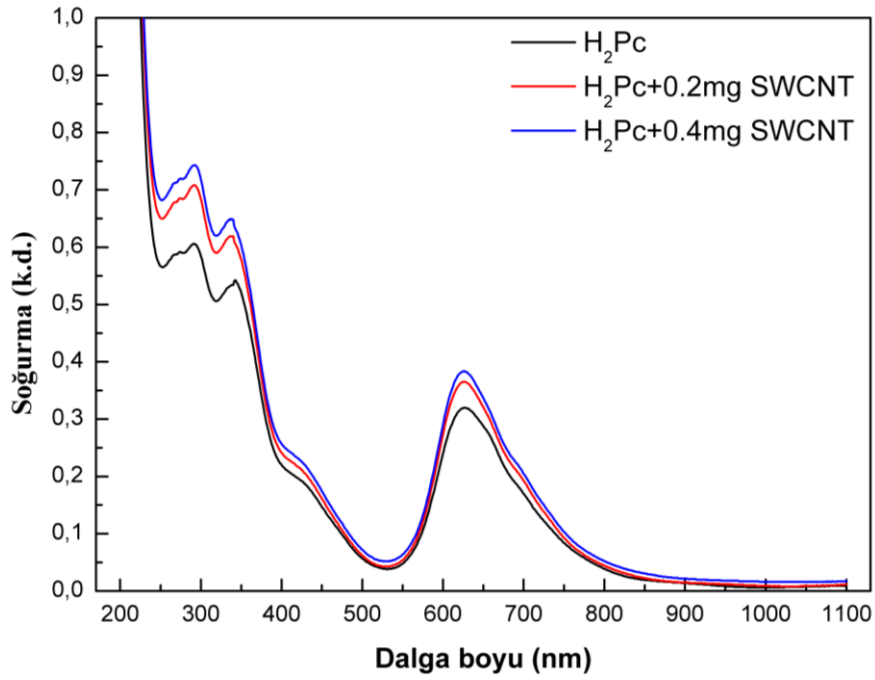
CoPc, ZnPc, H<sub>2</sub>Pc ve CuPc ftalosiyaninleri ile çözeltilerine 2 mg ve 4 mg SWCNT eklenmiş halleri kullanılarak büyütülen ince filmlerin doğrusal soğurma spektrumları sırasıyla şekil 4.3-4.6 ile verilmektedir. İnce filmlerin doğrusal soğurma spektrumları oda sıcaklığında ve quartz alttaştan kaynaklanabilecek doğrusal soğurma katkısı yok edilerek (baseline alınarak) UV-Vis spektrofotometresi (Shimadzu-1800) yardımıyla kaydedildiler.



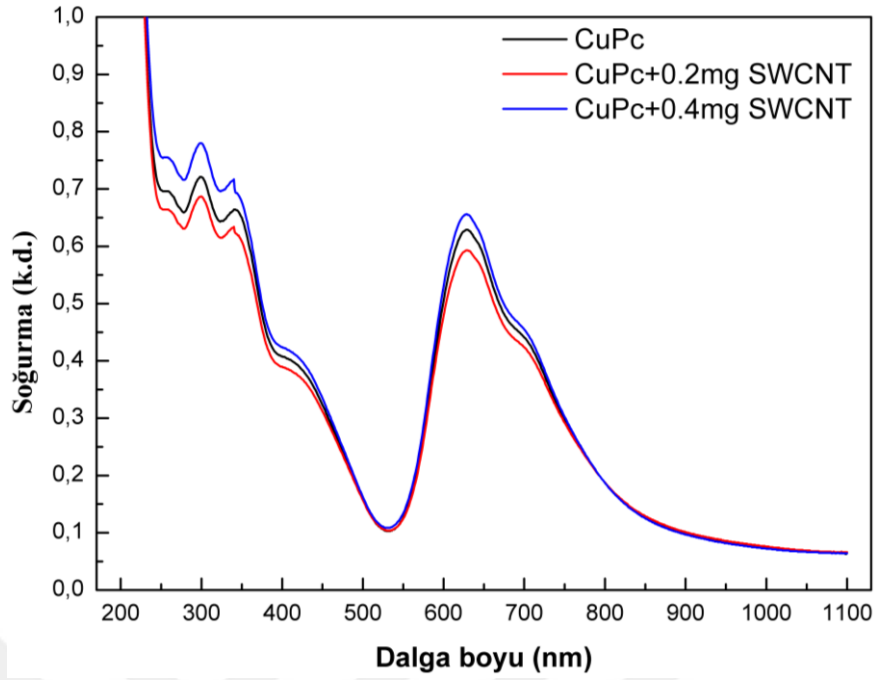
Şekil 4.3 CoPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin soğurma spektrumları.



Şekil 4.4. ZnPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin soğurma spektrumları.



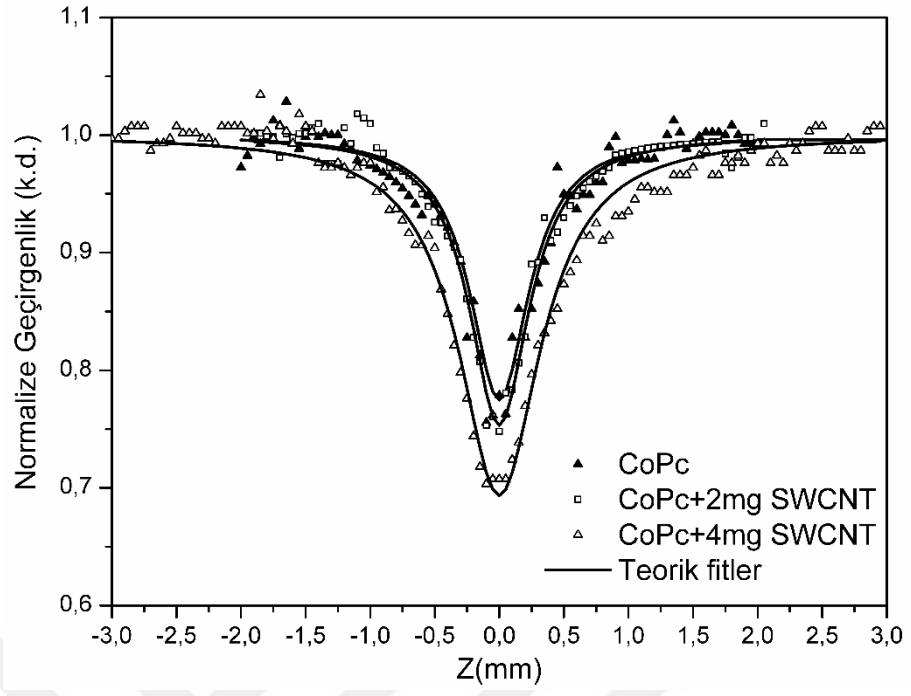
Şekil 4.5. H<sub>2</sub>Pc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin soğurma spektrumları.



**Şekil 4.6.** CuPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin soğurma spektrumları.

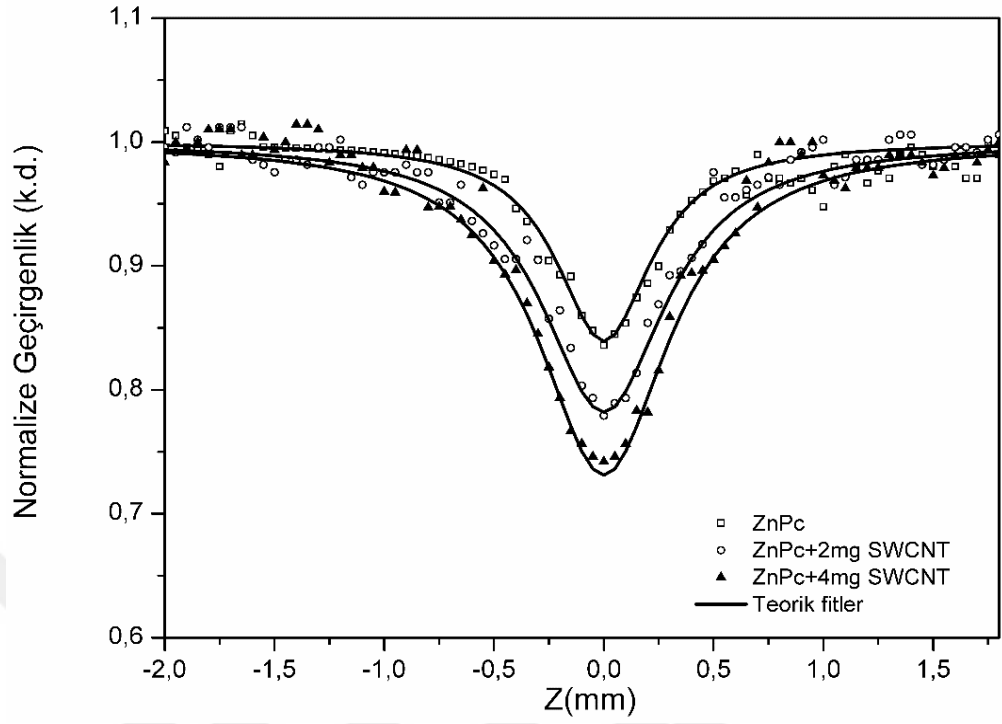
### 4.3.İnce Filmlerin Doğrusal Olmayan Soğurma Spektrumları

Tez kapsamında çalışılan, CoPc, ZnPc, H<sub>2</sub>Pc ve CuPc ftalosiyeninleri ile çözeltilerine 2 mg ve 4 mg SWCNT eklenmiş halleri kullanılarak büyütülen ince filmlerinin Açık yarık Z-tarama deneyleriyle 10 Hz frekanslı, 4 ns atma süreli ve 532 nm dalga boylu Nd:YAG lazer kaynağı kullanılarak elde edilen doğrusal olmayan soğurma spektrumları sırasıyla şekil 4.7-4.10'da verilmektedir.

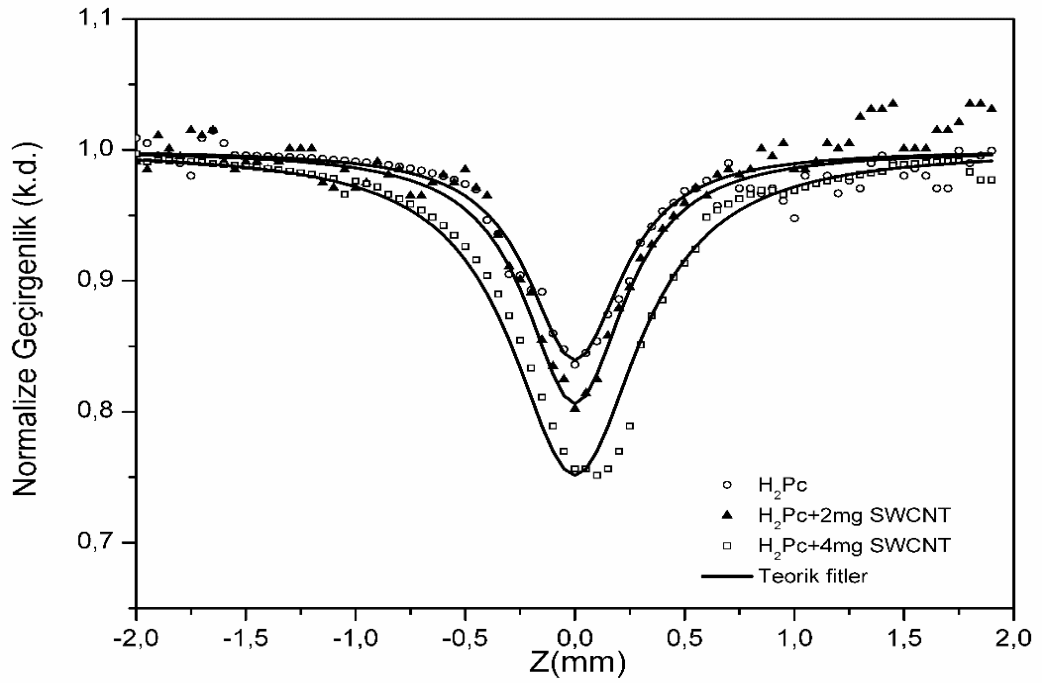


Şekil 4.7. CoPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurma eğrileri.

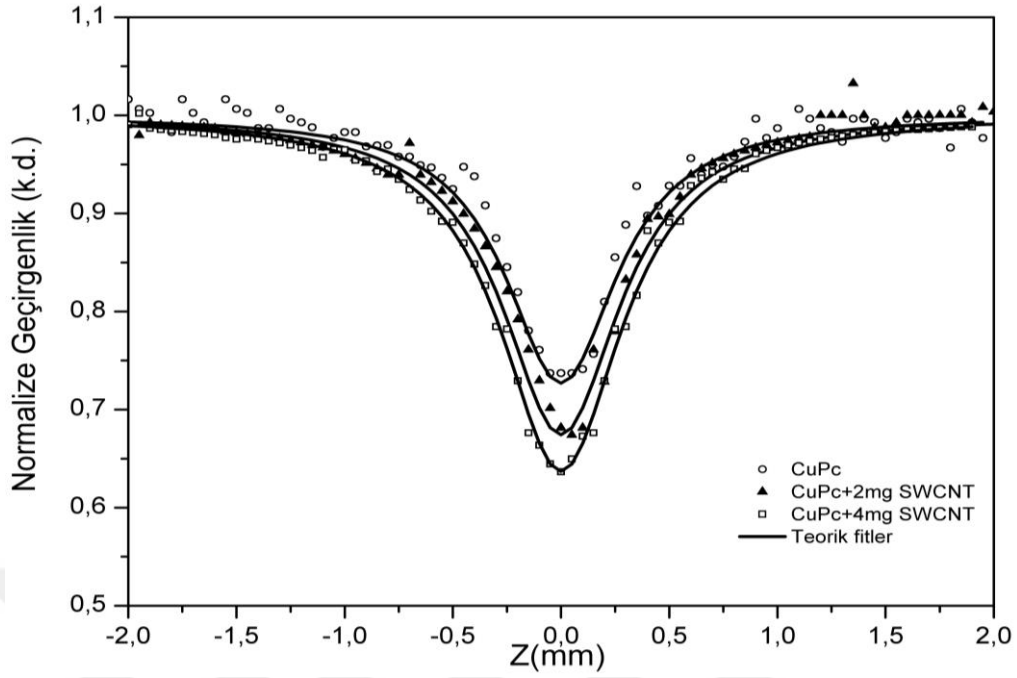




Şekil 4.8. ZnPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurma eğrileri.



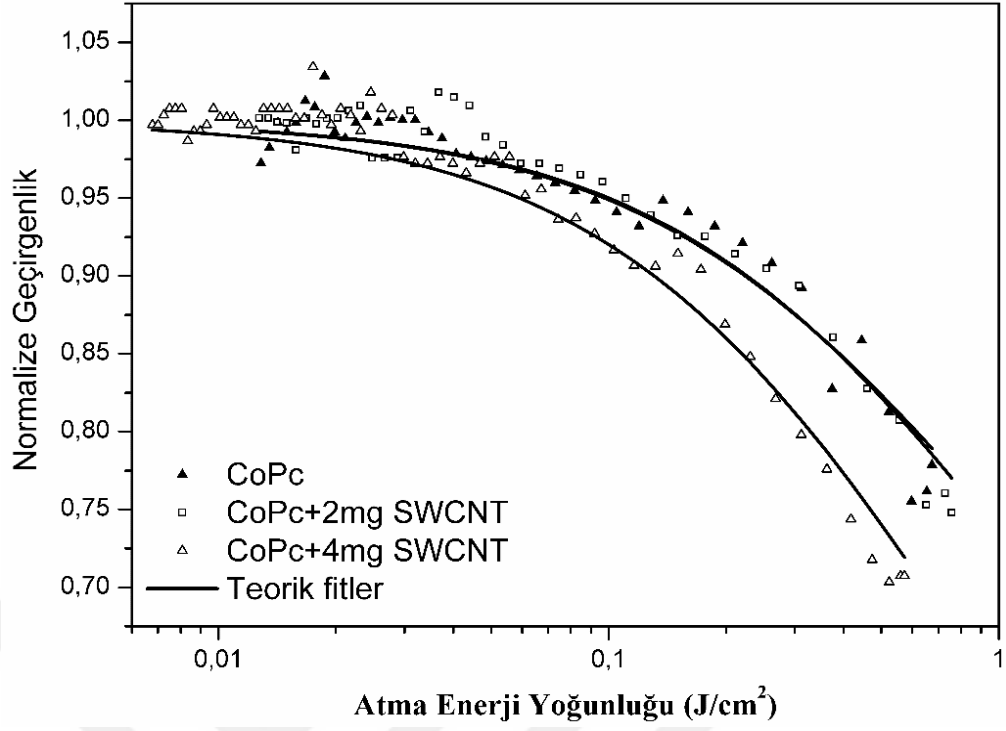
Şekil 4.9 H<sub>2</sub>Pc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurma eğrileri.



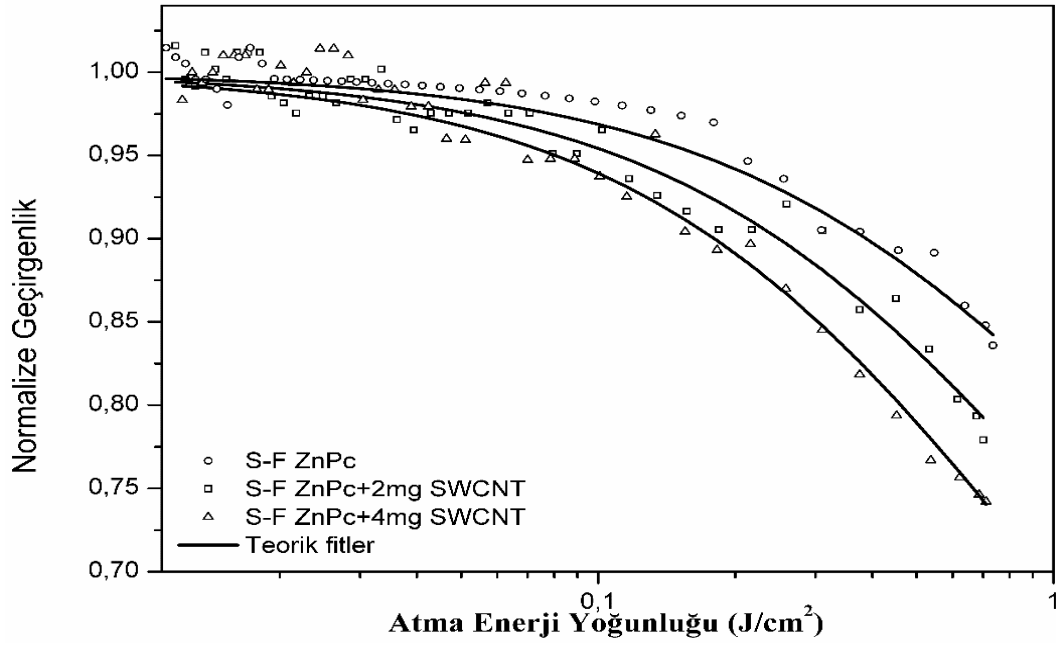
**Şekil 4.10.** CuPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin doğrusal olmayan soğurma eğrileri.

#### 4.4. İnce Filmlerin Optik Sınırlama Eğrileri

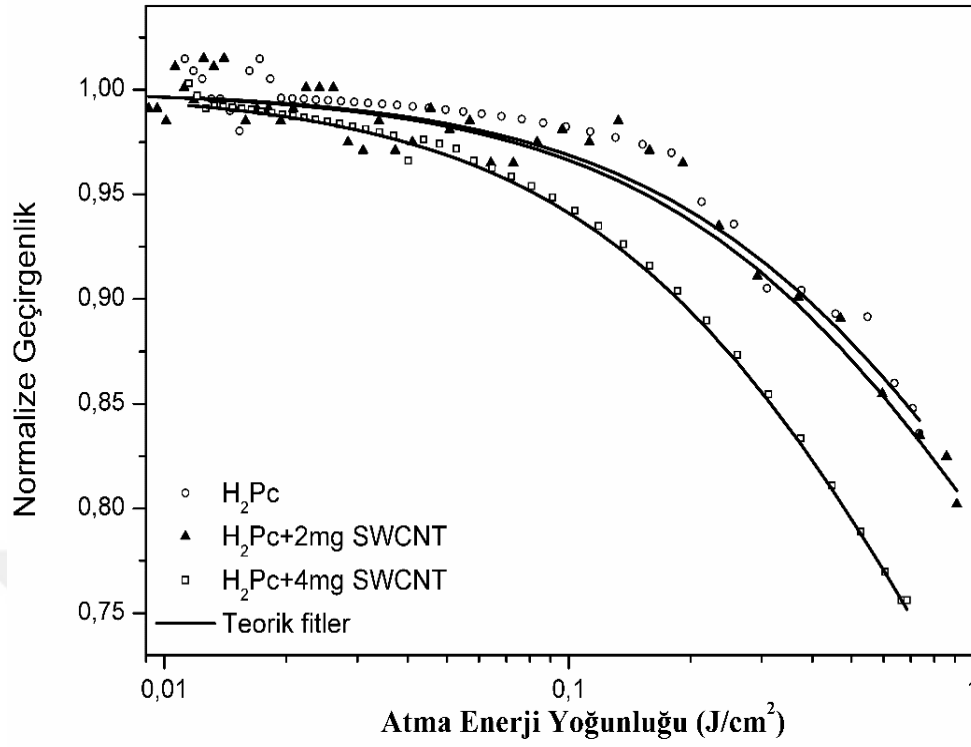
CoPc, ZnPc, H<sub>2</sub>Pc ve CuPc ftalosiyeninleri ile çözeltilerine 2 mg ve 4 mg SWCNT eklenmiş halleri kullanılarak spin kaplama yöntemiyle büyütülen ince filmlerin optik sınırlama eğrileri sırasıyla şekil 4.11 – 4.14 arasında verilmektedir. Optik sınırlama eğrileri doğrusal olmayan soğurma verileri analiz edilerek elde edilmişlerdir.



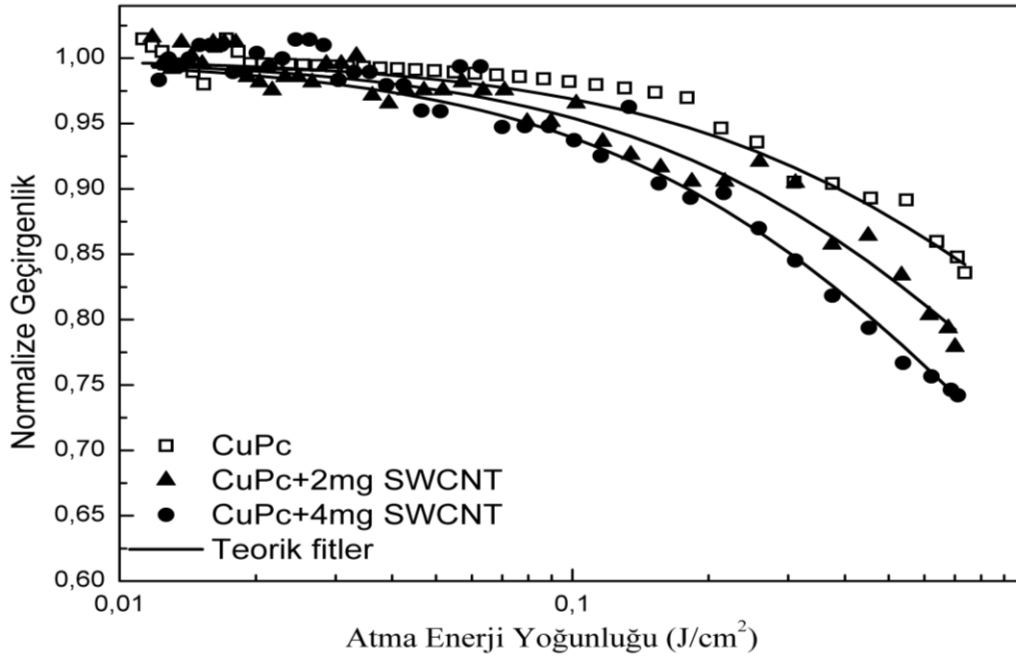
Şekil 4.11 CoPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin optik sınırlama eğrileri.



Şekil 4.12. ZnPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin optik sınırlama eğrileri.



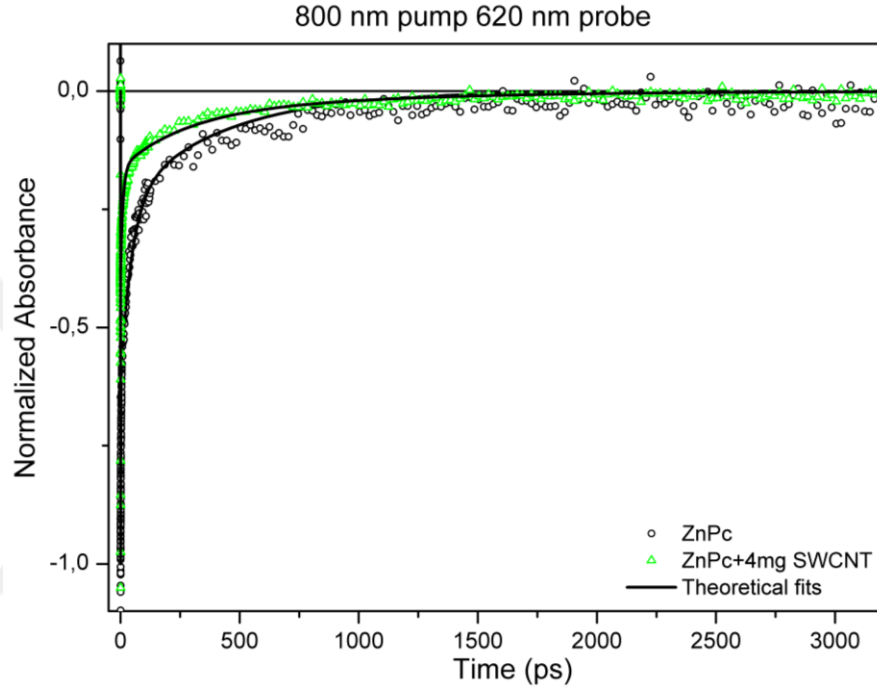
Şekil 4.13.  $H_2Pc$  ve SWCNT katkılı ince filmlerinin optik sınırlama eğrileri.



Şekil 4.14. CuPc ve SWCNT katkılı ince filmlerinin optik sınırlama eğrileri.

#### 4.5. ZnPc ve Çözeltisine 4 mg SWCNT Eklenerek Büyütülen İnce Filmlerin Pompa-Sonda Eğrileri

ZnPc ftalosiyanini ile çözeltisine 4 mg SWCNT eklenerek büyütülen ince filmlerin 800 nm pompa ve 620 nm sonda sinyalleri ile uyarılmaları durumunda elde edilen pompa-sonda eğrileri şekil 4.15'te verilmektedir.



Şekil 4.15. ZnPc ve çözeltisine 4 mg SWCNT eklenerek büyütülen ince filmlerin pompa-sonda eğrileri.

## 5.SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında çalışılan ftalosiyenin sentezlenme yöntemi ve karakterizasyonları literatürde yer almaktadır [23].PMMA+ZnPc+0.4mg SWCNT ince filminin morfolojik özellikleri TEM ve SEM görüntüleriyle doğrulandı. TEM görüntülerinden SWCNT'lerin 18 nm ile 43 nm aralığında yaklaşık 15 ile 100 arasında kümeler halinde topaklandıkları gözlemlendi. Çünkü daha önceki bir çalışmada [49], SWCNT'lerin her birinin  $3,66 \text{ \AA}$  ile  $3,93 \text{ \AA}$  aralığında ebatlara sahip oldukları rapor edilmiştir.Bu durum da ftalosiyenin moleküllerinin bu SWCNT demetlerinin arasına nüfus ettiğini göstermektedir. TEM görüntüsü ayrıca SWCNT'lerin kümeleşmelerinden kaynaklı örümcek ağı yapısına benzer bir yapının olduğunu da göstermektedir. Bununla beraber PMMA+ZnPc ince filmi (şekil 4.2 sol) ile PMMA+ZnPc+4mg SWCNT ince filmlerinin (şekil 4.2 sağ) morfolojik yapılarının çok farklı olduğu SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. Çözeltilerde SWCNT'lerin yüksek düzeyde homojen dağılımlarını elde etmek oldukça zordur. Bu tez çalışmasında iletken olmayan polymethyl methacrylate (PMMA) polimeri çözeltiye katılarak SWCNT'lerin topaklanmaları engellenip homojen dağılımları sağlandı. SEM görüntülerinden SWCNT'lerin homojen dağıldıkları görülmektedir.

Şekil 4.3 -4.6 arasında sırasıyla CoPc, ZnPc, H<sub>2</sub>Pc ve CuPc ftalosiyenleriyle çözeltilerine 2 mg ve 4 mg SWCNT eklenerek büyütülen ince filmlerinin doğrusal soğurma spektrumları verilmektedir. Doğrusal soğurma spektrumlarında CoPc, ZnPc, H<sub>2</sub>Pc ve CuPc ftalosiyenlerinin spektrumlarında sırasıyla gözlenen 624 nm, 645 nm, 626 nm ve 630 nm'deki pikler topaklanmadan kaynaklanmaktadır. Ftalosiyenlerin topaklanmaları spektrumun yarılması ve genişlemesine yol açan halkaların eş yüzeyli birleşmelerinden kaynaklanır ve bu topaklanmalar piklerin 630 nm ile 640 nm aralığına doğru maviye kaymalarına neden olurlar. Maviye kaymaya neden olan topaklanmalar H topakları olarak adlandırılırlar [28]. ZnPc içeren ince filmlerin tersine diğer ftalosiyenleri içeren ince filmler metalli ftalosiyenin komplekslerinin karakteristik özellikleri olan tek Q bandı soğurmalarından ziyade şiddetli topaklanma soğurması göstermektedirler [28,50]. Yüksek konsantrasyondan dolayı katı ince filmlerde topaklanma beklenen bir sonuçtur.

CoPc, ZnPc, H<sub>2</sub>Pc ve CuPc ftalosiyeninleri ile SWCNT karışımlarından elde edilen çözeltiler kullanılarak büyütülen ince filmlerin açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen doğrusal olmayan soğurma eğrileri sırasıyla şekil 4.7-4.10 aralığında verilmektedirler. Metallo-ftalosiyenin ve SWCNT malzemelerinin doğrusal olmayan soğurma davranışları RSA ve NS mekanizmalarından kaynaklanır [30,34,37,38,42,47,51-56]. Bu durumda, etkin NA katsayılarını ( $\beta_{eff}$ ) elde etmek için açık yarık Z-tarama verileri [47]. referanstatanımlanan yukarıda da bahsettiğimiz teorik fitlerle analiz edildiler. Burada  $z$  konumuna bağlı normalize geçirgenlik [47]:

$$T_{Norm}(z) = \frac{\log_e [1 + q_0(z)]}{q_0(z)} \quad (5.1)$$

İle verilir. Yukarıdaki eşitlikte yer alan  $q_0(z,0)$

$$q_0(z,0) = \beta_{eff} I_0 L_{eff} / (1 + z^2 / z_0^2) \quad (5.2)$$

eşitliğine sahiptir. Burada,  $z, z_0 = k\omega_0^2/2$ ,  $\omega_0, I_0, L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$  ve  $L$  sırasıyla odak konumuna göre malzemenin konumunu, Rayleigh aralığını, odaktaki demet yarıçapını, gelen lazer ışık demetinin odaktaki şiddetini, malzemenin etkin kalınlığını ve malzemenin kalınlığını tanımlarlar. Etkin doğrusal olmayan soğurma katsayılarını elde etmek için açık yarık Z-tarama verileri  $\beta_{eff}$  ve  $\omega_0$  serbest parametreler şeklinde işlenerek (5.1) ve (5.2) eşitliklerine göre fit edildiler.

4.3-4.6 şekillerinden görüldüğü gibi NA'ya ana katkı ftalosiyeninlerden gelmektedir. Ftalosiyenin malzemelerinin gösterdikleri NA davranışına RSA mekanizmasının katkı sağladığı iyi bilinmektedir ve bu mekanizma literatürde beş seviyeli model (şekil 2.3) ile iyi tanımlanmaktadır [28,57,58].  $\alpha$  doğrusal soğurma katsayısı singlet ( $S_0, S_1$  and  $S_2$ ) ve triplet ( $T_1$  and  $T_2$ ) seviyelerinden geçişler içerdiğinden dolayı, malzemenin konumuna bağlı olarak lazer demetinin değişimi;

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I = -(\sigma_0 N_1 + \sigma_s N_2 + \sigma_T N_3) I \quad (5.3)$$

eşitliği ile açıklanır. Burada  $\sigma_0, \sigma_s, \sigma_T$  sırasıyla  $S_0 \rightarrow S_1, S_1 \rightarrow S_2$  and  $T_1 \rightarrow T_2$  arasındaki soğurma tesir kesitleri ve  $N_1, N_2$  and  $N_3$ 'te sırasıyla  $S_1, S_2$  and  $T_2$  seviyelerindeki popülasyonları tanımlamaktadır. Açık yarık Z-tarama deneylerinde

nanosaniye lazer kaynağı kullanıldığından dolayı, kararlı durum yaklaşımı uygulanabilir [25,57]. Bu durumda, bütün zaman türevleri sıfırdan başlar ve eşitlikler kolayca analitik olarak çözülebilirler. Şiddete bağlı soğurma katsayısı:

$$\alpha(I) = \frac{\sigma_0 N}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \left( 1 + \frac{\sigma_S \tau_{ISC}}{\sigma_T \tau_{ph}} \frac{I}{I_{sat}} + \frac{\sigma_T}{\sigma_0} \frac{I}{I_{sat}} \right) \quad (5.4)$$

olur. Burada  $\sigma_0 N = \alpha_0$  (doğrusal soğurma katsayısı),  $I_{sat}$  doyum şiddeti,  $\tau_{ISC}$  ve  $\tau_{ph}$  taşıyıcıların sırasıyla  $S_1 \rightarrow T_1$  ve  $T_1 \rightarrow S_0$ 'a inme süreleridir. Ftalosiyanın kompleksleri için  $\sigma_S \approx \sigma_T$  ve  $\tau_{ISC} \ll \tau_{ph}$  olduğu iyi bilinmektedir. Böylece (5.4) eşitliğinin ikinci terimi ihmal edilebilir ve ftalosiyanın kompleksleri için şiddete bağlı soğurma katsayısı:

$$\alpha(I, I_{sat}, \kappa) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \left( 1 + \kappa \frac{I}{I_{sat}} \right) \quad (5.5)$$

olarak yazılabilir. Burada  $\kappa$ ,  $\sigma_T / \sigma_0$ 'a eşittir. Ftalosiyanın kompleksleri için uyarılmış durum soğurma tesir kesiti ( $\sigma_{ex}$ ) hemen hemen triplet seviyelerinin soğurma tesir kesitine eşittir. Bu yüzden  $\kappa$ ,  $\sigma_{ex} / \sigma_0$  olarak hesaba katılır. Buna ek olarak, (5.5)

eşitliğinde  $I / I_{sat}$  parametresi  $F / F_{sat}$  şekline dönüştürülebilir. Burada  $F_{sat}$  doyum akısıdır. Eğer  $\alpha(I, I_{sat}, \kappa)$  (5.3) eşitliğinde yerine konulur ve homojen malzeme

kalınlığı ( $L$ ) üzerinden integral alınırsa,  $T = \frac{F_{out}}{F_{in}}$  eşitliği:

$$T(F, F_{sat}, \kappa) = \exp(-\alpha_0 L) x \left( \frac{F_{sat} + \kappa T(F, F_{sat}, \kappa) F}{F_{sat} + \kappa F} \right)^{1-1/\kappa} \quad (5.6)$$

şeklinde türetilir [58].

Optik sınırlama parametreleri elde edilirken, normalize geçirgenlik nümerik olarak değerlendirildi ve gelen akıya karşı çizildi.  $\kappa$  ve  $F_{sat}$  serbest parametreler olarak işlendiler.  $0,064 \text{ J/cm}^2$ 'de ince filmlerin elde edilen doğrusal soğurma, doğrusal



olmayan soğurma ve optik sınırlama parametreleri Tablo 1’de verilmektedir. tablodan görüldüğü gibi, ince filmlerin  $\beta_{eff}$  değerleri büyükten küçüğe doğru ZnPc, CoPc, CuPc and H<sub>2</sub>Pc olarak sıralanabilirler.

Tablo 1: 0,064 J/cm<sup>2</sup>’lik odak akısında ince filmlerin doğrusal ve doğrusal olmayan soğurma katsayıları ve optik sınırlama parametreleri.

Meteryal	$\alpha_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\beta_{eff}$ (cmW <sup>-1</sup> )	$F_{sat}$ (Jcm <sup>-2</sup> )	$\kappa(\sigma_{ex}/\sigma_0)$
CuPc	41,6	3,62x10 <sup>-6</sup>	11,63	4,90
CuPc+2mg	43,4	5,19x10 <sup>-6</sup>	11,93	8,40
SWCNT				
CuPc+4mg	45,2	7,50x10 <sup>-6</sup>	14,49	12,56
SWCNT				
CoPc	36,8	3,71x10 <sup>-6</sup>	13,70	6,80
CoPc+2mg	38,5	5,42x10 <sup>-6</sup>	15,06	8,12
SWCNT				
CoPc+4mg	42,8	7,65x10 <sup>-6</sup>	16,40	9,57
SWCNT				
H <sub>2</sub> Pc	15,2	1,26x10 <sup>-6</sup>	9,17	7,05
H <sub>2</sub> Pc+2mg SWCNT	17,6	3,40x10 <sup>-6</sup>	10,07	7,50
H <sub>2</sub> Pc+4mg SWCNT	20,8	5,57x10 <sup>-6</sup>	11,20	11,80
ZnPc	10,2	4,52x10 <sup>-6</sup>	13,67	12,00
ZnPc+2mg SWCNT	13,4	6,77x10 <sup>-6</sup>	15,09	12,08
ZnPc+4mg SWCNT	17,2	8,70x10 <sup>-6</sup>	17,61	12,49

Normal olarak, Co(II) ve Cu(II) iyonlarının paramanyetik özelliklerinden dolayı CuPc ve CoPc ince filmlerinin  $\beta_{eff}$  değerlerinin diğer ince filmlerin  $\beta_{eff}$  değerlerinden daha büyük olması gerekir. Paramanyetizmden dolayı Co(II) ve Cu(II) iyonlarının yalnız elektronları CoPc ve CuPc moleküllerinde  $\pi$ -elektron seviyelerinin sistem içi geçiş oranını arttırmalı ve  $\beta_{eff}$  değerlerini arttırmalıdır [59-61]. Diğer tarafta, ince filmlerde metalli-ftalosiyenin ve SWCNT’lerin varlığından dolayı,metalli-ftalosiyenin ve

SWCNT arasındaki enerji veya elektron transferine ek olarak [62];  $sp^3$  alanlarından [63,64],  $sp^2$  karbon kümelerinden [59], SWCNT kısmında küçük yerleşik  $sp^2$  düzenlerinden [59] ve metalli-ftalosiyanın kısmından kaynaklanan iki foton soğurması (TPA), doyurulabilir soğurma (SA), uyarılmış durum soğurması (ESA) ve ardışık foton soğurması (RSA) gibi birkaç doğrusal olmayan soğurma mekanizmasına yol açabilir. Sonuç olarak, paramanyetik etkilerle karşılaştırıldığında doğrusal olmayan soğurmaların bu mekanizmaları daha baskın olduğundan dolayı ZnPc ftalosiyanın  $\beta_{eff}$  değerleri CoPc ve CuPc ftalosiyanın  $\beta_{eff}$  değerlerinden daha büyük olur.

İnce filmlerin optik sınırlama parametreleri ftalosiyanın komplekslerinde bulunan metal ve/veya ornatıklara [58] ve SWCNT miktarına bağlıdır. İyi optik sınırlayıcılar düşük  $F_{sat}$  ve  $\alpha_0$  değerleri ile yüksek  $\beta_{eff}$  ve  $K$  değerlerine sahip olmalıdır. Bu bilginin ışığında, SWCNT ve ZnPc karışımından elde edilen ince filmlerin çalışılan diğer ince filmlere göre daha iyi optik sınırlayıcılar oldukları Tablo 1’den görülmektedir. ZnPc ve SWCNT karışımından elde edilen ince filmlerin doğrusal olmayan soğurma katsayıları daha önce rapor edilen ftalosiyanın, karbon bazlı malzemeler ve ftalosiyanın ile karbon bazlı malzemelerden elde edilenlerin doğrusal olmayan soğurma katsayılarından daha büyüktür [13,14,28,37,42,65,66]. Bu çalışmaların sadece bir tanesinde (12. referans numarası ile verilen) etkin doğrusal olmayan soğurma katsayısı ( $0.12 \times 10^{-6}$  cm/W ve  $0.3 \times 10^{-6}$  cm/W arasında bulunmuş) bizimkilere yakın değerde bulunmuştur. Ayrıca, söz konusu çalışmada 10 ns atma süresine sahip lazer kaynağı kullanılmış ve doğrusal olmayan soğurma katsayısının kullanılan atma süresiyle direk ilişkili olduğu iyi bilinmektedir.

En iyi optik sınırlama parametrelerine sahip olan ZnPc ve ZnPc+SWCNT ince filmlerinin geçirimli pompa-sonda ölçümleri şekil 4.15’te verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, ince filmlerin her ikisi de doğrusal olmayan soğurma davranışı göstermektedirler ve taşıyıcıların çoğu  $S_0$  seviyesine yaklaşık 1.25 ns civarında bozunmaktadırlar. İlginç bir şekilde, ZnPc ile SWCNT karışımından elde edilen ince filmin taşıyıcıları ZnPc ince filminin taşıyıcılarına göre daha kısa sürede bozunmaktadırlar. Bu hızlı tepki süresi optik sınırlayıcılar için arzu edilen bir özelliktir. Bozunma süresindeki azalma doğrusal olmayan saçılma mekanizması ile açıklanabilir. Karbon süblimasyonu ve iyonize karbon mikrop plazmaları tarafından yeni

saçılma merkezlerinin oluşmasından dolayı SWCNT malzemelerinde doğrusal olmayan saçılma mekanizması baskın olur [67,68]. Karbon süblimasyonu ve iyonize karbon mikrop plazmaları çevrelerindeki taşıyıcıların ısınmasına ve ısıl yayılmaya taşıyıcıların hızlı bozunmalarına neden olan sıcaklığın artmasına yol açarlar [69]. Şekil 4.15'ten görüldüğü gibi, doğrusal olmayan soğurma davranışı özellikle ZnPc ince filmindeki çok düşük soğurma ile 3 nanosaniyeye kadar devam etmektedir. Bu doğrusal olmayan soğurma davranışı  $T_1$  ile  $T_2$  triplet seviyeleri arasındaki soğurmadan kaynaklanmaktadır.



## KAYNAKÇA

- [1]. Boyd, R. W. (1992). Nonlinear Optics. Academic Press.
- [2]. Bass, M., Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. and Weinreich, G., (1962). Optical Mixing. Phys. Rev. Lett. 8, 18-18
- [3]. Terhune, R. W., Maker, P. D. and Savage, C. M., (1962). Optical harmonic Generation in Calcite. Phys. Rev. Lett. 8, 404-406.
- [4]. Bass, M., Franken, P. A., Ward, J. F. and Weinreich, G., (1962). Optical Rectification. Phys. Rev. Lett. 9, 446-448.
- [5]. Neihuhr, K. E., (1963). Generation of Laser Axial Mode Difference Frequencies in a Nonlinear Dielectric. Appl. Phys. Lett. 2, 136-137.
- [6]. Smith, A. W. and Braslou, N., (1963). Observation of an Optical Difference Frequency. J. Appl. Phys. 34, 2105-2106.
- [7]. Wang, C. C. and Racette, G. W., (1965). Measurement of Parametric Gain Accompanying Optical Difference Frequency Generation. Appl. Phys. Lett. 6, 169-171.
- [8]. Giordmaine, J. A. and Miller, R. C., (1965). Tunable Coherent Parametric Oscillation in  $\text{LiNbO}_3$  at Optical frequencies. Phys. Rev. Lett. 14 973-976.
- [9]. Gregory, P., (2000). Industrial applications of the phthalocyanines, J., Phorp. and Phthaloc., **4**, 432 – 437.
- [10]. Saeed, K. and Ibrahim, (2013). Carbon Nanotubes-properties and applications: a review, Carbon Lett., **14**, 131 – 144.
- [11]. Banimuslem, H., Hassan, A., Basova, T., Durmuş, M., Tuncel, S., Esenpınar, A. A., Gürek, A. G., Ahsen, V., (2014). Copper Phthalocyanine Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes: Thin Films for Optical Dedection, **14**, 1 – 11.
- [12]. Sanusi, K., Amuhaya, E. K., Nyokong, T., (2014). Enhanced Optical Limiting Behavior of an Indium Phthalocyanine-Single-Walled Carbon Nanotube

- Composite: An Investigation of the Effects of Solvents, *J. Phys. Chem.*, **118**, 7057 – 7069.
- [13]. Doyle, J. J., Ballesteros, B., De la Torre, G., McGovern, D. A., Kelly, J. M., Torres, T., Blau, W. J., (2006). Combination of phthalocyanine and fullerene moieties for optical limiting, *Chem. Phys. Lett.*, **428**, 307 – 311.
- [14]. He, N., Chen, Y., Bai, J., Wang, J., Blau, W. J., Zhu, J., (2009). Preparation and optical limiting properties of multiwalled carbon nanotubes with  $\pi$ -conjugated metal-free phthalocyanine moieties, *Chem. J. Phys. C*, **113**, 13029 – 13035.
- [15]. Ando, M., Kadono, K., Hatura, M., Sakaguchi, T. and Miya, M. (1995). Large Third-Order Optical Nonlinearities in Transition-Metal Oxides. *Nature*, **374**, 625-627.
- [16]. Van Stryland, E. W., Vanherzeele, H., Woodall, M. A., Soileau, M. J., Smiri, A. L., Guha, S. and Boggess, T. F. (1985). Two Photon Absorption, Nonlinear Refraction, and Optical Limiting in Semiconductors. *Opt. Eng.* **24**, 613-623.
- [17]. Mizunami, T., Hashimoto, M., Gupta, S., Uchida, Y. and Shimomura, T. (1997). Wavelength Dependence of Two-Photon Absorption in Germanosilicate Optical Fibers. *Opt. Commun.* **138**, 40-44.
- [18]. Mizunami, T., Yamashiro, M., Gupta, S. and Shimomura, T. (1999). Two-Photon Absorption Coefficient Measurements in Hydrogen-Loaded Germanosilicate Optical Fibers. *Opt. Commun.* **162**, 85-90.
- [19]. Gonzalez, L. P., Murray, J. M., Krishnamurthy, S. and Guha, S. (2009). Wavelength Dependence of Two Photon and Free Carrier Absorptions in InP. *Opt. Express*, **17**, 8741-8748.
- [20]. Ateş, A., (2002). Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [21]. Yuksek, M., (2010). Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [22]. Sutherland, R. L., McLean, D. G. and Kirkpatrick, S., (2003). Handbook of Nonlinear Optics. Marcel Dekker Press.
- [23]. Çelenk Kaya, E., Kantekin, H., Kaya, A. A., Dakoğlu, A., Öksüz, S., Şişik, H., (2012). Synthesis and characterization of new metallophthalocyanines containing four 12-membered diazadithia-macrocylic moieties, *J. Chem. Res.*, 657 – 659.
- [24]. Perry, J. W., Mansour, K., Mander, K. J., Perry, K. J., Alvarez, D., Choong, I., (1994). Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines, *Opt. Lett.*, **19**, 625 – 627.
- [25]. Shirk, J. S., Richard G. S., Pong, Steven, Flom, R., Heckmann, H., Hanack, M., (2000). Effect of axial substitution on the optical limiting properties of indium Phthalocyanines, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1438-1449.
- [26]. Yüksek, M., Ceyhan, T., Bağcı, F., Gül Yağlıoğlu, H., Elmali, A., Bekaroğlu, Ö., (2008). The nonlinear refraction and absorption dependence on the thermal effect for 4 ns pulse duration in binuclear Zn(II) phthalocyanine solution, *Opt. Commun.*, **281**, 3897-3901.
- [27]. Shirk, J. S., Pong, R. G. S., Bartoli, F.J., Arthur W., (1993). Snow, Optical limiter using a lead phthalocyanine, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1880
- [28]. Yüksek, M., Elmali, A., Durmuş, M., Yaglioglu, H. G., Ünver, H., Nyokong, T., (2010). Good optical limiting performance of indium and gallium phthalocyanines in a solution and co-polymer host, *J. Opt.* **12**, 015208
- [29]. Hughes, S., Spruce, G., Wherrett, B. S., Kobayashi, T., (1997). Comparison between the optical limiting behavior of chloroaluminum phthalocyanine and a cyanine dye, *J. Appl. Phys.* **81**, 5905
- [30]. Chen, Y., Gao, L., Feng, M., Gu, L., He, N., Wang, J., Araki, Y., Blau, W. J., Ito, O., (2009). Photophysical and optical limiting properties of axially modified phthalocyanines, *Mini-Rev. Org. Chem.*, **6**, 55 – 65.
- [31]. Liu, Z. B., Tian, J. G., Guo, Z., Ren, D. M., Du, F., Zheng, J. Y., Chen, Y. S., (2008). Enhanced optical limiting effect in porphyrin-covalently functionalized single walled carbon nanotubes, *J. Adv. Mater.*, **20**, 511 – 515.
- [32]. Calvete, M., Yang, G. Y., Hanack, M., (2004). Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting, *Synth. Met.*, **141**, 231 – 243.

- [33]. Venkatram, N., Rao, D. N., (2005). Nonlinear absorption, scattering and optical limiting studies of CdS nanoparticles, *Opt. Express.*, **13**, 867 – 872.
- [34]. Hedge, P. K., Adhikari, A. V., Manjunatha, M. G., Poornesh, P., Umesh, G., (2009). Third-order nonlinear optical susceptibilities of new copolymers containing alternate 3,4-Dialkoxythiophene and (1,3,4-oxadiazolyl) pyridine Moieties, *J. Opt. Mater.*, **31**, 1000 – 1006.
- [35]. Wang, J., Hernandez, Y., Lotya, M., Coleman, J. N., Blau, W. J., (2009). Broadband nonlinear optical response of graphene dispersion, *J. Adv. Mater.*, **21**, 2430 – 2435.
- [36]. Sun, X., Xiong, Y., Chen, P., Lin, J., Ji, W., Lim, J.H., Yang, S. S., Hagan, D. J., Van Stryland, E. W., (2000). Investigation of an optical limiting mechanism in multiwalled carbon nanotubes, *J. Appl. Opt.*, **39**, 1998 – 2001.
- [37]. Webster, S., Reyes, M. R., Pedron, X., Sandoval, R. L., Terrones, M., Carroll, D. L., (2005). Enhanced nonlinear transmittance by complementary nonlinear mechanisms: A reverse-saturable absorbing dye blend with nonlinear scattering carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, **17**, 1239 – 1243.
- [38]. Sanusi, K., Amuhaya, E. K., Nyokong, T., (2014). Enhanced optical limiting behavior of an indium phthalocyanine-single-walled carbon nanotube composite: An investigation of the effects of solvents, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 7057 – 7069.
- [39]. Dillon, A. C., (2010). Carbon nanotubes for photoconversion and electrical energy storage, *Chem. Rev.*, **110**, 6856 – 6872.
- [40]. Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., Lamy de la Chapelle, M., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R., Fischer, J. E., (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature*, **388**, 756.**
- [41]. Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E., (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49.
- [42]. Wang, J., Blau, W. J., (2008). Nonlinear optical and optical limiting properties of individual single-walled carbon nanotubes, *Appl. Phys. B*, **91**, 521 – 524.

- [43]. Vivien, L., Lançon, P., Riehl, D., Hache, F., Anglaret, E., (2002). Carbon nanotubes for optical limiting, *Carbon*, **40**, 1789 – 1797.
- [44]. Jeffrey B.C., (1990). George, W., Scherer Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, s. Gulf Professional Publishing, 908.
- [45]. Klein L.C., (1988). Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, , William Andrew, s.407.
- [46]. Alan P.C., (1998). Introduction to Sol-Gel Processing: The International Series in Sol-Gel Processing: Technology & Applications, Kluwer Academic Publisher, s. 408.
- [47]. Bahae M. S., Said A. A., Wei T. H., Hagan D. J. and Stryland E. W. V. (1990). Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE J. Quantum Electron.* 26, 760-769.
- [48]. Küçüköz, B., (2012). Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [49]. Tackley, D. R., Dent, G., Smith, W.E., (2001). Phthalocyanines: structure and vibrations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1419 – 1426.
- [50]. Stillman, M. J., Nyokong, T., (1989). Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol.1 (New York: VCH) Chapter 3.
- [51]. Kumar, R. S. S., Rao, S. V., Giribabu, L., Rao, D. N., (2007). Femtosecond and nanosecond nonlinear optical properties of alkyl phthalocyanines studied using Z-scan technique, *Chem. Phys. Lett.*, **447**, 274 – 278.
- [52]. Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Van Stryland, E. W., (1989). High sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements, *Opt. Lett.*, **14**, 955 – 957.
- [53]. Van Stryland, E. W., Sheik-Bahae, M., (1998). In characterization techniques and tabulations for organic nonlinear materials, M. G. Kuzyk, C. W. Dirk, Eds; Marcel Dekker, Inc., New York, 655 – 692.
- [54]. Wang, J., Chen, Y., Blau, W. J., (2009). Carbon nanotubes and nanotube composites for nonlinear optical devices, *Mater. J. Chem.*, **19**, 7425 – 7443.
- [55]. Lim, G. K., Chen, Z. L., Clark, J., Goh, R. G. S., Ng, W. H., Tan, H. W., Friend, R. H., Ho, P. K. H., Chua, L. L., (2011). Giant broadband nonlinear optical



- absorption response in dispersed graphene single sheets, *Nature Photonics*, **5**, 554 – 560.
- [56]. Vivien, L., Anglaret, E., Riehl, D., Bacou, F., Journet, C., Goze, C., Andrieux, M., Brunet, M., Lafonta, F., Bernier, P., Hache, F., (1999). Single-wall carbon nanotubes for optical limiting, *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 317 – 319.
- [57]. O’Flaherty, S. M., Hold, S. V., Cook, M. J., Torres, T., Chen, Y., Hanack, M., Blau, W. J., (2003). Molecular engineering of peripherally and axially modified phthalocyanines for optical limiting and nonlinear optics, *Adv. Mater.*, **15**, 19 – 32.
- [58]. O’Flaherty, S. M., Doyle, J. J., Blau, W. J., (2004). Numerical approach, for optically limited pulse transmission in polymer-phthalocyanine composite systems, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17313 – 17319.
- [59]. Song, W., He, C., Dong, Y., Zhang, W., Gao, Y., Wu, Y., Chen, Z., (2015). The effect of central metals on the photophysical and nonlinear optical properties of reduced graphene oxide-metal(II) phthalocyanine hybrids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 7149 – 7157.
- [60]. Chen, Y., Wang, D., Li, Y., Nie, Y., (2003). Optical limiting of eight- $\beta$ -octa-oxyloxy-phthalocyanines for picosecond pulses in solution, *Opt. Mater.*, **24**, 581 – 587.
- [61]. Chen, J., Gan, Q., Li, S., Gong, F., Wang, Q., Yang, Z., Wang, S., Xu, H., Ma, J. S., Yang, G., (2009). The effects of central metals and peripheral substituents on the photophysical properties and optical limiting performance of phthalocyanines with axial chloride ligand, *Photochem. Photobiol., A*, **207**, 58 – 65.
- [62]. Song, W., He, C., Zhang, W., Gao, Y., Yang, Y., Wu, Y., Chen, Z., Li, X., Dong, Y., (2014). Synthesis and nonlinear optical properties of reduced graphene oxide hybrid material covalently functionalized with zinc phthalocyanine, *Carbon*, **77**, 1020 – 1030.

- [63]. Liu, Z. B., Zhao, X., Zhang, X. L., Yan, X. Q., Wu, Y. P., Chen, Y. S., Tian, J. G., (2011). Ultrafast Dynamics and Nonlinear Optical Responses from  $sp^2$ - and  $sp^3$ -Hybridized Domains in Graphene Oxide, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1972 – 1977.
- [64]. Mkhoyan, K. A., Contryman, A. W., Silcox, J., Stewart, D. A., Eda, G., Mattevi, C., Miller, S., Chhowalla, M., (2009). Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide, *Nano. Lett.*, **9**, 1058 – 1063.
- [65]. Shimamoto, D., Sakurai, T., Itoh, M., Kim, Y. A., (2008). Nonlinear optical absorption and reflection of single wall carbon nanotube thin films by Z-scan technique, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 081902-3.
- [66]. De la Torre, G., Vazquez, P., Lopez, F. A., Torres, T., (2004). Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds, *Chem. Rev.*, **104**, 3723 – 3750.
- [67]. Vivien, L., Riehl, D., Hache, F., Anglaret, E., (2002). Optical limiting properties of carbon nanotubes, *Physica B: Condensed Matter.*, **323**, 233 – 234.
- [68]. Vivien, L., Riehl, D., Delouis, J. F., Delaire, J. A., Hache, F., Anglaret, E., (2002). Picosecond and nanosecond polychromatic pump – probe studied of bubble growth in carbon-nanotube suspensions, *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**, 208 – 214.
- [69]. Du, J. H., Bai, J., Cheng, H. M., (2007). The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites, *eXPRESS Polymer Lett.*, **1**, 253 – 273.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nur KARABULUTLU

Doğum Yeri : Hakkari

Doğum Tarihi : 28.06.1984

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise : YUSUF KALKAVAN ANADOLU LİSESİ (2002)

Lisans : KAFKAS ÜNİVERSİTESİ (2007)

Yüksek Lisans : KAFKAS ÜNİVERSİTESİ (2019)