



**2D GEÇİŞ METALİ İKİLİ KALKOJENİT
MALZEMELERİN KONTROLLÜ KATKILANMASI**

Muhammet Ayhan IŞIK

Yüksek Lisans Tezi

Fotonik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehtap AYGÜN ÇAĞLAR

Eş Danışman: Prof. Dr. Güven TURGUT

2023

Her hakkı saklıdır.



**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**2D GEÇİŞ METALİ İKİLİ KALKOJENİT MALZEMELERİN KONTROLLÜ
KATKILANMASI**

Muhammet Ayhan IŞIK

Tez Danışmanı: Dr. Öğretim Üyesi Mehtap AYGÜN ÇAĞLAR

Eş Danışman: Prof. Dr. Güven TURGUT

Anabilim Dalı: Fotonik

Erzurum

2023

Her hakkı saklıdır

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Erzurum Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki tüm bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

23 / 12 / 2023

Muhammet Ayhan IŞIK

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2D GEÇİŞ METALİ İKİLİ KALKOJENİT MALZEMELERİN KONTROLLÜ KATKILANMASI

Muhammet Ayhan IŞIK

Erzurum Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fotonik Ana Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehtap AYGÜN ÇAĞLAR

İki boyutlu (2D) tek tabakalı geçiş metali dikalkojenit (TMDC) malzemelerin kristal latisindeki metal atomlarının farklı bir geçiş metali ile yer değiştirilmesi ile bu malzemelerin bant aralıkları, elektriksel ve optik özellikleri değiştirilebilmektedir. Katkılanan metal atomlarının malzemede kontrollü ve üniform özellikte üretilmesi aşılması gereken başlıca zorluklardır. Son yıllarda Janus olarak adlandırılan iki farklı kalkojen yüzeyine sahip yeni tür 2D tek tabaka TMDC'ler daha elektronegatif yüzeye dik elektriksel alana sahip oldukları için birçok uygulama için umut vadetmektedir. Ancak literatürde metal katkılı Janus TMDC malzemelerin üretimi ve karakterizasyonuna yönelik deneysel veya teorik bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma ile kontrollü olarak sırasıyla Ta ve Nb ile katkılanan WSe₂ tek tabaka malzemelerinden literatürde ilk kez deneysel olarak katkılı Janus WSeS üretilmiş morfolojik, yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Öncelikle Ta₂O₅ ve Nb₂O₅ tozlarından WO₃ ile farklı Ta:W ve Nb:W konsantrasyonlarında kontrollü olarak homojen toz karışımlar üretilerek kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle Ta ve Nb katkılı tek tabaka WSe₂ malzemeleri büyütülmüştür. Plazma ile tek tabaka malzemelerin üst Se atomları sökülüp ve yerinde termal sülfürleme yapılarak S tabakası ile yer değiştirilmiştir. WSe₂ ve Janus WSeS ile Ta ve Nb katkılı WSe₂ ve Janus WSeS malzemelerin üretildiği Raman ile, tek tabaka oldukları ise atomik kuvvet mikroskopu ile doğrulanmıştır. Elde edilen Ta ve Nb katkılı WSe₂ ve Janus WSeS'nin katkısız malzemelere kıyasla yapısal ve optik özelliklerinin kontrollü katkı stratejisi ile değiştiği Raman ve Fotoluminesans spektroskopisi ile gözlemlenmiştir. Bu tez çalışması ile, tek tabaka TMDC malzemelerin kontrollü katkılanması ile yeni tür Janus malzemelerin üretilbildiği literatürde ilk kez gösterilmiştir.

2023, 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: 2D malzemeler, TMDC, Metal katkılama, Janus yapılar

ABSTRACT

MS. Thesis

CONTROLLED DOPING OF 2D TRANSITION METAL DICHALCOGENIDE MATERIALS

Muhammet Ayhan IŞIK

Erzurum Technical University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Photonic

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mehtap AYGÜN ÇAĞLAR

The substitution of different transitional metal atoms in the crystal lattice of two-dimensional (2D) monolayer transition-metal dichalcogenide (TMDC) materials allows for tuning of the band structure and electrical, optical, and catalytic properties of the materials. There are still obstacles in synthesizing doped metal atoms in 2D materials in a controlled and uniform manner, which must be overcome. Janus TMDC materials have recently sparked the interest of a variety of applications because symmetry-breaking generates an electric field due to the electric field perpendicular to the more electronegative surface. There is no literature on the synthesis and characterization of metal-doped 2D Janus TMDC materials. In this thesis, Ta and Nb doped 2D Janus WSeS monolayers were synthesized and their morphology, structural, and optical properties were examined. First, Ta₂O₅ and Nb₂O₅ precursors were homogeneously mixed with WO₃ at various Ta: W and Nb: W atom concentrations. Secondly, Ta and Nb doped 2D WSe₂ monolayers were produced by the chemical vapor deposition method and then top Se layer of materials were removed by plasma and replaced by S atoms by in-situ thermal sulfurisation. Raman and atomic force microscope confirmed the existence of all 2D metal doped Janus materials in monolayer thickness, respectively. Raman and Photoluminescence spectroscopy analysis were also demonstrated that the chemical and optical properties of Ta and Nb doped WSe₂ and Janus WSeS can be modified by a controlled doping strategy. As a result, this thesis demonstrates, for the first time in the literature, that a new and successful method for controlled doping of monolayer TMDC materials and the production of new types of Janus materials can be established.

2023, 66 page

Keywords: 2D materials, TMDC, Metal doping, Janus structures

TEŞEKKÜR

Tez sürecimde beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, her aşamada rehberlik eden ve değerli bilgisiyle ışık tutan danışman hocam Dr Öğr. Üyesi Mehtap AYGÜN ÇAĞLAR'a ve çalışmamın her aşamasında ilgiyle yaklaşan, değerli önerileriyle yolumu aydınlatan eş danışmanım Prof. Dr. Güven TURGUT'a en içten teşekkürlerimi iletiyorum.

Bu süreçte severek birlikte çalıştığım, her konuda desteklerini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın yürütülmesinde destekleri olan TÜBİTAK-ARDEB (121F241 nolu proje) proje grubuna ve Erzurum Teknik Üniversitesi BAP birimine (2023/027 nolu proje) teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, öğrenim yıllarım ve genel olarak hayatım boyunca beni destekleyen ve cesaretlendiren aileme sonsuz şükranlarımı sunmak isterim. Onlar olmasaydı bu başarı mümkün olmazdı.

Muhammet Ayhan IŞIK
Aralık 2023

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. İki Boyutlu (2D) Malzemeler ve Özellikleri	1
1.2 İki Boyutlu Geçiş Metali İkili Kalkojenit Malzemeler	2
1.3 TMDC’lerin Katkılanması	8
2. KAYNAK ÖZETLERİ	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM	18
3.1 Katkılı WO ₃ Tozlarının Elde Edilmesi	18
3.1.1 Ta katkılı WO ₃ tozlarının elde edilmesi.....	18
3.1.2 Ultrasonik homojenizatör yönteminde işlem süresinin WO ₃ tozunun tane boyutuna etkisinin incelenmesi.....	20
3.1.3. Ultrasonik homojenizatör yöntemiyle tane boyutu küçültülen WO ₃ tozunun Ta ve Nb ile katkılanması	20
3.1.4. Ultrasonik homojenizatör yönteminde kullanılan genlik ve çevrim parametrelerinin WO ₃ tozuna Ta katkılama verimine etkisinin incelenmesi.....	21
3.2. Ta ve Nb Katkılı 2D WSe ₂ ve Janus WSeS Tekil Tabakaların Büyütülmesi	22
3.3. Karakterizasyon Yöntemleri	24
3.3.1 X-ışını kırınım ölçümleri.....	24
3.3.2 Taramalı elektron mikroskop ve enerji dağılım spektrometri ölçümleri	24
3.3.3 X-ışını fotoelektron spektroskopisi ölçümleri.....	25
3.3.4 Optik mikroskop ölçümleri	25
3.3.5. Raman ölçümleri	25
3.3.6. Atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	27
4.1. Katkılı WO ₃ Tozlarının XRD Ölçümleri	27
4.1.1. Ta katkılı WO ₃ tozlarının XRD ölçümleri	27

4.1.2. Nb katkılı WO ₃ tozlarının XRD ölçümleri	28
4.2. SEM ve EDX Ölçümleri	28
4.2.1. Ta katkılı WO ₃ tozlarının SEM ve EDX ölçümleri	29
4.2.2. Nb katkılı WO ₃ tozlarının SEM ve EDX ölçümleri	32
4.3. XPS Ölçümleri	33
4.4. Optik Mikroskop Analizleri	34
4.4.1. Ta katkılı WSe ₂ tabakalarının optik mikroskop analizleri	34
4.4.2. Ta katkılı janus WSeS tabakalarının optik mikroskop analizleri	35
4.4.3. Nb katkılı WSe ₂ tabakalarının optik mikroskop analizleri	36
4.4.4. Nb katkılı janus WSeS tabakalarının optik mikroskop analizleri	38
4.5. Ta Katkılı WSe ₂ ve Janus WSeS Tabakalarının SEM Analizleri	38
4.6. Raman Analizleri	39
4.6.1. Ta katkılı WSe ₂ ve janus WSeS tabakalarının raman analizleri	39
4.6.2. Nb katkılı WSe ₂ ve Nb katkılı WSeS tabakalarının raman analizleri	40
4.7. Fotoluminesans (PL) Analizleri	41
4.7.1. Ta katkılı WSe ₂ ve Ta katkılı WSeS tabakalarının PL analizleri	41
4.7.2. Nb katkılı WSe ₂ ve Nb katkılı WSeS tabakalarının PL analizleri	43
4.8. AFM Analizleri	44
4.8.1. Ta katkılı WSe ₂ ve Ta katkılı WSeS tabakalarının AFM analizleri	44
4.8.2. Nb katkılı WSe ₂ ve Nb katkılı WSeS tabakalarının PL analizleri	45
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

Å	Ångström
cm	Santimetre
eV	Elektronvolt
g	gram
K	Kelvin
m	Metre
mg	Miligram
MHz	Megahertz
mTorr	MiliTorr
nm	Nanometre
sccm	Dakikada standart santimetre küp
T	Sıcaklık
V	Volt
W	Watt
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

1L	Bir Tabaka
2D	İki Boyut
2L	İki Tabaka
4L	Dört Tabaka
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Al ₂ O ₃	Alüminyum Trioksit
Ar	Argon
Au	Altın
BP	Siyah Fosfor
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

CVT	Kimyasal Buhar Taşınımı Yöntemi
dk	Dakika
EDX	Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi
H ₂	Hidrojen Gazı
hBN	Altıgen Bor Nitrür
ICP	Endüktif Eşleşmiş Plazma
TMDC	Geçiş Metali İkili Kalkojenleri
ML	Tek Tabaka
MX ₂	M: B Bloğundaki Geçiş Metal Atomları, X: Kalkojen
MX _Y	M: B Bloğundaki Geçiş Metal Atomları, X ≠ Y: Kalkojen
Nb	Niyobyum
OM	Optik Mikroskop
PL	Fotoluminesans Spektroskopisi
PLD	Lazer Biriktirme
RF	Radyo Frekansı
RPM	Dakikadaki Devir Sayısı
s	Saniye
S	Sülfür
Se	Selenyum
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
SiO ₂	Silisyum Dioksit
STEM	Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu
Ta	Tantalyum
Te	Tellür
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
VBM	Valans Band Minimum
vdW	van der Waals
W	Tungsten
WO ₃	Tungsten Trioksit
WSe ₂	Tungsten Diselen
W _{1-x} M _x Se ₂	Metal Katkılı WSe ₂
W _{1-x} Ta _x Se ₂	Ta katkılı WSe ₂
W _{1-x} Ta _x SeS	Ta katkılı WSeS

$W_{1-x}Nb_xSe_2$	Niyobyum Katkılı WSe_2
$W_{1-x}Nb_xSeS$	Niyobyum Katkılı $WSeS$
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 2D malzeme ailesi (Li and Wang 2019)	2
Şekil 1.2. (a) TMDC'lerin periyodik tablodaki yerleri, (b) 2D MX ₂ sandviç yapının şematik gösterimi, (c) bazı iki boyutlu malzemelerin bant aralıkları (Rafiq and Akhtaruzzaman 2022; Lee et al. 2016).	3
Şekil 1.3. (a) külçe, dörtlü (4L), ikili (2L) ve tekil (1L) tabakalı MoS ₂ için momentum uzayında enerji dispersiyon eğrisi (külçeden tekil tabakaya gidildikçe bant aralığının dolaylıdan doğrudana geçişi görülmektedir), (b) deneysel olarak elde edilen tekil ve ikili tabakalı MoS ₂ için PL eğrisi (Wong et al. 2016).	4
Şekil 1.4. Günümüzde mevcut Janus TMDC elde etme yöntemleri (a-b) Hidrojen plazma ile seçici iyon yerleştirme, (c) Tek tabaka MoSe ₂ 'nin optik mikroskop görüntüsü, MoSe ₂ ve MoSeS'nin (d-e) Raman ve PL spektrumu (Suzuki et al. 2023) (f) CVD yöntemi ile üç aşamalı MoSSe sentezleme yöntemi (Jang et al. 2022.) (g) PLD ile kalkojen iyonu eklenmesi (Lin et al. 2020).	6
Şekil 1.5. Janus WSeS yapısı ve Se düzleminde S düzlemine yönelen elektrik alan gösterimi.	7
Şekil 1.6. WSeS ve MoSeS enerji bant yapısı (Guo and Dong 2018)	8
Şekil 1.7. (a) n ve p tipi katkılama örneği (b) p ve n tipi katkılama ile fermi seviyesinde meydana gelen kaymalar (Sashikesh et al. 2013).	9
Şekil 2.1. Re ve V katkılı geçiş metali ikili kalkojenit (TMDC) tek katmanlarının atomik yapıların STEM görüntüleri (Li et al. 2021).	13
Şekil 2.2. (a-d) pristine WSe ₂ ve sırasıyla Nb, Ta ve Re katkılı WSe ₂ 'nin band yapıları (Chowdhury et al. 2023), (e) Ta katkılı WSe ₂ 'nin şematiği ve Raman spektrumu (Fu et al. 2017).	14
Şekil 2.3. (a) Nb katkılı WSe ₂ 'nin OM görüntüsü ve Raman spektrumu (Zhuo et al. 2018) (b) W _{1-x} Nb _x Se ₂ alaşımının OM görüntüsü (Park et al. 2020) ve (c) W _{1-x} Nb _x Se ₂ alloyunun üretilme şematiği, tek tabaka film malzemenin OM görüntüsü, AFM ile kalınlığı ölçümü, W (W _{1-x} Nb _x Se ₂ 'deki x baz alınarak) kompozisyonuna göre Raman ölçümleri ve PL	

analizi ve PL ile elde edilen bandgap değerlerinin karşılaştırılması (An et al. 2022).....	15
Şekil 3.1. Ta katkılı öncü tozun hazırlanmasında kullanılan farklı yöntemlerin şeması (a)Manyetik karıştırıcı (b) Sonikasyon banyosu (c) Ultrasonik homojenizatör.....	18
Şekil 3.2. Ta katkılı WO ₃ üretiminde kullanılan deneysel prosedürün şematize edilmesi	21
Şekil 3.3. CVD yöntemi ile 2D malzemelerin üretilmesinin şematize edilmesi	23
Şekil 3.4. ICP'nin kullanıldığı deney düzeneği ile WS ₂ Janus yapının üretim (a) şematigi ve (b) mekanizması.....	23
Şekil 4.1. WO ₃ ve % 1-5 Ta katkılı WO ₃ tozlarının XRD desenleri	27
Şekil 4.2. Nb ₂ O ₅ , WO ₃ ve Nb katkılı WO ₃ tozlarının XRD desenleri.....	28
Şekil 4.3. Farklı yöntemler ile elde edilen Ta katkılı tozların SEM görüntüleri (a) Manyetik karıştırıcı (b) Sonikasyon banyosu (c) Ultrasonik homojenizatör yöntemleriyle elde edilen malzemelerin sırasıyla alınan SEM görüntüleri.....	29
Şekil 4.4. (a-d) sırasıyla başlangıç formundaki WO ₃ ve 2, 4 ve 6 saatlik periyotlarla ultrasonik homojetörle işlem gören WO ₃ 'ün tane boyutlarını gösteren SEM görüntüleri.....	30
Şekil 4.5. (a) Etanol, (b) İzopropil Alkol, (c) Hekzan çözücülerini kullanarak hazırlanmış Ta katkılı WO ₃ tozlarının SEM görüntüleri.....	30
Şekil 4.6. Ultrasonik homojenizatörün (a) % 50 genlik ve 0,5 çevrimde (b) % 100 genlik ve 0,8 çevrim kullanarak hazırlanan Ta katkılı WO ₃ tozlarının SEM görüntüleri.....	31
Şekil 4.7. (a) % 1, (b) % 2, (c) % 3, (d) % 4, (e) %5 Ta katkılı WO ₃ tozlarının SEM görüntüleri (f) EDX spektrumları.....	31
Şekil 4.8. (a) Katkısız, (b) %5, (c) %10, (d) %20, (e) %30 Nb katkılı WO ₃ tozlarının SEM görüntüleri (f) EDX spektrumları.	32
Şekil 4.9. XPS spektrumları (a) WO ₃ , Ta ₂ O ₅ genel spektrum % 3 Ta ₂ O ₅ -WO ₃ , (b) C1s spektrumu, (c) W4f spektrumu, (d) Ta4f spektrumu.	33
Şekil 4.10. CVD büyütmesi yapılan (a-f) % 1-5 WSe ₂ : Ta katkılı tabakaların optik mikroskop görüntüleri.....	35
Şekil 4.11. (a) katkısız WSeS ve (b-f) % 1-5 Ta katkılı 2D WSeS tabakaların optik mikroskop görüntüleri.....	36

Şekil 4.12. CVD büyütmesi yapılan (a-d) % 5-30 WSe ₂ : Nb katkılı tabakaların optik mikroskop görüntüleri.....	37
Şekil 4.13. (a) % 5 , (b) % 10, (c)% 20, (d) % 30 Nb katkılı 2D WSeS tabakaların optik mikroskop görüntüleri.....	38
Şekil 4. 14. Ta katkılı WSe ₂ tabakalarının (a) üçgen (b) altıgen yapıların, SEM görüntüleri.	39
Şekil 4.15. Ta katkılı WSeS tabakalarının SEM görüntüleri	39
Şekil 4.16. (a) CVD ile büyütülen katkısız ve % 1-5 WSe ₂ : Ta katkılı WSe ₂ tabakaların, (b) Katkılı Janus tabakaların Raman analizleri.	40
Şekil 4.17. (a) CVD ile büyütülen katkısız ve %5, %10, %20, %30 Nb katkılı WSe ₂ tabakaların, tabakaların (b) WSe ₂ , Janus WSeS ve %5 Nb katkılı WSeS tabakaların Raman analizleri.	41
Şekil 4.18. (a) CVD ile büyütülen katkısız ve %1-5 WSe ₂ : Ta katkılı tabakaların, (b)WSe ₂ , ICP ve termal sülfürizasyon ile üretilen Janus WSeS ve Ta katkılı WSeS tabakaların PL analizleri.	42
Şekil 4.19. (a) CVD ile büyütülen %5, %10, %20, %30 Nb katkılı WSe ₂ tabakaların, (b) WSe ₂ , ICP ve termal sülfürizasyon ile üretilen Janus WSeS, %5 Nb katkılı WSeS tabakaların PL analizleri.	44
Şekil 4.20. (a) CVD ile büyütülen % 3 Ta katkılı WSe ₂ tabakaların, (b) Ta katkılı Janus WSeS yapılarının AFM görüntüsüleri.....	45
Şekil 4.21. (a) CVD ile büyütülen % 5 Nb katkılı WSe ₂ tabakaların, (b) Nb katkılı Janus WSeS yapılarının AFM görüntüleri.	45

1. GİRİŞ

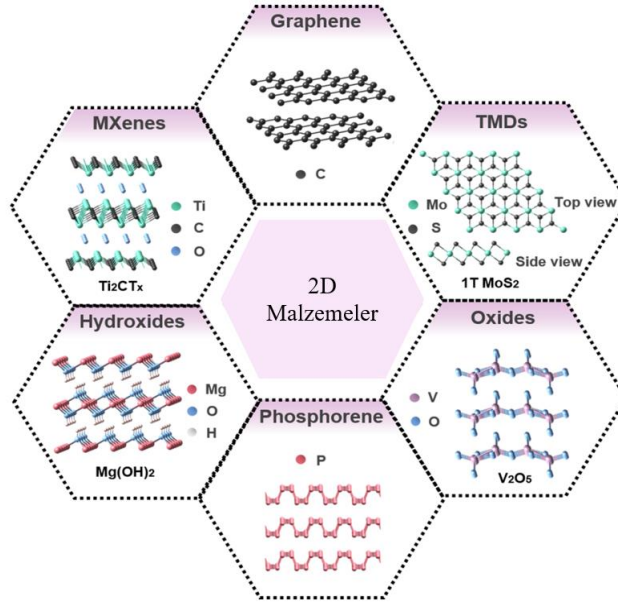
1.1. İki Boyutlu (2D) Malzemeler ve Özellikleri

Nanoteknoloji alanında önemli bir yer tutan iki boyutlu (2D) malzemeler bir boyutta kuantum sınırlamasından dolayı malzemenin külçe haline göre farklı özellikler gösterebilir. Çünkü malzemenin bir boyutta sınırlanması demek elektronların sınırlı bir alanda hareket etmesi anlamına gelir ve böylece elektronlar belirli bir enerji aralığında sıkışırlar. Özellikle ince tabaka halindeki malzemelerde, elektronların dikey yönde hareketi kısıtlanır ve bu sınırlama, elektronların yatay yönde hareket etmelerini sağlar. Bu sınırlama, malzemenin elektriksel, optiksel ve manyetik özelliklerini üç boyutlu hallerine göre değişmesinde rol oynar. İki boyutlu malzemeler tabakalı yapıda olup, tabakalar arasında zayıf van der Waals bağlanmasının olduğu ve aynı tabakadaki atomlar arasında güçlü bağlanmanın olduğu yapıdadır. Tabakalar arasındaki zayıf bağlanma nedeni ile bu malzemeler bireysel tabakalar halinde bulunabilirler (Mayorov et al. 2011; Bunch et al. 2008). 2004 yılında mekanik pul pul dökülme yöntemiyle SiO₂/Si altlığı üzerinde grafen adı verilen tek bir atomik grafit katmanının ilk imalatından sonra 2D ince film üretimine olan ilgi artmıştır (Novoselov et al. 2004; Li and Wang 2019).

Grafenin yüksek taşıyıcı mobilitesi, mekanik dayanımı, yüksek elektrik ve termal iletkenliğe sahip olması çok sayıda elektronik ve optoelektronik uygulama için olanak sağlamıştır (Mayorov et al. 2011; Bunch et al. 2008; Nair et al. 2012; Elias et al. 2011). Ancak grafenin doğal bant aralığının olmaması aygıt uygulamalarında sınırlı kullanıma neden olduğundan grafene bant aralığı kazandırmak için kimyasal fonksiyonel grupların bağlanması üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Lin et al. 2011; Han 2007; Balog et al. 2010). Grafenin keşfi fosfor, metal hidroksit/oksit, bor nitrür (h-BN), MXene ve geçiş metali ikili kalkojenit (TMDC) yarıiletken malzemeler gibi diğer iki boyutlu malzemelerin keşfedilmesine de yol açmıştır. Bu malzemelerin bazıları Şekil 1.1.'de verilmiştir. Grafene benzer olarak bu 2D van der Waals malzemeleri de tek atom katmanlarına kadar inceltirme özelliğine sahiptir. Bu malzemelerden hegzagonal bor nitrür grafenin bir izomorfudur (aynı kristalografik görünüme sahiptir), ancak karbon yerine bor ve nitrojen atomlarına sahiptir. Grafenin aksine h-BN daha geniş bant aralığına sahip oldukça kararlı bir yalıtkandır. 2D MXene'ler ise iletken geçiş metali

1. GİRİŞ

karbür/nitrür/karbonitrürleri olarak tanımlanır. Yapılarında bulunan fonksiyonel gruplar onları hidrofilik yapar ve bu nedenle iletkenliği, elektrokimyasal özellikleri esnek elektronikler ve düzlemsel cihazlar için büyük umut vaat etmektedir.

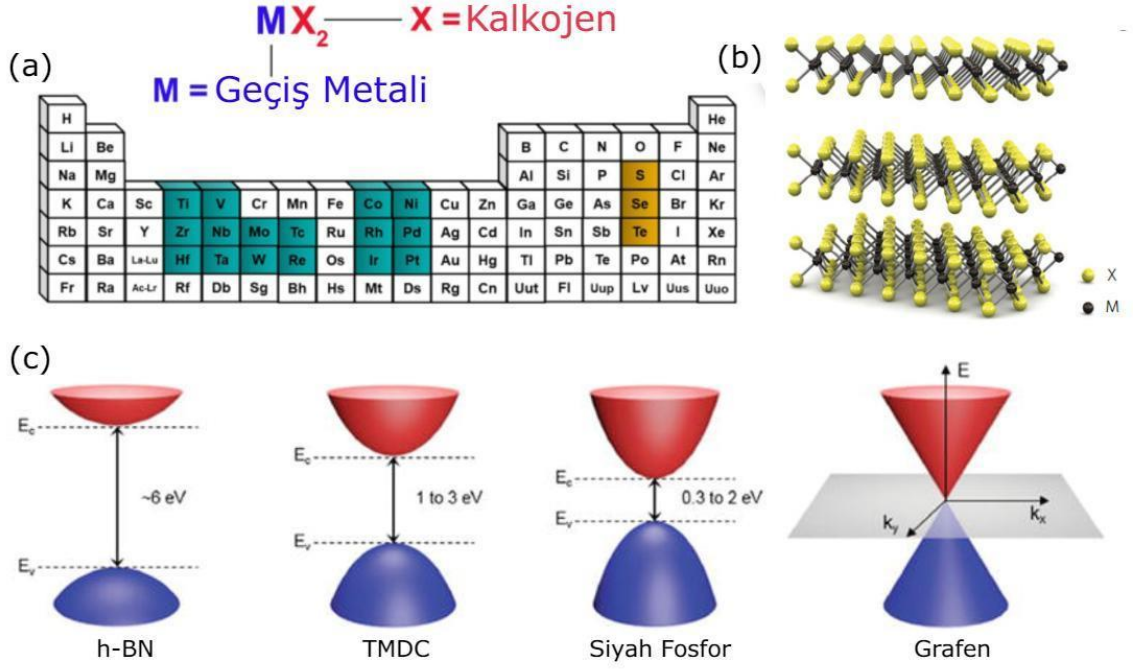


Şekil 1.1. 2D malzeme ailesi (Li and Wang 2019)

Genel olarak 2D malzemeler içerisinde TMDC'ler yüksek saflıkta ve büyük ölçekte üretilebilmesi ve tabaka kalınlığına bağlı olarak ayarlanabilen elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı son zamanlarda büyük ilgi görmektedir.

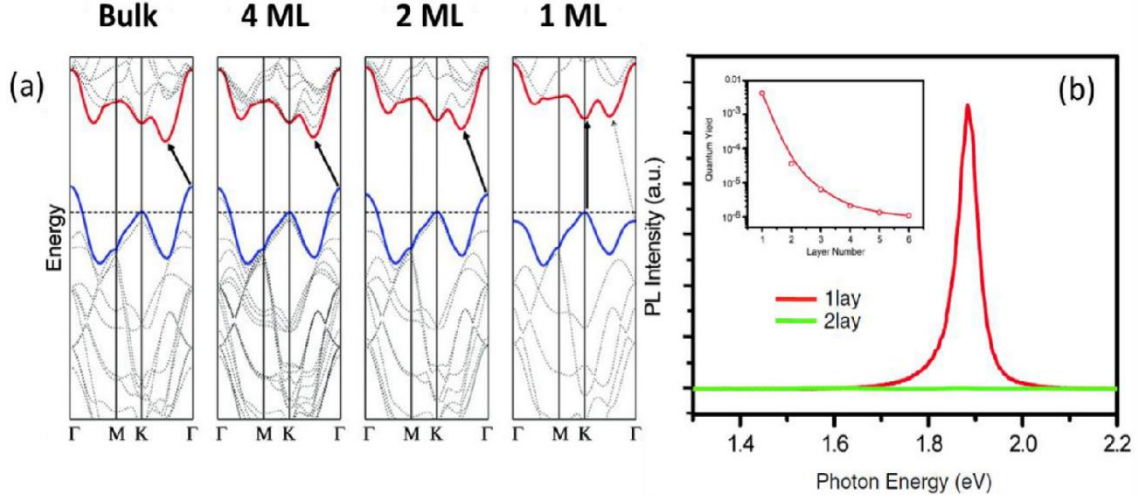
1.2 İki Boyutlu Geçiş Metali İkili Kalkojenit Malzemeler

TMDC malzemeler MX_2 formülüne (M; Mo ve W gibi bir geçiş metali, X; S, Se ve Te gibi bir kalkojen atomudur) sahiptir. Geçiş metali atomları iki kalkojen atomunun arasında sandviç şeklinde kovalent bağlı ($X-M-X$ şeklinde) ve kalkojen atomları arasındaki zayıf van der Waals bağları ile bir arada tutulan tabaka halinde bir yapı formudur (Şekil 1.1.b).



Şekil 1.2. (a) TMDC'lerin periyodik tablodaki yerleri, (b) 2D MX₂ sandviç yapının şematik gösterimi, (c) bazı iki boyutlu malzemelerin bant aralıkları (Rafiq and Akhtaruzzaman 2022; Lee et al. 2016).

Yine bu tabakalı malzemeler esnek olmaları, yüksek taşıyıcı mobiliteleri ve kalkojen atomları arasındaki zayıf etkileşimden dolayı tabaka kalınlıklarının kontrol edilebilmesi ile üstün elektronik ve optik özellikler sergileyebilmektedir (Wang et al. 2014). Böylelikle TMDC malzemeler geçirgen ve esnek alan etkili transistörler, foto dedektörler, fotovoltaiik hücreler, ışık yayan diyotlarda ve foto/elektrokatalizör sistemlerinde kullanılırlar. Özellikle 1 nm'den daha küçük kalınlığa sahip TMDC malzemelerin gelen güneş ışığının %5-10'u civarındaki bir kesrini soğurduğu bulunmuştur, bu ise GaAs ve Si'den bir merteye daha yüksek bir soğurmaya karşılık gelmektedir (Chang et al. 2014). TMDC'ler arasında en fazla çalışma yapılan MoSe₂, MoS₂, WSe₂ ve WS₂ gibi malzemelerdir ve bu malzemelerin bant yapıları külçe hal için dolaylı yarıiletken bant türünden, tek tabaka için doğrudan bant aralığı türüne doğru kayabilmektedir. Şekil 1.3.a-b.'de WSe₂ yarıiletken malzemesi için külçe halden tekil tabakaya doğru inildikçe bant aralığının değişimi, deneysel olarak alınan Raman ölçümleri ve fotoluminesans (PL) eğrileri ile gösterilmektedir. 2D TMDC malzemelerinin bant aralığı gibi ayarlanabilir özellikte olmaları deneysel olarak optoelektronik ve fotokatalizleme gibi diğer optik uygulamalar için bu malzemeleri uygun yapmaktadır.



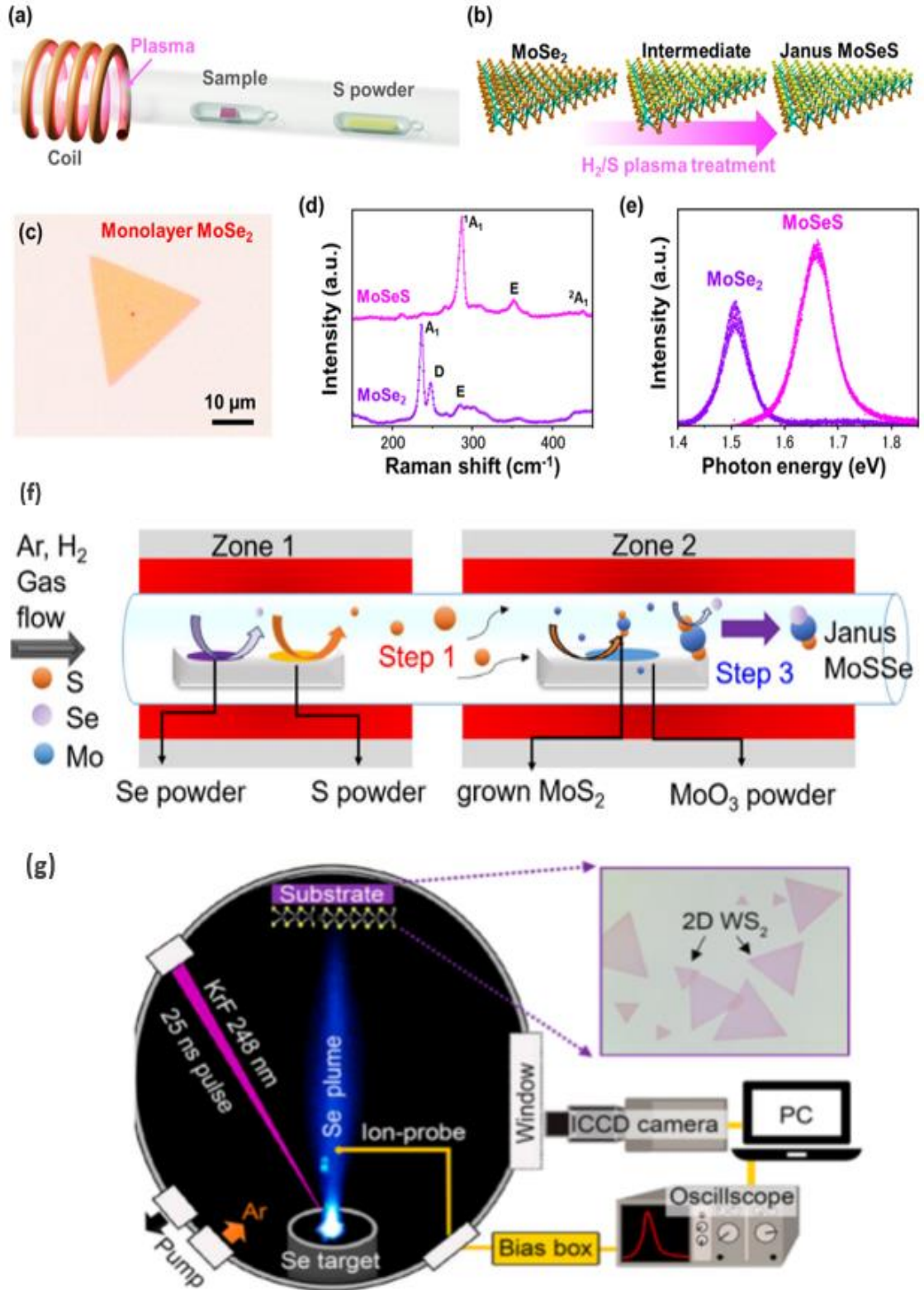
Şekil 1.3. (a) külçe, dörtlü (4L), ikili (2L) ve tekil (1L) tabakalı MoS₂ için momentum uzayında enerji dispersiyon eğrisi (külçeden tekil tabakaya gidildikçe bant aralığının dolaylıdan doğrudana geçişi görülmektedir), (b) deneysel olarak elde edilen tekil ve ikili tabakalı MoS₂ için PL eğrisi (Wong et al. 2016).

Bu malzemelerden özellikle tek tabakalı WSe₂ doğrudan bir bant aralığına (~1,7 eV) sahip olduğundan çeşitli elektronik ve optoelektronik uygulamalar için son zamanlarda büyük ilgi görmektedir (Liu et al. 2015; Bandyopadhyay et al. 2020). WSe₂ p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olup genellikle 2H olarak adlandırılan hegzagonal P6₃/mmc yapıda kristalleşir (uzay grubu 194). Her bir W atomu trigonal prizma konfigürasyonunda altı Se atomu tarafından çevrelenmiştir. WSe₂ malzemesi yüksek hol mobilitesi, küçük etkin kütle, güçlü spin-orbit etkileşmesine (ağır 5 d elementi olarak W den kaynaklanan) sahiptir ve WSe₂'nin valans bandı kenarında spin yarılmaları yaklaşık olarak 400 meV dir. Bu değer MoS₂ için 160 meV olan değerden çok yüksektir. Dolayısıyla p-tipi iletkenliğe sahip olan tek tabaka 2D WSe₂ malzemesi özgün kimya/fizik araştırmaları ve aygıt uygulamaları için umut vadetmektedir (Kriener et al. 2015; Fu et al. 2017).

2D malzemelerin üretilmesi yukarıdan-aşağıya (top-down) ve aşağıdan-yukarıya (bottom up) şeklinde iki prensibe dayanarak üretilir. Yukarıdan-aşağıya yöntemi ana malzemeyi oluşturan külçe bir malzemenin inceltilerek tabaka sayısının azaltılmasına dayanır. TMDC malzemelerin tabaka kalınlığı mekanik pul pul dökülmesi, elektrokimyasal pul pul dökülme, ultrasonik pul pul dökülme ve sıvı pul pul dökülme gibi yukarıdan-aşağıya yöntemlerle azaltılabilmektedir. Aşağıdan-yukarıya yaklaşımının temeli ise ilgili öncü atomlardan veya moleküllerden kimyasal reaksiyon sonucu

nanomateryal sentezlenmesine dayanmaktadır. 2D malzeme üretiminde sıvı kimyasal sentez, mikrodalga- destekli sentez, fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme yaygın kullanılan yöntemlerdir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), 2D TMDC malzemelerin düşük maliyet ve yüksek kristal özellikte sentezlenmesi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. CVD ile öncü kimyasallar uygun bir taşıyıcı gaz eşliğinde düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta gaz fazda reaksiyona girip uygun bir alttaş üzerinde geniş alanlı 2D malzemelerin büyümesi sağlanır. CVD de öncüler buharlaşma sıcaklıklarına göre farklı sıcaklık bölgelerinde konumlandırılarak eş zamanlı bir reaksiyon yürütülebildiği ve reaksiyon parametreleri kolayca optimize edilebildiği için 2D TMDC malzemelerin tabaka sayısı, pul boyutu ve morfolojisinin kontrollü olarak sentezlenmesi mümkündür (Trivedi et al. 2020).

Son yıllarda 2D tek tabakalı malzemelerin bir yüzeyindeki kalkojen atom tabakasının farklı bir kalkojen tabakası ile yer değiştirmesi ile oluşan ve Janus olarak adlandırılan iki yüzlü yeni tür TMDC malzemeler deneysel olarak üretilmeye başlanmıştır (Lin et al. 2020; Trivedi et al. 2020). İki boyutlu TMDC malzemelerden Janus yapılar elde etmek için literatürde farklı yöntemler bulunmaktadır. Bunlar TMDC tabakaların yüksek sıcaklık altında bir yüzeyine yerleştirilmek istenen buhar fazındaki farklı kalkojen atomları ile yerdeğiştirmesi sağlanarak (Jang et al. 2022), atmalı lazer depolama (PLD) ile kalkojen iyonu eklenmesi yapılarak (Lin et al. 2020) ve endüktif eşleşmiş plazma (ICP) ile üst yüzey kalkojen tabakanın hassas bir şekilde sökülerek farklı bir kalkojen ile yer değiştirilmesi (Lu et al. 2017, Trivedi et al. 2020) ile elde edilebilmektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Günümüzde mevcut Janus TMDC elde etme yöntemleri (a-b) Hidrojen plazma ile seçici iyon yerleştirme, (c) Tek tabaka MoSe₂'nin optik mikroskop görüntüsü, MoSe₂ ve MoSeS'nin (d-e) Raman ve PL spektrumu (Suzuki et al. 2023) (f) CVD yöntemi ile üç aşamalı MoSSe sentezleme yöntemi (Jang et al. 2022.) (g) PLD ile kalkojen iyonu eklenmesi (Lin et al. 2020).

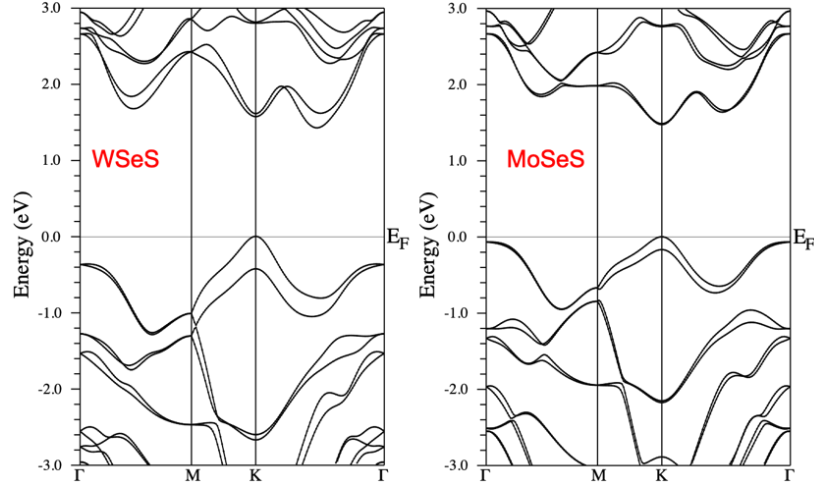
Genel olarak 2D TMDC tek tabaka yapılarda hem metal atomlarının hem de yüzey kalkojen atomlarının yer değiştirilmesi ile malzemelerin kimyasal ve optik özelliklerinin değiştirilebildiği gösterilmiştir (Şekil 1.4.d-e) Teorik çalışmalar iki yüzölçümüne gelen Janus malzemelerin sensör, katalizör, fotonik ve spintronik gibi uygulama alanlarına sahip olduğunu göstermektedir (Zhang et al. 2019b; Li et al. 2019; Yao et al. 2017; Wang et al. 2018). TMDC temelli Janus malzemesinden birisi WSeS dir ve bu yapıda sülfür atomunun elektronegatifliği selenyum atomundan fazla olduğu için (Krasovskii 2015) sülfür atomu civarında daha fazla elektron birikir ve bu malzemeye özgü düzleme dik selenyumdan sülfüre doğru bir elektrik alan oluşur. Şekil 1.5’de Janus WSeS yapısını ve düzleme dik yönelen elektrik alanı göstermektedir.



Şekil 1.5. Janus WSeS yapısı ve Se düzleminden S düzlemine yönelen elektrik alan gösterimi.

Malzemeye özgü oluşan yüzeye dik elektrik alan Rashba yarılmasına (Bychkov and Rashba 1984; Yao et al. 2017) neden olarak, bu manyetik malzemelerde alan olmaksızın spin hareketinin elektrik alan ile kontrol edilmesine olanak tanır. Düzleme dik simetrinin kırılması bu malzemelerde piezoelektrik, manyetik ve ferroelektrik özellikleri beraberinde getirmektedir (Jin et al. 2018; Wang et al. 2018; Zhang et al. 2019; Yang et al. 2019; Peng et al. 2019; Zhao et al. 2019; Luo et al. 2019). Literatür incelendiğinde bu tür malzemeler üzerine çok az sayıda teorik çalışmanın yapıldığı, fakat sadece birkaç deneysel çalışmanın olduğu görülmektedir.

2D WSeS doğrudan bant aralığına sahip olup deneysel olarak 1,78 eV’de emisyon piki literatürde yapılan bir çalışmada gözlenmiştir (Trivedi et al. 2020), bu değer ise MoS₂ yapısının bant aralığından yüksek bir değerdir. Şekil 1.6.’da görüldüğü gibi WSeS malzemesi MoS₂ ile kıyaslandığında ikisi de p-tipi iletim bant türüne sahip olmasına rağmen WSeS hem bant aralığı büyüklüğü hem de spin-orbital bant yarılması bakımından MoS₂’den daha büyük değerlere sahiptir. Teorik çalışmalar bu malzemenin ayrıca WSe₂ gibi p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olacağını göstermektedir (Guo and Dong 2018; Chaurasiya et al. 2018).

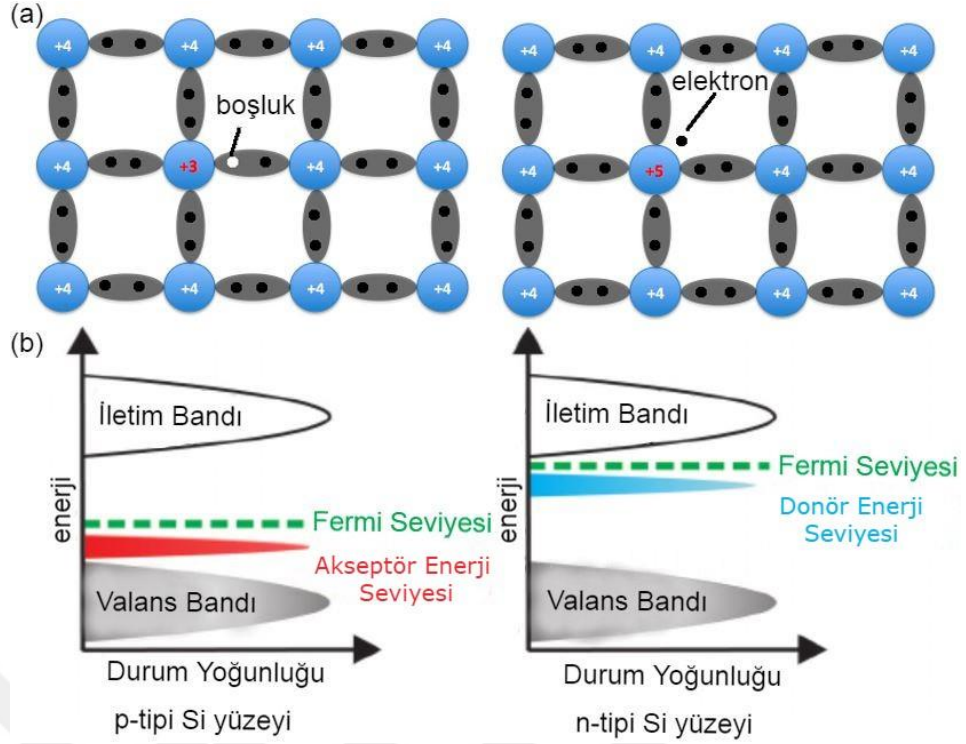


Şekil 1.6. WSeS ve MoSeS enerji bant yapısı (Guo and Dong 2018)

Son yıllarda tabakalı TMCD'lerin malzeme yapısını değiştirmeden malzeme yüzeyine dışarıdan atom ya da fonksiyonel grupların modifiye edilmesi veya malzemedeki atomların başka atomlarla yer değiştirmesi gibi katkılama işlemleri ile bu malzemelerin elektriksel ve optik özelliklerinin de modifiye edilebileceği bilinmektedir (Onofrio et al. 2017; Fang et al. 2012; Suh et al. 2014; Azcatl et al. 2016).

1.3 TMDC'lerin Katkılanması

Yarı iletken malzemelerde katkılama işlemi kısaca elektriksel, optik ve yapısal özelliklerini modüle etmek amacıyla bir yarı iletkenin içine safsızlıkların kasıtlı olarak eklenmesi ile yapılmaktadır. 2D TMDC'lerde katkılama yoluyla malzemenin bant yapısı, katalitik aktivite, morfoloji, elektronik ve optik özellikleri önemli ölçüde iyileştirilebilir. Bu özellikler katkı maddelerinin türünden, konsantrasyonundan ve sentez yönteminden oldukça etkilenir. Genelde katkılar yaptıkları etkiye göre elektron verici veya alıcı olarak sınıflandırılır. Elektron vericiler ile katkılanmış yarı iletkenler n-tipi olarak adlandırılırken alıcılar ile katkılandırılmış yarı iletkenler p-tipi olarak bilinir. Şekil 1.7.a.'da örnekteki gibi bahsedilen Si yüzeyine yapılan katkılamada n ve p tipleri maddenin ana yük taşıyıcısının ne olduğunu belirtir. İletim, elektron taşıyıcı fazlalığıyla gerçekleşiyorsa bunlara n tipi tam tersi boşluklarla gerçekleşiyorsa p tipi denir. Şekil 1.7b.'de ise p ve n tipi katkılama ile Fermi seviyesinde meydana gelen kaymalar gösterilmiştir. P tipi katkılama uygularken, Fermi seviyesi değerlik bandına yaklaşırken, n tipi katkılamada ise Fermi seviyesini iletim bandına yakın hale getirir.



Şekil 1.7. (a) n ve p tipi katkılama örneği (b) p ve n tipi katkılama ile fermi seviyesinde meydana gelen kaymalar (Sashikesh et al. 2013).

Katkılama malzeme atomları ile katkı atomlarının yer değişimi ile olmaktadır. Bu yer değişimi için önemli faktörse katkı elementi ve malzeme atomlarının çaplarının birbirine yakın olması yani değeriği ve iyonik yarıçapları da birbirine yakın olmasıdır. Aksi halde kusurlar ve kristal yapıda bozulmalar meydana gelir. Katkı elementi seçiminde buna özellikle dikkat edilmelidir.

TMDC malzemeler genellikle katkılanacak atomun malzemedeki geçiş metali atomlarının farklı bir metal ile yer değiştirmesi ile katkılanmaktadır. Literatürde üretilen 2D WSe₂ malzemelerdeki tungsten atomunun farklı bir metal ile yer değiştirilmesi ile yapılan katkılama işlemi ile elde edilen malzemelerin elektronik, optik ve katalitik özelliklerinin de değiştirilebileceğini gösterilmiştir (Hongping et al. 2016; Mabelet et al. 2020; Zhou et al. 2018; Park et al. 2020; An et al. 2022; Kwak et al. 2022). 2D TMDC'lerde katkılama yoluyla, bant yapısı, katalitik aktivite, morfoloji, elektronik ve optik özellikler gibi özellikleri önemli ölçüde iyileştirilir; bu özellikler de katkı maddelerinin türünden, konsantrasyonundan ve sentez yönteminden oldukça etkilenir. Bu nedenle, uygun sentez yöntemlerini ve katkı maddelerini seçmek, 2D TMD'lerin performansını artırmak için önemlidir. İyon implantasyonu gibi geleneksel yarı iletkenler

1. GİRİŞ

için oluşturulan yöntemler, atomik olarak ince yapıları nedeniyle 2D malzemelere kolayca uygulanamaz. Dolayısıyla 2D yarı iletkenlerin katkılanması farklı yöntemler kullanılmaktadır. Günümüzde en yaygın kullanılan yöntemler başlıca kimyasal buhar taşıma, in-situ aerosol destekli CVD ve kimyasal katkılama yöntemleridir.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

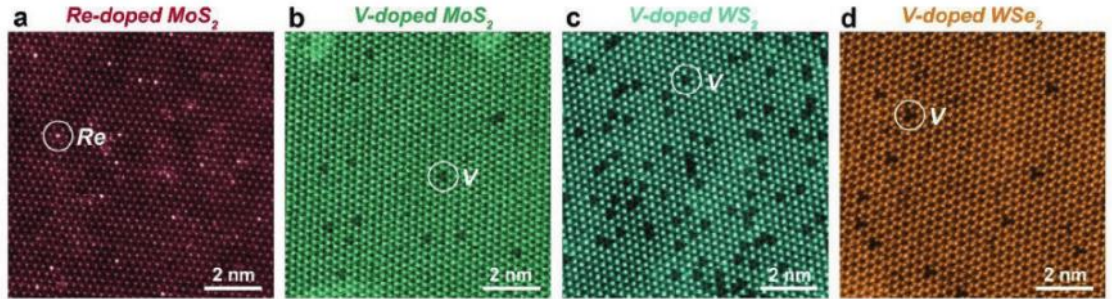
Geleneksel yarıiletken alaşımlar ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) gibi farklı atomların istenen oranlarında tabakalı yarıiletkenlerin üretimi aygıt uygulamaları için elektronik yapı mühendisliğine imkân tanımaktadır. Böylelikle bant aralığı mühendisliği ve elektriksel özelliklerin kontrolü ile kontrol edilebilir özelliklerde yeni tür tabakalı malzeme üretimi gerçekleştirilebilir. Tabakalı bileşiklerden TMCD'ler için katkılama, kimyasal ve yerdeğiştirme olmak üzere teorik ve deneysel çalışmalardan iki farklı strateji ile şimdiye kadar amaçlanmıştır. Kimyasal katkılamada atom ya da moleküllerin TMDC'lerin yüzeyine tutunması ile yüzey yük transferinin bir sonucu olarak TMDC'nin elektronik yapısında değişikliğe yol açtığı gösterilmiştir (Onofrio et al. 2017). Ali Javey ve grubu (Fang et al. 2012) bu yaklaşımın öncüsü olarak NO_2 katkılı WSe_2 alan etkili transistörlerde p-tipi iletimi göstermişlerdir. NO_2 'nin kimyasal olarak soğurulması ile yüzey elektron pompası olarak davranır ve sadece taşıyıcı yoğunluğunu değil aynı zamanda önemli ölçüde değişik metaller ile kontak direncini düşürür. İkinci yaklaşım ise geçiş metali ve kalkojen atomları ile yer değiştirecek yerdeğiştirme atomları ile katkılamadır ve bu son zamanlarda deneysel olarak gösterilmiştir. Örneğin MoS_2 'da p tipi iletkenlik Mo ile Nb'nin ya da S ile N'nin yerdeğiştirmesi ile elde edilmiş (Suh et al. 2014; Azcatl et al. 2016), buna karşın S ile Cl yer değiştirdiğinde n tipi iletkenliğin arttığı bulunmuştur (Yang et al. 2014). Bu katkıların etkileri katkı atomunun valans bandındaki elektron sayısının yerdeğişen atomun valans kabuğundaki elektron sayısından fazla ya da az olması durumunu seçerek bileşikteki toplam elektronların sayısındaki değişimin dayandırıldığı basit bir model ile açıklanmıştır (Dolui et al. 2013; Yue et al. 2013; Raffone et al. 2016).

Genel olarak teorik çalışmalar tekil tabaka MoS_2 'nin V, Nb, W, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Pd, Au, Zn, Cd, Hg ve Se ile katkılıandığında kararlı olacağını ve bunların enerjik olarak yerdeğiştirme katkısı olarak yapıya yerleşeceği, ayrıca V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Cd ve Hg atomlarının ferromanyetik özellik kazandıracağını göstermiştir. Ayrıca Mo ile aynı grupta olan Cr ve W'nin S ile benzer kimyasal bağlar yaparak yapıda elektronik olarak nötral bir kusur olacağı teorik çalışmalar ile ifade edilmektedir (Ataca and Ciraci 2011; Lin and Ni 2014; Dolui et al. 2013; Fuhr et al. 2004; Singh and Schwingenschlogl 2017; Cheng et al. 2013). Deneysel olarak ise Zn ve Nb katkılı MoS_2 kristallerinin p-tipi taşıma

özelliği sergileyeceği ve yine optik enerji aralığının W ve Se atomları ile kontrol edilebileceği, nadir toprak Er katkılı MoS₂'nin ise up/down konversiyon PL gösterdiği bulunmuştur. Yine MoS₂ Co, Re, Cr, V ve Mn ile de deneysel olarak katkılanmıştır (Robertson et al. 2016; Xu et al. 2017; Suh et al. 2014; Li et al. 2014; Li et al. 2015; Dumcenco et al. 2013; Su et al. 2014; Bai et al. 2016; Li et al. 2015; Gao et al. 2016; Zhang et al. 2015). Farklı bir teorik çalışmada düşük konsantrasyonlarda Mn, Fe, Co, ve Ni katkılı MoS₂'nin manyetik özelliğe sahip olabileceği hesaplanmış olup, manyetik etkinin geçiş metali ve S atomları arasındaki p-d yerdeğişim etkileşmesinden kaynaklanacağı sonucuna ulaşılmıştır. Sonrasında Fe, Ni, Mn ve Co katkılı MoS₂ külçe kristallerinin oda sıcaklığı ferromanyetik özelliğe sahip olduğu deneysel olarak elde edilmiştir (Wang et al. 2017). Dolayısı ile yarıiletken malzemeler için, taşıyıcı iletim türü ve konsantrasyonu, elektriksel iletkenliği, bant aralığı, fotoluminesans, manyetik ve mekanik özellikleri gibi basit fiziksel özelliklerini kontrol etmek için dışarıdan yabancı atomlar ile katkılama en iyi stratejilerden biridir. Bu tür katkılama işleminde malzemeye iyon ekleme ya da yüksek sıcaklık difüzyonu gibi geleneksel yöntemler kullanılarak malzemenin uniform yapısını bozmadan katkıların latis içerisine eklenmesi zordur. Bu nedenle, yer değişime stratejisiyle malzemenin üniform yapısı korunarak farklı atomlarla katkılanması kimyasal buhar depolama, yük transfer katkılama ve plazma katkılama gibi farklı stratejiler ile yapılabilmektedir (Wu et al. 2019). Yer değiştirme stratejisiyle katkılı tekil veya birkaç tabakalı 2D TMDC'lerin üretilmesine yönelik literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. Genel olarak katkılanmak istenen metal ile ilgili öncü tozun CVD büyütme esnasında üretilmek istenen TMDC malzemedeki kullanılan öncü toz ile eş zamanlı olarak erime sıcaklığına bağlı olarak farklı sıcaklık bölgelerinde tutulmasıyla katkılanma işlemi gerçekleştirilmektedir. Literatürde bu tür katkılama stratejisi ile Sb, Re, Zn, Nb, Er katkılı MoS₂, WSe₂ ve WS₂ büyütülmüştür (Zhong et al. 2019; Zhang et al. 2018; Xu et al. 2017; Pandey et al. 2018; Yang et al. 2018; Jin et al. 2019). Tekil tabaka TMDC malzemesi büyütülerek katkılanmak istenen metal buharına maruz bırakılmasıyla da buhar halindeki metal atomlarının TMDC içerisine difüzyonu sonucu katkılama işlemi gerçekleştirilmektedir. Örneğin Sn katkılı WS₂ bu yöntemle üretilmiştir (Chang et al. 2019). Diğer bir yöntem ise tekil ya da birkaç tabakalı TMDC malzemenin katkılanmak istenen atomları içeren plazma iyonlarına maruz bırakılarak katkılanmasıdır. MoS₂, WS₂, WSe₂ ve MoSe₂ gibi TMDC malzemeleri CH₄, H₂, NH₃, N₂ ve SF₆ gibi gazlarla elde edilebilen plazma ortamında, plazma destekli H, N, F, P, C ve O gibi iyonların eklenmesi ile katkılanması yapılabilmektedir (Wu et al. 2019; Zhang et al. 2019; Pierucci et al. 2017;

Ma et al. 2017; Nipane et al.2016; Azcatl et al. 2016). Son olarak literatürde katkılanmak istenen metal atomları bir altlık üzerine ince atomik tabaka olarak kaplanarak bu altlık üzerine TMDC'nin büyütülmesi ile de katkılama yapılmaktadır. TMDC malzemeye sırasıyla p-tipi ve n-tipi özellik katabilen Nb ve Mn metallerinin öncelikle tek atomik kalınlıkta bir SiO₂ altlık üzerine kaplanması ve ardından da CVD yöntemi ile MoO₃'ün sülfürizasyonu ile Nb ve Mn katkılı 2D MoS₂ büyütülerek katkılama işlemi yapılmıştır (Kim et al. 2019). Ancak genel olarak literatürde kullanılan katkılama stratejilerinde katkı atomu içeriği bakımından katkılamanın kontrollü olarak yapılamadığı görülmektedir.

Literatürde üretilen 2D WSe₂ malzemelerdeki tungsten atomunun farklı bir metal ile yer değiştirilmesi ile yapılan katkılama işlemi ile elde edilen malzemelerin elektronik, optik ve katalitik özelliklerinin de değiştirilebileceğini gösteren sınırlı sayıda araştırma yapıldığı görülmektedir (Hongping et al. 2016; Mabelet et al. 2020; Zhou et al. 2018; Park et al. 2020; An et al. 2022; Kwak et al. 2022). MoS₂, WS₂ ve WSe₂ gibi TMDC'lerin Re ve V atomları ile yapılan katkılanması ile sırasıyla n-tipi ve p-tipi özelliğe bürünen malzemelerin STEM görüntüsü Şekil 2.1'de verilmiştir (Li et al. 2021).

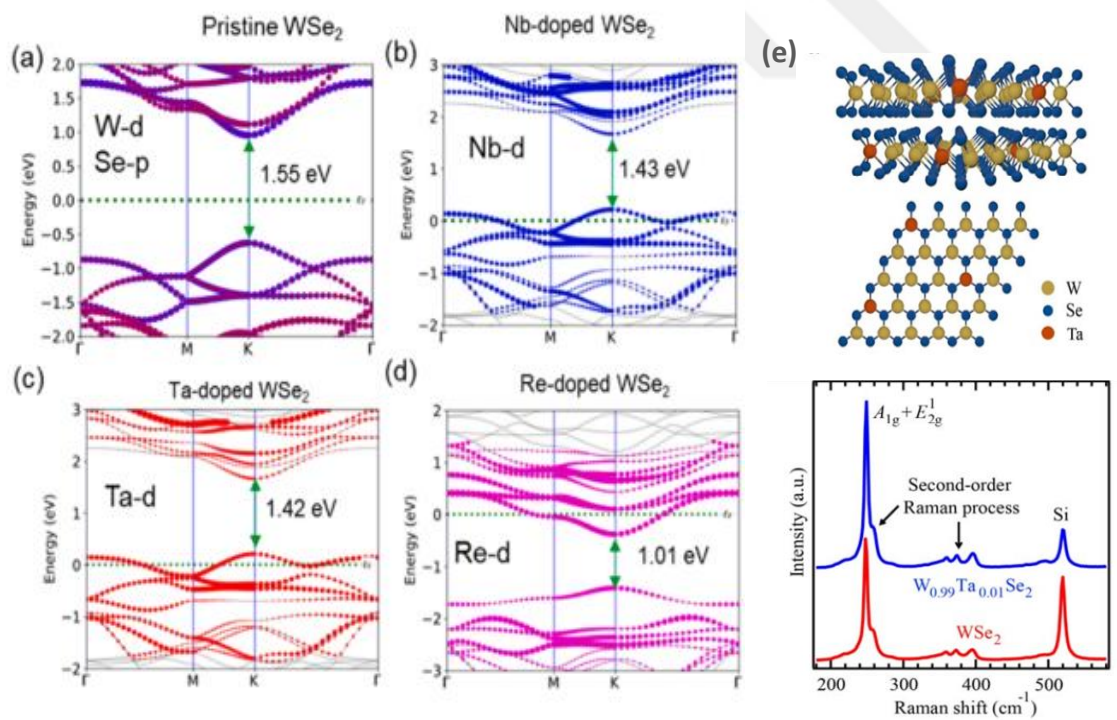


Şekil 2.1. Re ve V katkılı geçiş metali ikili kalkojenit (TMDC) tek katmanlarının atomik yapıların STEM görüntüleri (Li et al. 2021).

Yapılan bu katkılama ile V katkılı WSe₂ tek tabakalarının, FET'ler için iyi bir p-tipi kontak olduğu ve geleneksel Au ve Pd kontaklara kıyasla önemli ölçüde geliştirilmiş cihaz performansı gösterdiği bildirilmiştir. Aynı zamanda, elektron taşımada iyi bir kontak elde etmek için, Re-katkılı TMDC malzemelerin de umut vadettiği belirtilmiştir.

Tungsten dikalkojenit malzemelerin elektriksel iletkenliğini artırmak için en kolay yöntem 6 valans elektronlu W atomlarının 5 veya daha düşük valans elektronlu bir element ile yer değiştirmesi ile bu yapılara akseptör kazandırmak olacaktır. W ile yer

değiştirecek elementin atomik yarıçapının W nin atomik yarıçapına yakın olması, bu atomların kolayca yer değiştirmesi ve kristal latiste bir bozulmaya neden olmaması önemlidir. Bunun için tantal (Ta) ve niyobiyum (Nb) atomları en iyi adaylar olarak gösterilebilir. Ta ve Nb atomları atomu 5 valans elektronuna sahip olup iyonik yarıçapları (64 pm; 78 pm) W' nin iyonik yarıçapına (67 pm) yakındır (Greenwood and Earnshaw 1997). Böylelikle bu malzemeler Ta veya Nb ile katkılı olduğunda W ile kolayca yer değiştirip her bir atom yapıya fazladan bir akseptör kazandırarak Fermi seviyesini valans bandının minimumuna doğru kaydıracaktır, valans bandında artan hol konsantrasyonu böylelikle p-tipi yarıiletken özelliğini artıracaktır. Literatür incelendiğinde teorik çalışmalardan Ta ve katkılı WSe₂ için oluşum enerjilerinin negatif olarak -0,35 eV hesaplanarak Ta ve Nb katkılı filmlerin büyütülebileceği (Hongping et al. 2016) ve Ta nın bu katkıların enerjik olarak W ile yer değiştirerek p-tipi elektriksel iletkenliği artırabileceği gösterilmiştir (Mabelet et al. 2020). Yine teorik çalışmalar Ta katkılama ile tek tabaka WSe₂'nin bant aralığı tipinin değişmeden bant aralığının 1,55 eV'den 1,42 eV'ye düşeceğini ve bu azalmaya Nb dışında (1,43 eV) Ta'nın en az neden olacağı gösterilmiştir (Şekil 2.2.a) (Chowdhury et al. 2023).

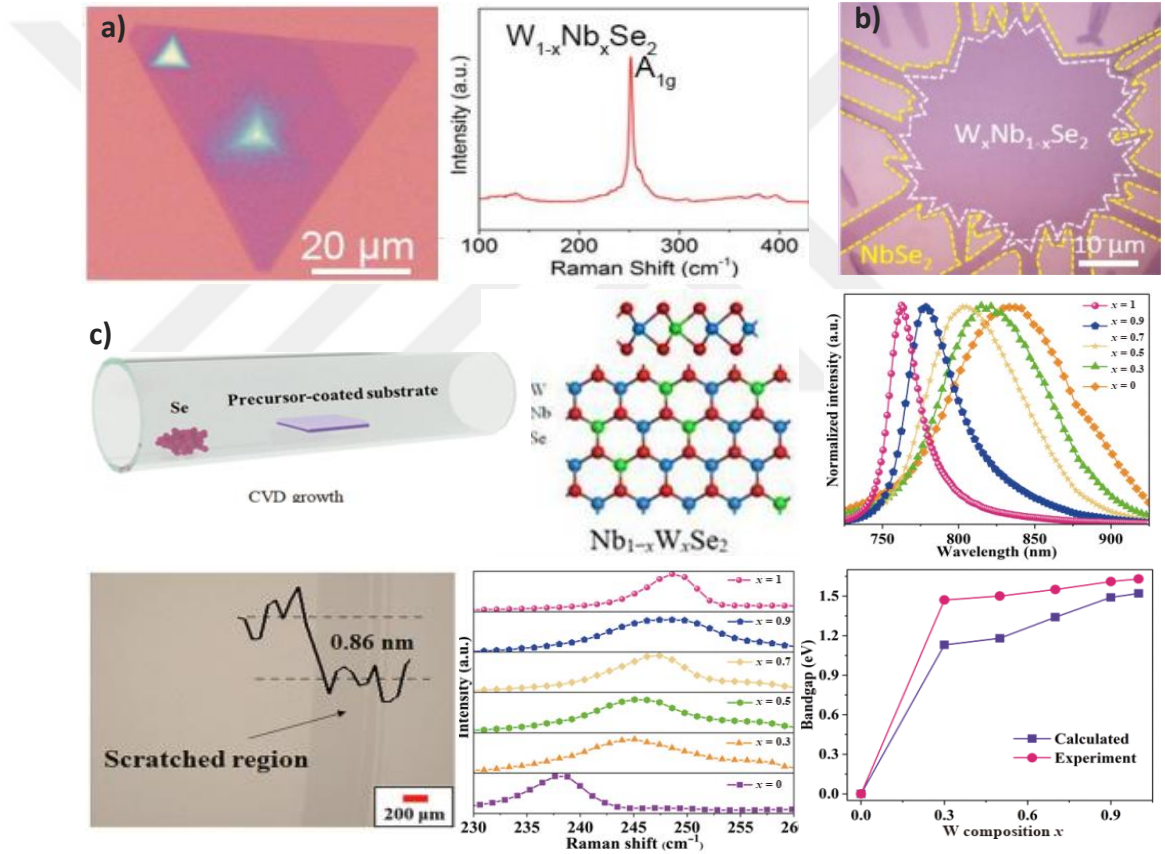


Şekil 2.2. (a-d) pristine WSe₂ ve sırasıyla Nb, Ta ve Re katkılı WSe₂'nin band yapıları (Chowdhury et al. 2023), (e) Ta katkılı WSe₂'nin şematigi ve Raman spektrumu (Fu et al. 2017).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Deneyisel olarak ise kimyasal buhar taşınımı (CVT), toz karıştırma ve saçtırma ile eş zamanlı W ve Ta'nın kaplanıp ardından termal selenizasyon ile Ta katkılı WSe₂ nin elde edildiği gösterilmiştir (Kriener et al. 2015; Fu et al. 2017; Chia et al. 2018; Chien et al. 2016). Bu çalışmalar WSe₂'nin elektriksel iletkenliğinin Ta ile arttığı bulunmuştur. Fakat literatürde Ta katkılı tek tabaka WSe₂ üzerine herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

Deneyisel olarak üretilen Nb katkılı WSe₂ malzemelere bakıldığında ise, (Zhou et al. 2018) Nb₂O₅ ve WO₃ öncü tozlarının NaCl gibi bir katalizör varlığında CVD ile 30 µm yanal boyutlarda tek veya birkaç tabakalı W_{1-x}Nb_xSe₂ malzemeleri elde etmiş ancak Nb konsantrasyonu açısından üniform bir yapı elde edememiştir.



Şekil 2.3. (a) Nb katkılı WSe₂'nin OM görüntüsü ve Raman spektrumu (Zhuo et al. 2018) (b) Nb_{1-x}W_xSe₂ alaışımının OM görüntüsü (Park et al. 2020) ve (c) W_{1-x}Nb_xSe₂ alayının üretilme şematiği, tek tabaka film malzemenin OM görüntüsü, AFM ile kalınlığı ölçümü, W (W_{1-x}Nb_xSe₂ 'deki x baz alınarak) kompozisyonuna göre Raman ölçümleri ve PL analizi ve PL ile elde edilen bandgap değerlerinin karşılaştırılması (An et al. 2022).

Park et al. 2020 ise sulu amonyum niyobit oksalat (Nb öncüsü), amonyum metatungstat hidrat (W öncüsü) ve NaOH promotörü içeren sıvı öncü kullanarak CVD ile

50 μm yanal boyutlarda $\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$ alaşımı büyütmüş, ancak malzeme etrafında NbSe_2 oluşumlarına engel olunamadığı için üniform bir yapı elde edememişlerdir. An et al. 2022 ise benzer çözelti yöntemiyle potasyum iyodür ve amonyum hidroksit katalizörleri tungsten trioksit ve amonyum niobate(V) oxalate hidrat tozlarından elde ettiği karışımı kullanarak CVD ile Nb atomunun WSe_2 latisinde kontrollü olarak W ile yer değiştirmesiyle Nb katkılı WSe_2 ($\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$) tek tabaka film malzemelerini üretmişlerdir. $\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$ 'deki Nb kompozisyonunun malzemenin band aralığını önemli ölçüde değiştirdiğini, özellikle W atomik kompozisyonu x'in 1'den 0,3'e düşmesiyle bandgap aralığının 1,63 eV'den 1,47 eV'ye kaydığını gözlemlemişlerdir. Dolayısıyla Nb katkılanmasıyla WSe_2 malzemesinin bandgap aralığı ayarlanarak optoelektronik cihaz tasarımıda kullanılabileceğini göstermişlerdir. Kwak et al. 2022 ise tungsten heksaklorid ve niobiyum pentaklorid karışımından Nb kompozisyonunun kontrol edilebildiği bir çözelti yöntemi ve akabinde termal tavlama işlemi ile $\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$ nanotabakalarını üreterek iyi aktivitede elektrokatalitik hidrojen oluşumu gözlemlemişlerdir. Ancak literatürde özellikle niyobyum/tantal ve tungsten kaynaklı başlangıç öncü toz karışımının kontrollü olarak farklı metodolojilerle hazırlanması, karakterize edilmesi ve CVD metodu ile kontrollü Nb veya Ta katkılı WSe_2 tek tabaka malzemesinin üretilmesine yönelik çalışmaların yeterli olmadığı görülmektedir.

Genel olarak 2D TMDC tek tabaka yapılarda hem metal atomlarının hem de yüzey kalkojen atomlarının yer değiştirilmesi ile malzemelerin kimyasal ve optik özelliklerinin değiştirilebildiği gösterilmektedir. Ancak bu çalışmalarda özellikle tek tabaka TMDC malzemelerin farklı bir geçiş metali ile kontrollü olarak katkılındığı çalışmaların yeterli olmadığı görülmektedir. Janus TMDC malzemelerin geçiş metalinin farklı bir metal ile katkılanmasına yönelik de teorik ya da deneysel bir çalışma bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu iki stratejinin beraber kullanıldığı yani farklı bir metal ile (Nb veya Ta gibi bir geçiş metalinin W ile yer değiştirmesi ile) kontrollü olarak katkılanmış bir 2D tek tabaka TMDC malzemesinden Janus yapıların üretilmesi ve morfolojik, kimyasal, elektronik ve optik özelliklerinin araştırılması hususunda bir teorik ya da deneysel çalışmanın yapılması ilk kez olacaktır.

Bu tez çalışması ile kontrollü Ta ve Nb katkı oranına sahip 2D tek tabaka WSe_2 ($\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$ ve $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$) malzemelerinden literatürde ilk kez katkılı WSeS Janus

yapılarının ($W_{1-x}Nb_xSeS$ ve $W_{1-x}Ta_xSeS$) üretilmesine yönelik deneysel metodolojilerin geliştirilmesi ve elde edilecek malzemelerin kimyasal, elektronik ve optik özelliklerinin tayin edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda;

(i) WO_3 öncü tozu farklı atomik konsantrasyonlarda Ta ve Nb içeren Ta_2O_5 ve Nb_2O_5 öncü tozları ile geliştirilen deneysel yöntem ile kontrollü olarak karıştırılarak sırasıyla $W_{1-x}Ta_xO_3$ (x : 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05) ve $W_{1-x}Nb_xO_3$ (x : 0,05, 0,1, 0,2, 0,3) toz karışımları elde edilmiştir.

(ii) $W_{1-x}Ta_xO_3$ ve $W_{1-x}Nb_xO_3$ malzemelerin yapısal ve kimyasal özellikleri XRD, SEM/EDS ve XPS ile tayin edilmiştir.

(iii) Sırasıyla $Ta_xW_{1-x}O_3$ ve $Nb_xW_{1-x}O_3$ öncü toz karışımları CVD kullanılarak termal selenizasyonu ile Ta ve Nb katkılı 2D WSe_2 tek tabaka yapıları ($Ta_xW_{1-x}Se_2$ ve $Nb_xW_{1-x}Se_2$) büyütülmüştür.

(iv) Büyütülen $W_{1-x}Ta_xSe_2$ ve $W_{1-x}Nb_xSe_2$ malzemeleri OM, AFM, Raman ve PL ile karakterize edilerek Ta ve Nb katkısının bu yapıların morfolojisine, kimyasal ve optik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

(v) Elde edilen farklı Ta ve Nb atomik konsantrasyonunda olan 2D $W_{1-x}Ta_xSe_2$ ve $W_{1-x}Nb_xSe_2$ tek tabaka malzemelerin üst yüzey Se atomik tabakasının malzeme üniform yapısı bozulmadan Endüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) ile sökülmesi ve eş zamanlı CVD ile sülfürleme yapılmasıyla Janus $W_{1-x}Ta_xSeS$ ve $W_{1-x}Nb_xSeS$ malzemeleri literatürde ilk kez üretilmiştir.

(vi) Üretilen Janus malzemeler OM, AFM, Raman ve PL ile karakterize edilerek Ta ve Nb katkısının Janus $WSeS$ tek tabakalı kristallerin morfolojisini, yapısal, kimyasal ve optik özelliklerini nasıl değiştirdiği incelenmiştir.

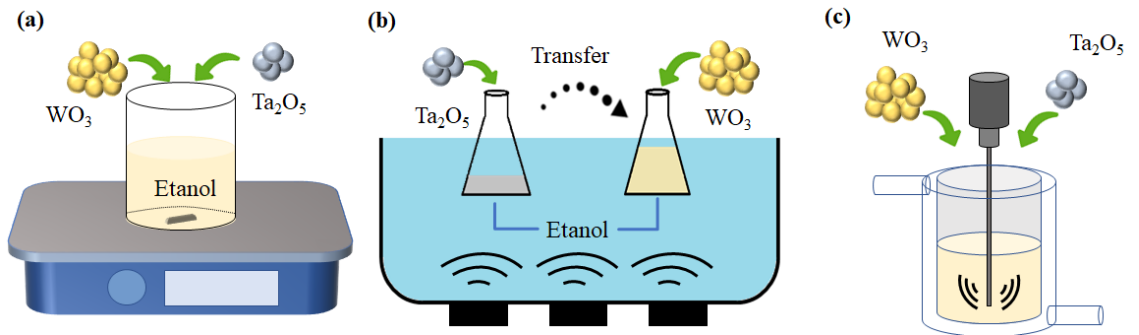
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Katkılı WO₃ Tozlarının Elde Edilmesi

Çalışmada ilk olarak Ta katkılı WO₃ tozları katı hal reaksiyon yöntemi ile WO₃ ve Ta₂O₅ tozları atomik olarak W'ye oranla sırasıyla % 1, 2, 3, 4 ve 5 Ta içeren katkı konsantrasyonunu sağlamak için gerekli miktarlarda alınmıştır. İkinci olarak bir önceki adımda belirtilen tozlar arasında etkileşimi artırmak için bu tozların karıştırılması gereklidir. Bunun için karıştırma ve harmanlama işlemi yapılarak belirli malzemelerin bir arada birikmesini yani homojen olmayan karışımı önler ve parçacık büyüklüğünü azaltır. İstenilen homojen katkılama için uygun yöntem ve parametrelerin belirlendiği optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Katkılama deneylerinin optimizasyonu için katkılama yöntemi, işlem süresi, çözücü etkisi ve ultrasonik homojenizatörün genlik-çevrim etkileri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimizaze edilen deneysel prosedür atomik olarak W'ye oranla sırasıyla % 5, 10, 20 ve 30 Nb içeren katkı konsantrasyonunu sağlamak için Nb₂O₅ ve WO₃ tozlarının karıştırılmasında da kullanılmıştır.

3.1.1 Ta katkılı WO₃ tozlarının elde edilmesi

Ta katkılı WO₃ tozunun hazırlanmasında sırasıyla manyetik karıştırıcı (Şekil 3.1.a), sonikasyon banyosu (Şekil 3.1.b) ve ultrasonik homojenizatör (Şekil 3.1.c) yöntemleri denenmiş olup SEM ve EDX ile incelenmiştir.



Şekil 3.1. Ta katkılı öncü tozun hazırlanmasında kullanılan farklı yöntemlerin şeması (a)Manyetik karıştırıcı (b) Sonikasyon banyosu (c) Ultrasonik homojenizatör.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bunun için % 3 Ta katkılı WO_3 malzemesi kullanılarak deneysel prosedür optimize edilmiştir. Ta katkılı WO_3 üretilmesinde kullanılan katkı yöntemleri Şekil 3.1.'de şematize edilen yöntemler kullanılmıştır.

(a) Manyetik karıştırıcı ile atomca W'ye oranla % 3 Ta katkılı 1g toz karışımı elde etmek için 971 mg WO_3 (% 99,995 Sigma Aldrich) ve 38,1 mg Ta_2O_5 (% 99 Sigma Aldrich) 25 ml etanol içerisinde karıştırılmıştır. Toz çözeltisi $25^{\circ}C$ 'de, 650 rpm dönüş hızında 24 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. İşlem sonunda 24 saat süre ile çözücü buharlaştırılarak katkılı toz elde edilmiş ve alümina potada $900^{\circ}C$ 'de 4 saat kalsine edilmiştir.

(b) Sonikasyon banyosu ile atomca W'ye oranla % 3 Ta 100 mg katkılı toz karışımı elde etmek için 25 ml etanol içerisine 97,3 mg WO_3 ve 15 ml etanol içerisine 2,8 mg Ta_2O_5 ayrı ayrı eklenip 1 saat süreyle ultrasonikasyon işlemine tabi tutulduktan sonra, yine ultrasonikasyon altında 30 dakika boyunca Ta_2O_5 çözeltisi WO_3 çözeltisine küçük miktarlarda (0,5 mL'lik miktarlarda) transfer edilmiştir. Toplam 40 ml'lik çözelti 6 saat ultrasonikasyon işlemine tabi tutularak işlem sonunda etanol uzaklaştırılıp elde edilen toz $900^{\circ}C$ 'de 4 saat kalsine edildi.

(c) Ultrasonik homojenizatör ile W'ye oranla % 3 katkılı 100 mg toz elde etmek için ilk olarak 1g WO_3 40 ml etanol çözeltisinde 6 saat ön işleme tabi tutuldu. Etanol $80^{\circ}C$ 'de uzaklaştırılıp $900^{\circ}C$ 'de 4 saat kalsine edilerek ön işlem görmüş WO_3 tozu elde edilmiştir. %3 katkılı toz elde etmek için 97,3 mg ön işlem görmüş WO_3 tozu yeniden 25 ml Etanol çözeltisine alınırken 2,8 mg Ta_2O_5 tozu 15 ml etanol içerisinde sonikasyon banyosunda 1 saat tutulduktan sonra 30 dk boyunca eşit aralıklarla WO_3 çözeltisine aktarılmıştır. Elde edilen çözelti 6 saat ultrasonik homojenizatörde %100 genlik ve 0,8 s çevrimle işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda etanol uzaklaştırılarak elde edilen katkılı toz alümina potada $900^{\circ}C$ 'de 4 saat süre ile kalsine edildi.

Elde edilen tüm malzemeler SEM ve EDX ile karakterize edilerek (Şekil 4.3) sonuçlar bulgular kısmında tartışılmıştır.

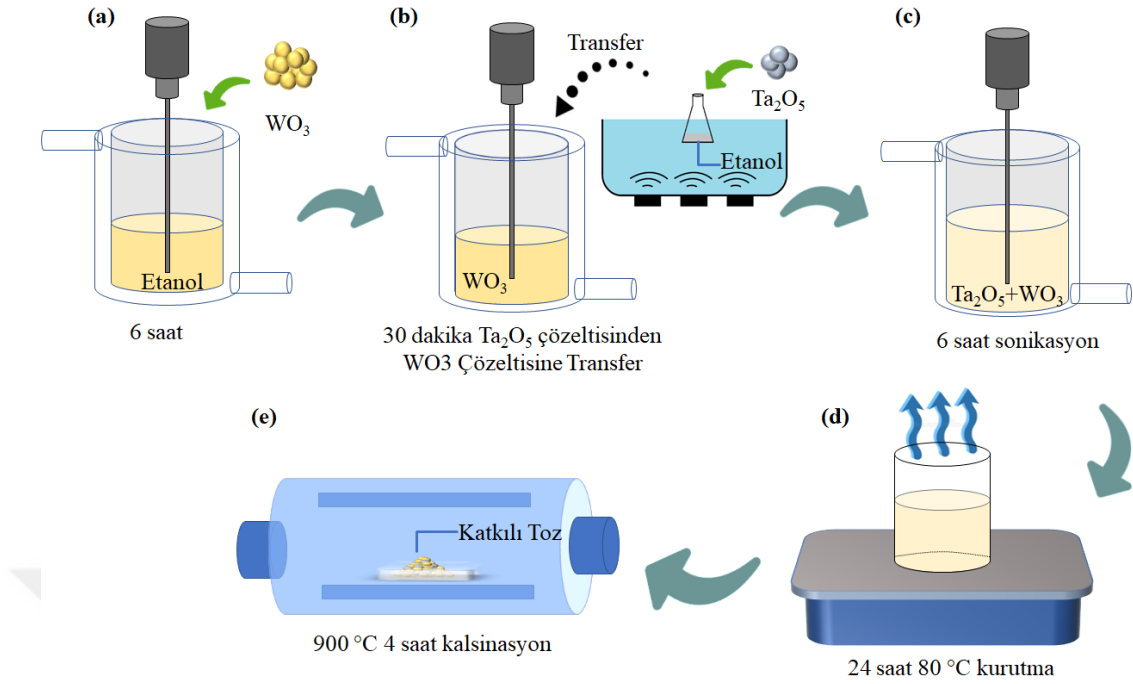
3.1.2 Ultrasonik homojenizatör yönteminde işlem süresinin WO₃ tozunun tane boyutuna etkisinin incelenmesi

Ta katkılanması öncesinde WO₃ tozunun tane boyutunu küçültmek WO₃'ün yüzey alanını arttırmak amacıyla 1 gr WO₃ tozu 50 ml etanol içerisinde sırasıyla 2, 4 ve 6 saat sürelerinde ultrasonik homojenizatör de ön işleme tabi tutulmuştur. 2, 4 ve 6 saatlik periyotlarda işlem gören WO₃'ün tane boyutundaki değişimler SEM ile görüntülenmiştir ve sonuçlar bulgular bölümünde tartışılmıştır (Şekil 4.4).

3.1.3. Ultrasonik homojenizatör yöntemiyle tane boyutu küçültülen WO₃ tozunun Ta ve Nb ile katkılanması

Şekil 3.2'de şematize edildiği üzere Ta içeren Ta₂O₅ tozundan 2,8 mg alınarak 15 ml etanol içerisinde sonikatör banyo kullanılarak 30 dakika süre işleme tabi tutulmuş ve sonikasyon işlemi devam ederken çözeltiden 30 dakika boyunca Ta₂O₅ çözeltisinden ultrasonik homojenizatör deki 97,3 mg WO₃ tozu içeren 25 ml etanol çözeltisine içerisinde transfer edilerek 40 ml toplam çözelti 6 saat süren işlem neticesinde Ta katkılı WO₃ tozu elde edilmiştir. Çözücü buharlaştırılarak uzaklaştırılmış ve elde edilen malzeme 900 °C 'de 4 saat kalsine edildikten sonra SEM ve EDX ile incelenerek sonuçlar bulgular bölümünde tartışılmıştır. (Şekil 4.5.a).

Ayrıca çözücü olarak kullanılan etanolün yanı sıra aynı prosedür takip edilerek sırasıyla izopropil alkol ve hekzan ortamlarında yapılan işlemlere göre Ta katkılı WO₃ malzeme özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Elde edilen malzemeler SEM ve EDX ile analiz edilmiştir (Şekil 4.5.b-c).



Şekil 3.2. Ta katkılı WO₃ üretiminde kullanılan deneysel prosedürün şematize edilmesi

3.1.4. Ultrasonik homojenizatör yönteminde kullanılan genlik ve çevrim parametrelerinin WO₃ tozuna Ta katkılama verimine etkisinin incelenmesi

Ta içeren Ta₂O₅'in WO₃ transfer edilip ultrasonik homojenizatörle 6 saat süren işlemi için homojenizatörün genliği ve çevriminin katkılamaadaki etkisi incelenmiştir. İlk olarak % 50 genlik ve 0,5 s'de yapılan işlem ikincide % 100 genlikte ve 0,8 s'de yapılmıştır SEM ve EDX sonuçları bulgular bölümünde tartışılmıştır (Şekil 4.6).

Böylece optimizasyon parametreleri belirlenerek Şekil 3.2'deki sistem oluşturuldu ve % 1-5 oranlarındaki katkı tozlar ilk olarak 6 saat ultrasonik homojenizatörde sulu etanol ortamında ön işleme tabi tutuldu ardından homojen bir karışım elde etmek için sonikasyon banyosunda etanol içinde çözdürülmüş Ta₂O₅ 30 dakika boyunca aralıklarla WO₃ içerisine eklendi. Toplam çözelti 6 saat sonikasyona tabi tutuldu. Homojenleştirme işleminden sonra 24 saat 90°C'de kurutuldu ve 900°C 4 saat kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Üretilen tozların SEM ve EDX sonuçları bulgular bölümünde tartışılmıştır (Şekil 4.7).

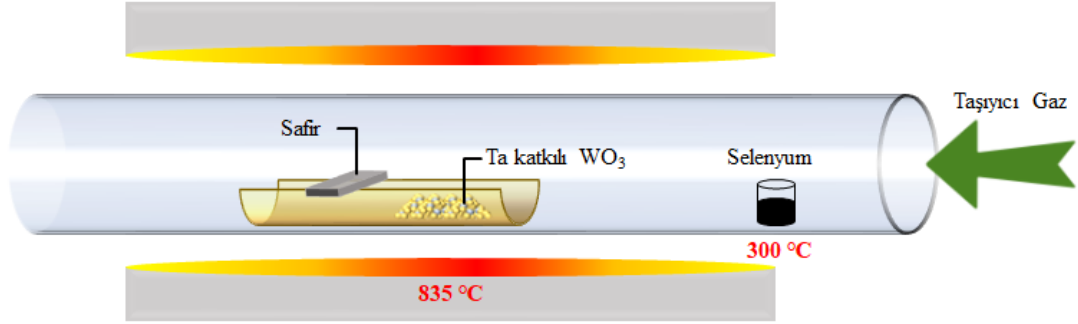
Çalışmanın devamında Nb katkılı öncü tozlar da üretilerek bu tozlardan CVD ile Nb katkılı WSe₂ pulları elde edilmesi amaçlanmıştır. Bunun için Ta katkılama optimize edilen Şekil 3.2'deki prosedür takip edilerek ultrasonik homojenizatör ile 100 mg %5, %10, %20, %30 Nb katkılı öncü toz elde etmek için ilk olarak 1g WO₃ (%99,995 Sigma Aldrich) 40 ml etanol çözeltisinde 6 saat ön işleme tabi tutulmuştur. Etanol 80°C'de uzaklaştırılıp 900 °C'de 4 saat kalsine edilerek ön işlem görmüş WO₃ tozu elde edilmiştir.

%5-30 Nb içeren (atomik olarak Nb: W oranı baz alınarak) katkılı toz elde etmek için hesaplanan oranlarda tartılan ön işlem görmüş WO₃ tozu yeniden 25 ml etanol çözeltisine alınırken Nb₂O₅ tozu 15 ml etanol içerisinde sonikasyon banyosunda 1 saat tutulduktan sonra 30 dk boyunca eşit aralıklarla WO₃ çözeltisine aktarılmıştır. Toplam 40 ml çözelti 6 saat ultrasonik homojenizatör de %100 genlik ve 0,8 s çevrimle işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda etanol uzaklaştırılarak elde edilen katkılı toz alümina potada 900 °C de 4 saat kalsine edilmiştir.

Elde edilen tüm malzemeler SEM ve EDX ile karakterize edilerek sonuçlar bulgular kısmında tartışıldı (Şekil 4.8).

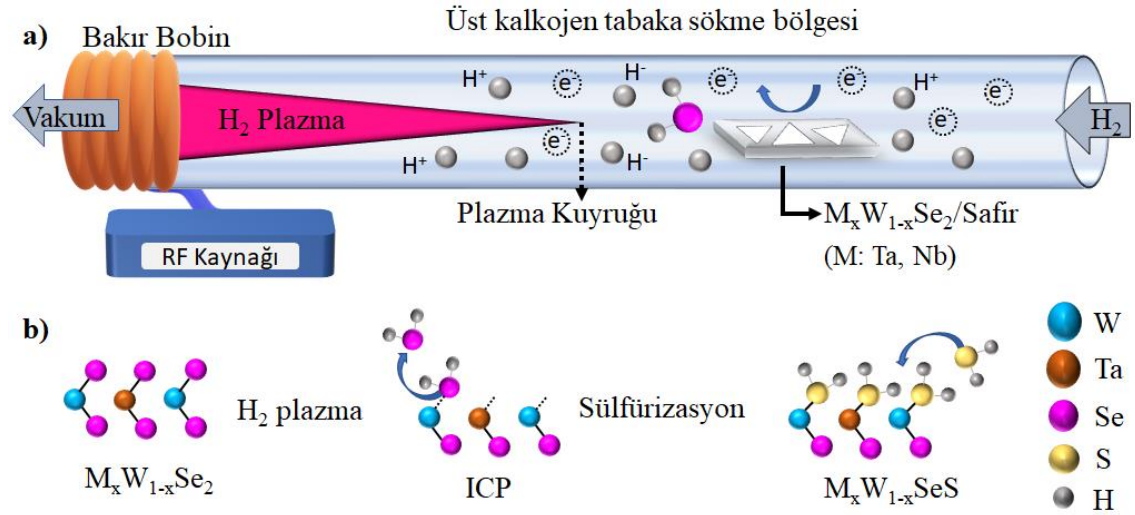
3.2. Ta ve Nb Katkılı 2D WSe₂ ve Janus WSeS Tekil Tabakaların Büyütülmesi

Hazırlanan % 1-5 Ta katkılı WO₃ tozları kullanılarak ilk olarak kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile (Şekil 3.3) tek tabaka katkılı WSe₂ yapıları safir altlıklar üzerine büyütülmüştür. CVD yöntemi ile 2D TMDC malzeme büyütülmesinde temel zorluk WO₃ gibi öncü tozların yüksek erime ve buharlaşma sıcaklıklarından dolayı yüksek çalışma sıcaklıklarının gerekmesidir. Bu zorluğu aşmak ve yanal büyümeyi desteklemesi açısından CVD sisteminde katalizör olarak altın kaplı quvars pota kullanılarak altın buharı katalizör olarak dahil edilmiştir (Chen et al. 2020). Tek tabaka Ta katkılı WSe₂ yapıların büyütülmesinde 25 mg öncü katkılı toz fırının merkezi 835 °C'de altın pota içerisine yerleştirilip Selenyum 300 °C olacak şekilde merkezden 17 cm uzaklıkta konumlandırılmıştır. Fırın rampası 38 °C/dk ve büyütme süresi 1,5 dakikadır. Taşıyıcı gaz olarak 28,5 sccm Ar/1,5 sccm H₂ kullanılmıştır.



Şekil 3.3. CVD yöntemi ile 2D malzemelerin üretilmesinin şematize edilmesi

Ta katkılı Janus WSeS tek tabakalı yapıları bunların öncüleri olan WSe₂ yapıdan üst kalkojen tabakanın daha hassas bir şekilde süpürülmesi yoluyla elde edilmiştir. WSe₂'nin üstte bulunan Se tabakasını yapının geri kalanında hasar yapmadan sökülebilmesi plazma parametrelerinin çok hassas kontrolü ile mümkün olmuştur. Yapılan pek çok uygulama sonunda; 5 sarımlık bir RF halkasına 15 W'lık bir RF gücü uygulanarak H₂ gazı akışında ve 300 mtorr düşük basınç altında plazma oluşturulmuştur ve WSe₂ tekil tabakası oluşan ICP plazmanın (Şekil 3.4.a) merkezinden 18 cm uzaklığa konularak 10 dk'lık plazma işleminden sonra Se tabakası sökülüştür ve ardından vakum bozmadan sülfürleme işlemi H₂ gazı kesilerek 350 °C'de 30 dakika Ar akışında 50 torr basınç altında yapılmıştır ve katkısız/Ta katkılı WSeS üretilmiştir.



Şekil 3.4. ICP'nin kullanıldığı deney düzeneği ile WSeS Janus yapının üretim (a) şematığı ve (b) mekanizması.

Nb katkılı WSe₂ tanakalarının büyütülmesi için Ta katkılı WSe₂ tabakalarının büyütülmesinde kullanılan CVD parametreleri kullanılarak sırasıyla % 5, % 10, % 20 ve

% 30 katkılı tozlarından 25 mg altın potaya yerleştirilerek Şekil 3.3'deki CVD sisteminde büyütüldü. Büyütülen Nb katkılı WSe₂ tabakaları Şekil 3.4'de gösterilen plazma sistemiye üst tabakadaki selenyum atomları Ta katkılı WSeS üretimine benzer şekilde ve aynı parametreler ile (Şekil 3.4.b) sökülerek termal sülfürizasyon yöntemiyle sülfür atomları ilave edilmiştir ve Nb katkılı WSeS tabakaları elde edilmiştir.

3.3. Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1 X-ışını kırınım ölçümleri

X-ışını kırınımı (X-Ray) bir x-ışını demetinin kristal numuneye belirli açılarda gönderilerek kırınımına uğraması sonucu kırınımına uğrayan ışığın ölçülmesi sonucu kristalin atomik ve moleküler kristal yapısını belirlemek için kullanılmaktadır. Bu çalışmada katkılanan WO₃ tozlarının kristal yapısı, faz türleri incelenerek katkı elementlerinin WO₃ yapısı içerisinde herhangi bir faz değişimine neden olup olmadıkları, yapı içerisindeki katkı atomu dağılımı gibi özellikler incelenmiştir. Katkılı tozların kristal yapıları Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Cu-K α ($\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$) kaynağında kullanılan bir X-ışını Kırınım Cihazı (GNR X-Ray Explorer) (XRD), ile 10 ° ila 90 ° arasında değişen açılarda kullanılarak analiz edilmiştir.

3.3.2 Taramalı elektron mikroskop ve enerji dağılım spektrometri ölçümleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak odaklanmış elektron demeti ile numune yüzeyi taratılarak elektronlar ile numune yüzeyindeki atomların etkileşip geri yansıyan elektronların ölçülmesi ile malzeme ve yüzey özellikleri hakkında bilgi edinilmektedir. Sisteme entegre edilen Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDX) ile de numune içerisindeki elementel içerik belirlenebilmektedir. Bu aşamada katkılı WO₃ tozlarının hem morfolojik özellikleri hem de elementel içerikleri belirlenerek tozlara katılan Ta içeriği hakkında bilgi edinilmiştir.

Katkılı tozların yüzey morfolojileri Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM

FEI-Quanta 250) ile ~10-15 kV kaynak ile incelenmiştir. Aynı zamanda tozlara ait element içeriği SEM ile kombine sistem olan EDX ile incelenmiştir. 2D malzemelerin yüzey özellikleri de SEM ölçümleri ile analiz edilmiştir.

3.3.3 X-ışını fotoelektron spektroskopisi ölçümleri

Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi, katkılı tozların hem atomik içeriğin hem de katkı elementlerinin valans durumlarının tam olarak belirlenmesinde kullanılmıştır. Katı hal reaksiyon yöntemi ile elde edilen katkılı WO_3 tozlarının XPS ölçümleri Dokuz Eylül üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezinde bulunan bir Al-K α ışınlama kaynağı ile donatılmış bir Thermo Scientific K-Alpha XPS cihazı ile gerçekleştirildi; ayrıca numunelerin element bileşimini ve yüzey kimyasını belirlemek için 400 μ m çapında bir ışın boyutu kullanılmıştır. XPS tarama spektrumu, tek bir noktadan 20 kez taranarak 10 ve 1350 eV arasında elde edilmiştir.

3.3.4 Optik mikroskop ölçümleri

Optik mikroskop ile Si/SiO₂ ve safir gibi altlıklar üzerine CVD ile büyütülen katkısız ve katkılı 2D WSe₂ ve WSeS tabakaların yüzey morfolojisi görüntülenmiştir. CVD ile sentezlenen 2D tabakalar Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Optik mikroskop (Zeiss Axioscope 5) ile 10x-20x-50x-100x mercekler altında incelenmiştir.

3.3.5. Raman ölçümleri

Raman saçılması kristal yapının karakteristik optik fononlarını göstermede etkili olduğu için üretilen 2D malzemelerin yapısal özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır. Raman analizleri Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma Merkezi (DAYTAM) laboratuvarlarında bulunan 532 nm dalga boyuna ve 0,7 mWatt lazere sahip WITec alfa 300 R Micro-Raman spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

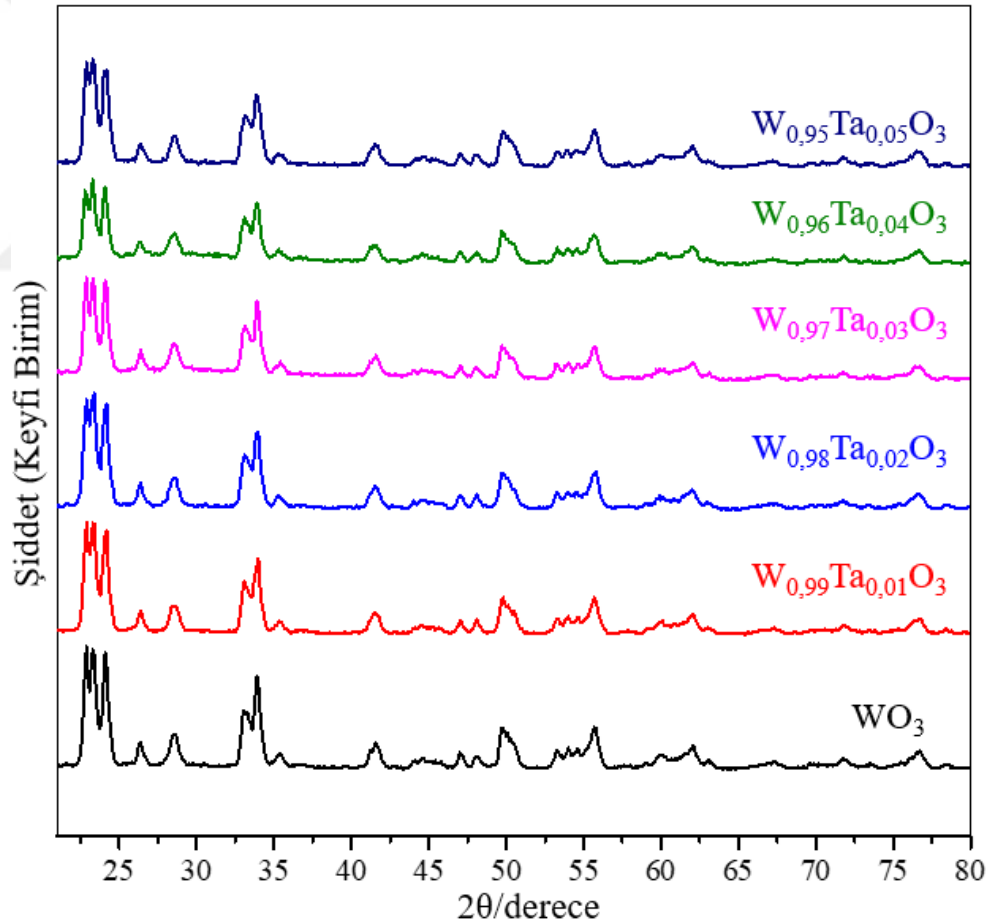
3.3.6. Atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) çalışma prensibi olarak esnek bir manivela ve buna bağlı sivri bir ucun malzemenin yüzeyini algılamasına dayalı olarak çalışan bir sistemdir. Çoğunlukla Si/SiN malzemelerinden yapılan manivela ucundaki sivri uç numune yüzeyine yaklaşır ve uç ile numune arasındaki kuvvetler nedeni ile esneyen manivelanın üzerine düşen lazer ışığının ölçülmesi ile yüzey özellikleri elde edilir. Bu çalışmada AFM ölçümü ile 2D tabakaların yüzey özellikleri ve tabaka kalınlıkları belirlenmiştir. CVD ile büyütülen 2D malzemelerin yüzey morfolojisi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma Merkezi (DAYTAM) laboratuvarlarında bulunan Hitachi AFM 5100 N ile dinamik kuvvet modunda incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Katkılı WO₃ Tozlarının XRD Ölçümleri4.1.1. Ta katkılı WO₃ tozlarının XRD ölçümleri

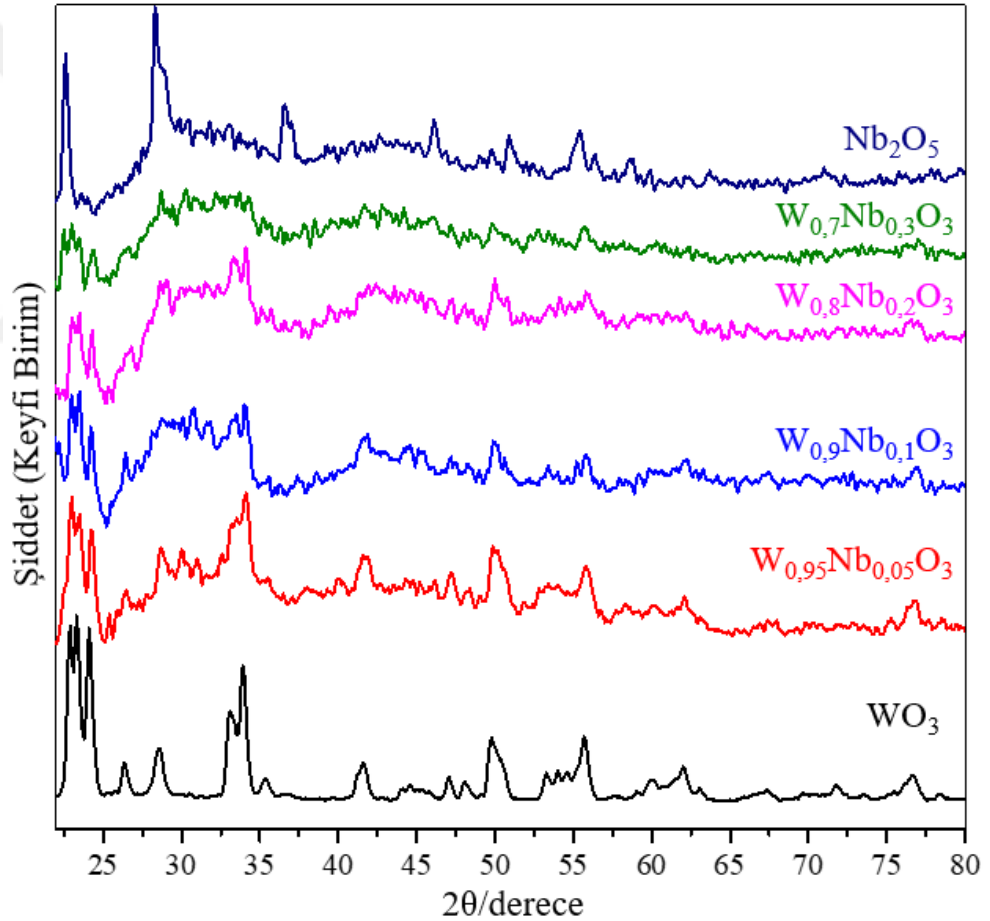
İlk olarak hazırlanan WO₃ ve Ta katkılı WO₃ tozlarının XRD ölçümlerine ait desen Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi elde edilen bütün XRD pikleri JCPDS card no: 20-1324 ile uyumlu polikristal orthorhombic WO₃’e aittir. Bu veriler literatür ile ayrıca uyumlu olup (Ghasemi et al.2017) Ta’ya ait herhangi bir pikin gözlenememiş olması katkının yapı içerisinde homojen dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.1. WO₃ ve % 1-5 Ta katkılı WO₃ tozlarının XRD desenleri

4.1.2. Nb katkılı WO_3 tozlarının XRD ölçümleri

Nb katkılı WO_3 tozlarından alınan XRD desenleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Nb_2O_5 tozundan alınan XRD pikleri JCPDS card no: 30-0873 ile bire bir uyum içerisindedir. Nb katkılı WO_3 söz konusu olduğunda, WO_3 tozunda $\sim 23,5^\circ$ ’de bulunan kırınım üçlü tepe noktaları, katkı oranının artmasıyla şiddetleri azalarak % 30 katkı oranında $\sim 22,5^\circ$ ’de bulunan bulunan Nb_2O_5 ’e ait yeni bir pik gözlemlenmesi katkılamanın yapıldığını göstermektedir. Katkı oranının artmasıyla pik şiddetinde meydana gelen azalmalara yapıya giren Nb’nin oluşturduğu faz değişimleri ile yeni tepe noktaları oluşturması sonucu orijinal tepelerin genişlemesinin sebep olduğu düşünülmektedir.

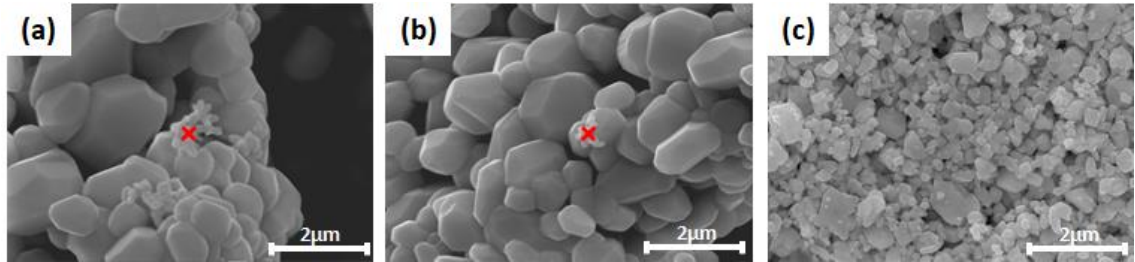


Şekil 4.2. Nb_2O_5 , WO_3 ve Nb katkılı WO_3 tozlarının XRD desenleri

4.2. SEM ve EDX Ölçümleri

4.2.1. Ta katkılı WO₃ tozlarının SEM ve EDX ölçümleri

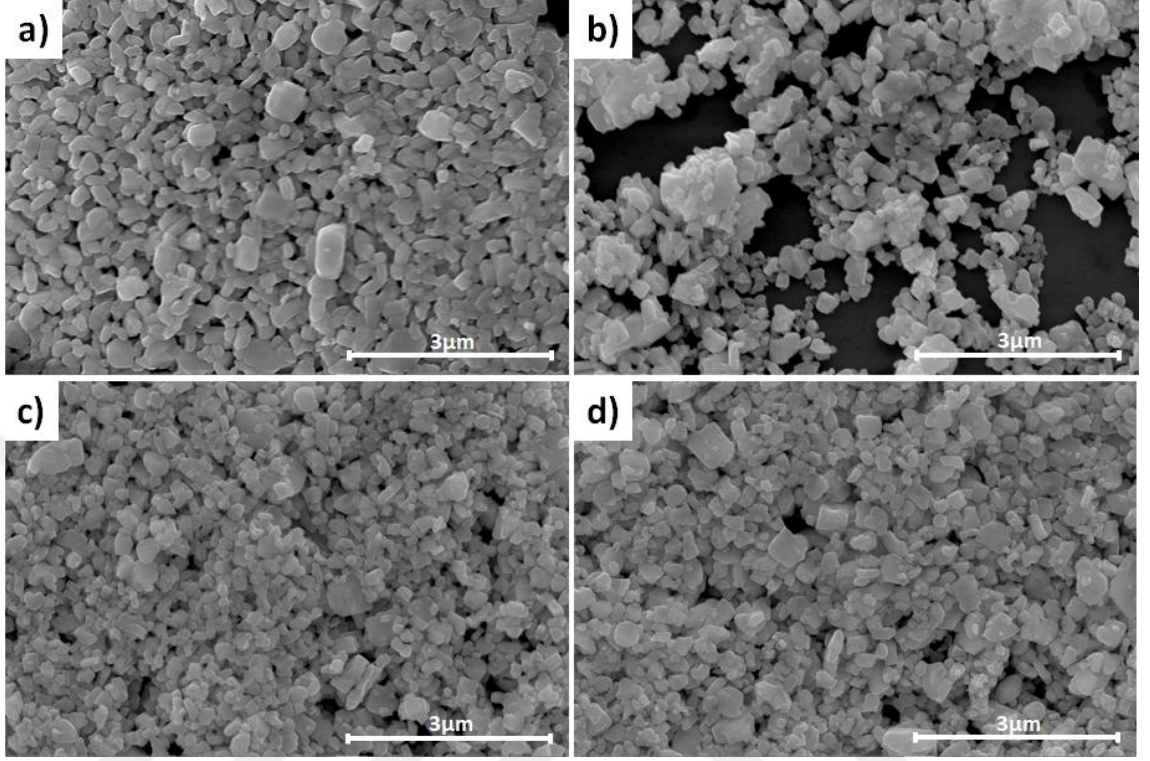
Manyetik karıştırıcı, sonikasyon banyosu ve ultrasonik homojenizatör kullanılarak elde edilen Ta katkılı malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Manyetik karıştırıcı ve sonikasyon banyosu ile yapılan katkı denemelerinde SEM görüntülerinde (Şekil 4.3.a-b) katkı malzemesinin yüzeyde kümeler halinde homojen olmayan bir dağılımda olduğu gözlemlenmiştir. Bu kümelenen yapılarıdaki kırmızı ile işaretlenen bölgelerden alınan EDX sonuçları incelendiğinde Ta oranı (atomik oran: W/Ta katkılı 0.30) çok yüksek çıkması toz karışımlarında Ta katkısının yüzeyde homojen olmayan bir dağılımda olduğu desteklenmiştir. Bu homojen olmayan dağılımlar için alınan EDX analizi Ta’nın WO₃ ile tam olarak karışmadığını göstermiştir. Ultrasonik homojenizatör kullanılarak yapılan katkılamlarda ise önceki yöntemlere kıyasla daha küçük boyutlardaki tanelerin yüzey alanını arttırdığı ve katkı tanelerinin daha homojen bir dağılım sergileyerek Ta katkısının WO₃ içerisinde karıştığı gözlenmiştir (Şekil 4.3.c). Bu yöntem ile Ta katkılı WO₃ tozları deney aşamasında % 3 katkılamanın yapıldığı model sistem üzerinden optimize etme çalışmaları yürütülerek geliştirilen uygun parametreler ile % 1, % 2, % 4, % 5 katkılı tozlar da üretilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı yöntemler ile elde edilen Ta katkılı tozların SEM görüntüleri (a) Manyetik karıştırıcı (b) Sonikasyon banyosu (c) Ultrasonik homojenizatör yöntemleriyle elde edilen malzemelerin sırasıyla alınan SEM görüntüleri.

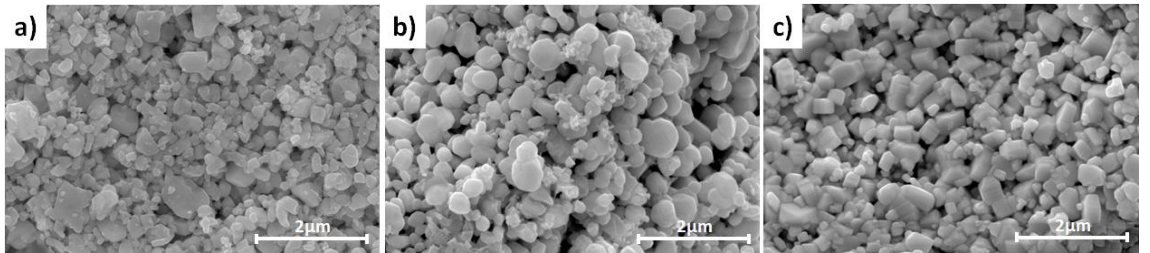
İlk olarak Ta katkılanması öncesinde WO₃ tozunun tane boyutunu küçültmek WO₃’ün yüzey alanını arttırmak amacıyla ultrasonik homojenizatörde çalışılan sürenin etkisi incelenmiştir. Başlangıç WO₃ malzemesinin(0h) tane boyutuyla kıyaslandığında 2, 4 ve 6 saatlik ön işlem gören malzemelerin tane boyutlarında küçülme olduğu görülmüştür (Şekil 4.4.a-d). Dolayısıyla 6 saat işlem gören WO₃’ün daha küçük tane

boyutu dağılımına sahip olması nedeniyle katkılama için 6 saat uygun süre olarak belirlenmiştir (Şekil 4.4.d).



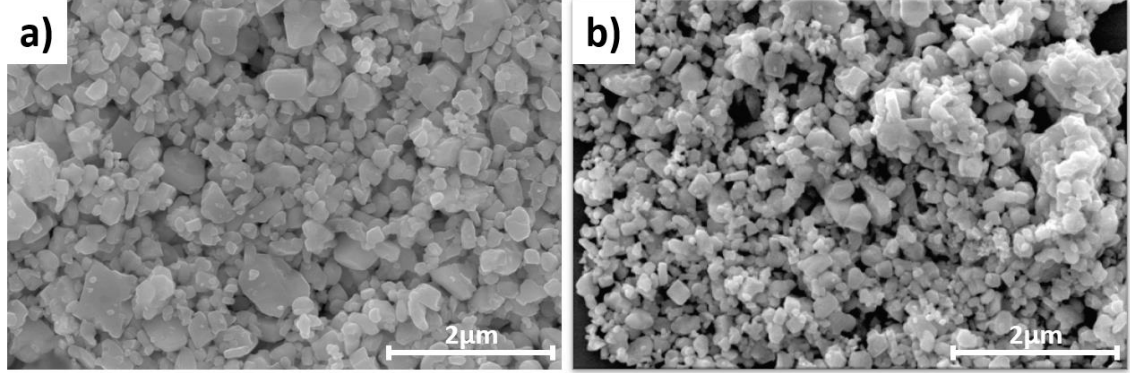
Şekil 4.4. (a-d) sırasıyla başlangıç formundaki WO₃ ve 2, 4 ve 6 saatlik periyotlarla ultrasonik homojetörle işlem gören WO₃'ün tane boyutlarını gösteren SEM görüntüleri.

Çözücü etkisini incelemek için ultrasonik homojenizatör ile katkılamada çözücü olarak kullanılan etanolün yanı sıra izopropil alkol ve hekzan ortamlarında yapılan işlemlere göre Ta katkılı WO₃ malzeme özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir (Şekil 4.5). ~20 µm² alandan alınan EDX analizinde Ta oranının hekzan ve İzopropil alkol ortamında yapılan katkılamada daha yüksek olan Etanol ortamının Ta katkılı WO₃ için uygun çözücü olduğu belirlenmiştir.

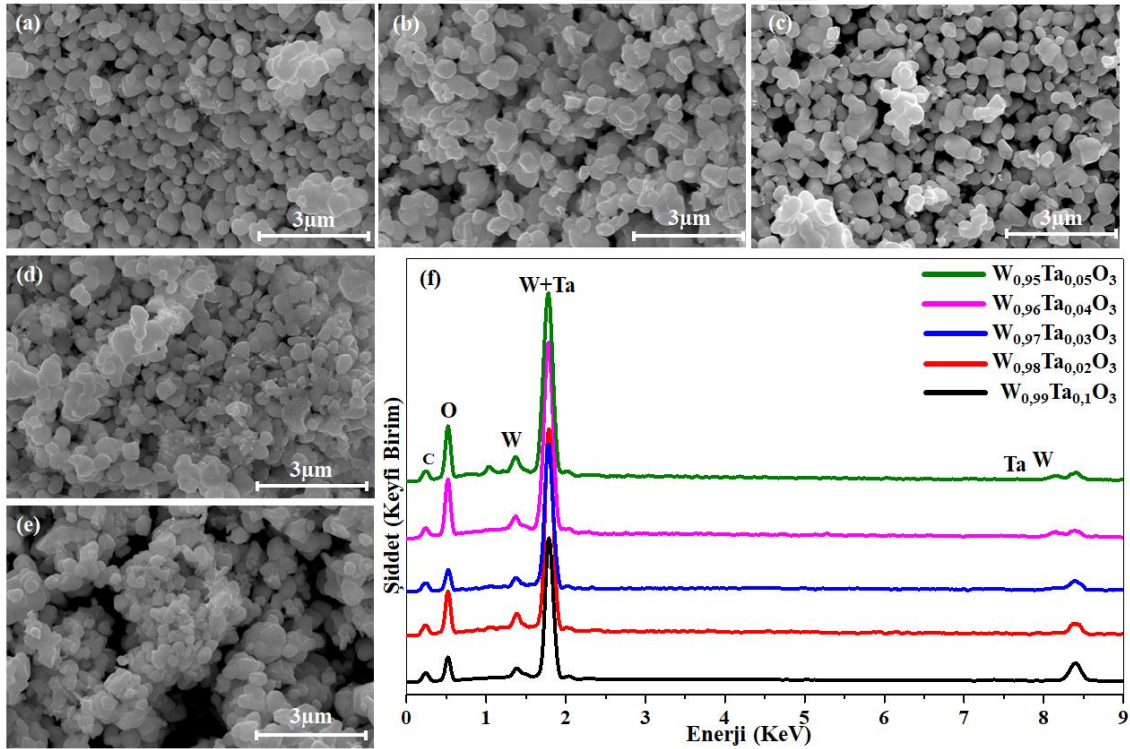


Şekil 4.5. (a) Etanol, (b) İzopropil Alkol, (c) Hekzan çözücüleri kullanılarak hazırlanmış Ta katkılı WO₃ tozlarının SEM görüntüleri.

Son olarak katkılamadaki genlik ve çevrim etkisi incelenmiştir. Artan genlik ve çevrim ile yapılan katkılamadan elde edilen tozların SEM görüntülerinde tanelerin küçüldüğü (Şekil 4.6) ve $\sim 20 \mu\text{m}^2$ alandan alınan EDX analizinde Ta katkılanan WO_3 malzemesindeki Ta oranının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6. Ultrasonik homojenizatörün (a) % 50 genlik ve 0,5 çevrimde (b) % 100 genlik ve 0,8 çevrim kullanarak hazırlanan Ta katkılı WO_3 tozlarının SEM görüntüleri.

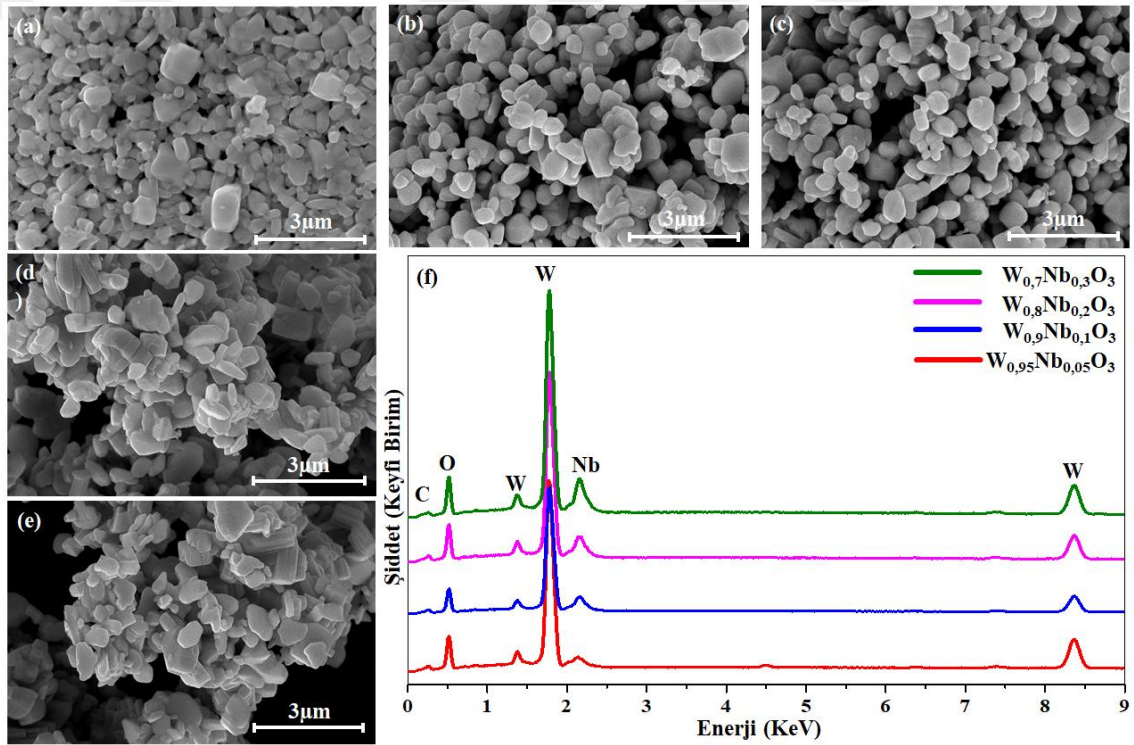


Şekil 4.7. (a) % 1, (b) % 2, (c) % 3, (d) % 4, (e) %5 Ta katkılı WO_3 tozlarının SEM görüntüleri (f) EDX spektrumları.

Optimum parametrelerin belirlenmesi ile diğer katkı oranındaki tozlar üretilip SEM ve EDX ile analiz edilmiştir (Şekil 4.7). Yüzey morfolojisi ve katkı elementinin

incelenmesi için yapılan SEM analizinde Ta_2O_5 'in WO_3 üzerinde ayrı kümelenmeleri olmadan tüm yüzeye yayıldığı gözükmetedir (Şekil 4.7. a-e). Tane büyüklükleri mikron altı boyutlarda olduğu ve farklı şekillerde tane oluşumları ayrıca SEM resimlerinden görülmektedir. Bu durum XRD spektrumlarındaki farklı yönelimdeki pikler ile uyum içerisindedir. EDX analizinde (Şekil 4.7.f) katkı oranı arttıkça Ta pik şiddetinde kademeli olarak meydana gelen artışla tantalum miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Bu ise kullanılan yöntem ile kontrollü Ta katkılamanın başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.

4.2.2. Nb katkılı WO_3 tozlarının SEM ve EDX ölçümleri



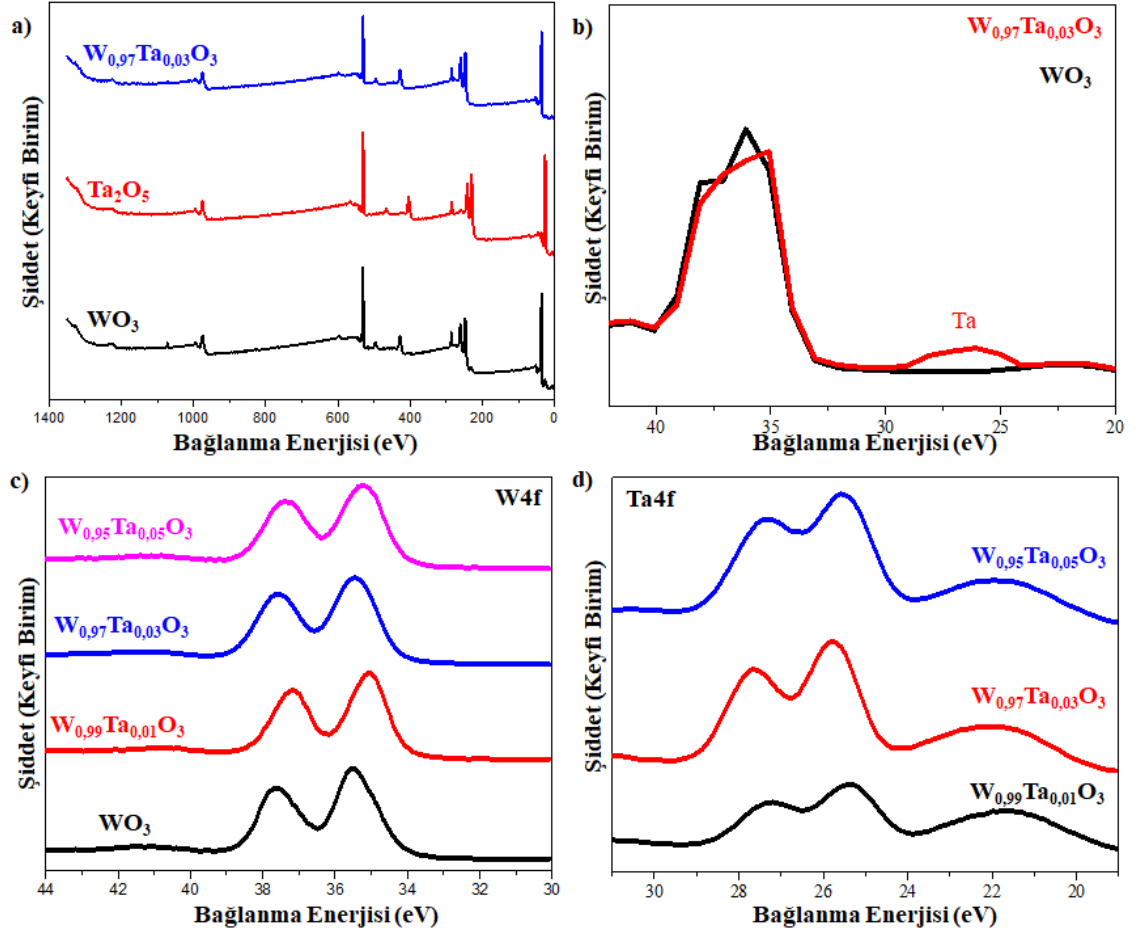
Şekil 4.8. (a) Katkısız, (b) %5, (c) %10, (d) %20, (e) %30 Nb katkılı WO_3 tozlarının SEM görüntüleri (f) EDX spektrumları.

Nb katkılı tozlarının SEM görüntülerine (Şekil 4.8.a-e) bakıldığında Nb_2O_5 'in WO_3 üzerinde herhangi bir kümelenme olmadan nispeten homojen dağıldığı ve artan Nb içeriği ile EDX spektrumunda Nb pik şiddetinin kademeli arttığı görülmüştür. Bu da Nb katkılamanın kontrollü yapıldığını göstermektedir (Şekil 4.8.f).

4.3. XPS Ölçümleri

4.3.1. Ta katkılı WO₃ tozlarının XPS ölçümleri

Elemental katkılama etkisini araştırmak için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) Ta-katkılı WO₃ ve katkısız Ta₂O₅-WO₃ tozları incelenmiştir (Şekil 4.9 a-d). Ayrıca



Şekil 4.9. XPS spektrumları (a) WO₃, Ta₂O₅ genel spektrum % 3 Ta₂O₅-WO₃, (b) C1s spektrumu, (c) W4f spektrumu, (d) Ta4f spektrumu.

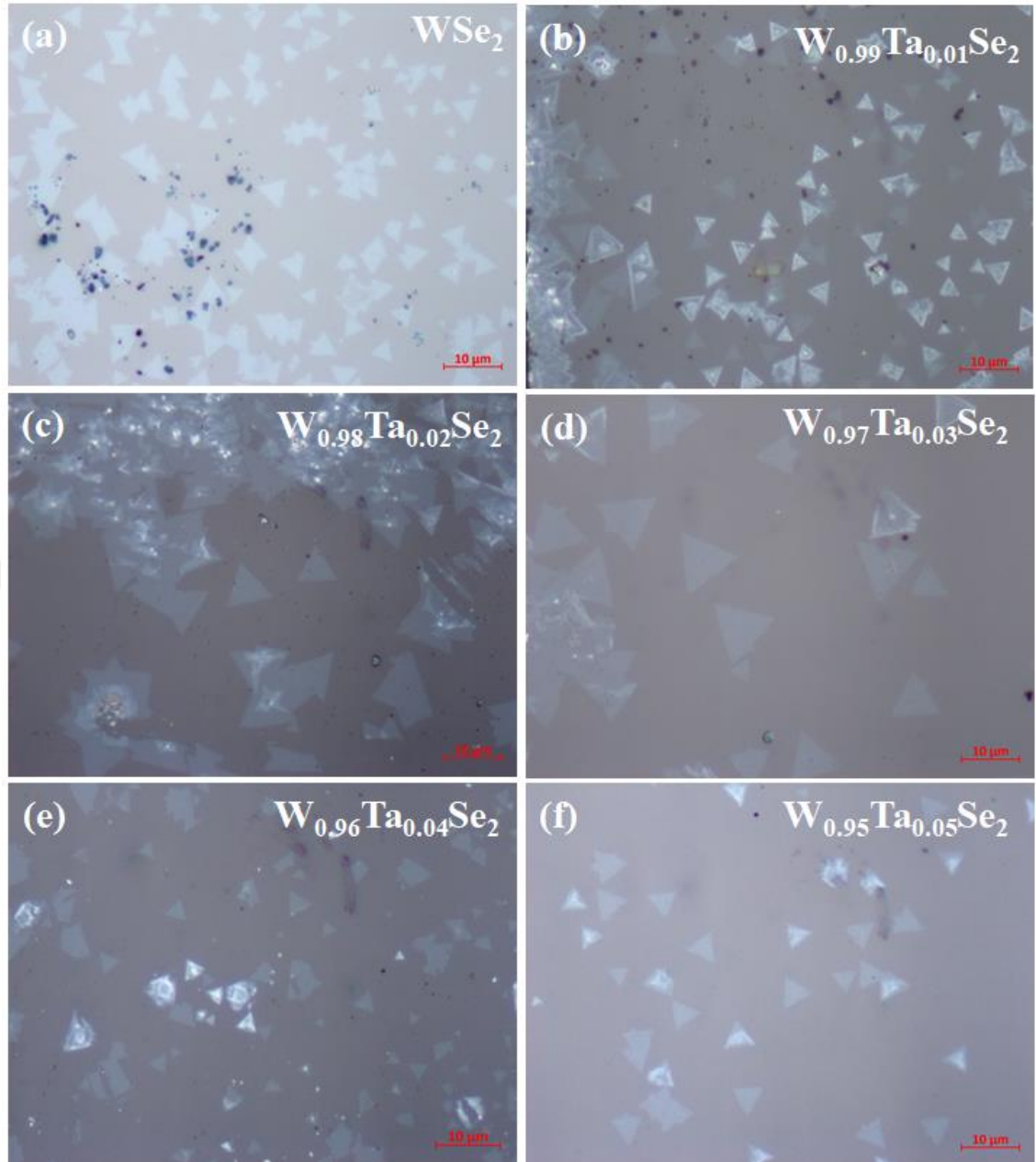
Şekil 4.9.b'de katkılı tozda WO₃ tozunda rastlanmayan pik Ta piki de gözlemlenmiştir. Şekil 4.9.c-d'de her bir elementin spektrumları da incelenerek Ta4f piklerinde katkı miktarına göre şiddetlerinde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. 27,18 eV ve 25,38 eV'deki Ta4f pikleri Ta4f_{5/2} ve Ta4f_{7/2}'e karşılık gelmekte olup Ta'nın Ta⁵⁺ formunda WO₃ yapıya girdiğini olduğunu ve Ta₂O₅'e karşılık geldiğini göstermektedir (Atanassova ve Spassov (1998)). Yine Ta katkılama ile 37,58 eV ve 35,48

eV'deki $W4f_{5/2}$ ve $W4f_{7/2}$ piklerinde düşük bağlanma enerjilerine doğru kayma gözlenmiştir. Benzer kayma Ta katkılı WSe_2 tabakalı bileşiklerinde de literatürde gözlenmiştir (Fu et al. 2017). Tüm bu sonuçlar W içerisindeki Ta katkısını desteklemektedir. Katkılı tozların genel spektrumları incelendiğinde ise katkı miktarının artması ile Ta konsantrasyonundaki kademeli artış katkılamanın kontrollü olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar ise EDX sonuçları ile uyum içerisinde dir.

4.4. Optik Mikroskop Analizleri

4.4.1. Ta katkılı WSe_2 tabakalarının optik mikroskop analizleri

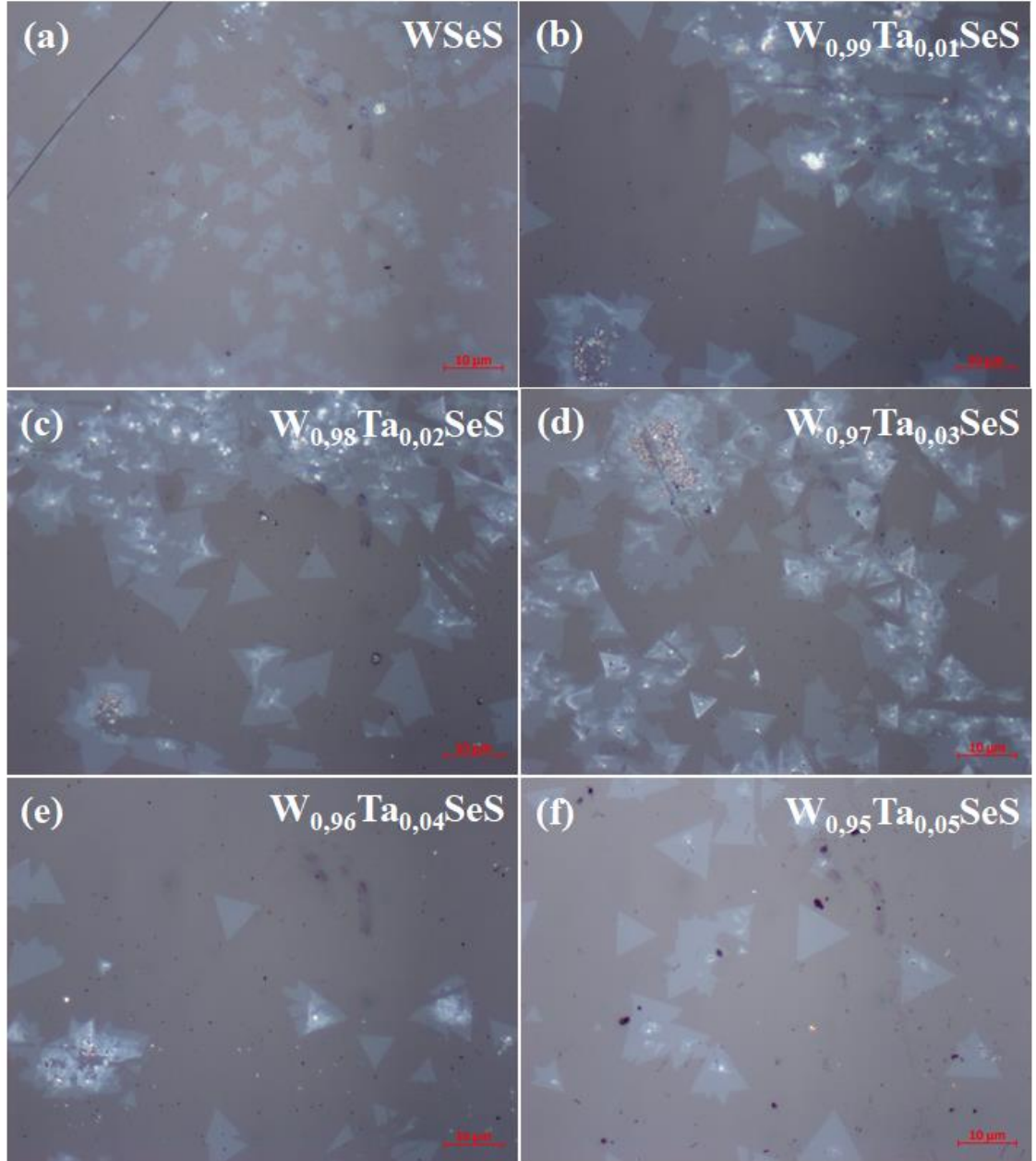
CVD ile safir altlıklar üzerinde Ta katkılı WO_3 öncü tozları kullanılarak büyütülen malzemelerin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.10.a-f) ortalama 5-10 μm büyüklüklerde üçgen ve altıgen formlarında Ta katkılı (%1-5) WSe_2 tek tabaka malzemelerin başarı ile büyütüldüğü gözlemlenmiş ve katkısız WSe_2 malzemesi ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.10. CVD büyümesi yapılan (a-f) % 1-5 WSe₂: Ta katkılı tabakaların optik mikroskop görüntüleri.

4.4.2. Ta katkılı janus WSeS tabakalarının optik mikroskop analizleri

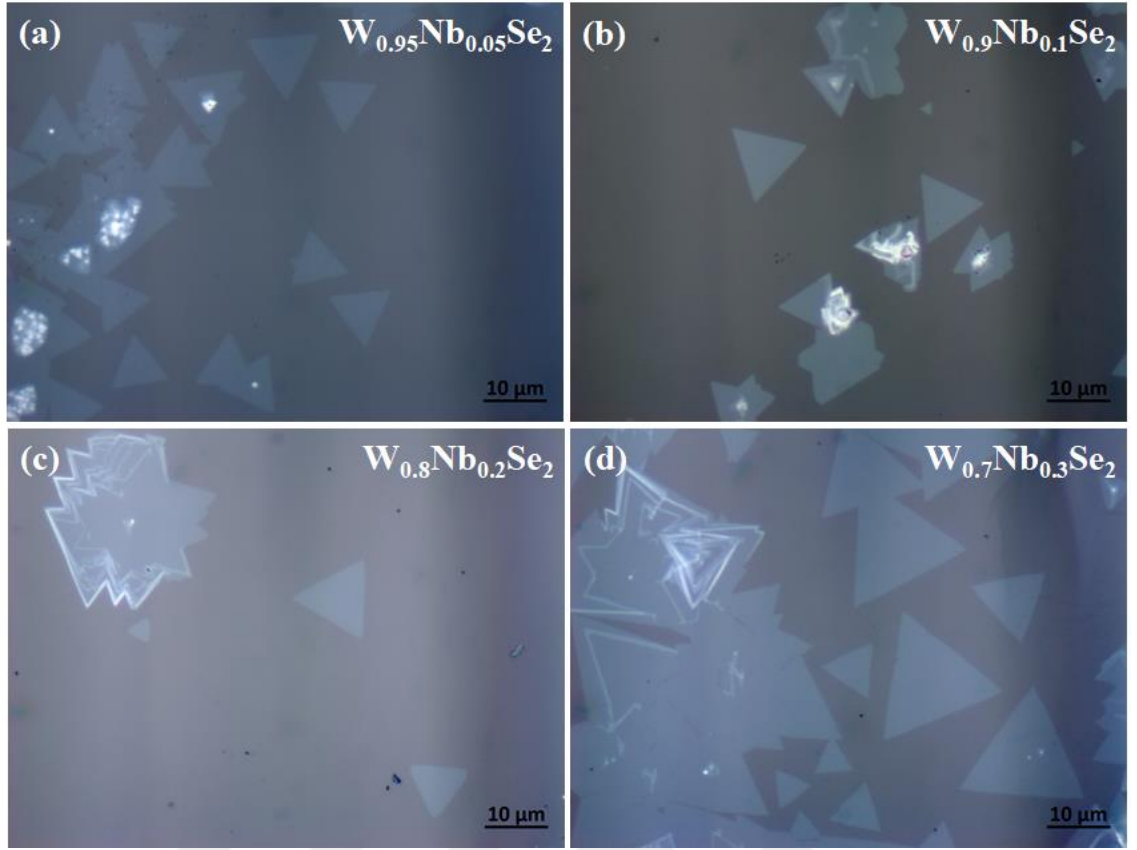
Ta katkılı WSe₂ tabakalarının ICP ve termal sülfürizasyon aşamalarından sonra optik mikroskop görüntüleri (Şekil 4.11.a-f) incelendiğinde tabakaların plazma ve sülfürizasyon sürecinde üçgensel formunu koruduğu herhangi bir tahribatın oluşmadığı gözlemlenmiştir. Buradan da kalkojen sökme işleminin sadece üst kalkojen atomlarının etkilendiği söylenebilir.



Şekil 4.11. (a) katkısız WSeS ve (b-f) % 1-5 Ta katkılı 2D WSeS tabakaların optik mikroskop görüntüleri.

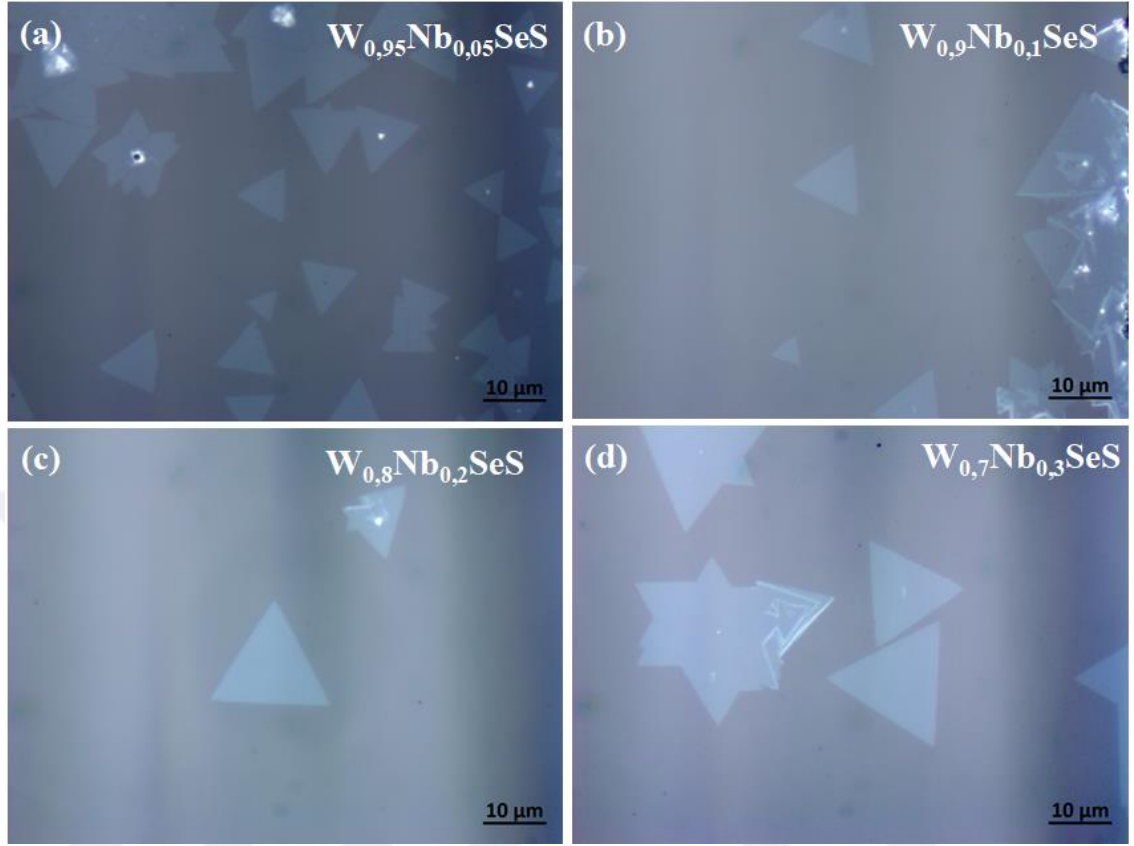
4.4.3. Nb katkılı WSe₂ tabakalarının optik mikroskop analizleri

CVD ile Nb katkılı tozlardan safir altlıklar üzerine büyütülen Nb katkılı WSe₂ pulları optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.12.a-d) ortalama 15-20 µm büyüklüklerde çoğunluğu üçgen formlarında başarı ile büyütüldüğü gözlemlenmiştir. Nb katkısı ile büyütülen pulların WSe₂ ve Ta katkılı WSe₂ pullarına kıyasla daha büyük boyutlarda üretilbildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.12. CVD büyümesi yapılan (a-d) % 5-30 WSe₂: Nb katkılı tabakaların optik mikroskop görüntüleri.

4.4.4. Nb katkılı janus WSeS tabakalarının optik mikroskop analizleri

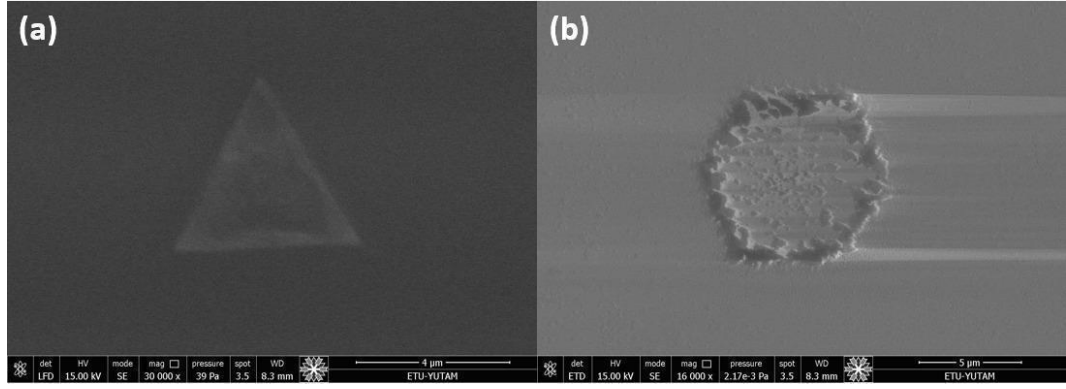


Şekil 4.13. (a) % 5 , (b) % 10, (c)% 20, (d) % 30 Nb katkılı 2D WSeS tabakaların optik mikroskop görüntüleri.

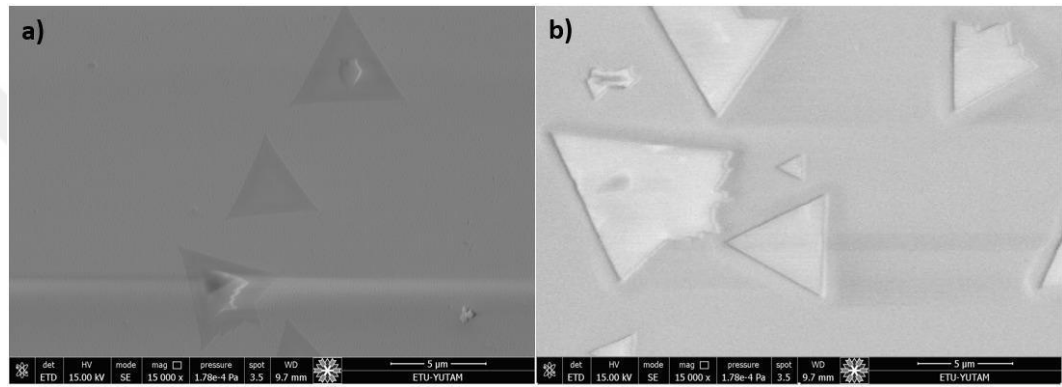
Farklı Nb atomik içeriğine sahip Nb katkılı Janus WSeS malzemelerinin optik mikroskop görüntülerinde plazma ve sülfürleme işlemleri esnasında malzemelerde herhangi bir bozunma olmadığını gözlemlenmiştir.

4.5. Ta Katkılı WSe₂ ve Janus WSeS Tabakalarının SEM Analizleri

CVD ile safir altlıklar üzerinde sentezlenen Ta katkılı WSe₂ üçgen ve altıgen tabakaları (Şekil 4.14) ve buradan oluşturulan Ta katkılı WSeS Janus yapıların (Şekil 4.15) yüzey görüntüleri ve ~5 µm boyutlarındaki üçgenlerin yapısal formları SEM ile incelendi. Katkılı WSe₂ pullarından üretilen Janus Ta katkılı WSeS pullarının üretim sonrasında yapısını koruduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 14. Ta katkılı WSe₂ tabakalarının (a) üçgen (b) altıgen yapıların, SEM görüntüleri.

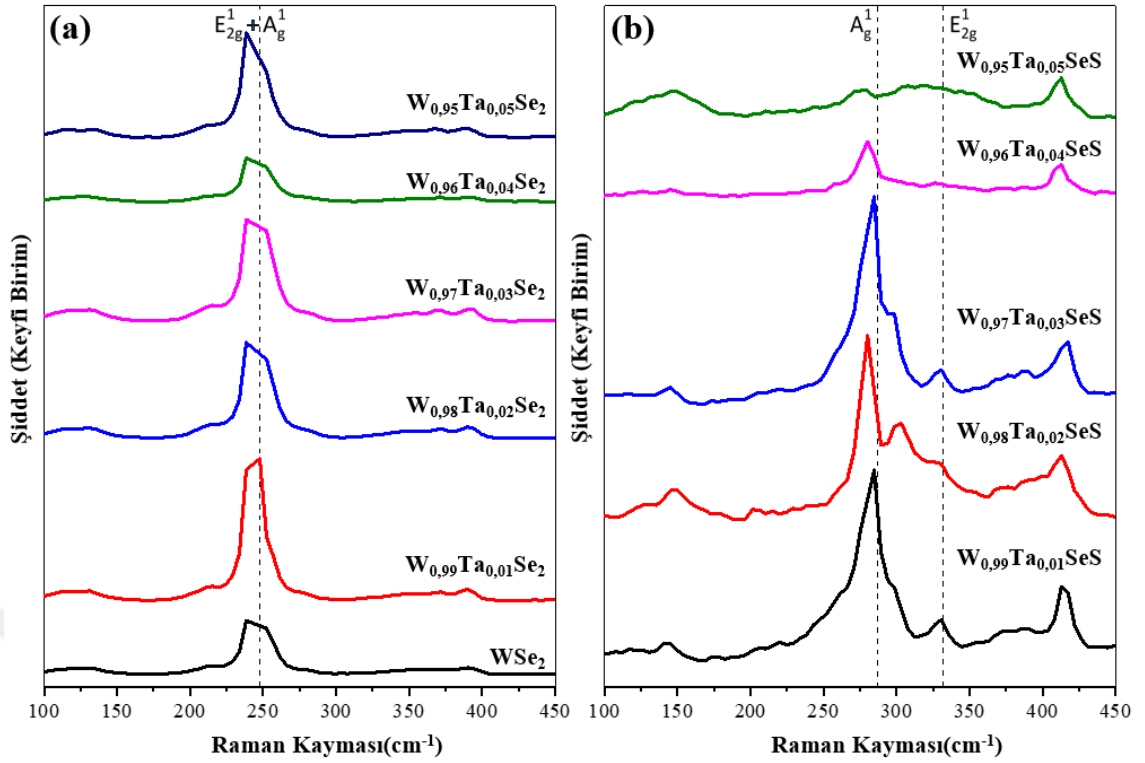


Şekil 4.15. Ta katkılı WSeS tabakalarının SEM görüntüleri

4.6. Raman Analizleri

4.6.1. Ta katkılı WSe₂ ve janus WSeS tabakalarının raman analizleri

Şekil 4.16.a. farklı Ta konsantrasyonlarına sahip Ta-katkılı WSe₂'nin Raman spektrumlarını göstermektedir. Raman spektrumları karşılaştırıldığında kırmızıya doğru kayma gözlemlenmiştir. Literatürde katkılamayla oluşan kusurlardan dolayı 250 cm⁻¹ karşılık gelen A¹_g ve E_{2g} dejenere piklerindeki kırmızıya kayma, Ta atomlarının WSe₂ üzerindeki p tipi katkılama etkisiyle A¹_g moduna baskın olarak atfedilir (Chen et al. 2014).



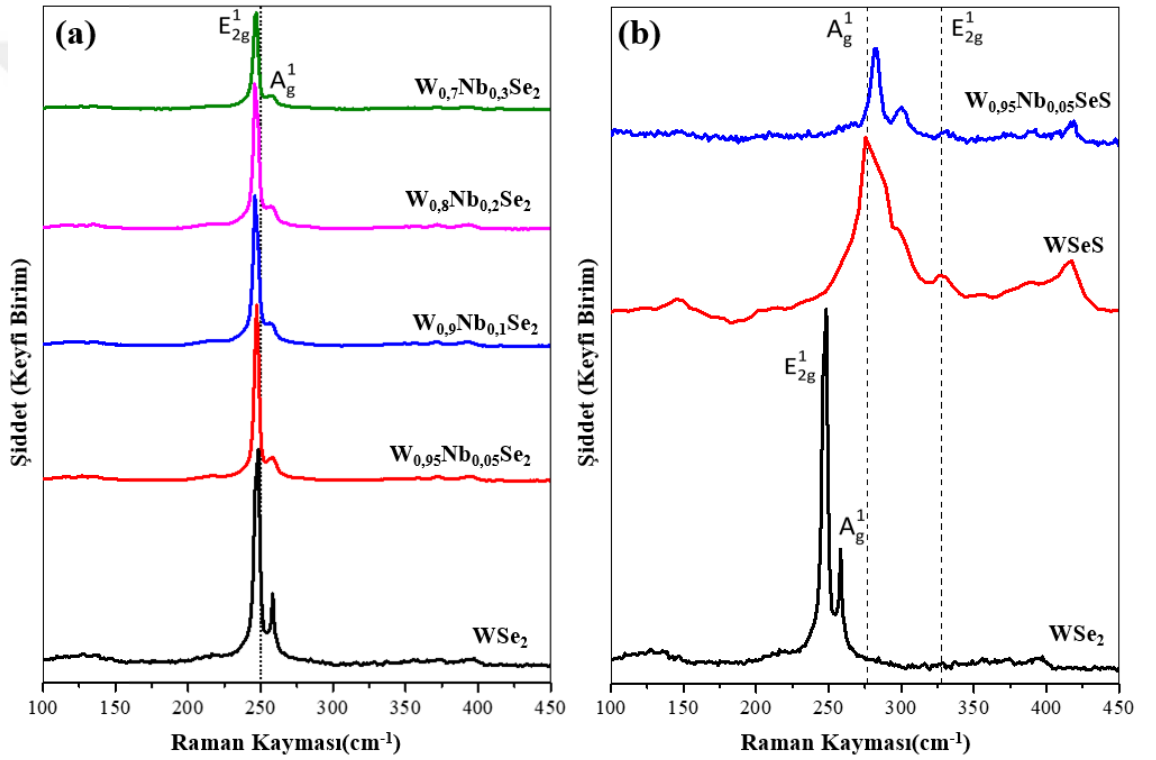
Şekil 4.16. (a) CVD ile büyütülen katkısız ve % 1-5 WSe₂: Ta katkılı WSe₂ tabakaların, (b) Katkılı Janus tabakaların Raman analizleri.

Şekil 4.16.b’de WSe₂ pullarından üretilen tek tabaka Janus Ta katkılı WSeS yapılarının Raman spektrumları incelendiğinde WSe₂ yapısının 248cm⁻¹’de bulunan karakteristik optik modunun WSeS ve Ta katkılı WSeS Janus yapılarında düzlem dışı simetrisinin kırılıp merkez simetrik olmayan yapı oluşumu nedeniyle Raman ölçümlerinde bulunabilen belirgin Raman aktif zirveleri, sırasıyla düzlem dışı ve düzlem içi optik modlar olan 277 ve 322 cm⁻¹’de görünür. Literatürdeki teorik ve deneysel çalışmalarda elde edilen tek tabaka Janus WSeS yapıyla tutarlıdır (Kandemir and Sahin 2018; Trivedi et al. 2020).

4.6.2. Nb katkılı WSe₂ ve Nb katkılı WSeS tabakalarının raman analizleri

Şekil 4.17.a. farklı Nb konsantrasyonlarına sahip Nb-katkılı WSe₂’nin Raman spektrumlarını göstermektedir. Raman spektrumları karşılaştırıldığında katkı oranı artışıyla pik şiddetinin kademeli olarak azaldığı ve kırmızıya doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Literatürde yapılan Nb katkılama çalışmalarında Nb konsantrasyonuna bağlı kırmızıya kaymalar Nb’nin W_xNb_{1-x}Se₂ alanına doğru kademeli olarak dahil edilmesiyle ilişkili p-tipi katkılama etkisine atfedilmiştir. (Park et al. 2020; An et al.

2022). Atonca % 5 Nb katkılı WSe₂ tekil tabakasından elde edilen Janus yapının Raman spektrumu (Şekil 4.17.b) incelendiğinde saf WSeS yapısına benzer şekilde Nb katkılı WSeS janus yapısında da düzlem dışı simetrisinin kırılıp merkez simetrik olmayan yapı oluşumu nedeniyle Raman ölçümlerinde bulunabilen belirgin Raman aktif zirveleri, sırasıyla düzlem dışı ve düzlem içi optik modlar olan ~277 ve 322 cm⁻¹'de görünür pik şiddetinde azalmanın olduğu görülmüştür. Bunun Nb katkısının oluşturduğu muhtemel kusurlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Nb katkılı WSeS yapısı henüz literatürde bulunmadığından katkı oranına bağlı Raman spektrumundaki değişimi araştırmak için farklı katkı oranları ile çalışmalarımız devam etmektedir.



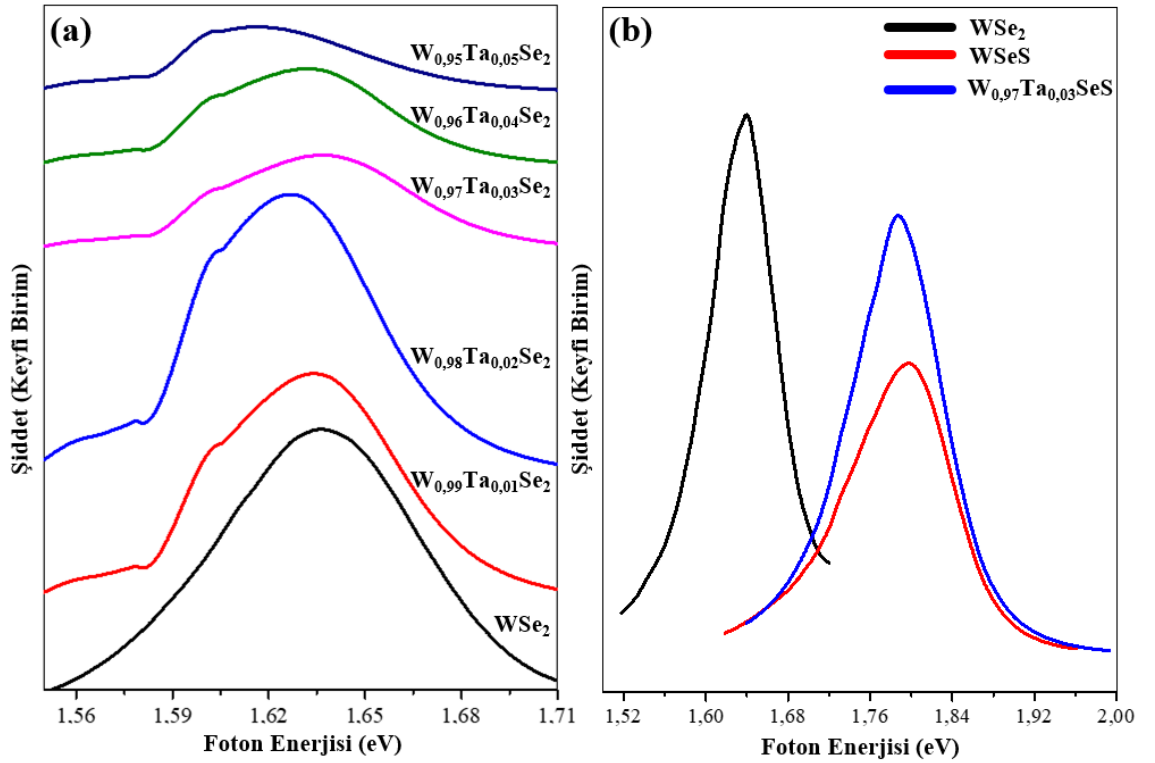
Şekil 4.17. (a) CVD ile büyütülen katkısız ve %5, %10, %20, %30 Nb katkılı WSe₂ tabakaların, tabakaların (b) WSe₂, Janus WSeS ve %5 Nb katkılı WSeS tabakaların Raman analizleri.

4.7. Fotolüminesans (PL) Analizleri

4.7.1. Ta katkılı WSe₂ ve Ta katkılı WSeS tabakalarının PL analizleri

Ta katkılı WSe₂ pullarından alınan PL spektrumlarında katkı konsantrasyonuna bağlı şiddetlerinde azalma da meydana gelmiştir (Şekil 4.18.a). Literatürde PL

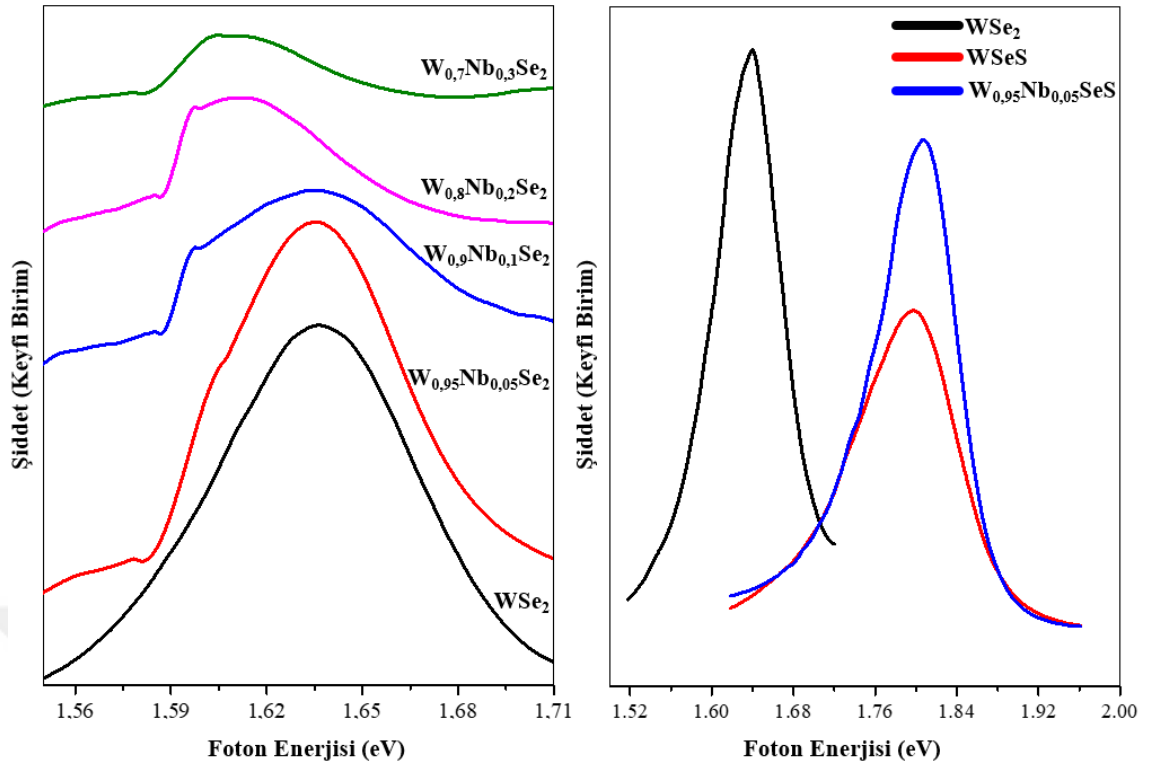
yoğunluğundaki değişiklikler, p tipi katkılama nedeniyle ilave serbest boşlukların eklenmesiyle açıklanmaktadır. Katkılı serbest holler, ambipolar WSe_2 pullarını bir p-tipine dönüştürür, bu nedenle pozitif trionların (X^+ , $e-h-h$ kümeleri) rekombinasyonu, eksitonlarınkine (X , $e-h$ çifti) göre baskındır (Kang et al. 2018). Şekil 4.18' de tek tabaka katkısız WSe_2 , 1,63 eV'de güçlü bir PL yoğunluğu göstermiştir ve bu da doğrudan bant boşluğu doğası ile ilişkilidir. Ta katkılı WSeS in PL zirvesi, Ta katkısı ile serbest boşluk yoğunluğunun artmasıyla katkısız WSeS 'e kıyasla bant aralığı azalarak kırmızıya kaymıştır (He et al. 2014). Janus tek katmanlı pullardan elde edilen PL spektrumları (Şekil 4.18.b.) literatürde deneysel olarak üretilmiş Janus WSeS 'deki doğrudan eksitonik geçiş enerjisine karşılık gelen 1,78 eV'de gözlemlenen pikler ile uyum göstermektedir (Trivedi et al. 2020). Katkılama nedeniyle eklenen ilave kusurlar Ta katkılı WSeS spektrumunda kırmızıya kaymasına neden olup 1,77 eV değerinde spektrum vermektedir.



Şekil 4.18. (a) CVD ile büyütülen katkısız ve %1-5 WSe_2 : Ta katkılı tabakaların, (b) WSe_2 , ICP ve termal sülfürizasyon ile üretilen Janus WSeS ve Ta katkılı WSeS tabakaların PL analizleri.

4.7.2. Nb katkılı WSe₂ ve Nb katkılı WSeS tabakalarının PL analizleri

Nb katkılı WSe₂ pullarından alınan PL spektrumları her bir farklı Nb katkı oranına göre incelendiğinde, katkı konsantrasyonuna bağlı pik şiddetlerinde azalma ve kademeli olarak kırmızıya doğru kayma meydana gelmiştir (Şekil 4.19.a). Literatürde Nb katkı konsantrasyonu arttıkça, Nb katkılamanın yarattığı yük (boşluk) taraması ve stres/yapısal kusurlar nedeniyle PL yoğunluğu açıkça azaldığı ve katkı oranının artmasıyla kırmızıya doğru kaymalar meydana geldiği yani bant aralığının azaldığı rapor edilmiştir (An et al. 2022). Pik şiddetlerinde meydana gelen kademeli azalma ise yapıya giren Nb atomunun WSe₂'ye p-katkısı görevi gördüğü ve Nb katkı konsantrasyonu arttıkça WSe₂'nin Fermi seviyesinin valans bandına yaklaşması ile WSe₂ bant aralığındaki Nb alıcı durumları veya bant yeniden normalizasyonu nedeniyle PL emisyonunun aşağı doğru kaydığı rapor edilmiştir (Park et al. 2020). Literatürde ilk kez üretilen % 5 Nb katkılı Janus Nb katkılı WSeS tek katmanlı pullardan elde edilen PL spektrumları (Şekil 4.18.b) 1,63 eV olan WSe₂ spektrumuna kıyasla ~1,79 eV'de gözlemlenmiştir. Literatürde deneysel olarak üretilmiş Janus WSeS'deki doğrudan eksitonik geçiş enerjisine karşılık gelen 1,78 eV'de gözlemlenen pikler ile uyum göstermektedir (Trivedi et al. 2020). Katkılama nedeniyle eklenen ilave kusurlar Nb katkılı WSeS spektrumunda kaymalara neden olup 1,79 eV değerinde spektrum vermektedir fakat Nb katkılı WSeS yapısı henüz literatürde bulunmadığından Nb katkı oranına bağlı olarak PL spektrumundaki değişimi araştırmak için farklı Nb içeriği içeren WSeS Janus yapıların üretimi ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalarımız devam etmektedir.

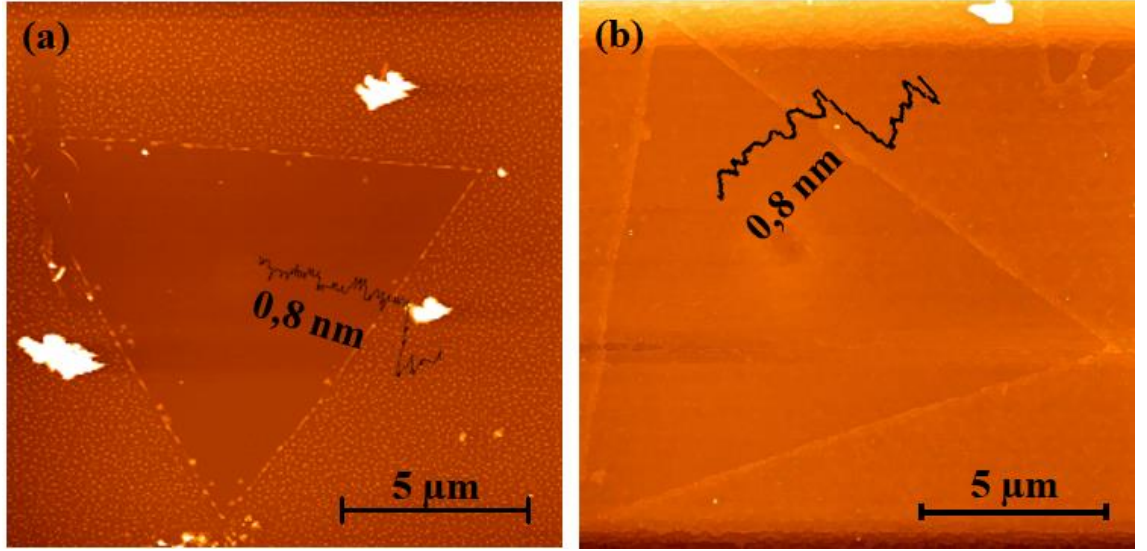


Şekil 4.19. (a) CVD ile büyütülen %5, %10, %20, %30 Nb katkılı WSe₂ tabakaların, (b) WSe₂, ICP ve termal sülfürizasyon ile üretilen Janus WSeS, %5 Nb katkılı WSeS tabakaların PL analizleri.

4.8. AFM Analizleri

4.8.1. Ta katkılı WSe₂ ve Ta katkılı WSeS tabakalarının AFM analizleri

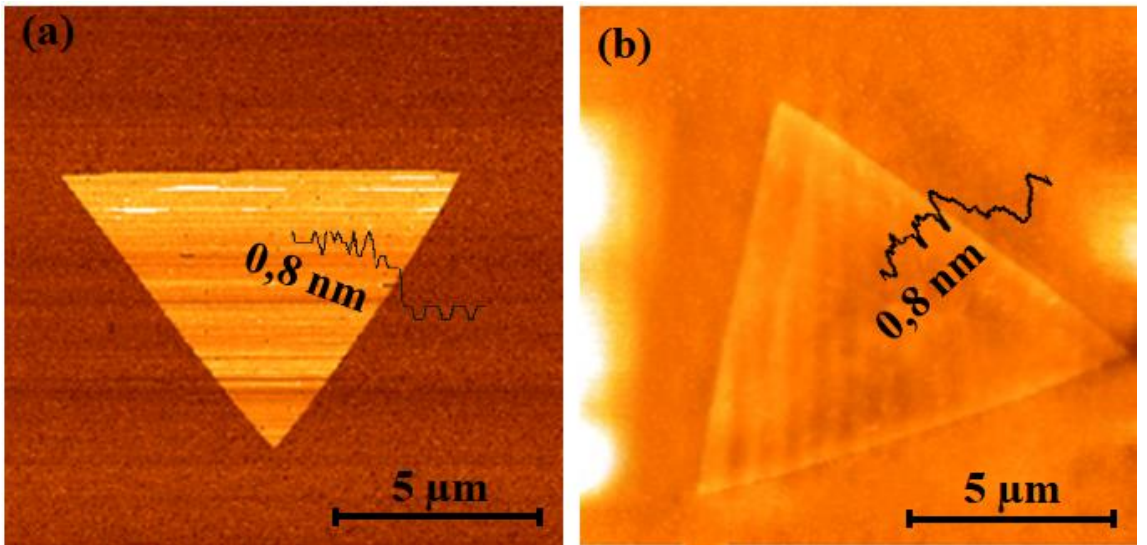
CVD ile sentezlenen Ta katkılı WSe₂ tabakalarının kalınlığını ve yüzey morfolojisi analiz etme amacıyla AFM ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.20). Bu görüntülerden sadece % 3 katkılı numune için AFM görüntüsü konulmuştur (Şekil 4.20.a). Bu görüntüden üçgensel şekilde Ta katkılı WSe₂ tekil tabaka alanı ayrıntılı olarak gösterilmektedir. 2D WSe₂ kalınlığının ~0,8 nm olduğu bulunmuş olup bu literatürdeki tek tabaka WSe₂ kalınlığıyla tutarlıdır (Xu et al. 2013). Ayrıca Ta katkılı Janus WSeS içinde AFM görüntüleri (Şekil 4.20.b) alınmış olup bunlar içerisinde yine % 3 katkı konsantrasyonuna sahip olan için AFM görüntüsü konulmuştur. Buradan da katkılı WSe₂'den Janus tabakaları elde edilirken malzemenin bozulmadığı ve tek tabaka kalınlığına denk gelen ~0,8nm kalınlığında olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.20. (a) CVD ile büyütülen % 3 Ta katkılı WSe₂ tabakaların, (b) Ta katkılı Janus WSeS yapılarının AFM görüntüleri.

4.8.2. Nb katkılı WSe₂ ve Nb katkılı WSeS tabakalarının PL analizleri

CVD ile sentezlenen Nb katkılı WSe₂ ve WSeS tabakalarının AFM görüntüleri ile kalınlık profilleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Yapılan analizle Nb katkılı WSe₂ (Şekil 4.21.a) ve Nb katkılı WSeS (Şekil 4.21.b) tabakalarının tek tabaka (0,8 nm) elde edilebildiği ayrıca plazma ve termal sürecin malzemede bir tahribat meydana getirmediği yüzeyde ve kenarların bozulmadan üçgensel formunu koruduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.21. (a) CVD ile büyütülen % 5 Nb katkılı WSe₂ tabakaların, (b) Nb katkılı Janus WSeS yapılarının AFM görüntüleri.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kontrollü katkılama stratejileri geliştirilerek yeni tür 2D TMDC malzemelerin üretilmesi ve katkı konsantrasyonunun üretilen malzemelerin yapısal ve optik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Tezde ilk olarak kontrollü olarak %1, 2, 3, 4, ve 5'lik atomik Ta içeriğine sahip (Ta: W atomik oranı baz alınarak) WO_3 tozları elde etmek üzere Ta_2O_5 ve WO_3 öncü tozları katıhal reaksiyon yöntemi ile homojen olarak karıştırılmış ve deneysel prosedürün optimizasyon çalışması yürütülmüştür. Tozların elde edilmesinde manyetik karıştırıcı, sonikasyon banyosu ve ultrasonik homojenizatör kullanılmış ve en homojen toz karışımının ultrasonik homojenizatör kullanılarak elde edildiği toz karışımlarının SEM görüntüleri ve EDX analizleri ile belirlenmiştir. Üretilen tozların XRD grafiklerinden de Ta katkısının WO_3 yapı içerisine homojen olarak dağıldığı ve polikristal WO_3 yapılarının korunduğu belirlenmiştir. Optimize edilen deneysel prosedür %5, 10, 20 ve 30'luk Nb atomik içeriğine sahip (Nb: W atomik oranı baz alınarak) WO_3 tozları hazırlamak için de kullanılmış ve SEM, EDX ve XRD ile malzemedeki artan Nb konsantrasyonu ve malzeme özelliklerine etkisi tayin edilmiştir.

Kontrollü bir şekilde Ta ve Nb atomik içeriğine sahip katkılı WO_3 tozları elde edildikten sonra CVD yöntemi ile kuvars potaya kaplanan bir altın katalizörü varlığında Ta ve Nb katkılı WSe_2 tek tabakalı yapıları safir altlık üzerine büyütülmüştür. OM görüntüleri malzemelerin üçgen morfolojide olduğunu göstermiştir. Raman spektrumları alınarak 2D katkılı WSe_2 malzemelerin üretildiği doğrulanmıştır. Yine Raman ve PL analizleri ile de artan katkı konsantrasyonu ile malzemelerin karakteristik Raman ve PL pik şiddetlerinin azaldığı ve kırmızıya kaydığı gözlemlenmiştir. Elde edilen 2D yapıların kalınlıkları AFM ile incelenerek tek tabaka oldukları ayrıca gözlenmiştir.

Tez çalışmasının son kısmında farklı atomik içeriğe sahip Nb ve Ta katkılı WSe_2 tek tabaka malzemelerinden Janus yapıları elde etmek üzere ilk olarak öncü katkılı WSe_2 yapılarının üst Se kalkojen tabakasının plazma ile sökülmesi ve yerinde termal sülfürleme ile S atomik tabakanın yerleştirilmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen saf, Ta ve Nb katkılı tek tabaka $WSeS$ malzemelerinin OM görüntüsü alınarak malzeme üzerinde bozunma olmadığı gözlemlenmiştir. Raman ile saf, Ta ve Nb katkılı Janus $WSeS$ üretildiği doğrulanmış, XRD ölçümleri ile de Janus malzemelerin tek tabaka kalınlığının

korunduğu gözlemlenmiştir. Saf, Ta ve Nb katkılı Janus WSeS malzemelerin PL spektrumlarından karakteristik PL pik pozisyonlarında kırmızıya kayma ve pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışması ile katkı atomu konsantrasyonunun kontrollü değiştirilmesini sağlayacak deneysel prosedürler geliştirilerek farklı Ta:W ve Nb:W atomik içeriklerinde Ta ve Nb katkılı tek tabaka WSe₂ malzemelerinin yanı sıra literatürde ilk kez katkılı Janus WSeS yapıları büyütülmüştür. Katkı atomu konsantrasyonunun kontrollü değiştirilmesiyle malzemelerin yapısal ve optik özelliklerinin değiştirilebildiği gösterilmiştir.

Bu çalışma ışığında geliştirelen deneysel metodolojilerle metal alloy içeriğin kontrol edilebilmesiyle (i) istenen özelliklerde yeni tür 2D TMDC yapılarının üretilmesine yönelik deneysel metodolojilerin geliştirilmesi, (ii) üretilecek malzemelerin kimyasal, elektronik, optik ve katalitik özelliklerinin istenildiği gibi manipüle edilmesi ve (iii) özellikle gelecekte optoelektronik cihaz tasarımı ve elektro/fotokatalitik enerji uygulamalarında yüksek verimde kullanılabilecek malzemelerin üretilmesine yön vererek literatüre büyük katkı sunacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- An, B., Ma, Y., Chu, F., Li, X., Wu, Y., You, C., Deng W., Li S. and Zhang, Y. 2022. Growth of centimeter scale Nb_{1-x}W_xSe₂ monolayer film by promoter assisted liquid phase chemical vapor deposition. *Nano Research*, 1-8.
- Ataca, C. and Ciraci, S. 2011. Functionalization of single-layer MoS₂ honeycomb structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(27), 13303-13311.
- Azcatl, A., Qin, X., Prakash, A., Zhang, C., Cheng, L., Wang, Q., Lu, N., Kim, M.J., Kim, J., Cho, K., Addou, R., Hinkle, C.L., Appenzeller, J., Wallace, R.M. 2016. Covalent nitrogen doping and compressive strain in MoS₂ by remote N₂ plasma exposure. *Nano Letters*, 16(9), 5437-5443.
- Bai, G., Yuan, S., Zhao, Y., Yang, Z., Choi, S.Y., Chai, Y., Yu, S.F., Lau, S.P., Hao, J. 2016. 2D layered materials of rare-earth Er-doped MoS₂ with NIR-to-NIR down and up-conversion photoluminescence. *Advanced Materials*, 28(34), 7472-7477.
- Balog, R., Jørgensen, B., Nilsson, L., Andersen, M., Rienks, E., Bianchi, M., Fanetti, M., Laegsgaard, E., Baraldi, A., Lizzit, S., Sljivancanin, Z., Besenbacher, F., Hammer, B., Pedersen, T.G., Hofmann, P., Hornekaer, L. 2010. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature Materials*, 9(4), 315-319.
- Bandyopadhyay, A. S., Biswas, C. and Kaul, A. B. 2020. Light–matter interactions in two-dimensional layered WSe₂ for gauging evolution of phonon dynamics. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 11(1), 782-797.
- Bunch, J. S., Verbridge, S.S., Alden, J.S., van der Zande, A.M., Parpia, J.M., Craighead, H.G., McEuen, P.L. 2008. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Letters*, 8(8), 2458-2462.
- Bychkov, Y. A., Rasbha, E. I. 1984. Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy. *JETP Letters*, 39(2), 78.
- Chang, Y.-H., Zhang, O.W., Zhu, O.Y., Han, Y., Pu, J., Chang, J.-K., Hsu, W.-T., Huang, J.-K., Hsu, C.-K., Chiu, M.-H., Takenobu, T., Li, H., Wu, C.-I., Chang, W.-H., Wee, A.T.S., Li, L.-J. 2014. Monolayer MoSe₂ grown by chemical vapor deposition for fast photodetection. *ACS Nano*, 8(8), 8582-8590.
- Chang, R.-J., Sheng, Y., Ryu, G.H., Mkhize, N., Chen, T., Lu, Y., Chen, J., Lee, J.K., Bhaskaran, H., Warner, J.H. 2019. Post growth substitutional tin doping of 2D WS₂ crystals using chemical vapor deposition. *ACS Applied Materials Interfaces*, 11(27), 24279-24288.
- Chaurasiya, R., Dixit, A. and Pandey, R. 2018. Strain-mediated stability and electronic properties of WS₂, Janus WSSe and WSe₂ monolayers. *Superlattices and Microstructures*, 122, 268-279.

- Chen, C. H., Wu, C. L., Pu, J., Chiu, M. H., Kumar, P., Takenobu, T. and Li, L. J. 2014. Hole mobility enhancement and p-doping in monolayer WSe₂ by gold decoration. *2D Materials*, 1(3), 034001.
- Chen, M., Zhang, A., Liu, Y., Cui, D., Li, Z., Chung, Y. H., Mutyala, S. P., Mecklenburg, M., Nie, X., Xu, C., Wu, F., Liu, Q. and Zhou, C. 2020. Gold-vapor-assisted chemical vapor deposition of aligned monolayer WSe₂ with large domain size and fast growth rate. *Nano Research*, 13, 2625-2631.
- Cheng, Y.C., Zhu, Z.Y., Mi, W.B., Guo, Z.B. and Schwingenschlogl, U. 2013. Prediction of two-dimensional diluted magnetic semiconductors: doped monolayer MoS₂ systems. *Physical Review B*, 87(10), 100401.
- Chia, X., Sutrisnoh, N.A.A., Sofer, Z., Luxa, J., Pumera, M. 2018. Morphological effects and stabilization of the metallic 1T phase in layered V-, Nb- and Ta-doped WSe₂ for electrocatalysis. *Chemistry—A European Journal*, 24(13), 3199-3208.
- Chien, P-Y., Zhang, M., Huang, S-C., Lee, M-H., Hsu, H-R., Ho, Y-T., Chu, Y-C., Jongs, C-A., Woo, J. 2016. Reliable doping technique for WSe₂ by W: Ta Co-sputtering process. In 2016 Silicon Nanoelectronics Workshop. IEEE, 58-59.
- Chowdhury, S., Venkateswaran, P., Somvanshi, D. 2023. Biaxial strain-modulated electronic and optical properties of transition metals doped-WSe₂ monolayer. *Physica B: Condensed Matter*, 653, 414668.
- Dolui, K., Rungger, I., Das Pemmaraju, C., Sanvito, S. 2013. Possible doping strategies for MoS₂ monolayers: an ab initio study. *Physical Review B*, 88(7), 075420.
- Dumcenco, D.O., Kobayashi, H., Liu, Z., Huang, Y.S., Suenaga, K. 2013. Visualization and quantification of transition metal atomic mixing in Mo_{1-x}W_xS₂ single layer. *Nature Communications*, 4(1), 1351.
- Elias, D. C., Gorbachev, R.V., Mayorov, A.S., Morozov, S.V., Zhukov, A.A., Blake, P., Ponomarenko, L.A., Grigorieva, I.V., Novoselov, K.S., Guinea, F., Geim, A.K. 2011. Dirac cones reshaped by interaction effects in suspended graphene. *Nature Physics*, 8(2), 172.
- Fang, H., Chuang, S., Chang, T.C., Takei, K., Takahashi, T. and Javey, A. 2012. High-performance single layered WSe₂ p-FETs with chemically doped contacts. *Nano Letters*, 12(7), 3788-3792.
- Fu, Y., Long, M., Gao, A., Wang, Y., Pan, C., Liu, X., Zeng, J., Xu, K., Zhang, L., Liu, E., Hu, W., Wang, X., Miao, F. 2017. Intrinsic p-type W-based transition metal dichalcogenide by substitutional Ta-doping. *Applied Physics Letters*, 111(4).
- Fuhr, J.D., Saul, A., Sofo, J.O. 2004. Scanning tunneling microscopy chemical signature of point defects on the MoS₂(0001) surface. *Physical Review Letters*, 92(2), 026802.
- Gao, J., Kim, Y.D., Liang, L., Idrobo, J.C., Chow, P., Tan, J., Li, B., Li, L., Sumpter, B.G., Lu, T.-M., Meunier, V., Hone, J., Koratkar, N. 2016. Transition-metal

- substitution doping in synthetic atomically thin semiconductors. *Advanced Materials*, 28(44).
- Greenwood, N.N. and Earnshaw, A. 1997. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Reed Educational and Professional Publishing, Oxford, 1341.
- Guo, S.-D. and Dong, J. 2018. Biaxial strain tuned electronic structures and power factor in Janus transition metal dichalcogenide monolayers. *Semiconductor Science and Technology*, 33(8), 085003.
- Han, M.Y., Özyilmaz, B., Zhang, Y., Kim, P. 2007. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(20), 206805.
- He, K., Kumar, N., Zhao, L., Wang, Z., Mak, K. F., Zhao, H. and Shan, J. 2014. Tightly bound excitons in monolayer WSe₂. *Physical Review Letters*, 113(2), 026803.
- Hongping, L., Shuai, L., Songlei, H., Zhang, Q., Li, C., Liu, X., Meng, J., Tian, Y. 2016. Metallic impurities induced electronic transport in WSe₂: First-principle calculations. *Chemical Physics Letters*, 658, 83–87.
- Jang, C. W., Lee, W. J., Kim, J. K., Park, S. M., Kim, S. and Choi, S. H. 2022. Growth of two-dimensional janus MoSSe by a single in situ process without initial or follow-up treatments. *NPG Asia Materials*, 14(1), 1-8.
- Jin, H., Wang, T., Gong, Z. R., Long, C., Dai, Y. 2018. Prediction of an extremely long exciton lifetime in a Janus-MoSTe monolayer. *Nanoscale*, 10(41), 19310-19315.
- Jin, Y., Zeng, Z., Xu, Z., Lin, Y.-C., Bi, K., Shao, G., Hu, T.S., Wang, S., Li, S., Suenaga, K., Duan, H., Feng, Y., Liu, S. 2019. Synthesis and Transport Properties of Degenerate P-Type Nb-Doped WS₂ Monolayers. *Chemistry of Materials*, 31(9), 3534-3541.
- Kandemir, A. and Sahin, H. 2018. Bilayers of Janus WSSe: monitoring the stacking type via the vibrational spectrum. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(25), 17380-17386.
- Kang, W. T., Lee, I. M., Yun, S. J., Song, Y. I., Kim, K., Kim, D. H. and Yu, W. J. 2018. Direct growth of doping controlled monolayer WSe₂ by selenium-phosphorus substitution. *Nanoscale*, 10(24), 11397-11402.
- Kim, Y., Bark, H., Kang, B., Le, C. 2019. Wafer-Scale substitutional doping of monolayer MoS₂ films for high performance optoelectronic devices. *ACS Applied Materials Interfaces*, 11(13), 12613-12621.
- Krasovskii, E. E. (2015). Spin–orbit coupling at surfaces and 2D materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(49), 493001.
- Kriener, M., Kikkawa, A., Suzuki, T., Akashi, R., Arita, R., Tokura, Y., Taguchi, Y. 2015. Modification of electronic structure and thermoelectric properties of hole-doped tungsten dichalcogenides. *Physical Review B*, 91(7), 075205.

- Kwak, I. H., Kwon, I. S., Kim, J. Y., Zewdie, G. M., Lee, S. J., Yoo, S. J., Kim J., Park J. and Kang, H. S. 2022. Full composition tuning of $W_{1-x}Nb_xSe_2$ alloy nanosheets to promote the electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *ACS Nano*, 16(9), 13949-13958.
- Lee, J. Y., Shin, J. H., Lee, G. H. and Lee, C. H. 2016. Two-dimensional semiconductor optoelectronics based on van der Waals heterostructures. *Nanomaterials*, 6(11), 193.
- Li, H.L., Duan, X., Wu, X., Zhuang, X., Zhou, H., Zhang, Q., Zhu, X., Hu, W., Ren, P., Guo, P., Ma, L., Fan, X., Wang, X., Xu, J., Pan, A., Duan, X. 2014. Growth of alloy $MoS_2xSe_2(1-x)$ nanosheets with fully tunable chemical compositions and optical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 136(10), 3756-3759.
- Li, B., Huang, L., Zhong, M., Huo, N., Li, Y., Yang, S., Fan, C., Yang, J., Hu, W., Wei, Z., Li, J. 2015. Synthesis and Li transport properties of large-scale alloy $Co_{0.6}Mo_{0.84}S_2$ bilayer nano sheets. *ACS Nano*, 9, 1257-1262.
- Li, H.L., Zhang, Q., Duan, X., Wu, X., Fan, X., Zhu, X., Zhuang, X., Hu, W., Zhou, H., Pan, A., Duan, X. 2015. Lateral growth of composition graded atomic layer $MoS_2(1-x)Se_2x$ nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 137(16), 5284-5287.
- Li, F., Wei, W., Wang, H., Huang, B., Dai, Y., Jacob, T. 2019. Intrinsic electric field-induced properties in janus $MoSSe$ van der waals structures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(3), 559-565.
- Li, X. and Wang, J. 2020. One-dimensional and two-dimensional synergized nanostructures for high-performing energy storage and conversion. *InfoMat*, 2(1), 3-32.
- Li, S., Hong, J., Gao, B., Lin, Y. C., Lim, H. E., Lu, X., Wu, J., Liu, S., Tateyama, Y., Sakuma, Y., Tsugakoshi, K., Suenaga, K. and Taniguchi, T. 2021. Tunable doping of rhenium and vanadium into transition metal dichalcogenides for two-dimensional electronics. *Advanced Science*, 8(11), 2004438.
- Lin, M-W., Ling, C., Zhang, Y., Yoon, H.J., Ming-Cheng Cheng, M., Agapito, L.A., Kioussis, N., Widjaja, N., Zhou, Z. 2011. Room-temperature high on/off ratio in suspended graphene nanoribbon field-effect transistors. *Nanotechnology* 22(26), 265201
- Lin, X.Q. and Ni, J. 2014. Charge and magnetic states of Mn-, Fe- and Co-doped monolayer MoS_2 . *Journal of Applied Physics*, 116(4), 4311.
- Lin, Y.-C., Liu, C., Yu, Y., Zarkadoula, E., Yoon, M., Poretzky, A. A., Liang, L., Kong, X., GU, Y., Strasser, A., Meyer III, H.-M., Lorenz, M., Chisholm, M.-F., Ivanov, I.-N., Rouleau, C.-M., Duscher, G., Xiao, K. and Geohagan, D.-B. 2020. Low energy implantation into transition metal dichalcogenide monolayers to form janus structures. *ACS Nano*, 14(4), 3896-3906.

- Liu, B., Fathi, M., Chen, L., Abbas, A., Ma, Y. and Zhou, C. 2015. Chemical vapor deposition growth of monolayer WSe₂ with tunable device characteristics and growth mechanism study. *ACS Nano*, 9(6), 6119–6127.
- Lu, A.-Y., Zhu, H., Xiao, J., Chuu, C.-P., Han, Y., Chiu, M.-H., Cheng, C.-C., Yang, C.-W., Wei, K.-H., Yang, Y., Wang, Y., Sokaras, D., Nordlund, D., Yang, P., Muller, D.-A., Chou, M.-Y., Zhang, X. and Li, L.-J. 2017. Janus monolayers of transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 12(8), 744–749.
- Luo, Y. F., Pang, Y., Tang, M., Song, Q., Wang, M. 2019. Electronic properties of Janus MoSSe nanotubes. *Computation Material Science*, 156, 315-320.
- Ma, K.Y., Yoon, S.I., Jang, A.-R., Jeong, H.Y., Kim, Y.-J., Nayak, P.K., Shin, H.S. 2017. Hydrogenation of monolayer molybdenum diselenide via hydrogen plasma treatment. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(43), 11294-11300.
- Mabelet, L.B., Malonda-Boungou, B.R., Mabiala-Poaty, H.B., Raji, A.T., M'Passi-Mabiala, B. 2020. Energetics, electronic and magnetic properties of monolayer WSe₂ doped with pnictogens, halogens and transition-metal (4d, 5d) atoms: An ab-initio study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 124, 114161.
- Mayorov, A. S., Gorbachev, R.V., Mozorov, S.V., Britnell, L., Jalil, R., Ponomöarenko, L.A., Blake, P., Novoselov, K.S., Watanable, K., Taniguchi, T., Geim, A.K. 2011. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Letters*, 11(6), 2396-2399.
- Nair, R.R., Wu, H.A., Jayaram, P.N., Grigorieva, I.V. and Geim, A.K. 2012. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 335(6067), 442-444.
- Nipane, A., Karmakar, D., Kaushik, N., Karande, S., Lodha, S. 2016. Few-layer MoS₂ p-type devices enabled by selective doping using low energy phosphorus implantation. *ACS Nano*, 10(2), 2128-2137.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva I. V. and Firsov, A. A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- Onofrio, N., Guzman, D., Strachan, A. 2017. Novel doping alternatives for single-layer transition metal dichalcogenides. *Journal of Applied Physics*, 122(18), 5102.
- Pandey, S.K., Alsalman, H., Azadani, J.G., Izquierdo, N., Low, T., Campbell, S.A. 2018. Controlled p-type substitutional doping in large area monolayer WSe₂ crystals grown by chemical vapor deposition. *Nanoscale*, 10(45), 21374-21385.
- Park, S., Yun, S. J., Kim, Y. I., Kim, J. H., Kim, Y. M., Kim, K. K. and Lee, Y. H. 2020. Tailoring Domain Morphology in Monolayer NbSe₂ and W_xNb_{1-x}Se₂ Heterostructure. *ACS Nano*, 14(7), 8784-8792.

- Peng, R., Ma, Y., Huang, B., Dai, Y. 2019. Two-dimensional Janus PtSSe for photocatalytic water splitting under the visible or infrared light. *Journal of Material Chemistry A*, 7(2), 603-610.
- Pierucci, D., Henck, H., Aziza, Z.B., Naylor, C.H., Balan, A., Rault, J.E., Silly, M.G., Dappe, Y.J., Bertran, Fèvre, P.Le., Sirotti, F., Johnson, A.T.C., Ouerghi, A. 2017. Tunable doping in hydrogenated single layered molybdenum disulfide. *ACS Nano*, 11(2), 1755-1761.
- Raffone, F., Ataca, C., Grossman, J.C., Cicero, G. 2016. MoS₂ enhanced t-phase stabilization and sunability through alloying. *The journal of physical chemistry letters*, 7(13), 2304-2309.
- Rafiq, M. K. S. B. and Akhtaruzzaman, M. 2022. Novel chalcogenides and their fabrication techniques. In *Comprehensive Guide on Organic and Inorganic Solar Cells*. Academic Press, 171-185.
- Robertson, A.W., Lin, Y.-C., Wang, S., Sawada, H., Allen, C.S., Chen, Q., Lee, S., Lee, G.-D., Lee, J., Han, S., Yoon, E., Kirkland, A.I., Kim, H., Suenaga, K., Warner, J.H. 2016. Atomic structure and spectroscopy of single metal (Cr, V) substitutional dopants in monolayer MoS₂. *ACS Nano*, 10(11), 10227-10236.
- Sashikesh, G., Ford, M. S., Softley, T. P. 2013. Ionization of Rydberg H₂ molecules at doped silicon surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 138(11), 114308.
- Singh, N. and Schwingenschlogl, U. 2017. A route to permanent valley polarization in monolayer MoS₂, *Advanced Materials* (Deerfield Beach, Fla.), 29(1), 1600970.
- Su, S.H., Hsu, Y.T., Chang, Y.H., Chiu, M.H., Hsu, C.L., Hsu, W.T., Chang, W.H., He, J.H., Li, L.J. 2014. Band gap-tunable molybdenum sulfide selenide monolayer alloy. *Small*, 10, 2589-2594.
- Suh, J., Park, T.-E., Lin, D.-Y., Fu, D., Park, J., Jung, H.J., Chen, Y., Ko, C., Jang, C., Sun, Y., Sinclair, R., Chang, J, Tongay, S., Wu, J. 2014. Doping against the native propensity of MoS₂: degenerate hole doping by cation substitution. *Nano Letters*, 14(12), 6976-6982.
- Suzuki, H., Liu, Y., Misawa, M., Nakano, C., Wang, Y., Nakano, R., Ishimura K., Tsuruta K. and Hayashi, Y. 2023. Intermediate state between MoSe₂ and janus MoSeS during atomic substitution process. *Nano Letters*, 23(10), 4533–4540
- Trivedi, D. B., Turgut, G., Qin, Y., Sayyad, M.Y., Hajra, D., Howell, M., Liu, L., Yang, S., Patoary, N.H., Li, H., Petrić, M.M., Meyer, M., Kremser, M., Barbone, M., Soavi, G., Stier, A.V., Müller, K., Yang, S., Esqueda, I.S., Zhuang, H., Finley, J.J., Tongay, S. 2020. Room-temperature synthesis of 2D janus crystals and their heterostructures. *Advanced Materials*, 32(50), 2006320.
- Wang, X., Gong, Y., Shi, G., Chow, W.L., Keyshar, K., Ye, G., Vajtai, R., Lou, J., Liu, Z., Ringe, E., Tay, B.K., Ajayan, P.M. 2014. Chemical vapor deposition growth of crystalline monolayer MoSe₂. *ACS Nano*, 8(5), 5125-5131.

- Wang, Y., Tseng, L.-T., Murmu, P.P., Baoc, N., Kennedy, J., Ionesc, M., Ding, J., Suzuki, K., Li, S., Yi, J. 2017. Defects engineering induced room temperature ferromagnetism in transition metal doped MoS₂. *Materials and Design*, 121, 77-84.
- Wang, J., Shu, H., Zhao, T., Liang, P., Wang, N., Cao, D., Chen, X. 2018. Intriguing electronic and optical properties of two-dimensional Janus transition metal dichalcogenides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(27), 18571-18578.
- Wong, S.L., Liu, H., Chi, D. 2016. Recent progress in chemical vapor deposition growth of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 62, 9-28.
- Wu, S., Zeng, Y., Zeng, X., Wang, S., Hu, Y., Wang, W., Yin, S., Zhou, G., Jin, W., Ren, T., Guo, Z., Lu, J. 2019. High-performance p-type MoS₂ field-effect transistor by toroidal-magnetic-field controlled oxygen plasma doping. *2D Materials*, 6(2), 025007.
- Xu, K., Wang, Z., Du, X., Safdar, M., Jiang, C. and He, J. 2013. Atomic-layer triangular WSe₂ sheets: synthesis and layer-dependent photoluminescence property. *Nanotechnology*, 24(46), 465705.
- Xu, E.Z., Liu, H.M., Park, K., Li, Z., Losovyj, Y., Starr, M., Werbianskyj, M., Fertig, H.A., Zhang, S.X. 2017. p-Type transition-metal doping of large-area MoS₂ thin films grown by chemical vapor deposition. *Nanoscale*, 9(10), 3576-3584.
- Yang, L., Majumdar, K., Liu, H., Du, Y., Wu, H., Hatzistergos, M., Hung, P.Y., Tieckelmann, R., Tsai, W., Hobbs, C., Ye, P.D. 2014. Chloride molecular doping technique on 2d materials: WS₂ and MoS₂. *Nano Letters*, 14(11), 6275-6280.
- Yang, Y., Pu, H., Di, J., Zang, Y., Zhang, S., Chen, C. 2018. Synthesis and characterization of monolayer Er-doped MoS₂ films by chemical vapor deposition. *Scripta Materialia*, 152, 64-68.
- Yang, J., Wang, A., Zhang, S., Liu, J., Zhong, Z., Chen, L. 2019. Coexistence of piezoelectricity and magnetism in two-dimensional vanadium dichalcogenides. *Physical Chemistry*, 21(1), 132-136
- Yao, Q.F., Cai, J., Tong, W.Y., Gong, S.J., Wang, J.Q., Wan, X., Duan, C.G., Chu, J.H. 2017. Manipulation of the large Rashba spin splitting in polar two-dimensional transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 95(16), 165401.
- Yue, Q., Chang, S., Qin, S., Li, J. 2013. Functionalization of monolayer MoS₂ by substitutional doping: a first-principles study. *Physics Letters A*, 377(19-20), 1362-1367.
- Zhang, K. H., Feng, S., Azcatl, A., Lu, N., Addou, R., Wang, B., Zhou, C., Lerach, J., Kim, M.J., Chen, L.-W., Wallace, R.M., Terrones, M., Zhu, J., Robinson, J.A. 2015. Manganese doping of monolayer MoS₂: the substrate is critical. *Nano Letters*, 15(10), 6586-6591.

- Zhang, K., Bersch, B.M., Joshi, J., Addou, R., Cormier, C.R., Zhang, C., Xu, K., Briggs, N.C., Wang, K., Subramanian, S., Cho, K., Fullerton-Shirey, S., Wallace, R.M., Vora, P.M., Robinson, J.A. 2018. Tuning the electronic and photonic properties of monolayer MoS₂ via in situ rhenium substitutional doping. *Advanced Functional Materials*, 28(16), 1706950.
- Zhang, F., Lu, Y., Schulman, D.S., Zhang, T., Fujisawa, K., Lin, Z., Lei, Y., Elias, A.L., Das, S., Sinnott, S.B., Terrones, M. 2019. Carbon doping of WS₂ monolayers: Bandgap reduction and p-type doping transport. *Science Advances*, 5(5), 5003.
- Zhang, S., Jin, H., Long, C., Wang, T., Peng, R., Huang, B., Dai, Y. 2019. MoSSe nanotube: a promising photocatalyst with an extremely long carrier lifetime. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(13), 7885-7890.
- Zhang, C., Nie, Y., Sanvito, S., Du, A. 2019. First-principles prediction of a room-temperature ferromagnetic janus VSSe monolayer with piezoelectricity, ferroelasticity and large valley polarization. *Nano Letters*, 19(2), 1366-1370.
- Zhao, P., Liang, Y., Ma, Y., Huang, B., Dai, Y. 2019. Janus chromium dichalcogenide monolayers with low carrier recombination for photocatalytic overall water-splitting under infrared light. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(7), 4186-4192.
- Zhong, M., Shen, C., Huang, L., Deng, H.-X., Shen, G., Zheng, H., Wei, Z., Li, J. 2019. Electronic structure and exciton shifts in Sb-doped MoS₂ monolayer. *npj 2D Materials and Applications*, 3(1), 1.
- Zhou, C., Raju, S., Li, B., Chan, M., Chai, Y. and Yang, C. Y. 2018. Self-driven metal–semiconductor–metal WSe₂ photodetector with asymmetric contact geometries. *Advanced Functional Materials*, 28(45), 1802954.