



**İKİ BOYUTLU WSeTe MALZEMESİNİN DİZAYNI VE
KARAKTERİZASYONU**

Kardelen ÇELİK

**Yüksek Lisans Tezi
Fotonik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Güven TURGUT
Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehtap AYGÜN**

2022

Her hakkı saklıdır.



**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İKİ BOYUTLU WSeTe MALZEMESİNİN DİZAYNI VE
KARAKTERİZASYONU**

Kardelen ÇELİK

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Güven TURGUT
Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehtap AYGÜN**

Anabilim Dalı: Fotonik

Erzurum

2022

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.

29 / 12 / 2022

Kardelen ÇELİK

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İKİ BOYUTLU WSeTe MALZEMESİNİN DİZAYNI VE KARAKTERİZASYONU

Kardelen ÇELİK

Erzurum Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fotonik Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Güven TURGUT

İki boyutlu (2B) malzemeler grafenin keşfinden sonra çokça çalışılan malzemeler arasındadır. Grafenin üstün elektrik, termal ve mekanik özellikler sergilemesine karşın, bant aralığının olmayışı, yarıiletken yeni tür malzemelerin keşfine öncülük etmiştir. Bunlar içerisinde, geçiş metali ikili kalkojen (TMDC) malzemelerinden bazıları hem grafenin sergilediği üstün özellikleri sergiler hem de grafende olmayan bant aralığına sahiptirler. Tabaka bağımlı özellikler sergileyen bu malzemeler X-M-X türü (X; kalkojen, M; Metal) yapıya sahiptir. Son yıllarda keşfedilen 2B Janus TMDC yapılar ise X-M-Y türünde olup (X, Y; kalkojen) ilgi çekici fiziksel özellikler sergilemektedirler. Bu malzemelerdeki en dikkat çekici özellik düzlem dışında simetrisinin kırılması ile oluşturulan yüzeye dik elektrik alan ile ortaya çıkmaktadır. Janus malzemeler üzerine yapılan çalışmalar genellikle teorik olup, deneysel yöntem ile şimdiye kadar sadece MoSeS ve WSeS malzemeleri üretilmiştir. Janus malzemeleri içerisinde WSeTe ise ilgi çekici özelliklerinden dolayı çok terminalli anahtarlar, optik cihazlar, elektronik osilatörler, bilgi depolama cihazlarında potansiyel uygulamaya sahiptir. Bu tezde, literatürde teorik olarak çalışılan WSeTe malzemesi deneysel olarak ilk kez tarafımızdan çalışılmış ve karakterize edilmiştir. İlk olarak 2B WSe₂ malzemesi kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile üretilmiş ardından endüktif eşleşmiş plazma (ICP) ve termal tellürleme ile WSeTe malzemesinin üretimi amaçlanmıştır. Elde edilen deneysel veriler OM (Optik Mikroskop), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu), PL (Fotoluminesans) Spektroskopisi ve Raman Spektroskopisi gibi karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

2022, 56 sayfa

Anahtar Kelimeler: İki Boyutlu Malzeme, WSeTe, CVD, ICP

ABSTRACT

MS. Thesis

DESIGN AND CHARACTERIZATION OF TWO DIMENSIONAL WSeTe MATERIALS

Kardelen ÇELİK

Erzurum Technical University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Photonic

Supervisor: Prof. Dr. Güven TURGUT

Two-dimensional (2D) materials are among the materials that have been studied much since the discovery of graphene. Although graphene shows superior electrical, thermal and mechanical properties, the lack of band gap has led to the discovery of new types of semiconductor materials. Among them, some of the transition metal dichalcogen materials (TMDC) show both the superior properties that graphene has and have a band gap that absent in graphene. These materials, which show layer-dependent properties, have an X-M-X Type (X; chalcogen, M;Metal) structure. Janus TMDC structures, a new type of material discovered in recent years, are of the X-M-Y type (X, Y; chalcogen) and show interesting physical properties. The most remarkable features that stand out in these materials are manifested by the electric field perpendicular to the surface by breaking out-of-plane symmetry. Studies on 2D TMDC Janus materials are usually theoretical and only MoSeS and WSeS materials have been produced so far by four experimental methods. Due to its interesting properties in 2D Janus materials, WSeTe has potential applications in multi-terminal switches, optical devices, electronic oscillators, information storage devices, thermal and chemical sensors. In this thesis, the WSeTe material, which was studied theoretically in the literature, was experimentally studied and characterized for the first time by us. As a first step, 2D WSe₂ material was synthesized by chemical vapor deposition (CVD). Then, the synthesis of WSeTe material with inductively coupled plasma (ICP) and thermal telluration is aimed. Obtained experimental data were analyzed using characterization methods such as OM (Optical Microscope), SEM (Scanning Electron Microscope), AFM (Atomic Force Microscope), PL (Photoluminescence) Spectroscopy, and Raman Spectroscopy.

2022, 56 page

Keywords: Two Dimensional Materials, WSeTe, CVD, ICP

TEŞEKKÜR

Tez süreci boyunca bana yön gösteren, bilgisini, desteğini ve emeğini esirgemedi bu zaman zarfında sağladığı tüm imkanlar için danışman hocam Prof. Dr. Güven TURGUT'a ve bu süreçte her zaman çalışmamla ilgilenerek desteğini esirgemeyen, sunduğu bilgi ve yöntemleri için eş danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Mehtap AYGÜN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince öneri ve yaklaşımları ile bana destek olan beraber çalışmaktan büyük keyif ve mutluluk duyduğum sevgili laboratuvar arkadaşlarım Ayça COŞKUN, Z. Elif ÖZERBAŞ, B. Alkım BALTAKESMEZ ve M. Ayhan IŞIK'a çok teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi bu tez sürecinde de sonsuz sevgi ve anlayışla beni destekleyen, bana güvenen ve inanan, varlıklarına her zaman şükrettiğim annem Elif ÇELİK, babam Selami ÇELİK, kız kardeşlerim Esma Nur ÇELİK ve Hafsa Nur ÇELİK'e teşekkür ederim.

Son olarak tez çalışmamın yürütülmesinde destekleri olan TÜBİTAK-ARDEB (120F234 nolu proje) proje grubuna ve Erzurum Teknik Üniversitesi BAP birimine (2021/023 nolu proje) teşekkürlerimi sunarım.

Kardelen ÇELİK
Aralık 2022

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Nano Malzemeler	2
1.2. TMDC'ler.....	3
1.3. İki Yüzlü TMDC'ler	7
1.4. İki Boyutlu Malzeme Üretimi	11
2. KAYNAK ÖZETLERİ	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM	20
3.1. CVD Yöntemi ile WSe ₂ Malzemesinin Üretimi	20
3.2. ICP ve Termal Tellürizasyon Yöntemi ile WSeTe Malzemesinin Üretimi	21
3.3. Karakterizasyon Yöntemleri	23
3.3.1. Optik mikroskop	23
3.3.2. Raman ve PL spektroskopisi.....	24
3.3.3. AFM	25
3.3.4. SEM	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	28
4.1. CVD Yöntemi ile Üretilen WSe ₂ Malzemesinin Karakterizasyon Sonuçları	28
4.2. ICP ve termal tellürizasyon yöntemi ile üretilen WSeTe malzemesinin karakterizasyon sonuçları.....	43
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

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

Kısaltmalar

0B	Sıfır Boyut
1B	Bir Boyut
2B	İki Boyut
3B	Üç Boyut
1T	Bir Tabaka
2T	İki Tabaka
3T	Üç Tabaka
4T	Dört Tabaka
AC	Alternatif Akım

ACVD	Atmosferik Basınç Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Al ₂ O ₃	Alüminyum Trioksit
Ar	Argon
ARPES	Açısal Çözülmüş Fotoemisyon Spektroskopisi
ARIPES	Açısal Çözülmüş Ters Fotoemisyon Spektroskopisi
Au	Altın
BP	Siyah Fosfor
CB	İletim Band
CBM	İletim Band Minimum
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
dk	Dakika
H ₂	Hidrojen Gazı
hBN	Altıgen Bor Nitrür
ICP	Endüktif Eşleşmiş Plazma
LA	Boyuna Akustik Mod
LPCVD	Alçak Basınç Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
MD	Moleküler Dinamik Simülasyon
MOCVD	Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
TMDC	Geçiş Metali İkili Kalkojenleri
MX ₂	M: B Bloğundaki Geçiş Metal Atomları, X: Kalkojen
MX _Y	M: B Bloğundaki Geçiş Metal Atomları, X≠Y: Kalkojen
NaCl	Sodyum Klorür
OM	Optik Mikroskop
PECVD	Plazma ile Güçlendirilmiş Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
PL	Fotoluminesans Spektroskopisi
PLD	Lazer Biriktirme
RF	Radyo Frekansı
s	Saniye
S	Sülfür
Se	Selenyum
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum

SiO ₂	Silisyum Dioksit
SOC	Spin-Yörünge Çiftlenimi
TA	Enine Akustik Mod
Te	Tellür
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
VB	Valans Band
VBM	Valans Band Minimum
vdW	van der Waals
W	Tungsten
WO ₃	Tungsten Trioksit
WSe ₂	Tungsten Diselen
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
ZA	Düzlem Dışı Akustik Mod

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Mikro ve nano bileşenlerin büyüklük skalası ve örnekleri (Otto et al. 2013).....	1
Şekil 1.2. 2B malzeme ailesi (Jayakumar 2018).....	3
Şekil 1.3. (a) Geçiş metalleri, geçiş sonrası metalleri, metaloidler, ametaller ve kalkojenlerin periyodik tablodaki yerleri (Velicky et al. 2017). (b) TMDC'lerin 1T ve 2H fazında yandan ve üstten görünüşleri (Kosmala et al. 2020).....	4
Şekil 1.4. (a) Molibden (Mo) ve tungsten (W) bileşikleri için her iki vadede K^+ ve K^- değerlik ve iletim bandının spin-yörünge bölünmesi gösterimi (b) TMDC'lerdeki ilk altıgen Brillouin bölgesinin taslağı. (c) Kuantum hapsedme etkisine bağlı bant geçişi (Cao 2015; Manca 2019).	5
Şekil 1.5. (a) WSe ₂ 'nin katmanlı yapısının şematik gösterimi (üstten ve yandan) WSe ₂ 'nin bir tabaka (1T), 2T ve 4T için (b) E_{12g}^1 ve (c) A_{1g} modlarının frekans evrimlerinin şematik gösterimi (Bandyopadhyay et al. 2020).	6
Şekil 1.6. (a) Çok ve tek katmanlı WSe ₂ 'nin elektronik bant yapısı (Zahn 2017) (b) WSe ₂ tek katmanı için fonon dağılımı (Zulfiqar et al. 2019).	7
Şekil 1.7. Janus yapıdaki (a) 0B nanopartiküller (b) 1B nanotüpler (c-d) İşlevselleştirilmiş grafen (e) 2B TMDC'ler (Yagmurcukardes et al. 2020).....	7
Şekil 1.8. MXY'nin H fazı ve T'faz Janus tek katmanlarının üst ve yan görünüşleri, burada M = Mo, W; X, Y = S, Se, Te'yi temsil etmektedir (Sun et al. 2018).	8
Şekil 1.9. 2H-fazlı Janus WSeTe'nin (a) atomik yapısı (b) dikdörtgen birim hücrelerinin bant yapısı (Wang et al. 2018; Fan et al. 2020).	9
Şekil 1.10. (a) Janus WSeTe tek tabakasının fonon dağılım eğrileri (Vu et al. 2019). (b) 300 K'de moleküler dinamik simülasyonu altında, zamanın bir fonksiyonu olarak Janus WSeTe'nin toplam enerjisi (Xia et al. 2018).....	10
Şekil 1.11. (a) Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, İki Boyutlu Malzeme Laboratuvarındaki CVD Cihazı (b) CVD Prensibi (Carlsson and Martin 2010).	12

Şekil 1.12. ICP ve Termal Tellürizasyon ile 2B Janus WSeTe yapısının deneysel üretim şeması ve mekanizması (Trivedi 2019).	13
Şekil 2.1. Deneysel sürecin şematik gösterimi (a) (Lu et al. 2017) (b) (Zhang et al. 2017) (c) (Trivedi et al. 2020) (d) (Lin et al. 2020) (e) (Jang et al. 2022).....	18
Şekil 3.1. (a) CVD yöntemiyle WSe ₂ üretiminin şematik olarak gösterilmesi (b) CVD cihazının 835°C’de ısınma ve soğuma eğrisi.....	20
Şekil 3.2. Yüksek teknoloji uygulama ve araştırma merkezi, iki boyutlu malzeme Araştırma Laboratuvarındaki ICP Deney Sistemi.....	22
Şekil 3.3. Optik mikroskop cihazı	24
Şekil 3.4. Raman spektroskopisi cihazı	25
Şekil 3.5. AFM cihazı.	26
Şekil 3.6. SEM cihazı	27
Şekil 4.1. CVD şematiği.	28
Şekil 4.2. (a) (b) WO ₃ :NaCl oranı 2:1 (c) (d) WO ₃ :NaCl oranı 5:1 olan WSe ₂ tabakalarının OM görüntüleri.	29
Şekil 4.3. (a) 108:12 Ar:H ₂ (sccm:sccm) (b) 90:10 Ar:H ₂ (sccm:sccm) (c) 72:8 Ar:H ₂ (sccm:sccm) (d) 54:6 Ar:H ₂ (sccm:sccm) (e) 36:4 Ar:H ₂ (sccm:sccm) (f) 18:2 Ar:H ₂ (sccm:sccm) oranlarında gaz akışı altında üretilen WSe ₂ tabakalarının OM görüntüleri.....	31
Şekil 4.4. CVD yöntemi kullanılarak (a) tek ucu açık kuvars boru (b) iki ucu açık kuvars boru ile üretilen WSe ₂ ’nin OM görüntüleri.	32
Şekil 4.5. CVD yöntemi kullanılarak (a) alümina pota (b) kuvars pota ile üretilen WSe ₂ ’nin OM görüntüleri.	33
Şekil 4.6. Au kaplı kuvars pota kullanılması durumunda önerilen reaksiyon mekanizması (Liu et al. 2016).	34
Şekil 4.7. (a) (b) Katalizör olarak hem NaCl hem de Au buharının kullanıldığı deney sonucunda oluşan WSe ₂ ’nin OM görüntüleri.	34
Şekil 4.8. (a) Katalizör olarak Au’nun kullanıldığı deney sonucunda oluşan WSe ₂ ’nin OM ve (b) AFM görüntüsü (c) Raman Spektrumu.....	35
Şekil 4.9. Au kaplı kuvars pota kullanılarak (a) SiO ₂ /Si alttaşı (b) safir alttaşı üzerine büyütülen WSe ₂ ’nin OM görüntüleri (c) safir alttaş üzerindeki WSe ₂ ’nin AFM görüntüsü (d) safir alttaş üzerindeki WSe ₂ ’nin Raman Spektrumu.....	37

Şekil 4.10. (a) 825°C ve 835°C'de 1 dk büyüme süresinin (b) 825°C ve 835°C'de 1 dk 30 s büyüme süresinin (c) 825°C ve 835°C'de 2 dk büyüme süresinin OM görüntüleri.	39
Şekil 4.11. WSe ₂ kristallerinin (a) Raman ve (b) PL spektrumu (c) AFM ve (d) SEM görüntüleri.	40
Şekil 4.12. (a) Mikro reaktör şematiği (b) tek tabaka WSe ₂ kristallerinin (c) sürekli film oluşumlarının OM görüntüleri (d) Raman ve (e) PL Spektrumu.	42
Şekil 4.13. (a) (c) CVD yöntemiyle safir alttaşı üzerine büyütülen tek tabakalı 2B WSe ₂ malzemesine ICP ve termal tellürleme deneyi uygulamadan önce elde edilen optik mikroskop görüntüleri (b) (d) CVD yöntemiyle safir alttaşı üzerine büyütülen 2B WSe ₂ malzemesine ICP ve termal tellürleme deneyi uyguladıktan sonra elde edilen optik mikroskop görüntüleri (e) Raman Spektrumu.	44
Şekil 4.14. (a) (c) CVD yöntemiyle safir alttaşı üzerine büyütülen tek tabakalı 2B WSe ₂ malzemesine ICP ve termal tellürleme deneyi uygulamadan önce elde edilen optik mikroskop görüntüleri (b) (d) CVD yöntemiyle safir alttaşı üzerine büyütülen 2B WSe ₂ malzemesine ICP ve termal tellürleme deneyi uyguladıktan sonra elde edilen optik mikroskop görüntüleri (e) Raman spektrumu.	45
Şekil 4.15. (a) (c) (e) CVD yöntemiyle safir alttaşı üzerine büyütülen tek tabakalı 2B WSe ₂ malzemesine ICP ve termal tellürleme deneyi uygulamadan önce elde edilen optik mikroskop görüntüleri (b) (d) (f) CVD yöntemiyle safir alttaşı üzerine büyütülen 2B WSe ₂ malzemesine ICP ve termal tellürleme deneyi uyguladıktan sonra elde edilen optik mikroskop görüntüleri (g) ICP ve Termal Tellürizasyon ile 2B Janus WSeTe yapısının deneysel üretim şeması (h) Raman spektrumu (ı) Selenyumca zengin ikili Se-Te camlarının Raman spektrumları (Yannopoulos et al. 2020).	46

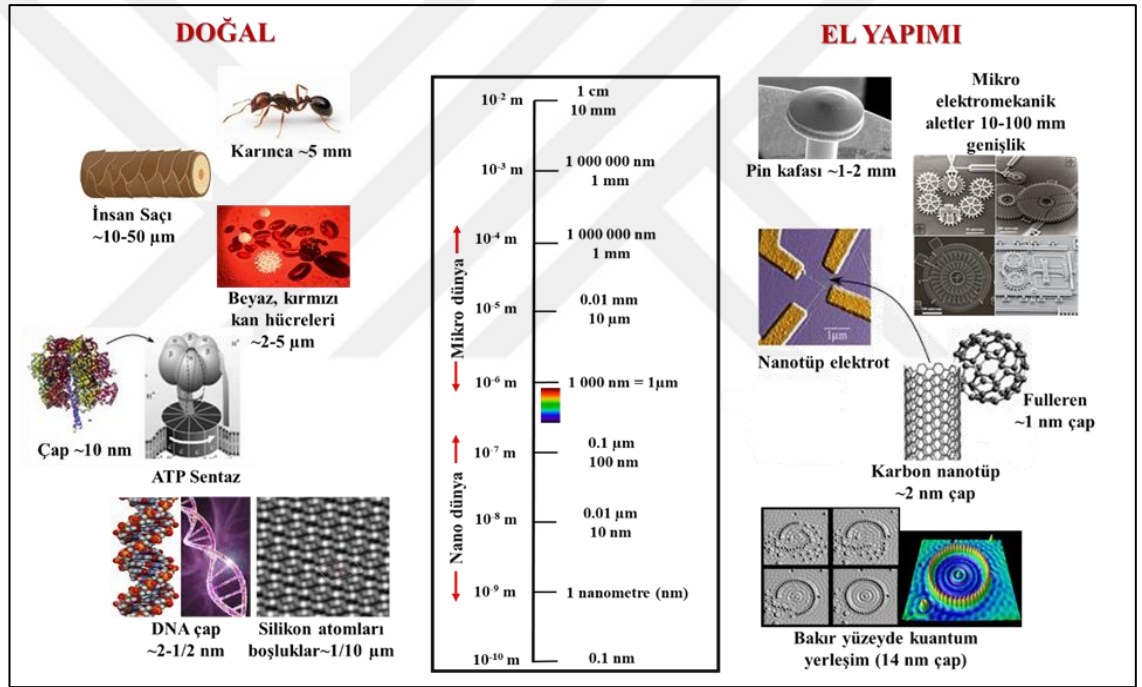
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. WSe ₂ 'nin fiziksel özellikleri (Gandhi 2017).....	6
Çizelge 1.2. Rashba bölünmesi sergileyen birkaç iki boyutlu malzeme ve parametreleri: (E_R :Rashba enerjisi, momentum dengesi: k_R ve α_R :Rashba parametresi) (Yao et al. 2017).	10



1. GİRİŞ

Nanoteknoloji nesneleri nanometrik ölçekte (1-100 nm aralığında) gözlemlene, ölçme, manipüle etme ve üretme teknolojisidir. “Nano” kelimesi Yunan kökenli “nanos” kelimesinden gelir, anlamı “cüce”dir. Günümüzde ise “bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri” anlamına gelmektedir. Nanoteknolojideki nano ölçeği metrenin milyarda birine eşittir. Bir nanometre içine 2-3 atom sığabilir ve 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçekteki bir nesneyi oluşturur. Bir nano kristalin boyutunu daha iyi anlamak için insan saç telinin çapının yaklaşık 80.000 nm olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği görülebilir (Dowling et al. 2004; Murty et al. 2013).



Şekil 1.1. Mikro ve nano bileşenlerin büyüklük skalası ve örnekleri (Otto et al. 2013)

Nanoteknolojinin kavramsal temelleri ilk olarak 1959 yılında fizikçi Richard Feynman tarafından ‘aşağıda çokça yer var’ (Feynman 1959) adlı konuşmasında ortaya atılmıştır. Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan önemli bir buluş ise 1981 yılında ABD’deki IBM’de icat edilen Taramalı Tünelleme Mikroskobu’dur (STM). 21. yüzyılın başlamasıyla birçok alanda (tıp, biyoteknoloji, bilgisayar teknolojisi, havacılık, enerji kullanımı, uzay çalışmaları, malzeme ve imalat sektörü) nanoteknolojinin kullanımında çok önemli ilerlemeler kaydedilmiştir (Dowling et al. 2004).

1.1. Nano Malzemeler

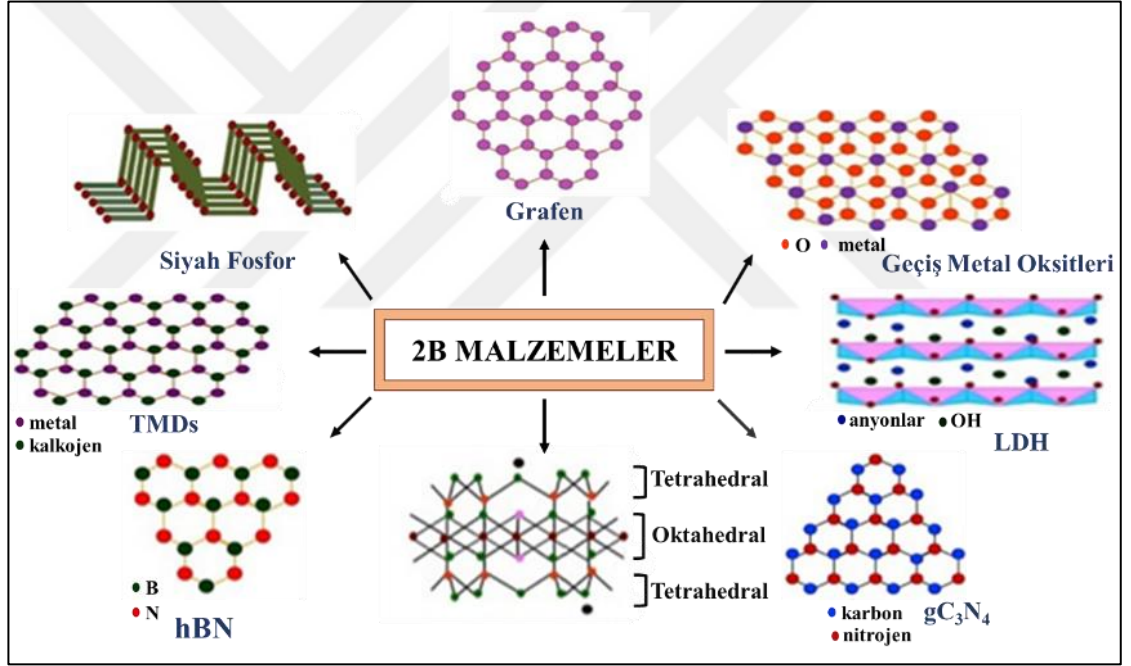
Nano malzemeleri boyutları 1-100 nm aralığında olan tozlar veya parçacıklar olarak belirtilen nano parçacıklar şeklinde ifade edilebilir. Nano ölçeği, maddenin atomdan önceki son basamağıdır. Eğer malzemenin her üç boyutu da 100 nm'den küçükse, bu tür malzemeler sıfır boyutlu (0B) olarak adlandırılır; nanopartikül, kuantum nokta, nano halka ve mikro kapsül bu malzemelere örnek olarak verilebilir; sadece iki boyutu 100 nm'den küçükse bu tür malzemeler bir boyutlu (1B) olarak adlandırılır; nanotüp, nanotel ve nano fiber bu malzemelere örnek olarak verilebilir; sadece bir boyutu 100 nm'den küçükse bu tür malzemeler iki boyutlu (2B) olarak adlandırılır; ince film, katman ve kaplama olarak isimlendirilir. Eğer malzemenin her üç boyutu da 100 nm'den büyükse, bu tür malzemeler üç boyutlu (3B) olarak adlandırılır. Bu nedenle 3B malzemeler 0B, 1B, 2B malzemelerin aksine makro boyutta olup külçe olarak isimlendirilirler. Aynı malzemenin külçe haldeki özellikleri nano boyutta değişebilir. Bunun nedeni, makro dünyada malzemeye ait niceliklerin sürekli değerlerde olup nano dünyada ise kuantum etkilerden dolayı kesikli olmasıdır.

Nano boyutta malzeme niceliklerinin kuantum mekaniğinin kontrolüne girmesi elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısını daha belirgin hale getirmektedir. Nano malzemelerdeki atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etkili olmaktadır. Örneğin bir nano yapının iletkenliği, yapıya eklenen tek bir atomla bile değişebilmektedir. Aynı şekilde nano malzemelerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte ve malzeme mekanik olarak güçlenirken ya da zayıflarken elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Örneğin, silisyum makro seviyede yalıtkan nano seviyede iletken, platin normalde kararlı iken nano seviyede katalitik ve altın normalde reaksiyona girmezken nano seviyede çok aktif bir elementtir (Ateş ve Bahceci 2015). Bu tür yapılar içinde 2B malzemeler grafenin deneysel olarak keşfedilmesinden sonra büyük önem kazanmıştır.

2B malzemeler atomik katmanlardan oluşan kristal malzemelerdir. Karbon elementinin iki boyutlu bir allotropu olan grafenin deneysel olarak 2004'deki keşfi ise iki boyutlu bir malzeme alanının ortaya çıkmasına öncülük etmiştir. Grafen, elmasan daha

1. GİRİŞ

sağlam ve serttir ayrıca uzunluğunun dörtte biri kadar esneyebilir. Bununla birlikte yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahiptir fakat grafenin bant aralığı yoktur (Soldano et al. 2010; Abergel et al. 2010). Grafenin ayarlanabilir bir bant aralığına sahip olmaması malzeme biliminde iki boyutlu yarıiletken yeni tür malzemelerin keşfine öncülük etmiştir. Grafen, fosforen, silisen vb. elementlerin allotropları iki boyutlu malzeme kategorisine girmektedir. Bununla birlikte iki veya daha fazla türde atomdan oluşan altıgen bor nitrür (hBN) ve geçiş metali ikili kalkojenleri (TMDCs) gibi bazı bileşikler de iki boyutlu malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Bu malzemeler içerisinde TMDC malzemelerinden bazıları hem grafenin sergilediği üstün özellikleri sergiler hem de grafende olmayan bant aralığına sahiptirler. Bu nedenle günümüzde TMDC'ler iyi bilinen ve hala üzerine çok çalışılan 2B malzemeler grubundandır (Sayyad 2020).



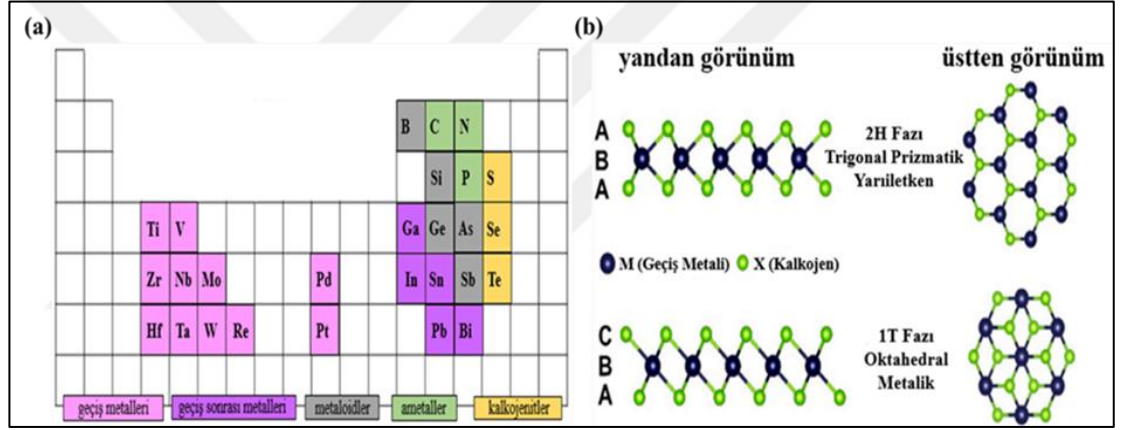
Şekil 1.2. 2B malzeme ailesi (Jayakumar 2018)

1.2. TMDC'ler

2B TMDC'ler, katman içinde kovalent bağ ve katmanlar arasında van der Waals (vdW) etkileşimleriyle çok tabakalı halde bir arada bulunan katmanlı yapılardan oluşan aynı zamanda tekil tabakalarına da ayrılabilen kristal yapılardır. Katmanlar arası zayıf vdW bağları bulunan bu kristallerin, mekanik, termal ve elektriksel özellikleri kuantum hapsetme etkileri nedeniyle kütleden nano ölçeğe geçerken önemli ölçüde değişir (Vogel

1. GİRİŞ

et al. 2015; Nandi et al. 2021). TMDC'ler iki kalkojen atomu katmanı arasında sıkıştırılmış bir geçiş metal atomu katmanından oluşur ve MX_2 genel formülü ile ifade edilirler (MoS_2 , WS_2 , TiS_2 , $MoSe_2$, WSe_2 , vb.); burada M, periyodik tabloda B bloğunda yer alan (geçiş metal atomları) bazı elementleri. X ise VIA grubundaki Sülfür (S), Selenyum (Se) ve Tellür (Te) gibi kalkojen elementlerini temsil etmektedir. M atomunun iki kalkojen düzlemi arasında istiflenmesi tüm iyonları doyurarak malzemenin tek tabaka halinde kararlı olarak bulunabileceğini gösterir. Atomların düzenlenmesi, 2H yapısında altı X atomu ile trigonal-prizmatik olarak koordine edilmiş M atomları ile ABA istiflemesi veya 1T yapısında oktahedral olarak koordine edilmiş M atomları ile ABC istiflemesi oluşturabilir. Bu iki benzer yapının, 2H ve 1T MX_2 'nin, atomların tek tabakalarda farklı istiflenmesinden dolayı çok farklı özellikler gösterdiği belirtilmiştir (Szulakowska 2019).

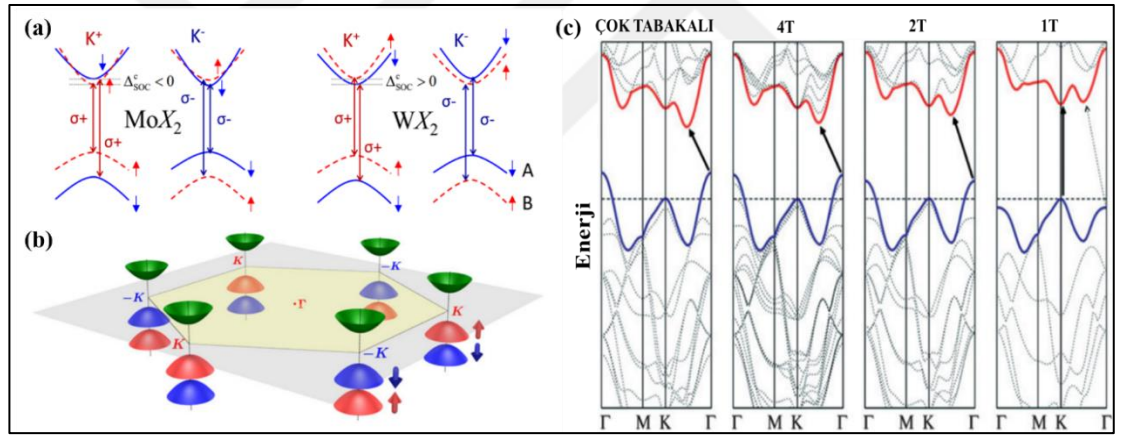


Şekil 1.3. (a) Geçiş metalleri, geçiş sonrası metalleri, metaloidler, ametaller ve kalkojenlerin periyodik tablodaki yerleri (Velicky et al. 2017). (b) TMDC'lerin 1T ve 2H fazında yandan ve üstten görünüşleri (Kosmala et al. 2020).

2H fazında katmanlı X-M-X yapısındaki TMDC malzemelerinin katmanlar arasındaki zayıf vdW bağları koparılarak çok tabakalardan tekil tabakalara inceltildiğinde ortam koşulları altında kararlı oldukları bulunmuştur (Ahmed et al. 2017). Bu kristallerin, çok tabakalı stokiometrik bileşikler için D_{6h} nokta grubu simetrisi tek katmanlı TMDC'ler için daha düşük bir simetri noktası grubu olan D_{3h} ile gösterilir (Weismann et al. 2016; Motlagh et al. 2021). Elektronik bant aralıkları incelendiğinde bazı çok tabakalı TMDC malzemelerin dolaylı bant aralığı tek katmana doğru gittikçe artarak doğrudan bant aralığına geçiş yaptıkları görülmüştür (Şekil 1.4.c) (Wang et al. 2012; Zollner et al. 2019).

1. GİRİŞ

Tek tabakalı TMDC'ler, iletim bantlarında birkaç ile onlarca milielektron volt (meV) ve değerlik bandında birkaç yüz meV'lik spin bandı yarılmasını sağlayan güçlü spin-yörünge çiftlenimi (SOC) sergiler (Şekil 1.4.a). TMDC'lerdeki spin-yörünge çiftlenimi TMDC'lerdeki nispeten ağır elementler ve geçiş metali d orbitallerinin katılımı nedeniyle oldukça belirgindir (Avsar et al. 2014; Zollner et al. 2019; David et al. 2019). TMDC tek katmanlarında düzlem içi simetri kırılması güçlü SOC ile birlikte, bu vadilerin ayırt edilmesine sağlayan vadiye bağımlı optik geçiş seçim kurallarını içerir. Bunun nedeni, sol ve sağ dairesel polarize ışığa bağlanan K ve K' vadilerindeki bantlar arası geçişlerdir. TMDC'lerin bu özelliği spintronik uygulamalar için oldukça önemlidir (Feng et al. 2012; Cai et al. 2013). TMDC'ler içerisinde tek tabakalı tungsten diselen (WSe₂) doğrudan bir bant aralığına (~1,7 elektronvolt (eV)) ve çeşitli elektronik ve optoelektronik uygulamalar için uygun birtakım özelliklere sahip olduğundan ilgi çekicidir (Liu et al. 2015; Bandyopadhyay et al. 2020).

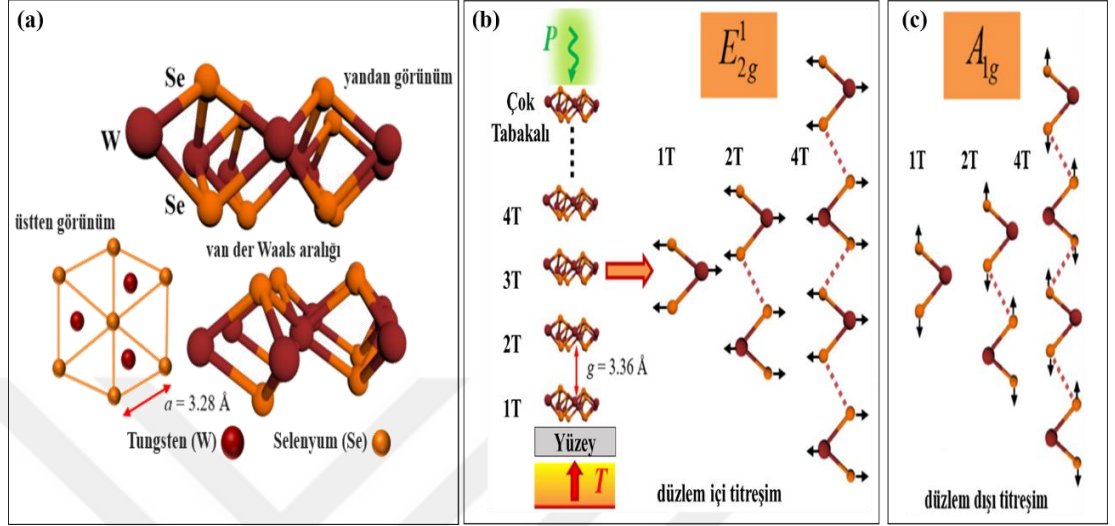


Şekil 1.4. (a) Molibden (Mo) ve tungsten (W) bileşikleri için her iki vadiye K⁺ ve K⁻ değerlik ve iletim bandının spin-yörünge bölünmesi gösterimi (b) TMDC'lerdeki ilk altıgen Brillouin bölgesinin taslağı. (c) Kuantum hapsetme etkisine bağlı bant geçişi (Cao 2015; Manca 2019).

2H fazındaki Grup VI geçiş metal dikalkogenitlerinden olan WSe₂ çok kararlı bir yarı iletkenidir (Gammelgaard et al. 2021). 2B WSe₂'de her bir W atomunun trigonal prizmatik koordinasyon küresinde altı Se ligandına kovalent olarak bağlandığı altıgen bir kristal yapıya sahipken, her Se piramidal benzeri bir yapıda üç W atomuna bağlanır. W-Se bağının uzunluğu 0,2526 nm ve her Se atomu arasındaki mesafe 0,334 nm'dir. Se-W-Se bağları arasındaki katmanlar arası mesafe ~0,7 nm'dir. Her bir WSe₂ sandviç tabakasının yanı sıra yüzey sadece üç katlı simetriye sahipken (sonsuz) kristal altı katlı

1. GİRİŞ

simetriye sahiptir. WSe₂'nin kafes sabiti 3,28 Ångström (Å) iken, ara katman mesafesi, Se atomunun büyük boyutu nedeniyle diğer TMDC'lerden daha büyüktür ve van der Waals aralığı $g=3,36$ Å 'dur (Şekil 1.5) (Gandhi 2017; Bandyopadhyay et al. 2020).

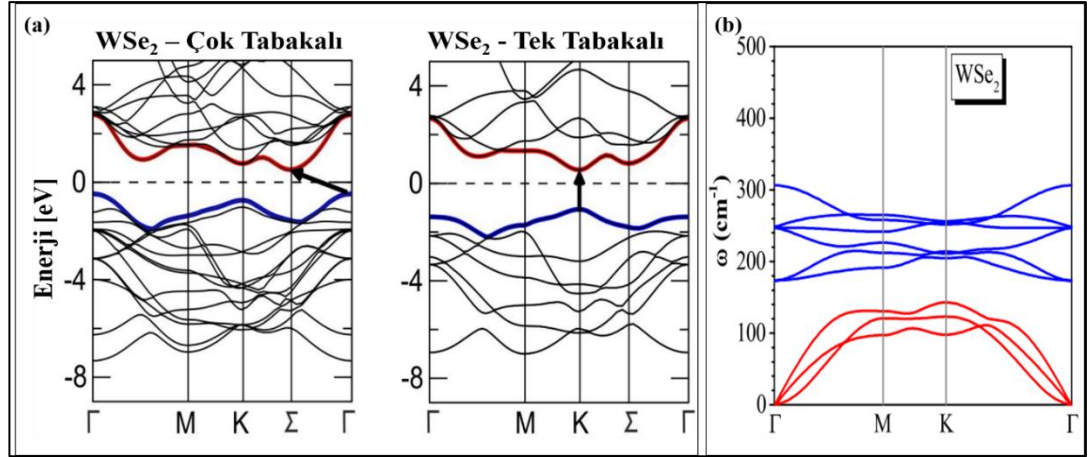


Şekil 1.5. (a) WSe₂'nin katmanlı yapısının şematik gösterimi (üstten ve yandan) WSe₂'nin bir tabaka (1T), 2T ve 4T için (b) E_{2g}^1 ve (c) A_{1g} modlarının frekans evrimlerinin şematik gösterimi (Bandyopadhyay et al. 2020).

WSe₂'nin bant yapısı hem doğrudan hem de dolaylı olabilmektedir. Teorik ve deneysel çalışmalar incelendiğinde çok tabakalı WSe₂'nin dolaylı bant aralıklı ($\sim 1,2$ eV) bir yarı iletken olduğu tek tabakalı WSe₂'nin ise doğrudan bant aralıklı ($\sim 1,7$ eV) bir yarıiletken olduğu görülmektedir (Çizelge 1.1) (Liu et al. 2015; Pudasaini et al. 2018). Yapılan teorik hesaplamalar ile fonon dağılım eğrilerinde akustik modların negatif olmaması WSe₂'nin dinamik kararlılığını göstermektedir (Şekil 1.6.b).

Çizelge 1.1. WSe₂'nin fiziksel özellikleri (Gandhi 2017).

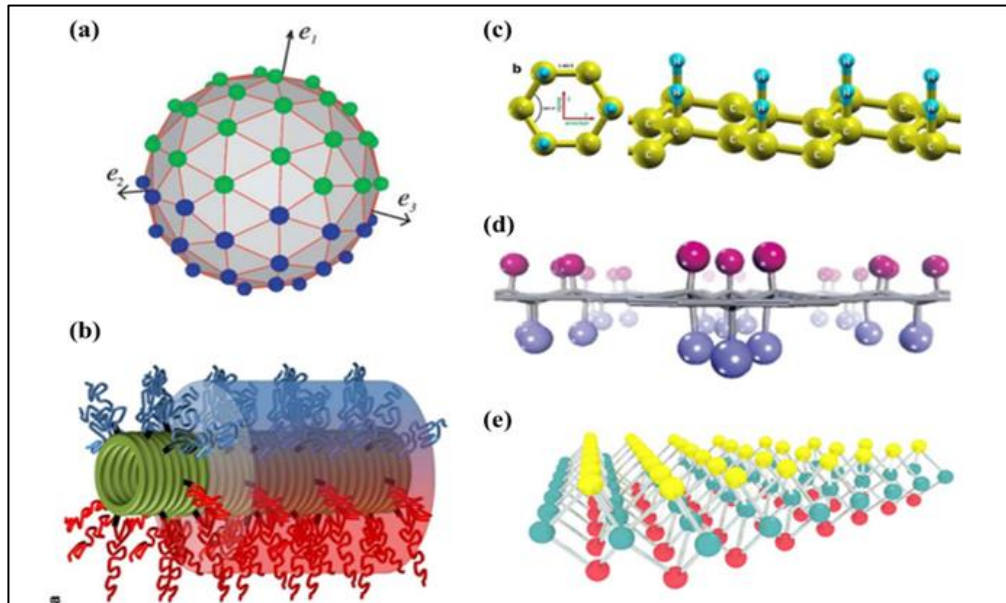
Yoğunluk	9,32 g/cm ³
Kafes Parametresi	$a = 0,3297$ nm, $c = 1,298$ nm
Molar Kütle	341,6 g/mol
Erime Noktası	$>1.200^{\circ}\text{C}$
Dış Görünüş	Griden siyaha katı
Sudaki Çözünürlük	Çözünmez
Koku	Kokusuz
Bant Aralığı	$\sim 1,2$ eV (dolaylı, külçe) $\sim 1,7$ eV (doğrudan, tek tabakalı)



Şekil 1.6. (a) Çok ve tek katmanlı WSe₂'nin elektronik bant yapısı (Zahn 2017) (b) WSe₂ tek katmanı için fonon dağılımı (Zulfiqar et al. 2019).

1.3. İki Yüzlü TMDC'ler

Tek tabakalı TMDC yapıları düzlem dışında simetrik olup, düzlem içinde simetrik değildir. TMDC yapılarda düzlem dışı simetri kırılması ise yeni tür malzeme geliştirmeye dayalı olup yüzey modifikasyonlarını içerir. Bu modifikasyonların biri ise Janus olarak isimlendirilen iki farklı yüzü olan malzemelerin sentezlenmesidir. Burada malzemenin her iki karşıt yüzünde veya tarafında sahip oldukları farklı malzeme özelliklerini vurgulamak için malzemenin iki yüzü olduğu anlamına gelen “Janus” terimi kullanılır.

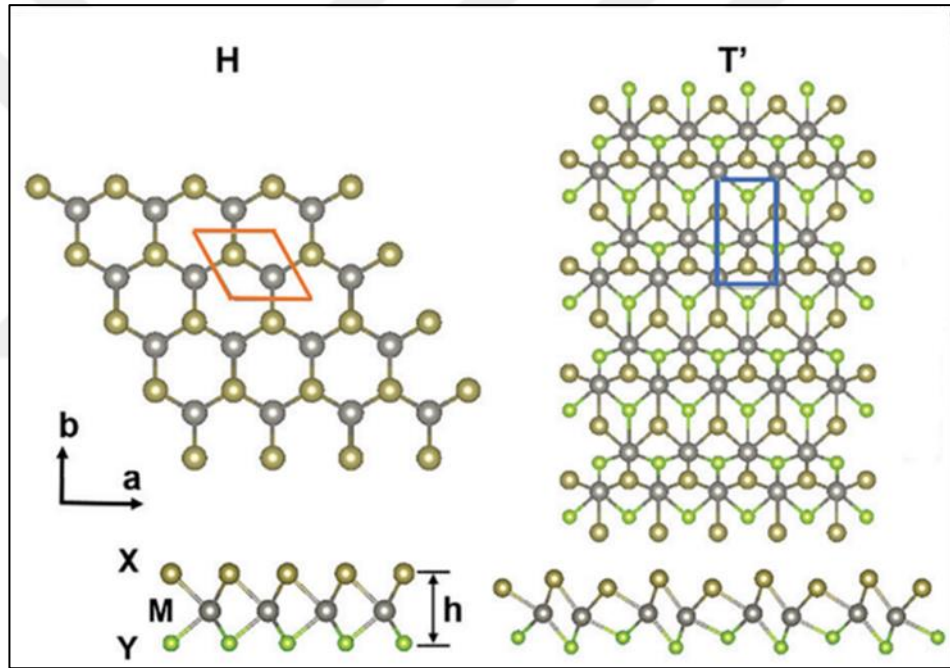


Şekil 1.7. Janus yapıdaki (a) 0B nanopartiküller (b) 1B nanotüpler (c-d) İşlevselleştirilmiş grafen (e) 2B TMDC'ler (Yagmurcukardes et al. 2020).

1. GİRİŞ

Bu malzemeler, tek katmanlı grafenin atomik modifikasyonunun bant aralığı oluşmasına yol açmasından sonra popülerlik kazanmış ve böylece atomik olarak ince malzemelerde bant mühendisliğine fırsat tanımaktadır. Çok sayıda teorik çalışma, bu materyallerin spintronik, ferromanyetik, elektrik ve enerji üretimi gibi çeşitli uygulamalar için uygun olacağını öngörmüştür (Yang et al. 2012; Liu et al. 2018; Frey et al. 2019).

TMDC temelli Janus yapısı MXY, iki farklı kalkojen atomik (X, Y) tabakası arasına sıkıştırılmış ve ana TMDC ile aynı kristal yapıya uyan metal atomlarından (M) oluşmaktadır. Janus TMDC tek tabakalı yapısı, bir kalkojen atom tabakasını aynı grubun başka bir kalkojen elementi ile tamamen değiştirerek oluşur.



Şekil 1.8. MXY'nin H fazı ve T'faz Janus tek katmanlarının üst ve yan görünüşleri, burada M = Mo, W; X, Y = S, Se, Te'yi temsil etmektedir (Sun et al. 2018).

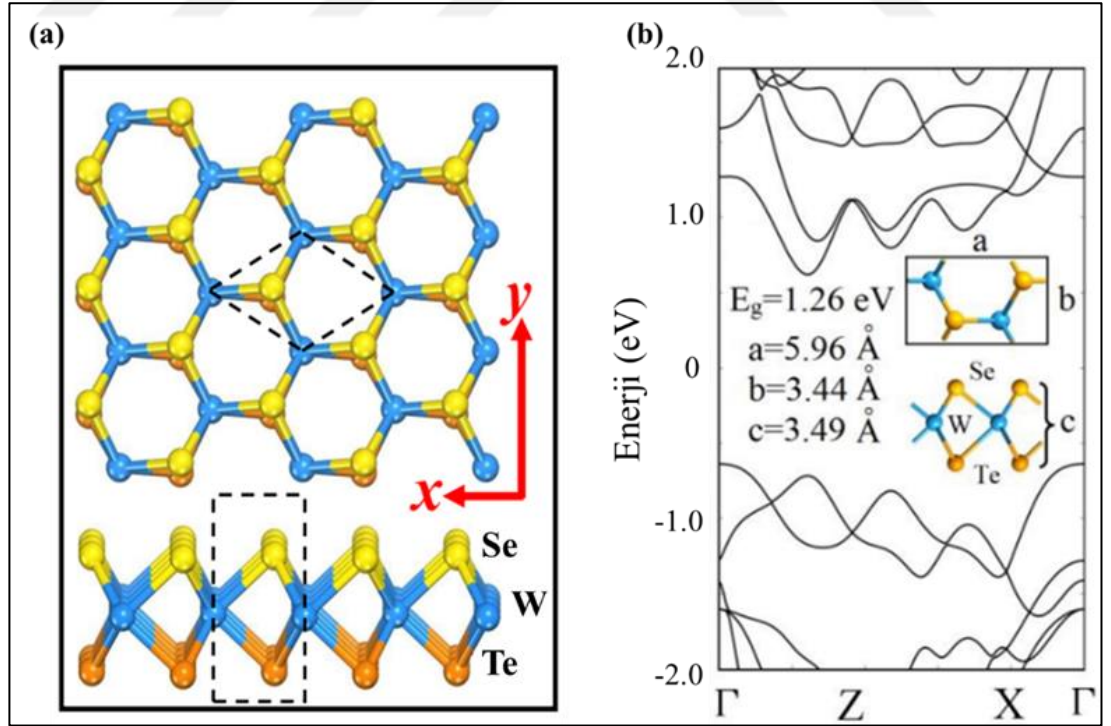
Ayna simetrisinin kırılması nedeniyle tek tabaka TMDC'nin nokta grubu D_{3h} 'den Janus yapı için C_{3v} 'ye değişir (Xia et al. 2018; Chaurasiya et al. 2018). Üst ve alt tabaka kalkojenler arasındaki elektronegatiflik farkı iki farklı yüzde farklı yük dağılımına yol açarak malzemenin yüzeyine dik içsel bir elektrik alanı oluşturur. Bu elektrik alan ise Janus TMDC'ler için elektronik bant aralıkları incelendiğinde Γ noktasında valans bandında momentum bağımlı Rashba tipi yarılma sergilemektedir. Rashba spin

1. GİRİŞ

bölünmesine sahip malzemeler, spintronik uygulamalar için umut verici adaylardır (Yao et al. 2017; Chen et al. 2020; Singh et al. 2022).

Janus materyallerindeki yüzeye dik simetri kırılması Rashba spin yarılmasının yanı sıra faz geçişi, ferroelektrik ve ferromanyetizma gibi olaylara yol açar. Literatürdeki teorik çalışmalar bazı tür Janus TMDC malzemeler için fonon dağılım eğrilerini hesaplayarak bu malzemelerin dinamik olarak kararlı olduğunu göstermiştir (Guan et al. 2018; Tang et al. 2018; Wang et al. 2018). Yine yapılan teorik çalışmalar bu malzemelerin termodinamik olarak kararlı olduğu tahmin edilmiştir (Bui et al. 2019).

Janus TMDC malzemeler içerisinde WSeTe malzemesi literatürde teorik çalışmalarla incelenmiş ve malzemenin geleneksel TMDC'lerin aksine tek katmanındaki Te (2,1) ve Se (2,55) atomları arasındaki elektronegatiflik farkının Te'den Se'ye doğru bir elektrik alanının yönelmesine neden olacağını göstermektedir. İlgili çalışmalar bu malzemenin optoelektronik, spintronik ve sensör uygulamalarında umut verici olduğunu vurgulamaktadır (Vu et al. 2019).



Şekil 1.9. 2H-fazlı Janus WSeTe'nin (a) atomik yapısı (b) dikdörtgen birim hücrelerinin bant yapısı (Wang et al. 2018; Fan et al. 2020).

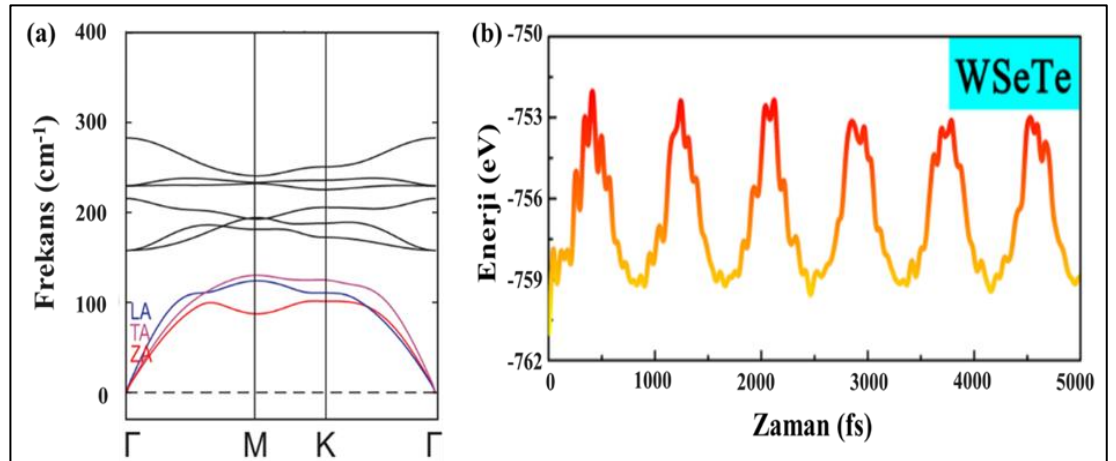
1. GİRİŞ

Bu elektrik alandan kaynaklı olarak WSeTe malzemesinin özellikle faz geçiş malzemesi olabileceği teorik olarak ifade edilmiştir. WSeTe malzemesinin hem ileri hem de geri faz geçişleri için sahip olduğu kinetik bariyer ise $\sim 0,66$ eV'dir. Bu da cihazların çok hızlı tepki vermesini sağlamaktadır (Vu et al. 2019). Tek tabaka Janus WSeTe malzemesi yüksek Rashba yarılmaları sergileyen BiTeI ve LaOBiS₂ ile karşılaştırıldığında daha yüksek Rashba enerjisine sahiptir (Tablo 1.2.) (Yao et al. 2017).

Çizelge 1.2. Rashba bölünmesi sergileyen birkaç iki boyutlu malzeme ve parametreleri: (E_R :Rashba enerjisi, momentum dengesi: k_R ve α_R :Rashba parametresi) (Yao et al. 2017).

	$E_R(\text{meV})$	$k_R(\text{\AA}^{-1})$	$\alpha_R (\text{eV\AA})$
Tek tabaka BiTeI	39,8	0,043	1,86
LaOBiS ₂	38,0	0,025	3,04
Tek tabaka WSeTe	52,0	0,170	0,92

Ayrıca Janus WSeTe tek tabakasının iki tarafı arasındaki elektrostatik potansiyel farkının 0,68 eV olduğunu ve Janus WSeTe yapısının fonon dağılım eğrilerinden, dinamik kararlılığını gösteren sanal fonon modlarının olmadığı bulunmuştur (Bui et al. 2019). Janus WSeTe tek katmanının fonon dağılımları, düzlem içi uzunlamasına akustik (LA), enine akustik (TA) ve düzlem dışı akustik (ZA) modları dahil olmak üzere daha düşük frekansta üç akustik dal içerir (Şekil 1.10.a) (Vu et al. 2019).



Şekil 1.10. (a) Janus WSeTe tek tabakasının fonon dağılım eğrileri (Vu et al. 2019). (b) 300 K'de moleküler dinamik simülasyonu altında, zamanın bir fonksiyonu olarak Janus WSeTe'nin toplam enerjisi (Xia et al. 2018).

WSeTe için, elektron ve hol mobiliteleri sırasıyla 182 ve 394 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Wang et al. 2018). Bu özellikler tek tabakalı Janus WSeTe malzemesini elektronik ve optoelektronik cihazların imalatı için yüksek potansiyel uygulama alanlarına sahip olabileceğini göstermektedir (Wang et al. 2018; Thanh et al. 2020). Ayrıca Janus WSeTe'nin moleküler dinamik simülasyonu (MD) ile (Şekil 1.10.b) oda sıcaklığında bu malzemenin termodinamik olarak kararlı olacağını göstermektedir (Xia et al. 2018).

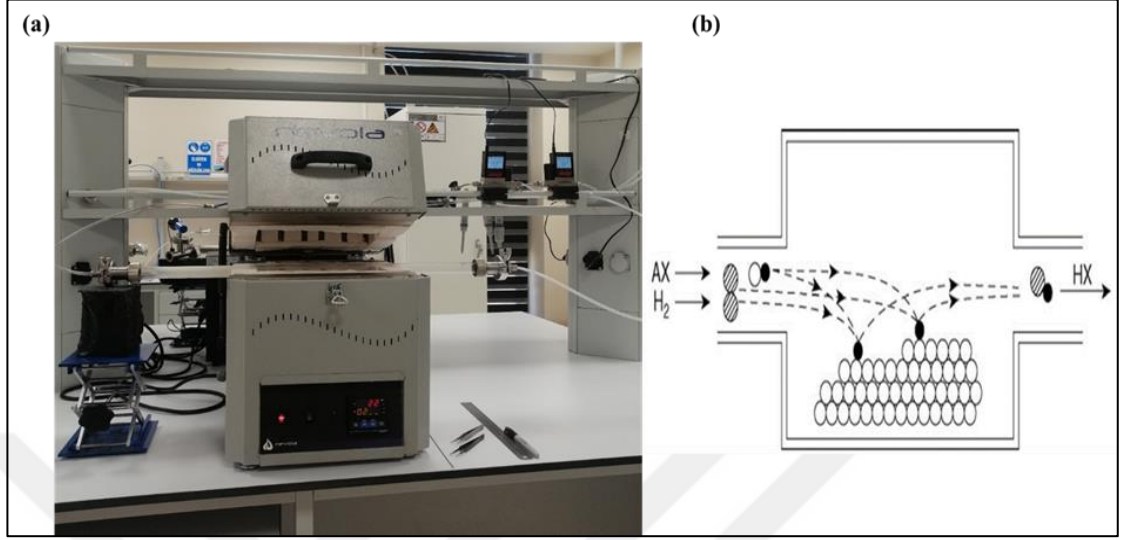
1.4. İki Boyutlu Malzeme Üretimi

Nano malzeme üretilmesinde yukardan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya üretim olarak iki genel yaklaşım vardır. Yukarıdan aşağıya olarak isimlendirilen ilk yaklaşımda külçe halindeki malzeme ile işleme başlanır ve malzeme küçük parçalara ayrılır. Aşağıdan-yukarıya üretim yaklaşımında ise malzeme, atomlar ve moleküllerin bir araya getirilerek büyütülmesi ile oluşur (Ates ve Bahceci 2015). Nanomalzemeler içerisindeki 2B malzemeler mekanik pul pul dökülme, sıvı izolasyon, elektrokimyasal pul pul dökülme, öncüllerin adsorpsiyonu/kendi kendine toplanması ve ardından tavlama altında ayrıştırma, interkalasyon, hidrotermal ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile büyütülebilir (Niu et al. 2015; Rajapakse et al. 2021). Bu yöntemler içerisinde aşağıdan yukarıya bir yaklaşım olan CVD yöntemi ile çeşitli alttaşlar ve öncüller kullanılarak hızlı büyüme oranı ile geniş alanlı 2B malzemelerinin sentezi gerçekleştirilebilir. Ayrıca CVD yöntemi diğer yöntemlere kıyasla düşük kusur yoğunluğu gösteren 2B malzemelerinin katman sayılarının, alan boyutunun ve morfolojisinin kontrolünü sağlayarak sentezleyebilme avantajına sahiptir (Shen et al. 2018).

CVD yöntemi buhar fazındaki kimyasal bir reaksiyondan ısıtılmış bir alttaş üzerine katı bir malzemenin biriktirilmesi olarak tanımlanabilmektedir. Elde edilen katı madde ince bir film, toz veya tek kristal şeklindedir. Alttaş malzemesi, alttaş sıcaklığı, reaksiyon gazı karışımının bileşimi, toplam basınç gazı akışları vb. deneysel parametreler değiştirilerek, çok çeşitli fiziksel, tribolojik ve kimyasal özelliklere sahip malzemeler sentezlenebilir. CVD yönteminde sıcaklık, oda basıncı, taşıyıcı gaz akış hızı, kaynak malzemeleri, alttaş mesafesi gibi büyüme parametreleri optimize edilip malzemenin

1. GİRİŞ

katman sayısı, büyüklüğü, morfolojisi kontrol edilerek maliyeti düşük ve geniş alanlı 2B malzemeleri üretilebilir (Carlsson and Martin 2010; Cai et al. 2018).



Şekil 1.11. (a) Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, İki Boyutlu Malzeme Laboratuvarındaki CVD Cihazı (b) CVD Prensibi (Carlsson and Martin 2010).

CVD işlemi sırasında gaz akışları ve sıcaklıkla ilgili beş önemli reaksiyon bölgesi geliştirilir. CVD yöntemi sırasıyla (a) Tepkimeye giren gaz türlerinin yüzeye taşınması; (b) Yüzeydeki türlerin adsorpsiyonu veya kimyasal tutunması; (c) Yüzey tarafından katalize edilen heterojen yüzey reaksiyonu; (d) Gaz halindeki reaksiyon ürünlerinin desorpsiyonu; (e) Reaksiyon ürünlerinin yüzeyden taşınması şeklinde beş adımın gerçekleştiği bir mekanizma ile açıklanmaktadır (Sherman 1987). Üretilmek istenen malzemeye bağlı olarak, Atmosferik Basınç CVD (APCVD), Alçak Basınç CVD (LPCVD), Metal Organik CVD (MOCVD), Organometalik Buhar Fazlı Epitaksi, Plazma Gelişmiş CVD (PECVD) gibi birçok farklı CVD alternatifi mevcuttur.

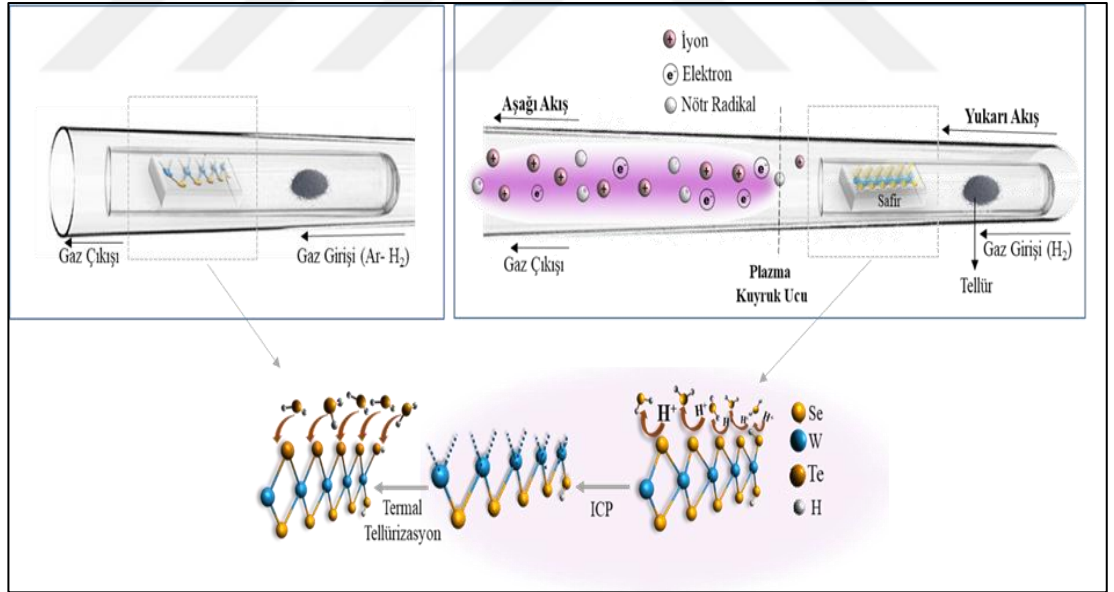
İki boyutlu TMDC temelli Janus üretimi için literatürde kullanılan üç farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar 2B TMDC tabakaların farklı kalkojen buharına yüksek sıcaklıklarda maruz bırakılması (Jang et al. 2022), atmalı lazer depolama (PLD) ile kalkojen iyonu eklenmesi (Lin et al. 2020) ve endüktif eşleşmiş plazma (ICP) yardımı ile üst kalkojen tabakanın farklı bir tabaka ile yer değiştirilmesidir. Bu yöntemlerden ilkinin tekrarlanabilir olması zor olmasına karşın ikincisi pahalı ekipman gerektirmektedir.

1. GİRİŞ

Sonuncusu ise CVD tüpü üzerine bakır bir bobin ve RF güç kaynağı ile oluşturulabilen nispeten ucuz, kolay ve tekrarlanabilir bir yöntemdir.

Endüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP), enerjinin endüktif güç bağlantısı ile sürdürülen güçlü bir elektrik akımı tarafından sağlandığı bir plazma üretim sistemini ifade eder (Bukowski et al. 1996). Sistem, Faraday'ın zamana göre değişen manyetik alanlar için elektromanyetik indüksiyon yasasına dayanmaktadır.

ICP kurulumunun prensibi, iyonize olabilen bir taşıyıcı gaz akışı ile düşük basınçlara (mTorr) sahip bir dielektrik haznenin (silindirik kuvars tüp) etrafına sarılmış sarmal şekilli bir bakır bobin (tesla bobini) üzerine RF gücü uygulanarak plazma üretilmesidir. 13,56 Megahertz'lik (MHz) sabit bir bobine tanımlanmış bir güç (RF) bakır bobine uygulanması ile bobinden zamanla değişen akım geçer ve etrafında zamanla değişen manyetik alan oluşturur (Trivedi 2019; Sayyad 2020). Böylece manyetik ve elektriksel alan, tüp içindeki gazı iyonize eder (Şekil 1.13).



Şekil 1.12. ICP ve Termal Tellürizasyon ile 2B Janus WSeTe yapısının deneysel üretim şeması ve mekanizması (Trivedi 2019).

WSeTe türü TMDC temelli Janus yapıların üretilebilmesi için ilk olarak WSe₂ yapısındaki Se atomik üst tabaka ICP ile sökülür, ardından termal tellürlendirme yöntemi ile sökülün Se atomik tabakası yerine Te atomik tabakası eklenir. Böylelikle WSeTe yapısı üretilebilir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Detaylı literatür taraması sonucunda iki boyutlu Janus WSeTe malzemesinin deneysel üretimine yönelik herhangi bir çalışma bulunamamıştır. Fakat bu malzemenin fiziksel, yapısal ve elektronik özellikleri ve deneysel olarak elde edilebileceğine yönelik teorik çalışmalar bulunmaktadır. 2B Janus TMDC üretimine yönelik ise literatürde dört makale ve iki tez olmak üzere altı deneysel çalışmanın olduğu görülmektedir. Bu deneysel çalışmalar incelendiğinde WSeTe malzemesinin üretilmesi için ilk olarak WSe₂ veya WTe₂ malzemesinin elde edilip sonrasında Se veya Te tabakası eklenerek Janus WSeTe malzemesi elde edilebilecektir. Dolayısı ile kaynak özetleri WSe₂'nin CVD ile büyütülmesine yönelik önemli birkaç çalışma, teorik olarak incelenmiş WSeTe çalışmaları ve literatürde Janus TMDC üretmeye yönelik deneysel çalışmaların özetleri şeklinde verilmiştir.

Finteis et al. (1996) tarafından yarı iletken 2H-WSe₂'nin elektronik bant yapısına yönelik yapılan araştırmada açılal çözülmüş fotoemisyon (ARPES) ve ters fotoemisyon spektroskopisi (ARIPES) sonuçlarının teorik hesaplamalarla karşılaştırılması sonucu deneysel ve teorik veriler arasında iyi uyum gözlenmiştir. WSe₂ için değerlik bandı maksimumunun Brillouin bölgesinin K noktasında altı kat dejenere olarak yer aldığı bulunarak spin-yörünge çiftlenimi ilk kez bu malzeme için ortaya atılmıştır. 2015 yılında Liu et al. (2015)'un tek ve birkaç tabakalı WSe₂ kristallerinin APCVD yöntemi ile silisyum alttaşlar üzerinde büyümesi hakkında sistematik çalışmaları neticesinde WSe₂ kristallerinin büyüme parametrelerinin WSe₂'nin boyut, katman sayısı ve şekil morfolojisinde önemli rol oynadığı ve ayrıca bu malzemenin p-tipi elektriksel iletim özelliği sergilediği bulunmuştur. Aynı yıl Chen et al. (2015) c-düzlem safir alttaşlara CVD yöntemi ile 2B WSe₂'nin hizalı büyümesi için 950 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda büyümenin, safir yüzeyi üzerindeki atomik adımlar tarafından güçlü bir şekilde yönlendirildiğini ve bunun da safir alttaş üzerindeki adım kenarları boyunca WSe₂'nin hizalanmış büyümesine yol açtığını bulmuşlardır. 2019 yılında ise Chen et al. (2019) tarafından WSe₂ için öncelikle büyüme süreçleri analiz edilmiş ve çok hızlı büyüme sağlayabileceği olası iki yol belirlenmiştir. Belirlenen 1.Yol, hızlı kenar eki ve çok hızlı kenar difüzyonu; 2.Yol ise hızlı bükülme çekirdeklenmesi ve çok hızlı bükülme yayılımı şeklindedir. Tahmin edilen bu iki yolun uygulanabilirliğini değerlendirmek için kinetik

Monte Carlo simülasyonları ve hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamaların yüksek kenar difüzyon bariyeri sonucu vermesi 1.Yol'un uygulanabilir olmadığını gösterirken, 2. Yol'un tüm deneysel büyüme özellikleri (etki alanı morfolojisi, etki alanı yönelimi ve büyüme hızı) gerçekleştirilen simülasyonlar ve hesaplamalar ile tutarlılık göstermiştir. Tang et al. (2019) buhar biriktirme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen büyüme süreçlerinde çekirdeklenme yoğunluğunu önemli derecede etkileyen alttaş yüzeyindeki öncü konsantrasyonunu analiz etmiş, geniş alan boyutlu ve yüksek kalitede 2B In₂Se₃'ü büyütme için sınırlı bir mikro reaktör tasarlamışlardır. Bu sınırlı mikro reaktörün avantajı boyutunun klasik bir reaktörünkünden $\sim 10^2$ - 10^3 kat daha küçük olmasıdır. Bu derecede küçük bir reaktör, alttaş yüzeyinde çok düşük bir öncü konsantrasyonuna neden olmuş ve çekirdeklenme yoğunluğunu azaltmıştır. Sonuç olarak 2B In₂Se₃ kristallerinin 200 μm 'den daha büyük boyutlarda büyümesi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Burada kullanılan sınırlı mikro reaktör, WSe₂ kristallerinin üretimi için yeni bir yol sunmuştur. 2020 yılında ise Chen et al. (2020) WSe₂'nin üretimi için CVD sürecinde katalizör olarak altın buharı kullanarak c-düzlem safir alttaş üzerine büyük alanda (130 μm) hızlı büyüme oranı ($4,3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) ile tek katmanlı WSe₂ üçgen yapısı başarıyla büyütmüşlerdir.

Literatürde, teorik hesaplamalar 2B TMDC olan WSe₂'nin simetri kırılması ile 2B Janus TDMC WSeTe 'nin elde edilmesi ile WSe₂'nin özelliklerinin önemli bir ölçüde değişeceğini göstermektedir. Dolayısıyla deneysel olarak WSeTe malzemesinin üretimi gerçekleştirilmeden önce teorik çalışmalar incelenerek ilerlenmiştir. Bu çalışmalar ise aşağıda özetlenmiştir.

Yao et al. (2017), çalışmalarında tek tabakalı WSeTe için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarını kullanarak, Janus MXY (M = Mo, W; X $\neq$ Y = S, Se, Te) tek tabakasında Rashba spin-yörünge çiftlenimini (SOC) araştırmışlardır. Ayna simetri kırılmasından kaynaklanan içsel düzlem dışı elektrik alanının, büyük Rashba spin yarılmaya neden olduğunu fakat düzlem içi çift eksenli gerilim ile bu yarılmaya ayarlanabileceği bulunmuştur. Hem gerilme hem de harici (dışsal) bir elektrik alan ile Rashba SOC'nin ayarlanabileceğini göstererek Janus TMDC'lerde Rashba SOC 'un anlaşılmasına ışık tutulmuştur. Sun et al. (2018) tarafından yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları kullanılarak Janus MXY malzemeleri incelenmiştir. Tek tabakalı Janus WSeTe'nin, H ve T' fazları arasındaki küçük enerji farkı ($E_{T'} - E_H = 48 \text{ meV}$) nedeniyle

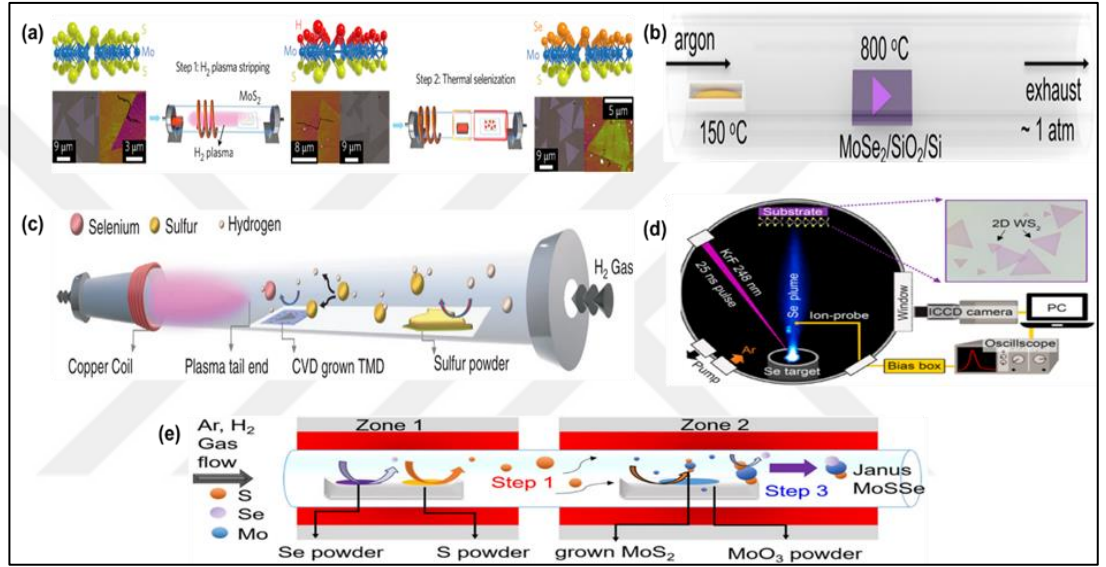
tersinir faz geçişlerinin olabileceği gösterilmiştir. WSeTe malzemesinde yarı iletken yarı metale geçişi gerçekleştirebilmek için 2.0 V'luk bir voltajın gerekli olduğunu göstererek hem ileri hem de geri faz geçişleri için kinetik bariyerin oldukça düşük olduğu belirtilmiştir. Wang et al. (2018), çalışmalarında DFT hesaplamalarını kullanarak, Janus TMD tek tabakalarının ve heteroyapılarının yapısal, elektronik ve optik özelliklerini araştırmışlardır. Sonuçlar, Janus TMDC tek tabakalarının yüksek derecede termodinamik kararlılık sergilediklerini göstermiştir. Çalışılan Janus TMDC malzemelerinin 1,37 ile 1,96 eV arasında bant aralığına sahip yarı iletken özelliği sergiledikleri bulunmuştur. Bazı tek katmanlı Janus TMDC'lerin (WSSe ve WSeTe gibi), tek tabakalı TMDC'lerden (MoS₂ gibi) daha yüksek mobilite sergileyecekleri bu çalışmada belirtilmiştir. Xia et al. (2018) tarafından Janus MXY'nin elektronik özelliklerini ve fotokatalist uygulamalarını araştırmak için hesaplamalar yapılmış ve tek tabakalı MXY'nin indüklenen dipol momenti, titreşim frekansı, Rashba parametrelerinin ve doğrudan-dolaylı bant geçişinin, kalkojen X ve Y elementlerinin atom yarıçapı ve elektronegatiflik farklılıkları ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Sahip olduğu iç elektrik alanının, Janus MXY 'yi ideal bir fotokatalizör yaptığı bildirilmiş ve dipol momentinin, Janus MXY 'nin kızılötesinden görünür ultraviyole ışığa kadar geniş bir aralıkta yüksek verimli fotokatalistler için umut verici bir aday olduğu belirtilmiştir. Guo et al. (2018), tarafından MoSSe, MoSeTe, MoSTe, WSSe, WSeTe, WSTe olmak üzere altı farklı Janus tabakanın elektronik yapıları üzerine teorik çalışmada elektronik bant yapıların dış bir gerilme ile nasıl değiştiği araştırılmıştır. Yang et al. (2019) tarafından ise iki tabakalı Janus TMDC'lerin (MoSeTe, WSSe, WSeTe, MoSSe) yapısal ve elektronik özellikleri yine teorik olarak araştırılmıştır. Beş olası istifleme tipine sahip iki tabakalı 2H fazı Janus TMDC'lerin enerjik olarak uygun istifleme ve tabakalar arasındaki boşluk tipi bağlanma enerjileri ile van der Waals etkileşimi karşılaştırılmıştır. İki tabakalı Janus TMDC'lerin, tek tabakalılara kıyasla daha küçük bant aralıklı dolaylı yarı iletken oldukları bulunmuştur. Thanh et al. (2020) tarafından tek katmanlı Janus TMDC'lerin mekanik, elektronik ve optik özellikleri teorik olarak araştırılmıştır. WSSe'nin güçlü iyonik bağlara sahip olması nedeniyle Janus TMDC'ler arasında en yüksek sertliği ve en ideal mukavemeti sergilediği bu çalışmada gösterilmiştir. Gerilme durumlarında, WSeTe, WSSe ve MoSeTe doğrudan bant aralıklı yarı iletken özellik sergilerken, MoSSe, MoSTe ve WSTe dolaylı bant aralıklı yarı iletken özellik sergilemişlerdir. Chen et al. (2020), DFT hesaplamalarını kullanarak 2B Janus TMDC 'lerde yük katkılama ile Rashba etkisini manipüle etmenin yeni ve etkili bir yolunu göstermişlerdir. Elektron katkılamanın 2B Janus TMDC'lerde Rashba spin yarılmalarını

etkin bir şekilde güçlendirebildiğini ve klasik tekniklerden üstün olduğunu, ancak boşluk katkılamanın 2B Janus TMDC'lerde Rashba etkisini zayıflatacağını bulmuşlardır. Yin et al. (2021) tarafından Janus TMDC'lerin ayarlanabilir elektronik bant aralıkları ve Rashba, eksitonik ve piezoelektrik etkilerin bir arada bulunması gibi özellikler sergilediği belirtilmiştir.

İki boyutlu TMDC temelli Janus yapılar ile ilgili deneysel çalışmalar 2017 yılı itibarı ile başlamıştır. İlk olarak Lu et al. (2017) tek tabaka MoS_2 'ün üst tabakasındaki S atomik tabakayı söküp Se atomlarıyla değiştirerek MoSSe Janus yapısını elde etmişlerdir. Deney sonucunda elde edilen Janus MoSSe yapısını, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve enerjiye bağlı X-Işını Fotoelektron Spektroskopisini (XPS) kullanarak doğrulamışlardır (Şekil 2.1.a). Aynı yıl Zhang et al. (2017), Janus SMoSe yapısını tek tabakalı MoSe_2 'in kontrollü sülfürizasyonu ile üst tabakadaki selenyum atomlarının sülfür atomlarıyla yer değiştirmesi sonucunda elde etmiştir. Elde edilen malzemenin yapısı Raman ve Fotoluminesans (PL) Spektroskopisi, TEM ve XPS ile karakterize edilmiştir. Janus SMoSe tek tabakasının Raman titreşim modlarını ve elektronik yapılarını daha iyi anlamak için DFT hesaplamaları yapılmış ve deneysel sonuçlarla iyi bir uyum gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca Janus tek tabakası için yüksek hidrojen oluşturma reaksiyon aktivitesini sergilediği bu deneysel olarak gösterilmiş olup DFT hesaplamaları ile bu aktivitenin içsek kusur ve yapısal gerilmelerden kaynaklanabileceği gösterilmiştir (Şekil 2.1.b). Sonraki yıllarda Trivedi et al. (2020) Janus WSSe kristallerinin, tek tabakalı WSe_2 'in kontrollü bir şekilde plazma ile sıyırma ve termal sülfürizasyon yöntemini uygulayarak sentezlenebileceğini ancak yüksek sıcaklıkların diğer Janus malzemelerinin ve hetero yapılarının büyümesini önleyeceğini belirtmişlerdir. Yapısal ve optik olarak yüksek kaliteye sahip çeşitli Janus tek tabakalarının sentezi için bir yöntemin sunulduğu çalışmada düşük enerjili reaktif radikal öncülerinin kullanımı ile en üstteki kalkojen tabakasının çıkarılıp, değiştirilmesini sağlayarak geçiş metali dikalkojenitleri bir Janus yapısına dönüştürülebileceği belirtilmiştir (Şekil 2.1.c). Aynı yıl Lin et al. (2020) tek tabakalı Janus WSSe kristallerini, PLD ile kalkojen iyonu eklenmesi yöntemini kullanarak WS_2 kristalinin üst tabakasındaki sülfür atomlarını selenyum atomlarıyla yer değiştirilmesi sonucu elde etmiştir. Deney sonucunda elde edilen tek katmanlı Janus WSSe yapısını Taramalı transmisyon elektron mikroskobu (STEM) ile doğrulamışlardır (Şekil 2.1.d). Son olarak Jang et al. (2022) tarafından 2B Janus TMDC'lerin üretimi için

2. KAYNAK ÖZETLERİ

kullanılan klasik yöntemlerden (ek plazma ve yüksek sıcaklık işlemi) farklı bir yöntem önerilmiştir. CVD ile gerçekleştirilen bu yöntemde tek işlem içerisinde üç aşama bulunmakta olup NaCl ile desteklenerek yalnızca yerinde sıcaklığın değiştirilmesi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada SiO_2/Si alttaşları üzerine Mo ve S atomları biriktirilerek MoS_2 yapısı oluşturulurken, ikinci aşamada üretilen MoS_2 'nin tavlama ile üst tabakasında S boşlukları oluşturulmuştur. Üçüncü aşamada ise boşluklar Se atomları ile doldurulmuştur. NaCl her aşamada atomların erime noktasını düşürürken, her bölgedeki sıcaklık kontrol edilmiştir (Şekil 2.1.e).



Şekil 2.1. DeneySEL sürecin şematik gösterimi (a) Lu et al. 2017 (b) Zhang et al. 2017 (c) Trivedi et al. 2020 (d) Lin et al. 2020 (e) Jang et al. 2022.

Geniş çapta yapılan literatür taraması Janus WSeTe malzemesi için yalnızca teorik çalışmaların bulunduğunu ve henüz deneySEL bir çalışmanın yapılmamış olmaması bu malzeme için edilen bilgilerin elektronik ve optik cihazlarda uygulanabilirliği hakkında soru işareti oluşturmaktadır. DeneySEL çalışmalar ile üretilebilecek olan WSeTe kristallerinin özelliklerinin yine deneySEL olarak incelenmesi bu malzemenin elektronik ve optik cihazlar için vadettiği potansiyelin ortaya çıkarılması açısından oldukça önemlidir. Dolayısı ile bu tez çalışması ile literatürde önemli bir boşluğu doldurarak literatüre katkı sağlanacağı düşünülmektedir. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneySEL çalışmalarda ilk olarak WSe₂ tekil tabakaları CVD yöntemi ile elde edilerek bu malzeme ile ilgili karakteristik özelliklerin CVD parametrelerine göre değişimi gözlenmiştir. Ardından elde edilen WSe₂ tekil tabakasının üst Se tabakasının ICP yöntemi ile sökölüp,

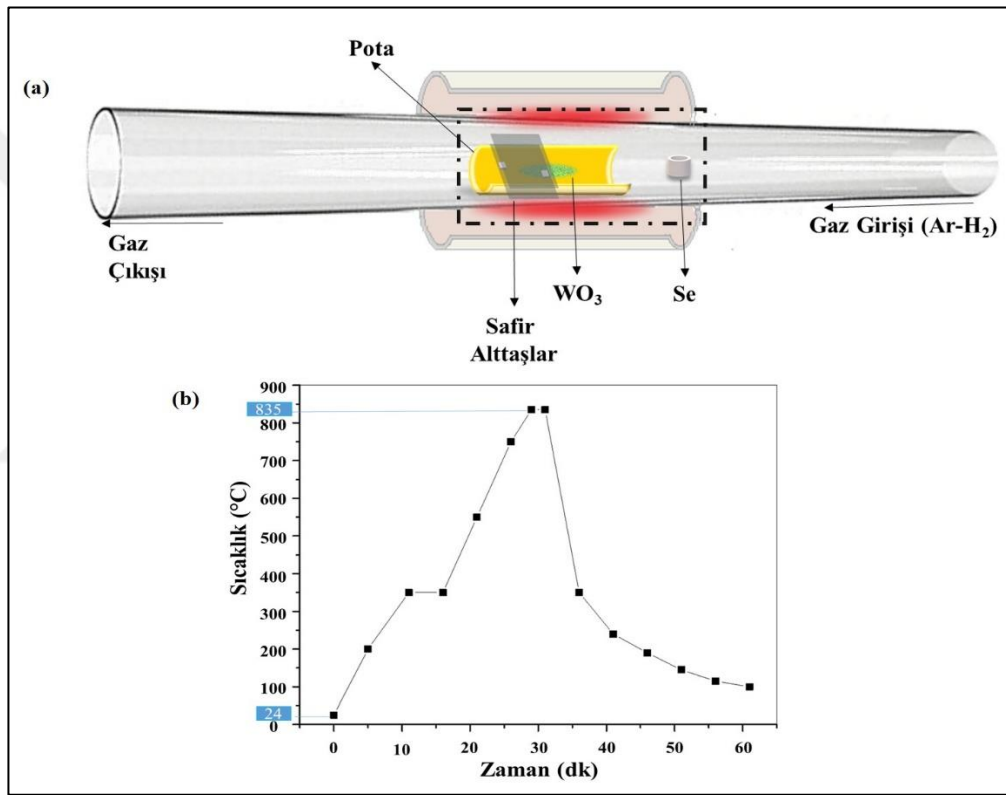
son olarak termal tellürleme işlemi ile Te atomik tabakası eklenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın son basamağında ise elde edilen tek tabaka WSeTe yapısının özellikleri araştırılmıştır.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde 2B TMDC WSe₂ ve 2B Janus TMDC WSeTe malzemelerinin üretim yöntemleri, üretim aşamaları ve bu malzemelerin kimyasal, fiziksel ve optik özelliklerinin incelendiği Optik Mikroskop (OM), Raman ve PL Spektroskopileri, AFM ve SEM yöntemleri anlatılmaktadır.

3.1. CVD Yöntemi ile WSe₂ Malzemesinin Üretimi



Şekil 3.1. (a) CVD yöntemiyle WSe₂ üretiminin şematik olarak gösterilmesi (b) CVD cihazının 835°C’de ısınma ve soğuma eğrisi.

2B WSe₂ malzemesi CVD yöntemi ile tungsten trioksit (WO₃), sodyum klorür (NaCl) ve Se (235°C) tozları kullanılarak 850°C’de 3 dakika büyüme süresince, alümina potada WO₃:NaCl oranı 2:1 ve 5:1, Argon (Ar):Hidrojen (H₂) gaz oranı H₂ gazı toplam gazın %10’u olacak şekilde 108:12, 90:10, 72:8, 54:6, 36:4 ve 18:2 Ar:H₂ (sccm:sccm) SiO₂/Si alttaşlarına büyütülmüştür. Sonrasında 850°C’de 3 dakika büyüme süresince tek ucu açık ve iki ucu açık kuvars borularda Se (295°C), WO₃:NaCl oranı 5:1, Ar:H₂ gaz oranı 18:2 olacak şekilde SiO₂/Si alttaşlarına büyütülmüştür. Daha sonra aynı

parametrelerle alümina pota ve kuvars pota kullanılarak WSe₂ malzemesi SiO₂/Si alttaşlarına büyütülmüştür. Kuvars potadaki gaz girişi diğer potalara göre daha iyidir ve bu durum WO₃, NaCl ve Se tozlarının reaksiyonunu iyileştirir.

Deneylere kuvars potayı altın (Au) ile kaplayarak devam edilmiştir. WSe₂ malzemesi ilk olarak 850°C’de 3 dakika büyüme süresince Se (330°C), WO₃:NaCl oranı 5:1, Ar:H₂ gaz oranı 18:2 olacak şekilde SiO₂/Si alttaşlarına büyütülmüştür. Daha sonra deney parametreleri değiştirilmeden yalnızca NaCl tozu deneysel süreçten çıkartılarak Au kaplı kuvars pota ile deneylere devam edilmiştir.

Tek tabaka 2B WSe₂, Şekil 3.1’de gösterilen CVD yöntemi ile WO₃, Se tozları kullanılarak aralarına safir konularak mikro reaktör yöntemi ile sınırlandırılan (confinement) (Tang et al. 2019) iki safir (Al₂O₃) alttaş üzerine 835°C reaksiyon sıcaklığında 1 dakika (dk) 30 saniye (s) büyütülmüştür. WSe₂ tozu, altın kaplı kuvars potanın merkezinde 2 cm’lik bir bölgeye yayılmış, safir alttaşlar gaz çıkış yönünde potanın kenar noktasına iki safir alttaş arasına ince bir safir konularak üst üste yerleştirilmiştir, Au kaplı kuvars pota tek ısıtmalı bölgeyi fırının merkezine konulmuştur. Se tozu ise kuvars bir kap içine konularak fırın merkezinden erime sıcaklığına karşılık gelen bir bölgeye gelecek şekilde gaz akışının olduğu bölgeye doğru 17 cm’ye (295°C) konularak deneysel sistem dizayn edilmiş ve kimyasal reaksiyon 18.5 sccm Ar ve 1.5 sccm H₂ gazlarının akış oranlarında gerçekleştirilmiştir. Burada kuvars potanın altınla kaplanarak metalik Au’nun katalizör özelliği kullanılması ile 2B WSe₂ kristalleri elde edilirken (Chen et al. 2020), H₂ gazı daha çok WO₃’ün indirgenmesi ve Se ile kolayca bağ yapılabilmesi için kullanılmaktadır (Bachmatiuk et al. 2014).

3.2. ICP ve Termal Tellürizasyon Yöntemi ile WSeTe Malzemesinin Üretimi

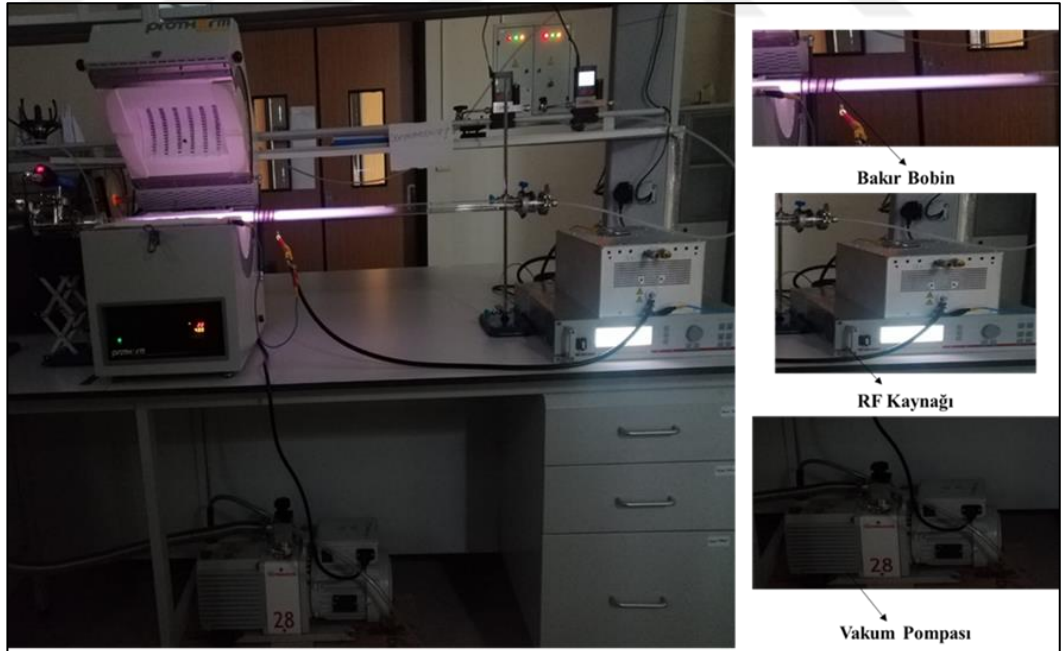
2B Janus TMDC malzemelerinin sentezini üzerine literatürde çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan ikisi MoS₂ malzemesinden Janus MoSSe yapısını (Lu et al. 2017; Jang et al. 2022), biri MoSe₂ malzemesinden Janus MoSSe yapısını (Zhang et al. 2017), bir diğeri WSe₂ malzemesinden Janus WSSe yapısını (Trivedi et al. 2020) , biri diğeri ise WS₂ malzemesinden Janus WSSe yapısını (Lin et al. 2020) üretmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez kapsamında Janus WSeTe malzemesinin üretimi için gerçekleştirilen iki aşamalı deneyin en önemli noktası, CVD ile büyütülmüş WSe₂ tek tabakalarından üst selenyum tabakasını hidrojen plazması ile soymaya ve kontrollü bir ortamda termal tellürizasyon yoluyla tellür ile değiştirmeye çalışırken iyi bir Janus yapısı oluşturmaktır.

2B Janus WSeTe malzemesi üretilirken ilk olarak CVD yöntemiyle üretilen WSe₂ tek tabakası Şekil 3.2.'deki 1" iç çapa sahip düşük basınçlı (mTorr) bir dielektrik (yalıtkan) kuvars tüp etrafına bakır bobin (tesla bobini) yerleştirilmiş ve plazma üretimi için 13,56 MHz'lik sabit bir RF kaynağı kullanılan ICP düzeneğinde oluşturulan H₂ plazmasına maruz bırakılarak yüzeydeki selenyum tabakası sıyrılıp kararsız WSe yapısı oluşturulmuştur. ICP işleminden sonra termal tellürlenme ile WSe'deki boşta kalan Se atomik tabakasının yerine Te atomlarının yerleşmesi amaçlanmıştır.

Bu deney atmosfer yoluyla kontaminasyonu önlemek için bir vakum tüpü içinde düşük basınçta gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple 1" iç kuvars tüp içinde plazma sıyırma işleminden sonra numune yerinde tellürlenme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.2. Yüksek teknoloji uygulama ve araştırma merkezi, iki boyutlu malzeme Araştırma Laboratuvarındaki ICP Deney Sistemi.

WSeTe malzemesi üretebilmek için ilk olarak WSe₂ tek tabakası ve tellür ayrı kuvars potalara yerleştirilmiştir. WSe₂ tek tabakası plazma kuyruğuna 10 cm ve tellüre

15 cm uzaklıkta olacak şekilde konumlandırılmıştır. Sıyırma işlemi 20 sccm H₂ gazı altında 5 dk ve 12 dk boyunca 15 W'lık RF gücü uygulayarak gerçekleştirilmiştir. Tellürleme işlemi ise 45 dakika 60 sccm Ar, 2 sccm H₂ gaz akışı altında 400°C'de yapılmıştır.

Daha sonra WSe₂ tek tabakası ve tellür arasındaki mesafe değiştirilerek deneyler yapılmıştır ve WSe₂ tek tabakası plazma kuyruğuna 10 cm ve tellüre 13 ve 11 cm uzaklıkta olacak şekilde konumlandırılmıştır. Sıyırma işlemi 20 sccm H₂ gazı altında 12 dk boyunca 15 W'lık RF gücü uygulayarak gerçekleştirilmiştir. Tellürleme işlemi ise 45 dakika 60 sccm Ar, 2 sccm H₂ gaz akışı altında 400°C'de yapılmıştır.

Sonrasında WSe₂ tek tabakası ve tellür tek ucu açık pyrex boruya WSe₂ plazma kuyruğuna 10 cm ve tellüre 10, 9 ve 5 cm uzaklıkta olacak şekilde konularak tüp içerisinde akış yukarı tarafına yerleştirilmiştir. Sıyırma işlemi 20 sccm H₂ gazı altında 12 dk boyunca basınç 100 mTorr'da tutulup, 15 W'lık RF gücü uygulayarak gerçekleştirilmiştir. Plazma ile sıyırma işlemi uygulanan numune ve tellürün konulduğu pyrex boru bir mıknatıs yardımı ile CVD cihazının içine sürülmüştür. Tellürleme işlemi 45 dakika boyunca 60 sccm Ar, 2 sccm H₂ gazı altında 400°C'de gerçekleştirilmiştir. Basınç, tüpün akış aşağı tarafına bağlı bir vakum pompası yardımıyla 2-3 Torr'da tutulmuş deney bittikten sonra da H₂ gazı kesilmiş soğumada sadece Ar gazı verilmiştir.

3.3. Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1. Optik mikroskop

Mikroskop, çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük cisimlerin birkaç mercek yardımıyla büyütülerek görüntüsünün incelenmesini sağlayan optik bir alettir. Tez çalışmasında Optik Mikroskop (OM) ölçümleri Yüksek Teknoloji Araştırma Merkezi'ndeki (YÜTAM) ZEISS Axio Scope.A1 cihazı ile alınmıştır (Şekil 3.3).

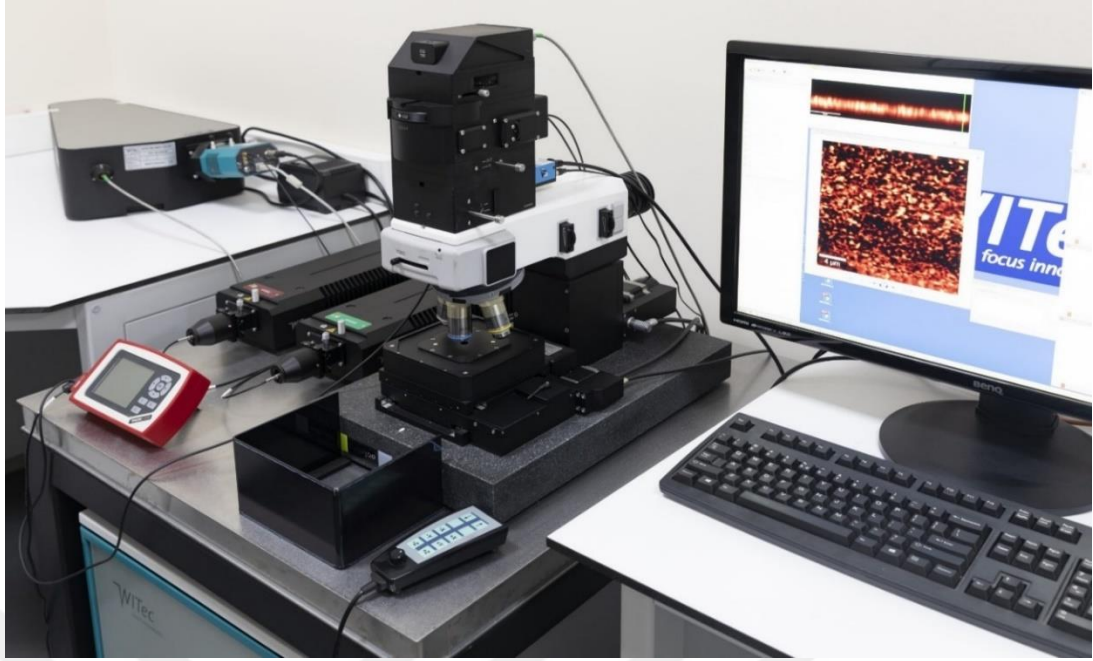


Şekil 3.3. Optik mikroskop cihazı

3.3.2. Raman ve PL spektroskopisi

Raman spektroskopisi, malzemenin parmak izi piklerini analiz etmek için kullanılan tahribatsız titreşimsel spektroskopik tekniklerden biridir. Sadece parmak izi tepe noktaları ile sınırlı olmamakla birlikte, aynı zamanda bir malzemede mikroskobik düzeyde indüklenen kusur konsantrasyonunu, kristallliğini ve gerilimi analiz etmek için de kullanılabilir. Bu yöntem ile atom veya moleküllerden ışık kaynağından gönderilen fotonların esnek olmayan saçılmaları incelenerek maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin yapmış olduğu bağlar hakkında bilgi edinilebilir (John et al. 2017). En yaygın Raman kurulumları bir mikroskop, lazer şeklinde bir uyarı kaynağı, bir CCD dedektörü ve bir kenar filtresinden oluşur.

Tez çalışmasında Raman spektroskopi ölçümleri Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki (DAYTAM) WITech alpha 300R cihazı ile sabit bir lazer gücü ($P = 7 \text{ mW}$) ve oda sıcaklığında ($T = 298 \text{ K}$), 1800 g/mm ızgara ile 20 saniyede alınmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Raman spektroskopisi cihazı

Fotolüminesans (PL) spektroskopisi bir malzemenin optik özelliklerini araştırmak için kullanılan tahribatsız spektroskopik bir tekniktir. Bu Spektroskopi, foto-uyarılma ilkesine dayanır ve genellikle Raman spektroskopisi için kullanılan sistem ile gerçekleştirilir. Numune üzerine ışınlanan fotonun minimum enerjisi, o malzemenin bant aralığına eşit veya daha büyükse, gelen radyasyon, malzemedeki elektronun değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) uyarılmış bir duruma geçmesine neden olur. İletim bandına uyarılan bu elektron ışık emisyonu içerir ve yayılan ışığın enerjisine fotolüminesans denir (Aoki et al. 2012). Tez çalışmasında PL spektroskopi ölçümleri DAYTAM'daki WITech alpha 300R cihazı ile sabit bir lazer gücü ($P = 7 \text{ mW}$) ve oda sıcaklığında ($T = 298 \text{ K}$), 600 g/mm ızgara ile 20 saniyede alınmıştır (Şekil 3.4).

3.3.3. AFM

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) malzemenin yüzey topoğrafyasını ve 3 boyutlu görüntüsünü alabilen bir cihazdır. Sivri uçlu bir tip yardımıyla atomik boyutlara kadar, yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini sağlar. Görüntüleme işlemi tipin malzemeyi taraması esnasında malzeme ile tip arasında oluşan atomik kuvvet etkileşimi sonucunda gerçekleştirilir (Shao et al. 1996). Tez çalışmasında AFM ölçümleri DAYTAM'daki Hitachi 5100N cihaz ile alınmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. AFM cihazı

3.3.4. SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) akımı, çapı ve sapması bilinen bir elektron demeti ile malzeme yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobudur. Elektronların malzemedeki atomlarla etkileşmesi sonucunda oluşan sinyaller sayesinde malzeme yüzeyindeki topografi ve kompozisyon belirlenmektedir (Smith et al. 1955; Erdin 1986). Tez çalışmasında SEM ölçümleri YÜTAM'daki Quanta FEG 250 cihazı ile 10 kV altında 3 Pa vakum seviyesinde alınmıştır (Şekil 3.6).

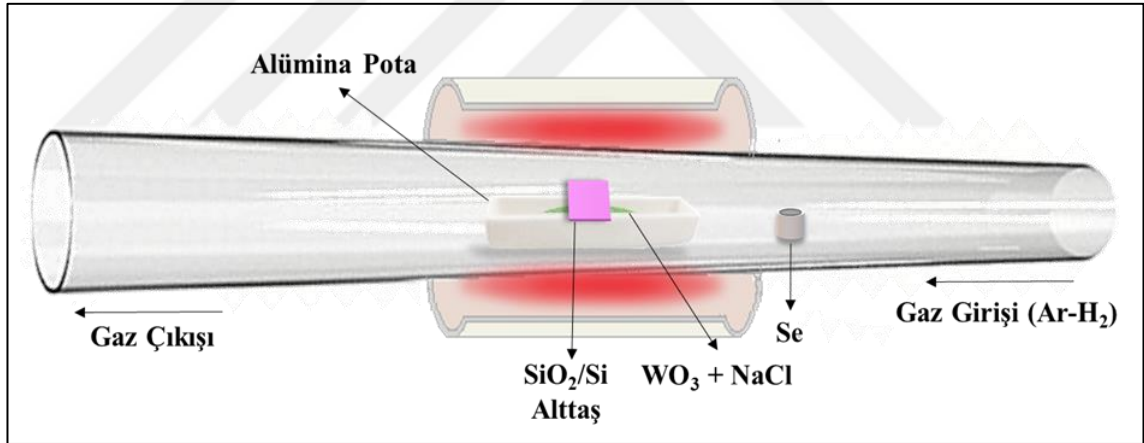


Şekil 3.6. SEM cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu kısımda çalışmanın ilk aşamasında “Materyal ve Yöntem” bölümünde açıklanan CVD yöntemi ile 2B tek tabakalı WSe₂ üretilmesi için yürütülen optimizasyon çalışmaları ve elde edilen WSe₂ malzemesinin karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında elde edilen tek tabakalı WSe₂ malzemeleri kullanılarak ICP ve termal tellürizasyon yöntemini içeren iki aşamalı in-situ bir deneysel sistem dizayn edilerek WSeTe kristalleri üretimine yönelik optimizasyon aşamaları sunulmuş ve elde edilen WSeTe malzemesi karakterize edilmiştir. 2B tek tabakalı WeS₂ ve WSeTe malzemelerinin kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri OM, SEM, AFM, Raman ve PL Spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilip, elde edilen bulgular bu kısımda verilerek tartışılmıştır.

4.1. CVD Yöntemi ile Üretilen WSe₂ Malzemesinin Karakterizasyon Sonuçları

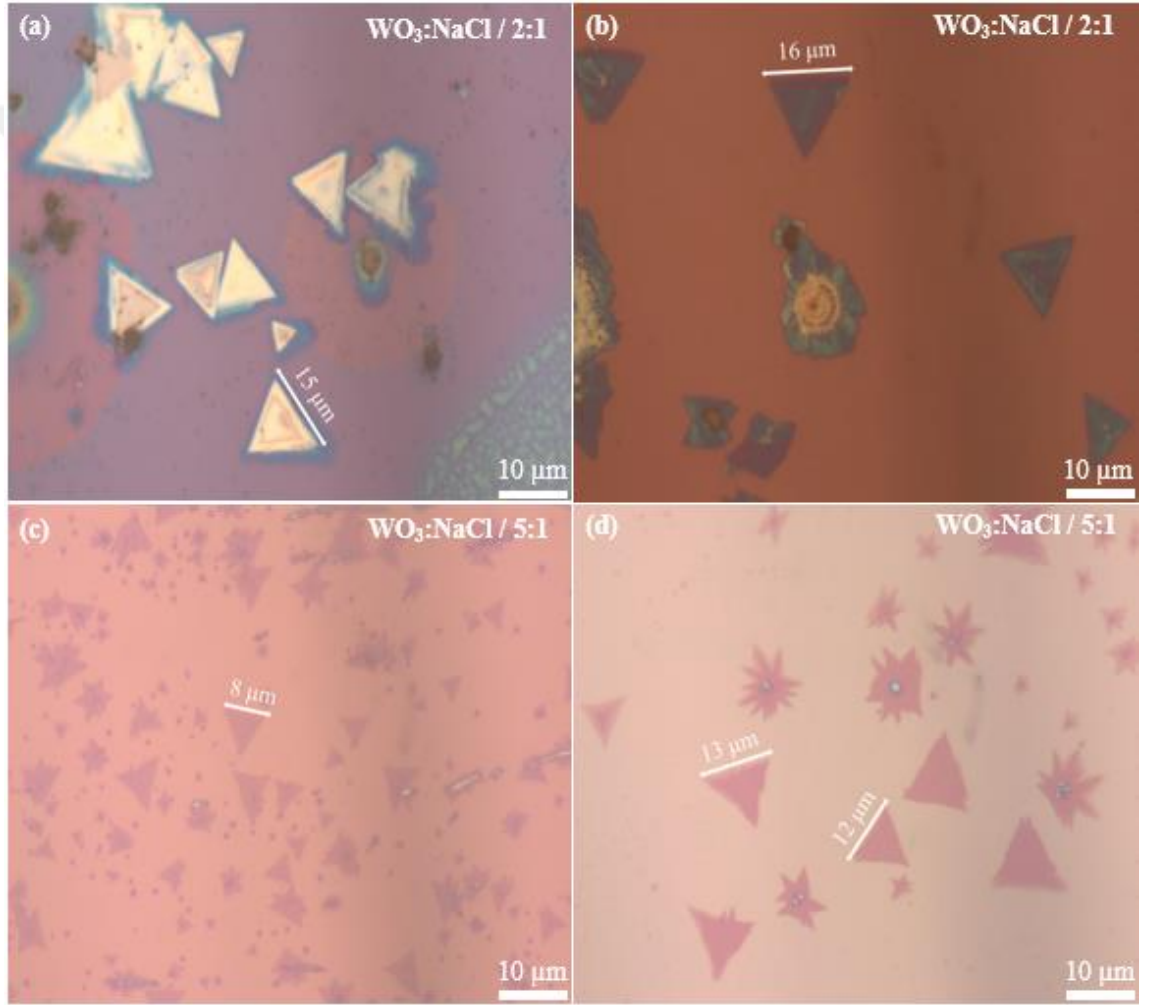


Şekil 4.1. CVD şematığı

2B tek tabakalı WSe₂ kristalleri WO₃, sodyum klorür (NaCl) ve Se tozu kullanılarak 850°C’de atmosferik basınçta Ar ve H₂ gazı akışı altında 1” inç kuvars tüp içerisinde alümina pota kullanılarak, SiO₂/Si (300 nm kalınlığındaki SiO₂) alttaşı üzerinde CVD yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 4.1).

WO₃ ve NaCl tozları deney öncesi kütlece (WO₃:NaCl) 2:1 oranında homojen olarak karıştırılmış ve fırının merkez bölgesine alümina pota içinde yerleştirilmiştir. SiO₂/Si büyüme alttaşları toz karışım üzerine parlak kısım aşağı bakacak şekilde

konulmuştur. Se tozu gazın giriş yönünde fırın merkezine 17,5 cm uzaklıkta (235°C) olacak şekilde yerleştirilmiştir. Fırın deney sıcaklığı 850°C'ye getirilmeden önce 50 sccm Ar ve 2 sccm H₂ gaz akış hızında 350°C' de 5 dakika tutularak boru içinde oluşabilecek kirliliklerin elimine edilmesi sağlanmıştır. Gaz akış hızları sabit tutularak fırın sıcaklığı 850°C'ye yükseltilmiş ve 3 dakikalık süre zarfında WSe₂ tabakaları üretilmiştir. Büyüme işlemi bittikten sonra H₂ gazı kesilmiş ve fırın kapağı açılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. SiO₂/Si üzerinde elde edilen WSe₂ tabakalarının OM kullanılarak geometrik yapısı görüntülenmiştir (Şekil 4.2.a.b).



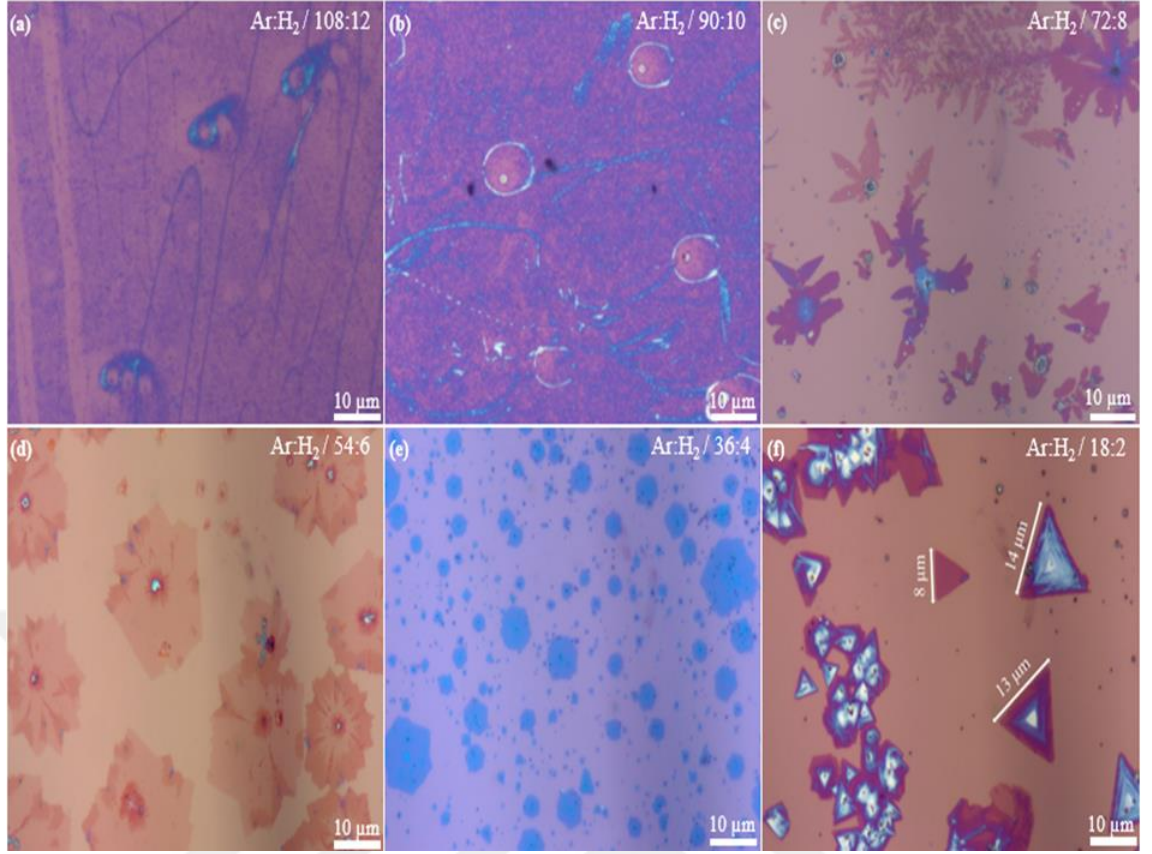
Şekil 4.2. (a) (b) WO₃:NaCl oranı 2:1 (c) (d) WO₃:NaCl oranı 5:1 olan WSe₂ tabakalarının OM görüntüleri.

WSe₂ malzemelerinin alttaş genelinde çok tabakalı üçgen yapısında olduğu gözlemlenmiştir. Çok katmanlı oluşumların sebebinin deneyde katalizör görevi gören, reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlayan NaCl tozu miktarının

etkili olabileceği düşünülerek tek katmanlı ve yanal alanı büyük WSe₂ tabakaların büyütülebilmesi için WO₃:NaCl miktarı optimize edilmiştir (Feng et al. 2018). Öncelikle WO₃:NaCl oranı 5:1 olarak belirlenmiş ve elde edilen malzeme OM ile görüntülenmiştir (Şekil 4.2.c.d).

WSe₂ tabakalarının büyütülebilmesi için kullanılan WO₃:NaCl 2:1 oranı (Şekil 4.2.a.b) WO₃:NaCl 5:1 oranı (Şekil 4.2.c.d) ile gerçekleştirilen deneye göre daha çok tabakalı üçgen oluşumları göstermiştir. Sonuç olarak WO₃ tozu ile homojen karıştırılan NaCl tozu oranının yüksek olması alttaş üzerindeki oluşumlarda tabaka sayısını arttırarak çok tabakalı oluşumlar meydana getirmiştir. Toplam toz oranında NaCl tozunun miktarını azaltmak daha ince tabakaların üretimi için kullanılmıştır.

Di et al. (2019) CVD ile 2B WSe₂ malzemelerin üretim sürecinde hidrojen ile selenyum reaksiyona girerek H₂Se oluşturduğu hidrojen WO₃ öncüsünün de oksijenini indirgeyerek WO_{3-x} oluşturduğuna dair bir reaksiyon mekanizması önermiştir. Dolayısıyla WSe₂ üçgenlerinin yanal büyümesinde H₂ gazının miktarının da etkili olduğu gösterilmiştir. Yürütülen deneylerde kullanılan H₂ gazı miktarının az olduğu ve yanal büyümeyi yeterince destekleyemediği düşünülmüş ve Ar:H₂ gaz oranı H₂ gazı toplam gazın %10'u olacak şekilde 108:12, 90:10, 72:8, 54:6, 36:4 ve 18:2 Ar:H₂ (sccm:sccm) oranlarında gaz akışı altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzemeler OM ile incelenmiştir (Şekil 4.3).

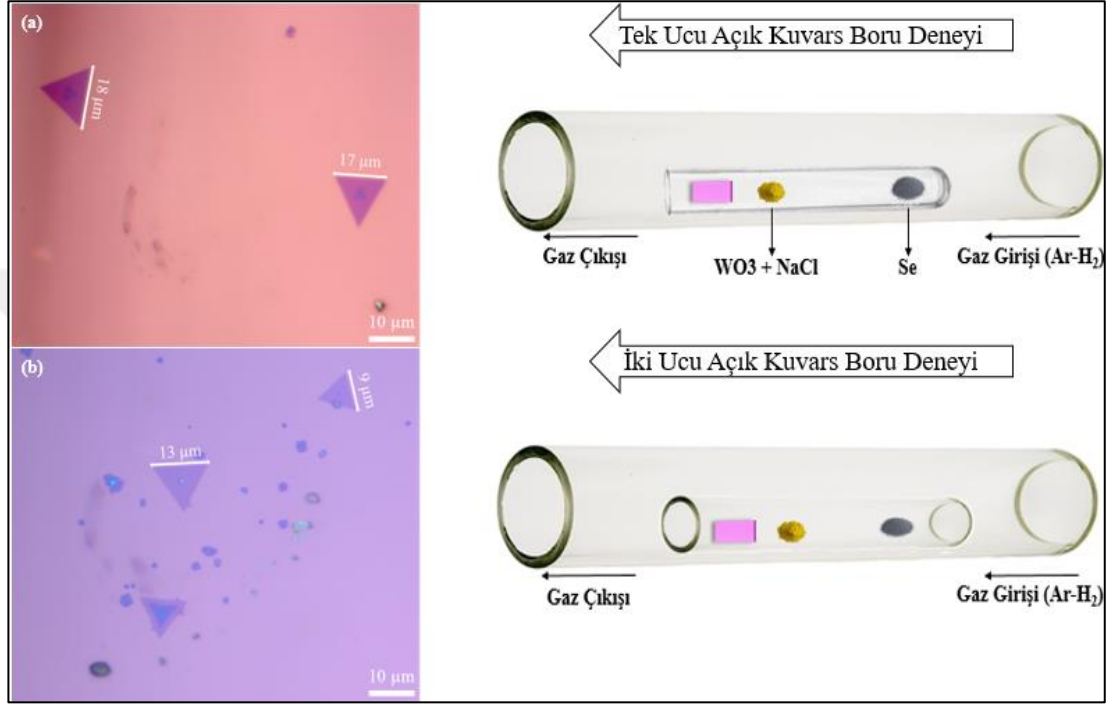


Şekil 4.3. (a) 108:12 Ar:H₂ (sccm:sccm) (b) 90:10 Ar:H₂ (sccm:sccm) (c) 72:8 Ar:H₂ (sccm:sccm) (d) 54:6 Ar:H₂ (sccm:sccm) (e) 36:4 Ar:H₂ (sccm:sccm) (f) 18:2 Ar:H₂ (sccm:sccm) oranlarında gaz akışı altında üretilen WSe₂ tabakalarının OM görüntüleri.

Elde edilen sonuçlara göre 108:12 ve 90:10 Ar:H₂ (sccm:sccm) gaz akış oranlarında gerçekleştirilen deneylerde toplam gaz akışı yüksek olduğu için alttaş üzerinde çok miktarda toz birikmesi olduğu görülmüştür (Şekil 4.3.a.b). 72:8 Ar:H₂ (sccm:sccm) gaz akış oranında çok tabakalı dentritik yapılar gözlemlenirken (Şekil 4.3.c), 54:6 ve 36:4 Ar:H₂ (sccm:sccm) gaz akış oranlarında temiz olmayan altıgen ve yuvarlak oluşumlar gözlemlenmiştir (Şekil 4.3.d.e). 18:2 Ar:H₂ (sccm:sccm) gaz akış oranında ise alttaşın bir bölümünde yanıl alanı büyük temiz tek tabaka benzeri üçgen ve çok tabakalı üçgen yapıların olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.3.f). Elde edilen OM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.3.f) gaz akış oranında yapılan deney sonucunda tek tabaka benzeri ve çok tabakalı oluşumlar gözlemlendiği için deneylere 18:2 Ar:H₂ gaz akış oranında devam edilmiştir.

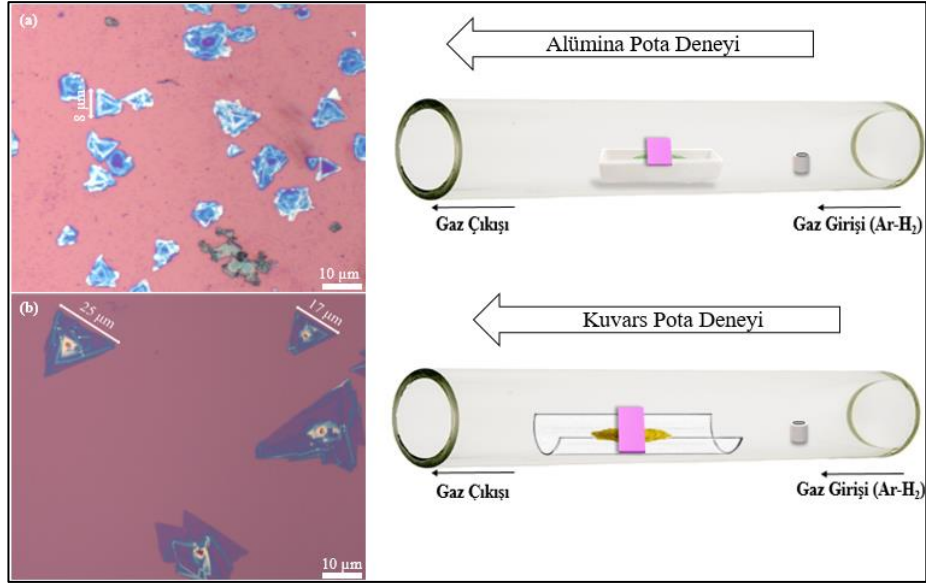
Bununla beraber kullanılan alümina pota (Şekil 4.5.a) gaz akış hızını ve selenyum başlangıç tozları arasındaki etkileşimi etkileyebileceği düşünüldüğünden tek ucu açık

(Şekil 4.4.a) (Cong et al. 2013), iki ucu açık kuvars boru (Şekil 4.4.b) kullanılarak SiO_2/Si alttaşlarına Se tozu gazın giriş yönünde fırın merkezine 17 cm uzaklıkta (330°C) olacak şekilde yerleştirilerek, $\text{WO}_3:\text{NaCl}$ 5:1 ve $\text{Ar}:\text{H}_2$ 18:2 gaz akış oranında deney sıcaklığı 850°C ve büyüme süresi 3 dakika olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. Elde edilen malzemeler OM ile incelenmiştir Şekil (4.4).



Şekil 4.4. CVD yöntemi kullanılarak (a) tek ucu açık kuvars boru (b) iki ucu açık kuvars boru ile üretilen WSe_2 'nin OM görüntüleri.

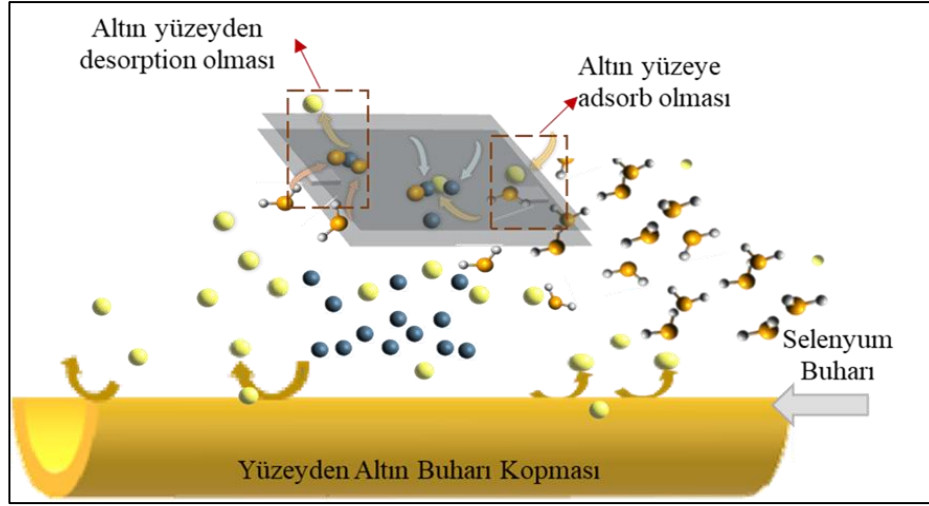
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kullanılan her iki kuvars boruda da (Şekil 4.4.a ve Şekil 4.4.b) alttaşın sadece bir bölümünde temiz ve tek tabaka olmayan üçgen yapılar gözlemlenmiştir. Yanal alanı büyük, temiz ve tek tabaka üçgen kristalleri üretebilmek için aynı deney parametreleri kullanılarak hem üstü hem de iki ucu açık kuvars potada da deneyler yapılmış ve sonuçlar OM ile incelenmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. CVD yöntemi kullanılarak (a) alümina pota (b) kuvars pota ile üretilen WSe₂'nin OM görüntüleri.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kuvars pota ile üretilen üçgen yapıların (Şekil 4.5), alümina pota (Şekil 4.5.a), tek ucu açık kuvars boru (Şekil 4.4.a) ve iki ucu açık kuvars boru (Şekil 4.4.b) ile üretilen üçgen yapılara göre SiO₂/Si alttaşı genelinde daha büyük yanal alana sahip olduğu gözlemlenmiştir.

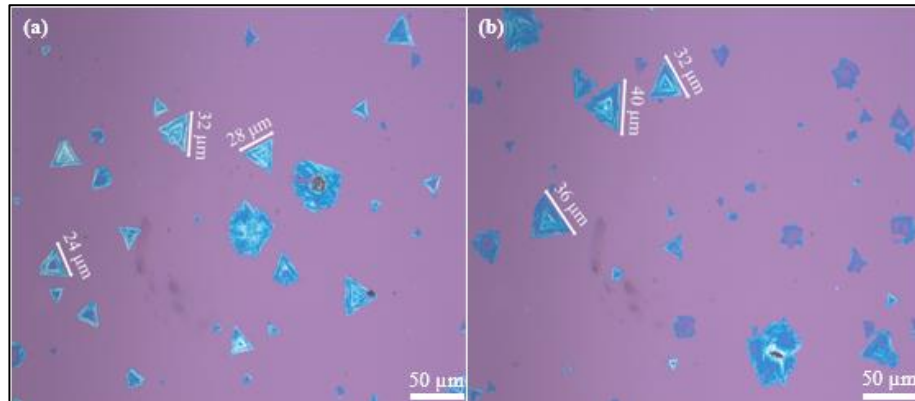
Bu sonuçlar doğrultusunda Şekil 4.5. incelendiğinde üçgen yapıların hem yanal alanının daha büyük olması hem de alttaşı genelinde üçgen oluşumların daha fazla gözlemlenmesi sebebi ile kuvars potanın en iyi deney sonucunu verdiğine karar verilmiştir. Bunun sebebinin gaz akışının kuvars potada daha iyi olması ve öncü tozların reaksiyonunu iyileştirmesi olduğu düşünülmüştür. Fakat hala yeterince temiz ve tek tabaka üçgen oluşumları gözlemlenmediği için farklı bir katalizör kullanılmaya karar verilmiştir. Deneylere katalizör olarak Au buharı eklenmiş (Chen et al. 2020) ve yanal alanı büyük, temiz ve tek tabaka WSe₂ kristallerinin üretimi amaçlanmıştır. Au kaplanması kuvars pota için daha kolay olacağından, kuvars pota üzerine yaklaşık 1 µm Au kaplama işlemi DC saçtırma yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Kaplama 300°C'de, 68 Watt gücünde 5mTorr'luk bir kaplama basıncında 50 dk süresince yapılmıştır. Deneylere Au kaplı kuvars pota ile devam edilmiştir (Şekil 4.6.). Au kaplı kuvars pota yaklaşık sekiz deneyde kullanılmıştır. Belli bir deney miktarından sonra kaplama kalınlığının düşmesi sebebi ile kuvars pota CVD yöntemi ile 30 dk süresince 900°C'de 100 sccm Ar gaz akışı altında temizlenmiş ve pota tekrar aynı şartlar altında Au kaplanarak deneyler yapılmıştır.



Şekil 4.6. Au kaplı kuvars pota kullanılması durumunda önerilen reaksiyon mekanizması (Liu et al. 2016).

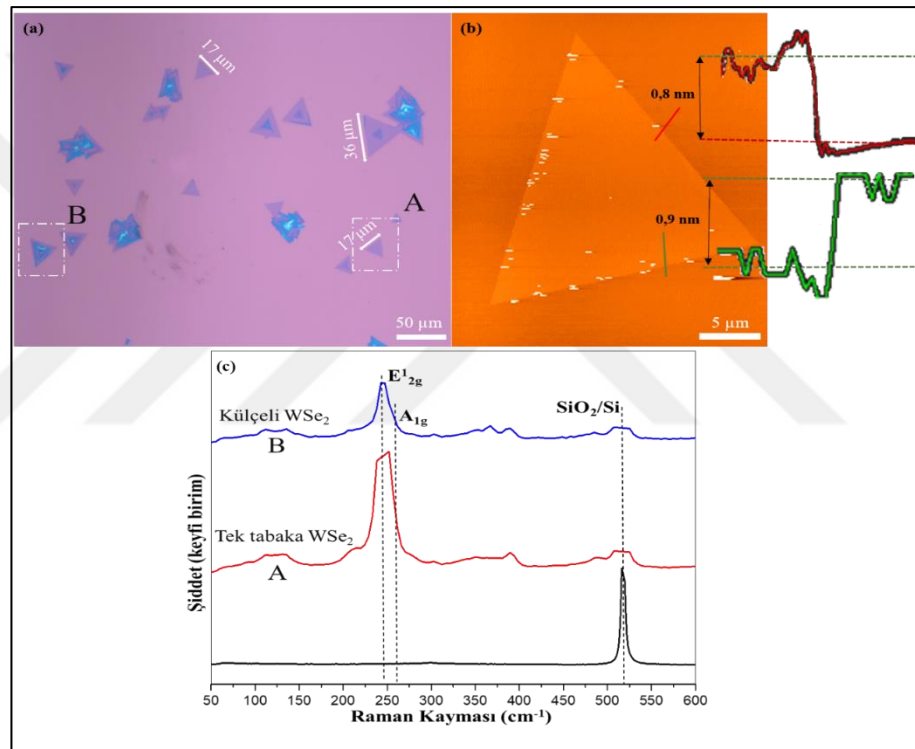
Liu et al. (2016) ve Chen et al. (2020) reaksiyon oluşumu için katalizör görevi gören Au'nun öncelikle alttaş üzerine adsorbe olduğunu ve bu adsorpsiyonun W atomlarının katman birikimini önleyerek yalnızca kenar bölgesinde adsorbe olmasını sağladığını belirtmiş. Bu durumun da yanıl alanın büyümesini desteklediğini ve reaksiyon sonucunda oluşan Au_xWSe_2 yapısından Au'nun kolayca ayrışıp yanıl alanı büyük, temiz ve tek tabaka WSe_2 kristalleri üretiminin gerçekleşebileceğini önermişlerdir (Şekil 4.6.).

Deney parametreleri değiştirilmeden, kontrol amaçlı NaCl tozu da kullanılarak Au kaplı kuvars pota ile deney yapılmış ve deney sonucunda elde edilen WSe_2 kristalleri OM ile incelenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. (a) (b) Katalizör olarak hem NaCl hem de Au buharının kullanıldığı deney sonucunda oluşan WSe_2 'nin OM görüntüleri.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde SiO_2/Si alttaşının neredeyse tamamında yanal alanı büyük, çok tabakalı WSe_2 üçgen kristal oluşumları gözlemlenmiştir. Dolayısıyla Au kaplı pota ile deneylerin optimizasyonuna devam edilmesine karar verilmiştir. Fakat büyümeyi destekleyen iki farklı katalizörün (Au ve NaCl) bir arada kullanılmasının çok tabakalı oluşumlara sebebiyet vermiş olabileceği düşünüldüğü için deneylere NaCl tozunu eklemeyen katalizör olarak yalnızca Au buharı kullanımı ile devam edilmiştir. Deney sonucunda elde edilen WSe_2 kristalleri OM ile incelendikten sonra elde edilmiş olan temiz ve tek tabaka benzeri üçgen oluşumları Raman Spektroskopisi ve AFM ile çok tabakalı üçgen oluşumları Raman Spektroskopisi ile incelenmiştir (Şekil 4.8).



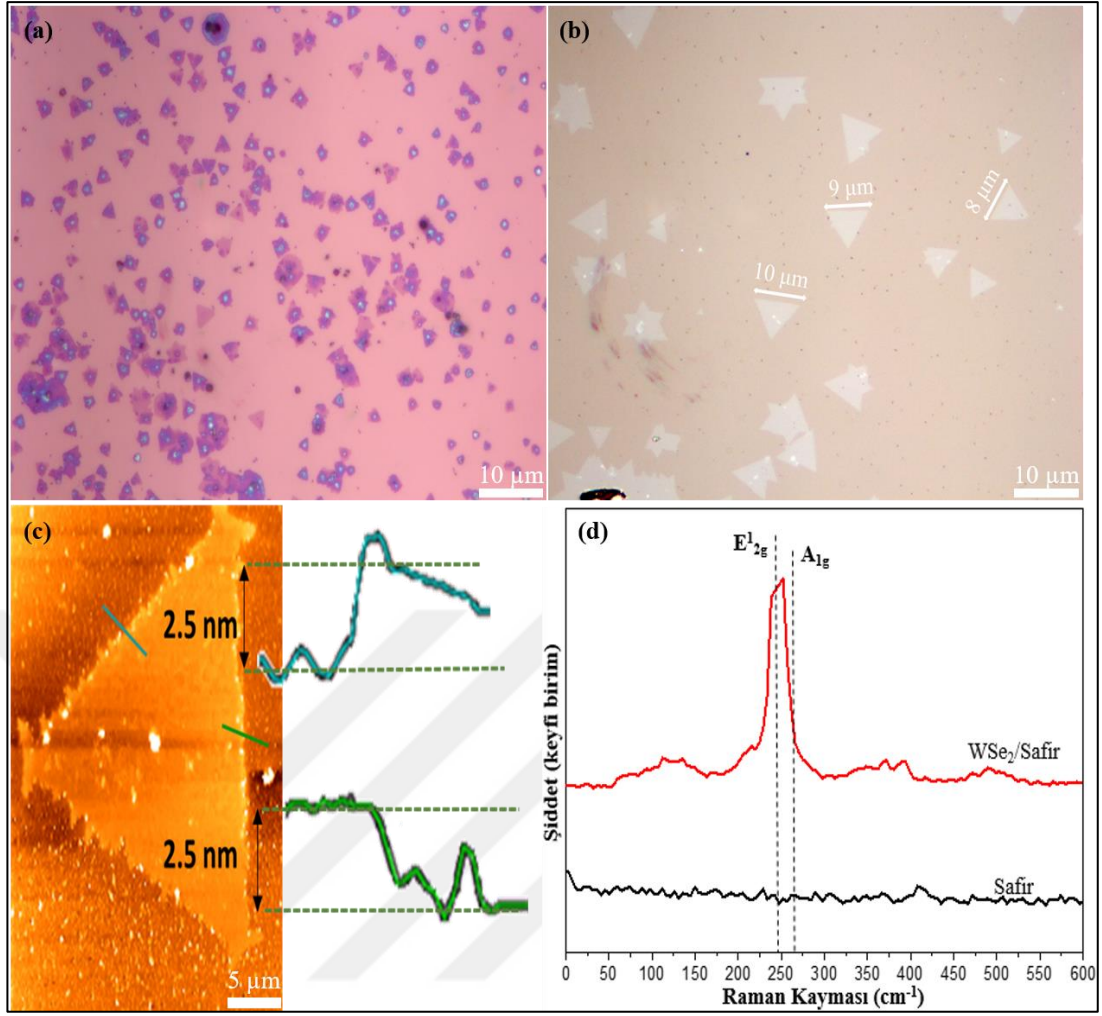
Şekil 4.8. (a) Katalizör olarak Au'nun kullanıldığı deney sonucunda oluşan WSe_2 'nin OM ve (b) AFM görüntüsü (c) Raman spektrumu.

Elde edilen sonuçlar OM ile incelendiğinde tahmin edildiği üzere katalizör olarak sadece Au buharının kullanıldığı deneyde WSe_2 üçgen kristallerinde daha az tabakaya sahip ve tek tabaka benzeri oluşumlar gözlemlenmiştir (Şekil 4.8.a). AFM analizi ile malzemenin kalınlığına (Şekil 4.8.b) ve Raman spektroskopisi ile WSe_2 kristallerinin düzlem içi (E_{12g}) ve düzlem dışı (A_{1g}) piki incelenmiştir (Şekil 4.8.c).

AFM analizi sonucunda WSe₂ kristalinin kalınlığı ~0,8 nm olarak ölçülmüştür. AFM sonucunun tek tabaka WSe₂ için daha önceki literatür çalışmaları ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir bu nedenle WSe₂ kristalinin tek tabaka olduğu düşünülmektedir (Gao et al. 2017; Cheng et al. 2020).

Raman analizi sonucunda WSe₂ kristalinin iki Raman-aktif E_{2g}¹ (düzlem içi/≈248 cm⁻¹) ve A_{1g} (düzlem dışı/≈258 cm⁻¹) modları birleşerek ≈251 cm⁻¹ 'de tek bir pik vermiştir. Ayrıca Raman analizi incelendiğinde tek tabakalı WSe₂'nin şiddetinin çok tabakalı WSe₂'nin şiddetinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Katalizör olarak sadece Au buharı ile gerçekleştirilen deneylerde kullanılan SiO₂/Si alttaşıda tekrarlanabilirlik sağlanamadığı için aynı şartlar altında safir (Al₂O₃) alttaş ile deneylerin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Safirin tercih edilmesinin sebebi WSe₂'nin büyüme davranışı üzerinde iki önemli etkisi olmasıdır. İlk olarak hizalanmış WSe₂ çekirdekleri oluşturmak için aktif çekirdeklenme bölgeleri sağlar. İkinci olarak, ince film oluşumundaki klasik katman katman modundan farklı olan, hizalanmış WSe₂ kristallerinin oluşumuna yol açar (Chen et al. 2015). Au kaplı kuvars pota kullanılarak SiO₂/Si ve Safir alttaşları üzerine büyütülen WSe₂ kristalleri OM ile incelenmiştir (Şekil 4.9.a-b). Safir alttaşları üzerine büyütülen WSe₂ kristallerinin Raman Spektroskopisi ve AFM ile incelenmiştir (Şekil 4.9.c-d).



Şekil 4.9. Au kaplı kuvars pota kullanılarak (a) SiO₂/Si alttaşı (b) safir alttaşı üzerine büyütülen WSe₂'nin OM görüntüleri (c) safir alttaşı üzerindeki WSe₂'nin AFM görüntüsü (d) safir alttaşı üzerindeki WSe₂'nin Raman spektrumu.

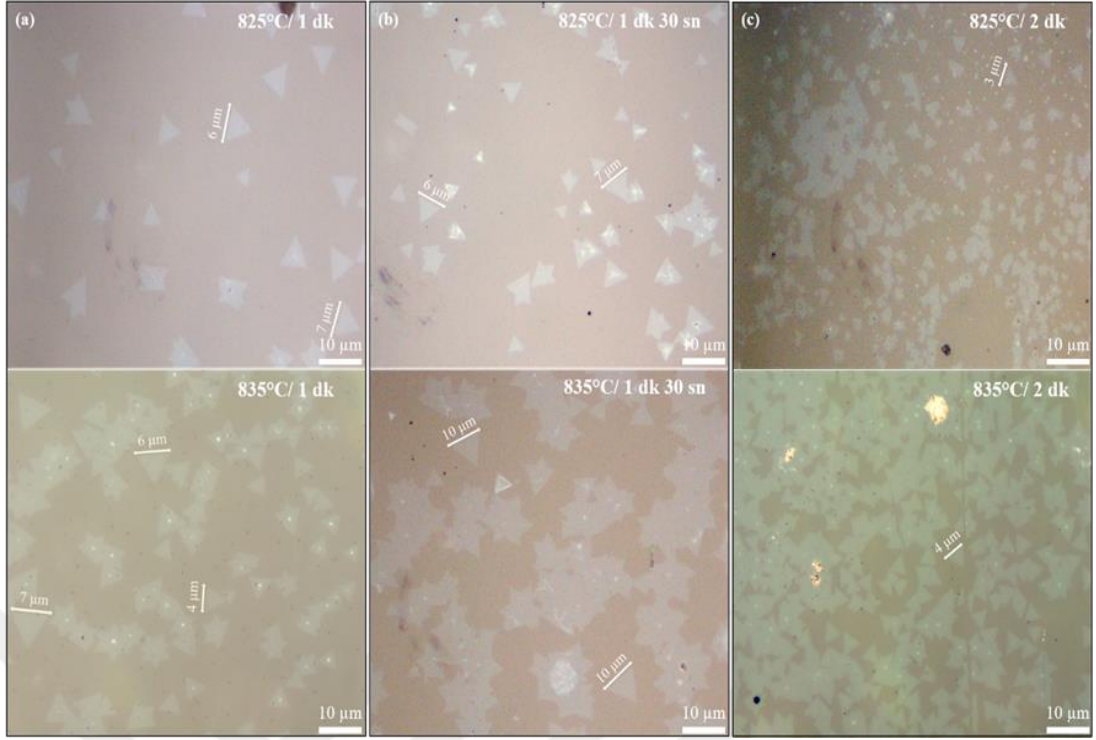
Elde edilen sonuçlar OM ile incelendiğinde optimize edilen parametreler ile gerçekleştirilen deneylerde SiO₂/Si alttaşıda yanal alanı büyük, temiz ve tek tabaka benzeri üçgen oluşumlarının tekrarlanamadığı gözlemlenirken (Şekil 4.9.a), safir alttaşı üzerindeki büyümelerde ise yanal alanı büyük, temiz ve tek tabaka benzeri üçgen oluşumları tekrarlanabilirlik sağlamıştır (Şekil 4.9.b). AFM analizi ile malzemenin kalınlığına (Şekil 4.9.c) ve Raman spektroskopisi ile WSe₂ kristallerinin düzlem içi (E_{12g}) ve düzlem dışı (A_{1g}) piki incelenmiştir (Şekil 4.9.d).

AFM analizi sonucunda WSe₂ kristalinin kalınlığı yaklaşık ~2,5 nm olarak ölçülmüştür. WSe₂'nin kalınlığı 1 nm'den küçük olmadığı için tek tabaka değildir.

Raman analizi sonucunda WSe₂ kristalinin iki Raman-aktif E_{2g}¹ (düzlem içi/ ≈ 248 cm⁻¹) ve A_{1g} (düzlem dışı/ ≈ 258 cm⁻¹) modları birleşerek ≈ 251 cm⁻¹ 'de tek bir pik vermiştir.

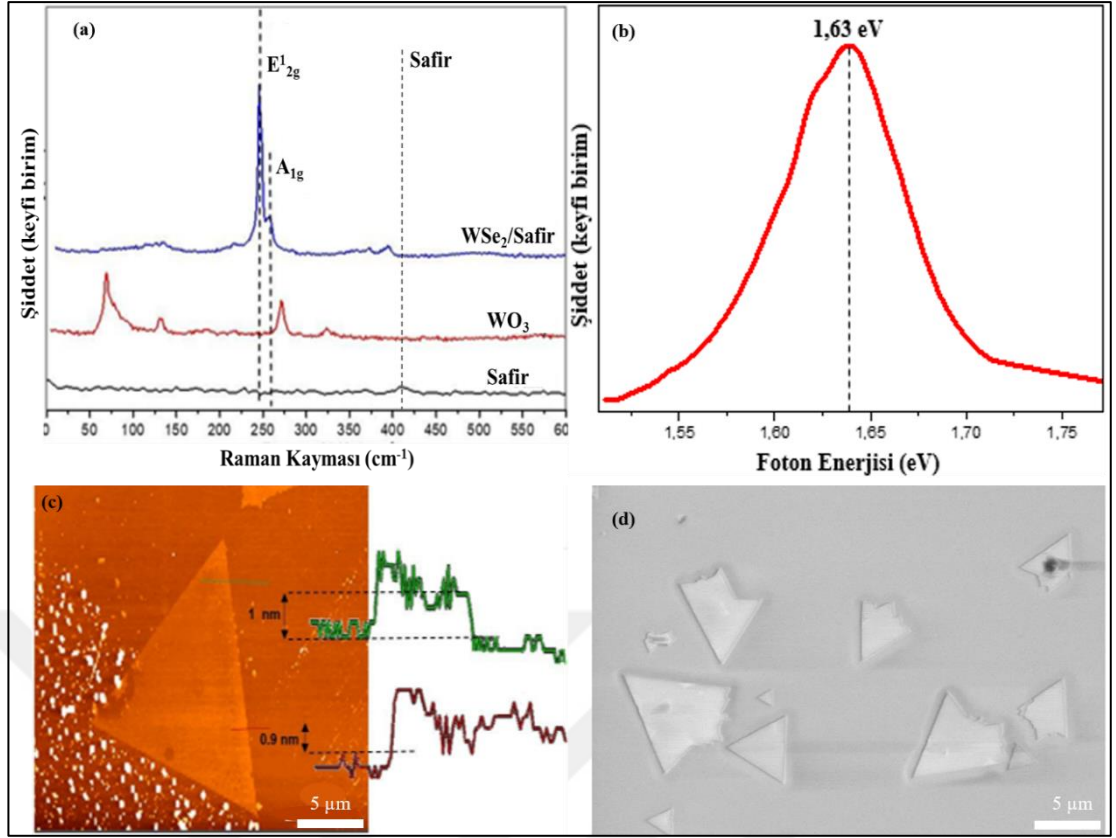
Bu analiz sonuçları incelendiğinde safır alttaş üzerinde üst üste büyüyerek çok tabakalı oluşumlarında meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu duruma H₂ gazı konsantrasyonunun, büyüme sıcaklığında ve süresindeki fazlalığın sebebiyet verebileceği düşünülmüştür. H₂ konsantrasyonu arttıkça katman sayısı artar çünkü H₂ gazı arttığında, aşındırma etkisi şiddetlenir ve çekirdeklenme bölgesinin yoğunluğunun azalmasına ve kalın tabaka büyümesine yol açar (Feng et al. 2018). Deney sıcaklığı arttıkça kullanılan WO₃ öncüsünün sıcaklığı da artacaktır bu da beraberinde katman artışını getirir (Pandey et al. 2018). Aynı şekilde büyüme süresi arttıkça, alttaş üzerindeki WSe₂ 'nin kalınlığı artarken, alan boyutu belirgin bir değişiklik göstermeyecektir (Feng et al. 2018). Bu nedenle alttaş genelinde temiz, yanal alanı büyük ve tek tabaka benzeri üçgen büyümelerini arttırabilmek için büyüme sıcaklığı, büyüme süresi ve H₂ gazı parametrelerinde değişiklik yapılarak deneylere devam edilmiştir.

Bu aşamada OM ile incelenen sonuçlar doğrultusunda, WO₃ tozu ve selenyum konumu sabit tutularak, 825°C ve 835°C'de, farklı büyüme süreleri (1 (dakika) dk – 1 dk 30 (saniye) s – 2 dk) ve Ar:H₂ 18.5:1.5 sccm gaz oranı, kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. (a) 825°C ve 835°C’de 1 dk büyüme süresinin (b) 825°C ve 835°C’de 1 dk 30 s büyüme süresinin (c) 825°C ve 835°C’de 2 dk büyüme süresinin OM görüntüleri.

Deney sonuçları OM ile incelendikten sonra 835°C’de, 1 dk 30 s gerçekleştirilen deneyin yapılan deneyler arasında en iyi deney olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.9.b). Şekil 4.9.b’de OM görüntüleri verilen WSe₂ malzemesi tekrarlanan her deneyde altlığın genelinde yanal alanı 10 µm civarında, temiz ve tek tabaka benzeri üçgen oluşumları göstermiştir. Üretilen WSe₂ kristalleri OM ile incelendikten sonra elde edilmiş olan temiz ve tek tabaka benzeri üçgen oluşumlar Raman ve PL Spektroskopisi, AFM ve SEM ile incelenmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.11. WSe₂ kristallerinin (a) Raman ve (b) PL spektrumu (c) AFM ve (d) SEM görüntüleri.

Raman spektroskopisi kullanılarak WSe₂ örneklerinin düzlem içi (E_{12g}) ve düzlem dışı (A_{1g}) piki incelenmiştir (Şekil 4.11.a). Aynı örneklerin PL spektrumları da alınarak optik özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.11.b). AFM kullanılarak OM görüntülerine göre farklı kalınlıklarda olduğu düşünülen WSe₂ malzemeleri karakterize edilmiş ve kalınlığı incelenmiştir (Şekil 4.11.c). SEM ölçümleri ile safir alttaş üzerine büyütülen WSe₂ kristal yapılarının yüzey kaplaması, homojenliği, boyutu ve şekil oluşumu gösterilmektedir (Şekil 4.11.d).

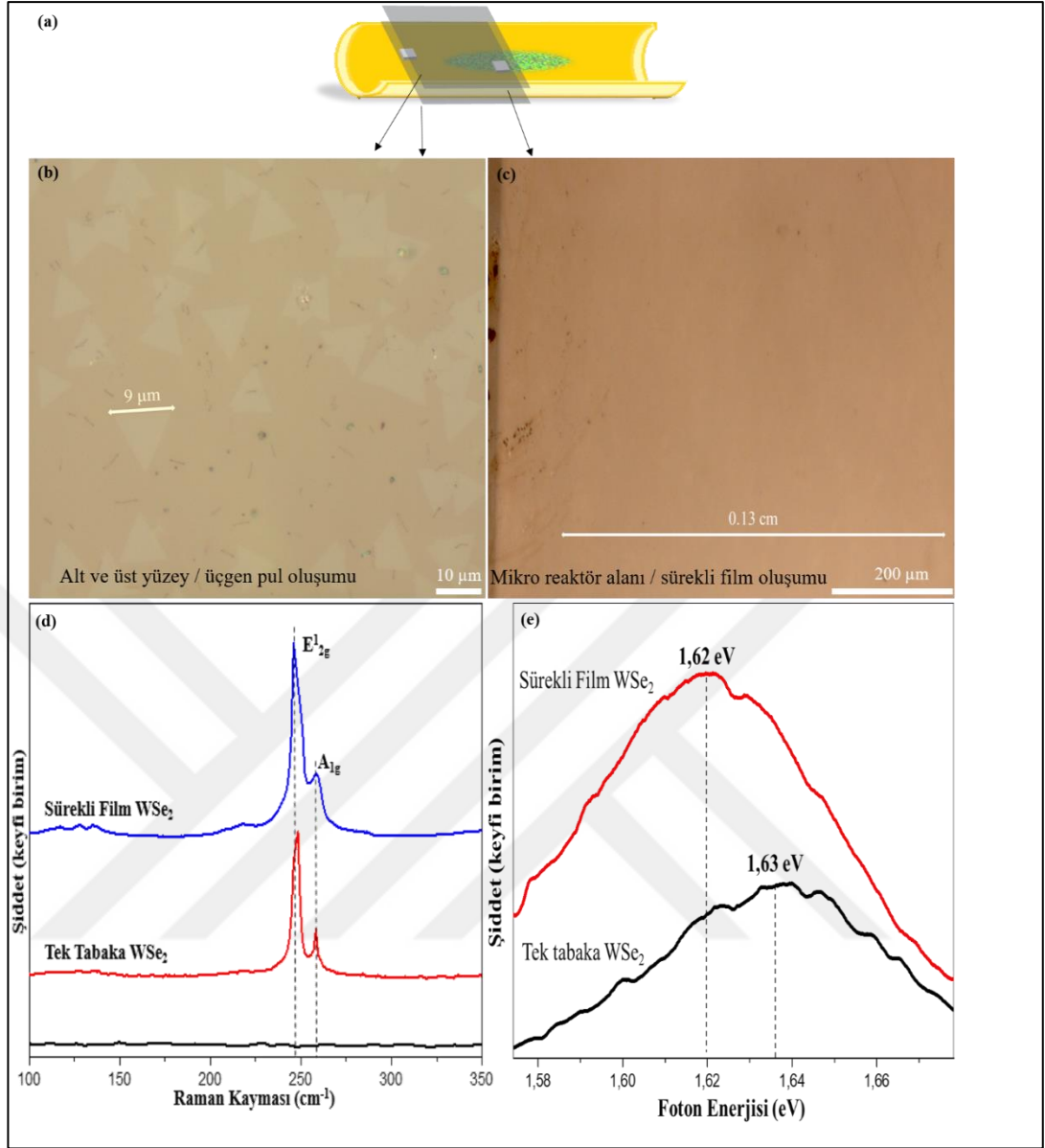
Raman analizi sonucunda iki Raman-aktif E_{12g} (düzlem içi) ve A_{1g} (düzlem dışı) modu sırasıyla $\approx 248 \text{ cm}^{-1}$ ve $\approx 258 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunmuştur. Bu sonuçlar elde ettiğimiz WSe₂ kristalinin tek katmanlı olduğunu göstermektedir. Elde edilen WSe₂ filmimizin düzlem içi ve düzlem dışı Raman modlarının daha önceki literatür çalışmaları ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Huang et al. 2013; Bandyopadhyay et al. 2019; Chen et al. 2020).

PL analizi sonucunda ~ 760 nm’de güçlü bir PL piki gözlemlenmiş, eksitonik A-tepesinin tek katmanlı bir WSe_2 bant aralığına yakın olan 1,63 eV’lik bir bant aralığına karşılık geldiği, WSe_2 filmimizin PL sonuçlarının daha önceki literatür çalışmaları ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Feng et al. 2017; Bandyopadhyay et al. 2019; Chen et al. 2020).

Literatür çalışmaları WSe_2 için 1 nm altının tek tabaka olduğunu göstermektedir. AFM analizi sonucunda WSe_2 kristalinin kalınlığı $\sim 0,9$ nm olarak ölçülmüştür. AFM sonuçlarının tek tabaka WSe_2 için daha önceki literatür çalışmaları ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir bu nedenle WSe_2 kristalinin tek tabaka olduğu düşünülmektedir (Gao et al. 2017; Cheng et al. 2020).

SEM analizi ile WSe_2 kristallerinin safir alttaş üzerine homojen ve genel dağılımda üçgen morfolojide olduğu görülmektedir. Elde ettiğimiz WSe_2 yapılarının yüzeylerinde çatlaklara ve bozulmalara rastlanılmamıştır.

Elde edilen bu sonuçlar 2B WSe_2 ’nin başarı ile büyütüldüğünü göstermektedir. Fakat üretilen üçgenlerin yanal boyutlarını arttırabilmek için deneylere devam edilmiştir. Temiz, tek tabaka büyük üçgen oluşumlarını elde edebilmek için sınırlandırma (confinement) etkisini kullanabilme amacıyla safir alttaşlara mikro reaktör oluşturarak deneyler yapılmıştır. Şekil 3.1’deki düzenek kullanılarak altın kaplı kuvars potanın kenarına gazın çıkış yönüne denk gelecek şekilde mikro reaktör oluşturmak amacıyla aralarına safir konularak üst üste yerleştirilen iki safir alttaş arasına 835°C reaksiyon sıcaklığında selenyum konumu 17 cm’de (295°C) tutularak, 18.5:1.5 (sccm:sccm) ($\text{Ar}:\text{H}_2$) gaz akış hızında ve 1 dk 30 s süresinde WSe_2 büyütülmüştür. Deney bittikten sonra H_2 gazı kesilmiş ve fırın oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Safir alttaşlarının birbirine dış ve bakan yüzeylerinde büyütülen WSe_2 tabakaları OM, Raman ve PL Spektroskopisi ile incelenmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. (a) Mikro reaktör şematiği (b) tek tabaka WSe₂ kristallerinin (c) sürekli film oluşumlarının OM görüntüleri (d) Raman ve (e) PL spektrumu.

OM sonuçları incelendiğinde mikro reaktör deneyleri ile elde edilmesi amaçlanan oluşumlar başarıyla gerçekleştirilebilmiştir. (Şekil 4.12.b)'de safir alttaşların alt ve üst yüzeylerinin genelinde yanal alanı büyük, keskin kenarlı, temiz ve tek tabaka üçgen oluşumları gözlemlenirken (Şekil 4.12.c)'de iki alttaşın birbirine bakan yüzeyleri arasındaki mikro reaktör alanının 0.13 cm'lik bir bölgesinde temiz ve tek tabaka olduğu düşünülen sürekli film oluşumu gözlemlenmiştir. Raman spektroskopisi kullanılarak WSe₂ örneklerinin düzlem içi (E_{12g}) ve düzlem dışı (A_{1g}) piki incelenmiştir (Şekil 4.12.d). Aynı örneklerin PL spektrumları da alınarak optik özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.12.e).

Raman Analiz sonucunda WSe₂'nin üçgen ve sürekli film yapısının iki Raman-aktif E_{2g}¹ (düzlem içi) ve A_{1g} (düzlem dışı) modu sırasıyla $\approx 248 \text{ cm}^{-1}$ ve $\approx 258 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunmuştur. Bu sonuçlar elde ettiğimiz WSe₂ kristalinin tek katmanlı olduğunu göstermektedir. Elde edilen WSe₂ filmimizin düzlem içi ve düzlem dışı Raman modlarının daha önceki literatür çalışmaları ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Huang et al. 2013; Bandyopadhyay et al. 2019; Chen et al. 2020).

PL analizi sonucunda tek tabaka WSe₂'nin $\sim 760 \text{ nm}$ 'de güçlü bir PL piki gözlemlenmiştir bu eksitonik A-tepesinin tek katmanlı bir WSe₂ bant aralığına yakın olan 1,63 eV'lik bir bant aralığına karşılık gelmektedir. Ayrıca sürekli film WSe₂'nin de $\sim 765 \text{ nm}$ 'de güçlü bir PL piki gözlemlenmiştir bu da eksitonik A-tepesinin tek katmanlı bir WSe₂ bant aralığına yakın olan 1,62 eV'lik bir bant aralığına karşılık gelmektedir. PL sonuçlarının daha önceki literatür çalışmaları ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Feng et al. 2017; Bandyopadhyay et al. 2019; Chen et al. 2020).

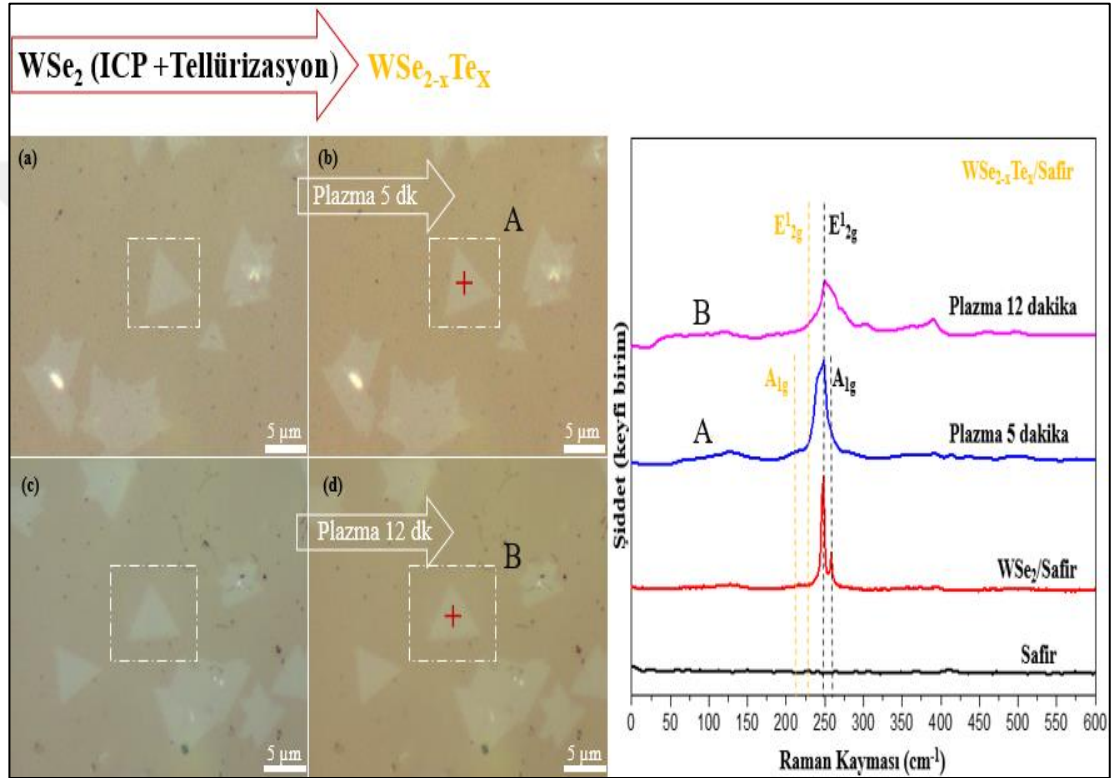
Bu sonuçlar doğrultusunda yanal alanı büyük, temiz ve tek tabakalı WSe₂'nin başarıyla üretilmesinden sonra ICP ve termal tellürizasyon yöntemi ile WSeTe malzemesinin üretimine geçilmiştir.

4.2. ICP ve termal tellürizasyon yöntemi ile üretilen wsete malzemesinin karakterizasyon sonuçları

2B Janus WSeTe malzemesi üretilirken ilk olarak CVD yöntemiyle üretilen WSe₂ tek tabakası ICP düzeneğinde oluşturulan H₂ plazmasına maruz bırakılarak tek yüzeydeki selenyum tabakası sıyrılıp kararsız WSe yapısı oluşturulmuştur (Şekil 1.13). WSe₂ tek tabakası plazma kuyruğuna 10 cm ve tellüre 15 cm uzaklıkta olacak şekilde kuvars tüp içerisinde akış yukarı tarafına yerleştirilmiştir. Sıyırma işlemi 20 sccm H₂ gazı altında 5 dk ve 12 dk boyunca basınç 100 mTorr'da tutulup, 15 W'lık RF gücü uygulayarak gerçekleştirilmiştir. Aşındırma süresinde tellürde kuvars boru içerisinde plazma kuyruk ucundan yukarı doğru 15 cm'lik bir mesafede tutularak deneye dahil edilmiştir.

İkinci aşamada ise CVD cihazı ile 1" iç kuvars tüp içinde plazma sıyırma işleminden hemen sonra numuneye yerinde (in-situ) termal tellürlendirme işlemi uygulanarak

WSe₂ bileşiğine tellür atomlarını eklemek amaçlanmıştır (Şekil 1.13). Plazma ile sıyırma işlemi uygulanan numune ve tellür potası arasındaki uzaklık 15 cm'dir. Numune ve tellür için kuvars pota kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Tellürleme işlemi 45 dakika 60 sccm Ar, 2 sccm H₂ gaz akışı altında 400°C'de gerçekleştirilmiştir. Basınç, tüpün akış aşağı tarafına bağlı bir vakum pompası yardımıyla 2-3 Torr 'da tutulmuş deney bittikten sonrada H₂ gazı kesilmiştir. Bu parametreler ile elde edilen WSeTe tek tabakalarının optik mikroskop ve Raman spektroskopisi ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.13).

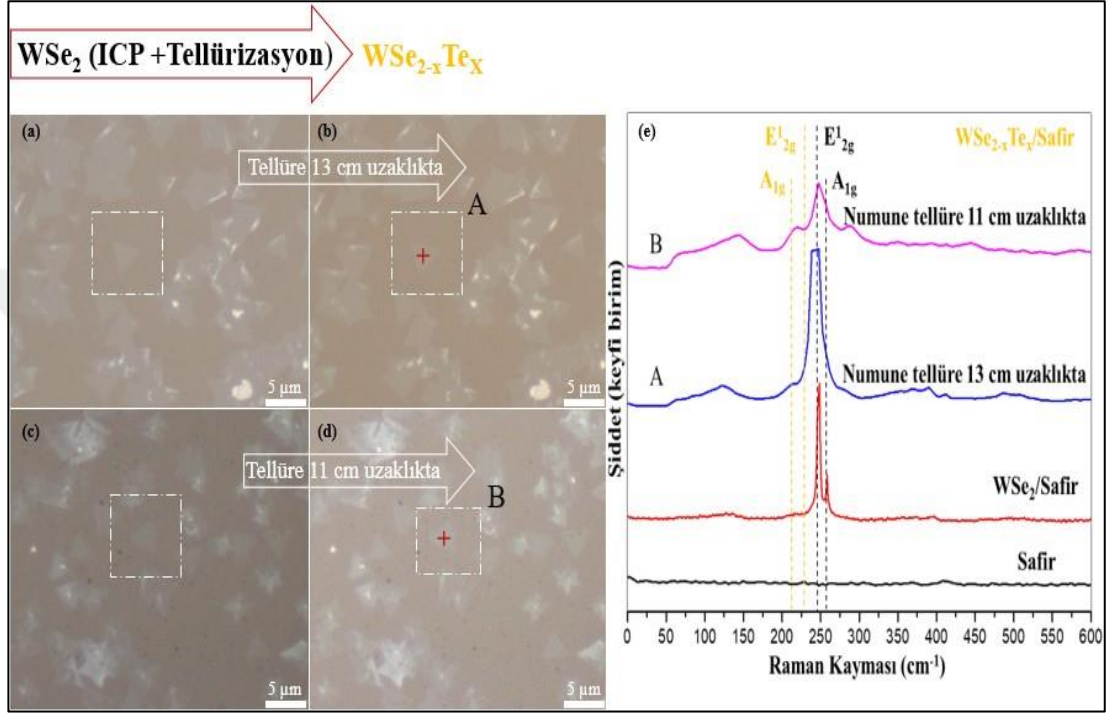


Şekil 4.13. (a) (c) CVD yöntemiyle safir alttaş üzerine büyütülen tek tabakalı 2B WSe₂ malzemesine ICP ve termal tellürleme deneyi uygulamadan önce elde edilen optik mikroskop görüntüleri (b) (d) CVD yöntemiyle safir alttaş üzerine büyütülen 2B WSe₂ malzemesine ICP ve termal tellürleme deneyi uyguladıktan sonra elde edilen optik mikroskop görüntüleri (e) Raman spektrumu.

Raman spektroskopisi incelendiğinde 12 dk plazma uygulanan WSe₂ malzemesinin raman piki şiddetinin 5 dk plazma uygulanan WSe₂ malzemesinin raman piki şiddetinden daha düşük olduğu görülmüştür.

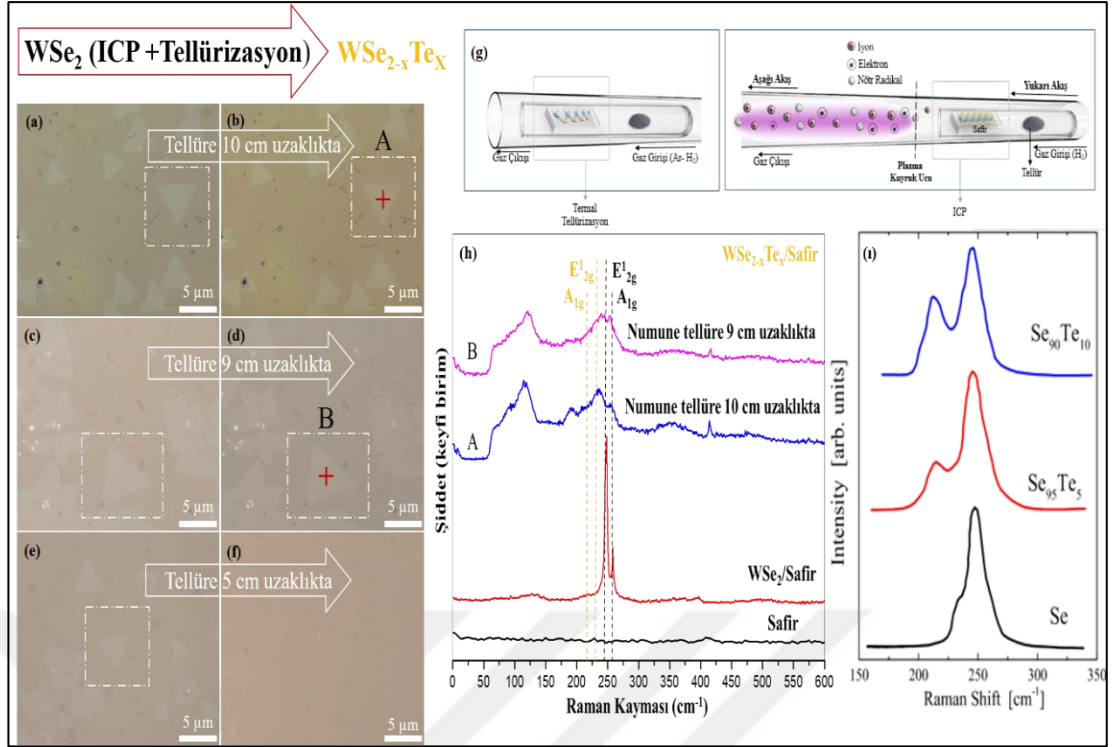
Bu sonuçlar doğrultusunda tek tabaka WSe₂ malzemesine 12 dk plazma uygulandığında WSe₂ malzemesinin E_{12g} ve A_{1g} ($\approx 248 \text{ cm}^{-1}$ ve $\approx 258 \text{ cm}^{-1}$) pik

şiddetlerinde azalma olduğu için 12 dk plazma süresinde, Ar:H₂ (60:2) (sccm:sccm) gaz akış oranı, sıcaklık (400°C) ve tellürleme süresi (45 dk) değiştirilmeden sadece WSe₂ tek tabakası ve tellür arasındaki uzaklık 13 cm ve 11 cm olacak şekilde değiştirilerek deneyler yapılmıştır. WSeTe tek tabakalarının OM ve Raman Spektroskopi ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. (a) (c) CVD yöntemiyle safir alttaş üzerine büyütülen tek tabakalı 2B WSe₂ malzemesine ICP ve termal tellürleme deneyi uygulamadan önce elde edilen optik mikroskop görüntüleri (b) (d) CVD yöntemiyle safir alttaş üzerine büyütülen 2B WSe₂ malzemesine ICP ve termal tellürleme deneyi uyguladıktan sonra elde edilen optik mikroskop görüntüleri (e) Raman spektrumu.

Raman spektroskopisi incelendiğinde ise tellüre 11 cm uzaklığında olan WSe₂ malzemesinin, E_{12g} ve A_{1g} (≈248 cm⁻¹ ve ≈258 cm⁻¹) pik şiddetlerinde azalma görülmüştür. Bu sonuçtan yola çıkarak tellür ile numune arası mesafenin ICP sürecini oldukça etkilediği gözlemlenmiştir. Fakat hala WSeTe malzemesinin beklenen E_{12g} ve A_{1g} (≈227 cm⁻¹ ve ≈214 cm⁻¹) (Vu et al. 2019), Raman pikleri gözlemlenmediği için farklı bir yöntem denenmeye karar verilmiştir. Tellür ile ICP arasındaki ve tellür ile numune arasındaki etkileşimin kontrolünü iyileştirmek amacıyla numune ve tellür için ortak tek ucu kapalı bir pyrex boru kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. WSeTe tek tabakalarının OM ve Raman Spektroskopi ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.15.).



Şekil 4.15. (a) (c) (e) CVD yöntemiyle safir alttaş üzerine büyütülen tek tabakalı 2B WSe₂ malzemesine ICP ve termal tellürlüme deneyi uygulamadan önce elde edilen optik mikroskop görüntüleri (b) (d) (f) CVD yöntemiyle safir alttaş üzerine büyütülen 2B WSe₂ malzemesine ICP ve termal tellürlüme deneyi uyguladıktan sonra elde edilen optik mikroskop görüntüleri (g) ICP ve Termal Tellürizasyon ile 2B Janus WSeTe yapısının deneysel üretim şeması (h) Raman spektrumu (i) Selenyumca zengin ikili Se-Te camlarının Raman spektrumları (Yannopoulos et al. 2020).

Elde edilen OM görüntüleri incelendiğinde tellür ile arasında 5 cm olan safir alttaş üzerindeki oluşumların kaybolduğu görülmektedir. Bunun sebebinin tellür ve numune arasındaki mesafenin çok yakın olmasından kaynaklandığı, yakın mesafedeki tellürün WSe₂ oluşumlarına ICP veya termal tellürizasyon esnasında zarar verdiği düşünülmektedir. Raman spektroskopisi incelendiğinde ise tellür ile arasındaki mesafenin 9 cm ve 10 cm olan numunelerinin tek tabakalarında ICP ve termal tellürizasyon işleminden sonra sola doğru bir pik kayması olduğu görülmüştür. Tellür ile numune arasındaki mesafenin 9 cm olduğu deneyin Raman spektroskopisi sonucunda WSe₂, E_{12g} ve A_{1g} (≈248 cm⁻¹ ve ≈258 cm⁻¹) piklerinin sola doğru ≈120 cm⁻¹ ve ≈238 cm⁻¹ şiddetlerindeki farklı piklere kaydığı görülmüştür (Şekil 4.15.h).

Tellür ile numune arasındaki mesafenin 10 cm olduğu deneyin Raman spektroskopisi sonucunda ise WSe₂, E_{12g} ve A_{1g} (≈248 cm⁻¹ ve ≈258 cm⁻¹) piklerinin

sola doğru $\approx 114 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 191 \text{ cm}^{-1}$ ve $\approx 235 \text{ cm}^{-1}$ şiddetlerindeki farklı piklere kaydığı görülmüştür (Şekil 4.15.h). Yannopoulos et al. (2020) Se‘ye Te bağlanması sonucunda Se pikinin sola doğru bir yarıma sergileyeceğini ve bağlanma oranına göre ($\text{Se}_x\text{Te}_{100-x}$) farklı şiddetlerde yeni pikler oluşacağını belirtmişlerdir (Şekil 4.15.ı). Tellür ile numune arasındaki mesafenin 9 cm ve 10 cm olduğu deneylerin Raman spektroskopisi analizi sonucunda WSe_2 , E^1_{2g} ve A_{1g} piklerinin sola doğru kayarak farklı şiddetlerde pikler göstermesinin sebebi bu olabilir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, Janus WSeTe kristallerini oluştururken tellür ve WSe_2 malzemesi arasındaki mesafenin çok dengeli bir şekilde ayarlanması gerektiği görülmüştür. Tellür ve numune mesafesi kontrollü bir şekilde ayarlanarak ilerlenen deneyler sonucunda aradaki mesafenin 5 cm’den büyük 9 cm’den küçük olması gerektiği tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler ile WSe_2 malzemesinin Raman piklerinde bir değişim gözlemlenebilmiştir.

Yapılan deneysel üretim ve karakterizasyon işlemleri WSeTe için litreatürde teorik olarak hesaplanan E^1_{2g} ve A_{1g} ($\approx 227 \text{ cm}^{-1}$ ve $\approx 214 \text{ cm}^{-1}$) raman piklerinin kısmen doğrulanabildiğini göstermektedir. Tek tabakalı 2B WSe_2 malzemesinden WSeTe Janus yapılarının üretilmesi için ICP ve tellürizasyon aşamalarının optimize edilmesine yönelik çalışmalara devam edilecektir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, CVD yöntemi ile 2B tek tabaklı WSe₂ yapıları başarıyla üretilmiş, akabinde ise literatürde yalnızca teorik olarak çalışılmış 2B Janus TMDC olan WSeTe malzemesinin sentezi için üretilen WSe₂ malzemeleri kullanılarak iki aşamalı ICP ve termal tellürizasyon deneysel süreçleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzemeler Raman, PL Spektroskopileri, AFM ve SEM cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir.

Deneysel sürecin ilk aşamasında 2B TMDC WSe₂ kristalleri safır alttaşlar üzerine CVD yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen WSe₂ kristallerinin Raman, PL Spektroskopileri, AFM ve SEM cihazları ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerin literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmüş (Huang et al. 2013; Feng et al. 2017; Bandyopadhyay et al. 2019; Chen et al. 2020) ve bu tez kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucunda WSe₂ tek tabakaları başarı ile üretilmiştir.

Deneysel sürecin ikinci aşamasında ise ilk aşamada üretilen WSe₂ tek tabakaları kullanılarak WSeTe malzemesi in-situ bir şekilde ICP ve termal tellürizasyon yöntemi kullanılarak üretilmeye çalışılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar, Raman, PL Spektroskopileri, AFM ve SEM cihazları ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar WSeTe malzemesi için gerçekleştirilen teorik çalışmalar ile kıyaslandığında tam bir uyum gözlemlenmemekle beraber (Vu et al. 2019), ilk kez bu tez kapsamında, WSeTe üretimi için gerçekleştirilen deneyler gelecek çalışmalara öncülük etmiş ve ışık tutmuştur.

Gelecekte tek tabakalı 2B WSe₂ malzemesinden in-situ ICP ve termal tellürizasyon işlemi ile WSeTe malzemesinin üretimine yönelik yürütülecek optimizasyon çalışmalarında öncelikle tellür ve numune arasındaki mesafe, tellürizasyon süresi ve sıcaklığı gibi parametreler göz önünde bulundurulacaktır. Bunun yanı sıra ilgili literatür ışığında ilk olarak WTe₂ tek tabakalı malzemesinin üretilmesi ardından üst Te atomik tabakasının sökülmesi ve son olarak termal selenizasyon ile WSeTe nin üretilmesi de yapılan çalışmalardan önerilebilecek bir çıkarımdır.

Deneyisel verilerin karakterizasyonu yalnızca Raman, PL Spektroskopisi, AFM ve SEM ile incelenmeyip, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile incelenebilir. TEM ile yüksek büyütmelelerde numunenin boyutu, şekli, morfolojisi ve iç yapısı gibi birçok özelliği hakkında bilgiler edinilebilmektedir. Özellikle malzemenin iç yapısını net olarak vereceğinden elde edilen malzemenin ne olduğu ve hangi deney parametrelerinin kontrolünün sağlanması gerektiği anlaşılacağı için daha sağlıklı ilerlenebilir.

Aynı şekilde X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak da malzemenin elementel ve kimyasal bağları hakkında bilgiler edinilebilirken, yüzeyden de kimyasal kompozisyon analizi yapılarak deneylerin incelemesi ve sonuçlara göre ilerlenmesi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Abergel, D. S. L., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K. and Chakraborty, T. 2010. Properties of graphene: a theoretical perspective. *Advances in Physics*, 59(4), 261–482.
- Ahmed, S. and Yi, J. 2017. Two-dimensional transition metal dichalcogenides and their charge carrier mobilities in field-effect transistors. *Nano-Micro Letters*, 9(4), 1-23.
- Aoki, T. 2012. Photoluminescence spectroscopy. *Characterization of Materials*, 2002, 1-12.
- Ates, H. ve Bahceci, E. 2015. Nano malzemeler için üretim yöntemleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(2), 492–494.
- Avsar, A., Tan, J. Y., Taychatanapat, T., Balakrishnan, J., Koon, G. K. W., Yeo, Y., Lahiri, J., Carvalho, A., Rodin, A. S., O’Farrel, E. C. T., Eda, G., Castro Neto, A. H. and Özyilmaz, B. 2014. Spin–orbit proximity effect in graphene. *Nature Communications*, 5(1), 4875.
- 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, 782–797.
- Bukowski J., Graves D. and Vitello, P. 1996. Two-dimensional fluid model of an inductively coupled plasma with comparison to experimental spatial profiles. *Journal of Applied Physics*, 80(5), 2614-2623.
- Bui, H. D., Jappor, H. R. and Hieu, N. N. 2019. Tunable optical and electronic properties of Janus monolayers Ga₂SSe, Ga₂STe and Ga₂SeTe as promising candidates for ultraviolet photodetectors applications. *Superlattices and Microstructures*, 125, 1-7.
- Cai, T., Yang, S. A., Li, X., Zhang, F., Shi, J., Yao, W. and Niu, Q. 2013. Magnetic control of the valley degree of freedom of massive dirac fermions with application to transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 88(11), 115140.
- Cai, Z., Liu, B., Zou, X. and Cheng, H.-M. 2018. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. *Chemical Reviews*, 118(13), 6091–6133.
- Cao, L. 2015. Two-dimensional transition-metal dichalcogenide materials: Toward an age of atomic-scale photonics. *MRS Bulletin*, 40(07), 592–599.
- Carlsson, J. O. and Martin, P. M. 2010. Chemical Vapor Deposition. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 314-363.

- 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 (October), 268-279.
- Chen, J., Wu, K., Ma, H., Hu, W. and Yang, J. 2020. Tunable Rashba spin splitting in Janus transition-metal dichalcogenide monolayers via charge doping. *RSC Advances*, 10(11), 6388–6394.
- Chen, L., Liu, B., Ge, M., Ma, Y., Abbas, A. N. and Zhou, C. 2015. Step-edge-guided nucleation and growth of aligned WSe₂ on sapphire via a layer-over-layer Growth mode. *ACS Nano*, 9(8), 8368–8375.
- 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.
- Chen, S., Gao, J., Srinivasan, B. M., Zhang, G., Sorkin, V., Hariharaputran, R. and Zhang, Y.-W. 2019. Origin of ultrafast growth of monolayer WSe₂ via chemical vapor deposition. *Npj Computational Materials*, 5(1), 28.
- Cong, C., Shang, J., Wu, X., Cao, B., Peimyoo, N., Qiu, C., Sun, L. and Yu, T. 2013. Synthesis and optical properties of large-area single-crystalline 2D semiconductor WS₂ monolayer from chemical vapor deposition. *Advanced Optical Materials*, 2(2), 131–136.
- David, A., Rakyta, P., Kormányos, A. and Burkard, G. 2019. Induced spin-orbit coupling in twisted graphene–transition metal dichalcogenide heterobilayers: Twistronics meets spintronics. *Physical Review B*, 100(8), 085412.
- Di, X., Wang, F., Wei, J., Zhang, B., Lin, X. and Zhang, K. 2019. Synthesis of WSe₂ by chemical vapor deposition and influence of hydrogen on morphology. *China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC)*, 18-19 March, IEEE, 1-3, China.
- Dowling, A., Clift, R., Grobert, N., Hutton, D., Oliver, R., O’neill, O., Pethica, J., Pidgeon, N., Porritt, J. and Ryan, J. 2004. *Nanoscience and nanotechnologies : opportunities and uncertainties*. London The Royal Society The Royal Academy of Engineering Report, 46(July), 618–618.
- Erdin, N. 1987. Tarama elektron mikroskopunun temel prensipleri ve numune hazırlığı. *Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University*, 102-124.
- Fan, Z., Zhang, Z. and Yang, S. 2020. High-performance 5.1 nm in-plane janus WSeTe schottky-barrier field effect transistors. *Nanoscale*, 12(42), 21750-21756.
- Feng, Q., Zhu, M., Zhao, Y., Liu, H., Li, M., Zheng, J., Xu, H. and Jiang, Y. 2018. Chemical vapor deposition growth of sub-centimeter singleCrystal WSe₂ monolayer by NaCl assistant. *Nanotechnology*, 30(3), 034001.

- Feng, W., Yao, Y., Zhu, W., Zhou, J., Yao, W. and Xiao, D. 2012. Intrinsic spin hall effect in monolayers of group-vi dichalcogenides: A first-principles study. *Physical Review B*, 86(16), 165108.
- Feynman, R. P. 1959. Plenty of Room at the Bottom. In APS Annual Meeting, 1 December, 1-7, Pasadena, USA.
- Finteis, T., Hengsberger, M., Straub, T., Fauth, K., Claessen, R., Auer, P., Steiner, P., Hüfner, S., Blaha, P., Vögt, M., Lux-Steiner, M. and Bucher, E. 1997. Occupied and unoccupied electronic band structure of WSe₂. *Physical Review B*, 55(16), 10400–10411.
- Frey, N. C., Bandyopadhyay, A., Kumar, H., Anasori, B., Gogotsi, Y. and Shenoy, V. B. 2019. Surface-engineered MXenes: electric field control of magnetism and enhanced magnetic anisotropy. *ACS Nano*, 3(13), 2831–2839.
- Gammelgaard, L., Whelan, P. R., Booth, T. J. and Bøggild, P. 2021. Long-term stability and tree-ring oxidation of WSe₂ using phase-contrast AFM. *Nanoscale*, 13(45), 19238-19246.
- Gandhi, Z. R. 2017. Electrical properties of metal/wse₂structures. Master's Thesis, New Jersey Institute of Technology, 60, New Jersey.
- Gao, Y., Hong, Y.-L., Yin, L.-C., Wu, Z., Yang, Z., Chen, M.-L., Liu, Z., Ma, T., Sun, M.-D., Ni, Z., Ma, X.-L., Cheng, H.-M. and Ren, W. 2017. Ultrafast growth of high-quality monolayer WSe₂ on Au. *Advanced Materials*, 29(29), 1700990.
- Guan, Z., Ni S. and Hu. S. 2018. Tunable electronic and optical properties of monolayer and multilayer janus MoSSe as a photocatalyst for solar water splitting: A first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(11), 6209-6216.
- 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.
- 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.
- Jayakumar, A., Surendranath, A. and Mohanan, P. V. 2018. 2D materials for next generation healthcare applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 551(1-2), 309-321.
- John, N. and George, S. 2017. Raman spectroscopy. *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, 95–127.
- Kosmala, T., Palczynski, P., Amati, M., Gregoratti, L., Sezen, H., Mattevi, C., Agnoli, S. and Granozzi, G. 2020. Strain induced phase transition of WS₂ by local dewetting of Au/Mica film upon annealing. *Surfaces*, 4(1), 1–8.

- 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 Geohegan, 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.
- Liu, J. and Pantelides, S. T. 2018. Mechanisms of pyroelectricity in three- and two-dimensional materials. *Physical Review Letters*, 120(20), 207602.
- Liu, J., Zeng, M., Wang, L., Chen, Y., Xing, Z., Zhang, T., Liu, Z., Zuo, J., Nan, F., Mendes, R.-G., Chen, S., Ren, F., Wang, Q., R ummeli, M.-H. and Fu, L. 2016. Ultrafast self-limited growth of strictly monolayer WSe₂ crystals. *Small*, 12(41), 5741–5749.
- 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.
- Manca, M. 2019. Study of the optoelectronic properties of atomically thin WSe₂. PhD Thesis, INSA de Toulouse, 164, Toulouse.
- Motlagh, S. A. O., Apalkov, V. and Stockman, M. I. 2021. Transition metal dichalcogenide monolayers in an ultrashort optical pulse: Femtosecond currents and anisotropic electron dynamics. *Physical Review B*, 103(15), 155416.
- Murty, B. S., Shankar, P., Raj, B., Rath, B. B. and Murday, J. 2013. Applications of Nanomaterials. *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*, 107-148.
- Nandi, P., Rawat, A., Ahammed, R., Jena, N. and De Sarkar, A. 2021. Group-IV(A) Janus dichalcogenide monolayers and their interfaces straddle gigantic shear and in-plane piezoelectricity. *Nanoscale*, 13(10), 5460–5478.
- Niu, T. and Li, A. 2015. From two-dimensional materials to heterostructures. *Progress in Surface Science*, 90(1), 21–45.
- Otto, D. P. and de Villiers, M. M. 2013. Why is the nanoscale special (or not)? Fundamental properties and how it relates to the design of nano-enabled drug delivery systems. *Nanotechnology Reviews*, 2(2), 171-199.
- Pandey, S. K., Alsalman, H., Azadani, J. G., Izquierdo, N., Low, T. and 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.
- Poulsen, R. G. 1977. Plasma etching in integrated circuit manufacture—A review. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 14(1), 266-274.

- Pudasaini, P. R., Oyedele, A., Zhang, C., Stanford, M. G., Cross, N., Wong, A. T., Hoffman, A.-N., Xiao, K., Duscher, G., Mandrus, D.-G., Ward, T.-Z. and Rack, P. D. 2017. High-performance multilayer WSe₂ field-effect transistors with carrier type control. *Nano Research*, 11(2), 722–730.
- Rajapakse, M., Karki, B., Abu, U. O., Pishgar, S., Musa, M. R. K., Riyadh, S. M. S., Yu, M., Sumanasekera, G. and Jasinski, J. B. 2021. Intercalation as a versatile tool for fabrication, property tuning and phase transitions in 2D materials. *Npj 2D Materials and Applications*, 5(1), 30.
- Sayyad, M. Y. 2020. Synthesis of 2D janus crystals and their superlattices. PhD Thesis, Arizona State University, 114, USA.
- Singh, Y., Maurya, K. K. and Singh, V. N. 2022. Transition metal dichalcogenide MXY (M= Mo, W; X, Y= S, Se) monolayer: Structure, fabrication, properties and applications. *Journal of Materials Research*, 1-15.
- Soldano, C., Mahmood, A. and Dujardin, E. 2010. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8), 2127–2150.
- Shao, Z., Mou, J., Czajkowsky, D. M., Yang, J. and Yuan, J.-Y. 1996. Biological atomic force microscopy: what is achieved and what is needed. *Advances in Physics*, 45(1), 1–86.
- Shen, P.-C., Lin, Y., Wang, H., Park, J.-H., Leong, W. S., Lu, A.-Y., Palacios, T. and Kong, J. 2018. CVD technology for 2-D materials. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1–13.
- Sherman, A. 1987. Chemical vapor deposition for microelectronics: principles, technology and applications, Noyes Publications, 1-2, USA.
- Smith, K. C. A. and Oatley, C. W. 1955. The scanning electron microscope and its fields of application. *British Journal of Applied Physics*, 6(11), 391.
- Sun, Y., Shuai, Z. and Wang, D. 2018. Janus monolayer of WSeTe, a new structural phase transition material driven by electrostatic gating. *Nanoscale*, 10(46), 21629-21633.
- Szulakowska, L. 2020. Electron-electron interactions and optical properties of two-dimensional nanocrystals. PhD Thesis, Université d'Ottawa/University of Ottawa, 50, Poland.
- Tang, L., Teng, C., Luo, Y., Khan, U., Pan, H., Cai, Z., Zhao, Y., Liu, B. and Cheng, H. M. 2019. Confined van der waals epitaxial growth of two-dimensional large single-crystal In₂Se₃ for flexible broadband photodetectors. *Research*, 10, 2639-5274.
- Tang, X., Li, S., Ma, Y., Du, A., Liao, T., Gu, Y. and Kou, L. 2018. Distorted janus transition metal dichalcogenides: Stable two-dimensional materials with sizable

- band gap and ultrahigh carrier mobility. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(33), 19153-19160.
- Thanh, V. V., Van, N. D., Truong, D. V., Saito, R. and Hung, N. T. 2020. First-principles study of mechanical, electronic and optical properties of Janus structure in transition metal dichalcogenides. *Applied Surface Science*, 526, 146730.
- Trivedi, D. 2019. Plasma Assisted Surface Atomic Layer Substitution For Creating Janus 2D Materials. Master Thesis, Arizona State University, 114, USA.
- Trivedi, D. B., Turgut, G., Qin, Y., Sayyad, M. Y., Hajra, D., Howell, M., Liu, L., Yang, S., Patoary, N.-H., Li, H., Petric, 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. and Tongay, S. 2020. Room-temperature synthesis of 2D janus crystals and their heterostructures. *Advanced Materials*, 2006320.
- Velický, M. and Toth, P. S. 2017. From two-dimensional materials to their heterostructures: An electrochemist's perspective. *Applied Materials Today*, 8, 68–103.
- Vogel, E. M. and Robinson, J. A. 2015. Two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides for versatile properties and applications. *MRS Bulletin*, 40(07), 558–563.
- Vu, T. V., Hieu, N. V., Phuc, H. V., Hieu, N. N., Bui, H. D., Idrees, M., Amin, B. and Nguyen, C. V. 2019. Graphene/WSeTe van der waals heterostructure: controllable electronic properties and schottky barrier via interlayer coupling and electric field. *Applied Surface Science*, 145036.
- Wang, J., Shu, H., Zhao, T., Liang, P., Wang, N., Cao, D. and Chen, X. 2018. Intriguing electronic and optical properties of two-dimensional janus transition metal dichalcogenides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(27), 18571–18578.
- Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N. and Strano, M. S. 2012. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11), 699–712.
- Wang, Z. 2018. 2H $\rightarrow$ 1T' phase transformation in Janus monolayer MoSSe and MoSTe: an efficient hole injection contact for 2H-MoS₂. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(47), 13000-13005.
- Weismann, M. and Panoiu, N. C. 2016. Theoretical and computational analysis of second- and third-harmonic generation in periodically patterned graphene and transition-metal dichalcogenide monolayers. *Physical Review B*, 94(3), 035435.
- Xia, C., Xiong, W., Du, J., Wang, T., Peng, Y. and Li, J. 2018. Universality of electronic characteristics and photocatalyst applications in the two-dimensional janus transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 98(16), 165424.

- Yagmurcukardes, M., Qin, Y., Ozen, S., Sayyad, M., Peeters, F. M., Tongay, S. and Sahin, H. 2020. Quantum properties and applications of 2D Janus crystals and their superlattices. *Applied Physics Reviews*, 7(1), 011311.
- Yang, M., Zhou, L., Wang, J., Liu, Z. and Liu, Z. 2012. Evolutionary chlorination of graphene: From charge-transfer complex to covalent bonding and nonbonding. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1), 844-850.
- Yang, Y., Zhang, Y., Ye, H., Yu, Z., Liu, Y., Su, B., and Xu, W. 2019. Structural and electronic properties of 2H phase Janus transition metal dichalcogenide bilayers. *Superlattices and Microstructures*, 131, 8-14.
- Yannopoulos, S. N. 2020. Structure and photo-induced effects in elemental chalcogens: a review on raman scattering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(10), 7565-7595.
- Yao, Q.-F., Cai, J., Tong, W.-Y., Gong, S.-J., Wang, J.-Q., Wan, X., Duan, C.-G. and Chu, J. H. 2017. Manipulation of the large Rashba spin splitting in polar two-dimensional transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 95(16), 165401.
- Yin, W. J., Tan, H. J., Ding, P. J., Wen, B., Li, X. B., Teobaldi, G. and Liu, L. M. 2021. Recent advances in low-dimensional Janus materials: theoretical and simulation perspectives. *Materials Advances*, 2(23), 7543-7558.
- Zahn, D. 2017. Structural dynamics of transition metal dichalcogenide heterostructures studied by ultrafast high-energy electron diffraction. PhD Thesis, Freie Universität Berlin, 63, Berlin.
- Zhang, J., Jia, S., Kholmanov, I., Dong, L., Er, D., Chen, W., Guo, H., Jin, Z., Shenoy, V.-B., Shi, L. and Lou, J. 2017. Janus Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides. *ACS Nano*, 11(8), 8192–8198.
- Zollner, K., Junior, P. E. F. and Fabian, J. 2019. Strain-tunable orbital, spin-orbit and optical properties of monolayer transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 100(19), 195126.
- Zulfiqar, M., Zhao, Y., Li, G., Li, Z. and Ni, J. 2019. Intrinsic thermal conductivities of monolayer transition metal dichalcogenides MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *Scientific Reports*, 9(1), 4571.