



**TEK KATMANLI GEÇİŞ METAL
KALKOJENİTLERİN ÜRETİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Ezgi ŞAHİN

Eskişehir, 2019

**TEK KATMANLI GEÇİŞ METAL KALKOJENİTLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ezgi ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nihan KOSKU PERKGÖZ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Mayıs 2019

Bu tez çalışması 114E594 numaralı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ezgi Şahin'in Tek Katmanlı Geçiş Metal Kalkojenitlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 28/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, İleri Teknolojiler Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Nihan KOSKU PERKGÖZ	
Üye	: Doç. Dr. Feridun AY	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Faruk DİRİSAĞLIK	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

TEK KATMANLI GEÇİŞ METAL KALKOJENİTLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Ezgi ŞAHİN

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Mayıs 2019

Danışman: Doç. Dr. Nihan KOSKU PERKGÖZ

Son yıllarda tek tabakalı geçiş metal kalkojenit malzemeler (GMK) üzerinde yapılan çalışmalar büyük bir ilgi uyandırmıştır. Bu malzemeler, nano-elektronik, fotonik, enerji depolama, biyosensör, opto-elektronik gibi birçok uygulamalarda umut vaat etmektedir. Bu çalışmada, tek katmanlı GMK malzemelerinden MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 yapılarının, kimyasal buhar biriktirme tekniği ile çeşitli alt taşlar üzerinde büyüklük optimizasyonları yapılarak büyütmelerin geniş yüzey alana yapılması ve ayrıca bu büyütmelerin kontrollü ve tekrarlanabilir hale getirilmesi sağlanmaktadır. KBB ile büyütülen GMK malzemelerin karakterizasyonunda; optik mikroskop, mikro-Raman spektroskopisi ve atomik kuvvet mikroskobu (AKM) kullanılmıştır. Optik mikroskopta, büyütülen malzemelerin aydınlık ve karanlık alan görüntüleri alınarak, üretilen malzemelerin alt taş üzerindeki dağılımları, malzemelerin büyüklükleri ve tekdüzeliği hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Raman spektroskopisi ölçümlerinde ise, üretilen malzemenin Raman piklerine bağlı olarak katman sayısı belirlenmekte ve fotoluminesans ölçümü alınarak malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. AKM ölçümleri sonucunda da malzemelerin kalınlıkları ölçülebilmekte ve malzemenin yüzey tomografisi ve pürüzlülüğü hakkında bilgi edinilebilmektedir.

Anahtar Sözcükler: Geçiş metal kalkojenitler (GMK), Kimyasal buhar birikimi (KBB), Optik mikroskop, Atomik kuvvet mikroskobu, Raman spektroskopisi.

ABSTRACT

MONOLAYER TRANSITION METAL DICHALCOGENIDE OF PRODUCTION AND CHARACTERIZATION

Ezgi ŞAHİN

Department of Advanced Technologies

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, May 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nihan KOSKU PERKGÖZ

In recent years, the studies related to monolayer transition metal dichalcogenide (TMDC) have aroused great interest. TMDC materials are promising in many applications such as nanoelectronics, photonics, energy storage, biosensors, optoelectronics. In this study, monolayer MoS₂, WS₂, MoSe₂ structures of TMDC materials are made on various substrates by chemical vapor deposition (CVD) technique to grow TMDC materials with the large surface area by doing growth optimizations; and to have controlled and reproducible growth mechanisms. Characterization of TMDC materials enlarged with CVD; optical microscopy, micro-Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM) were used. In the optical microscope, the light and dark field images of the materials are taken, and the distribution of the materials produced on the substrate, the information related to the size and uniformity of the materials are obtained. In Raman spectroscopy measurements, depending on the Raman peaks of the material produced, the number of layers is determined, photoluminescence measurements can be taken and information about the crystal structure of the material can be obtained. As a result of AFM measurements, the thicknesses of the materials can be measured and information about the surface tomography and roughness of the material can be obtained.

Keywords: Transition metal dichalcogenide (TMDC), Chemical vapor deposition (CVD), Optical microscope, Atomic force microscope, Raman spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının belirlenmesinde, nanoteknoloji ve nano partiküllerin günümüzdeki üretim ve uygulama alanları konusunda geniş bilgi birikimini, deneyimini bilgime sunan, emeğini ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım sayın Doç. Dr. Nihan Kosku Perkgöz'e teşekkürlerimi sunarım. Tezimin yürütülmesi sırasında gerek üretim gerekse karakterizasyon çalışmaları kapsamında bölümümüzün pek çok laboratuvarında çalışma olanağına sahip oldum. Bu çalışmalarım süresince bana laboratuvarlara erişim imkânı sağladıkları için hocalarım Doç. Dr. Feridun Ay ve Doç. Dr. Cem Sevik'e teşekkürlerimi sunarım.

Arkadaşlığı, yardımları ve önerileri sayesinde laboratuvar çalışmalarımnda bana her zaman fayda sağlayan hocam Dr. Ayberk Özden'e çok teşekkür ederim.

Dahil olduğum MIDAS (Micro-Nano Devices and Systems) araştırma grubunun tüm üyelerine bana kattıkları tecrübelerden ötürü tek tek teşekkür ederim.

Son olarak bu yaşıma kadar her zaman beni destekleyen canım aileme, yanımda olduğunu hiç unutmadığım, en zor zamanlarımda desteğini kalbimde hissettiğim ve tezimi bir an önce yazmam için elinden geleni yapan Sercan Kızıl'a, Hatice Özdemir'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ezgi ŞAHİN

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Ezgi ŞAHİN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tez Organizasyonu	6
2. GEÇİŞ METAL DİKALKOJENİT MALZEMELER VE BÜYÜTME YÖNTEMLERİ.....	7
2.1. Molibden Disülfür (MoS ₂)	9
2.2. Tungsten Disülfür (WS ₂).....	11
2.3. Molibden Diseleneit (MoSe ₂).....	11
2.4. Geçiş Metal Kalkojenitlerin Büyütme Yöntemleri	11
2.4.1. Yukarıdan-Aşağıya yöntemi	12
2.4.1.1. Mekanik aşındırma (kaldırma).....	12
2.4.1.2. Akışkan eksfoliasyon	13
2.4.1.3. Elektrokimyasal eksfoliasyon	13
2.4.2. Aşağıdan-Yukarıya yöntemi	13

	<u>Sayfa</u>
2.4.2.1. <i>Sol–jel yöntemi</i>	14
2.4.2.2. <i>Kimyasal buhar birikimi yöntemi (KBB)</i>	14
3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	18
3.1. Optik Mikroskop.....	18
3.2. Raman Spektroskopisi.....	19
3.3. Fotoluminesans Spektroskopi.....	21
3.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM)	23
3.4.1. Atomik kuvvet mikroskobu ile görüntü eldesi.....	27
3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu / Geçirmeli Elektron Mikroskobu....	28
4. GENİŞ ALANLI TEK TABAKALI MoS₂ YAPILARININ FARKLI SUBSTRATLAR ÜZERİNDE KBB YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU	31
4.1. MoS ₂ Yapılarının Si / SiO ₂ Substrat Üzerinde, KBB Yöntemiyle Büyütülmesi ve Karakterizasyonu.....	32
4.1.1. Ölçüm analiz sonuçları.....	33
4.2. MoS ₂ Yapılarının Cam Substrat Üzerinde KBB Yöntemiyle Büyütülmesi	35
4.2.1. Ölçüm analiz sonuçları.....	37
5. GENİŞ ALANLI MoS₂, WS₂ VE MoSe₂ TEK TABAKALI YAPILARIN CAM DESTEĞİYLE KBB YÖNTEMİYLE SiO₂ SUBSTRATI ÜZERİNDE BÜYÜTÜLMESİ.....	40
5.2. Ölçüm Analiz Sonuçları	45
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	54
KAYNAKÇA.....	56

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Çeşitli GMK malzemelerinin elektronik özellikleri.....	8
Tablo 3.2. Atomik kuvvet mikroskop özellikleri.....	24
Tablo 4.1. Deney parametreleri.....	32
Tablo 4.2. Kullanılan cam substratın EDS analizi.....	36
Tablo 4.3. Deneysel büyüme parametreleri.....	37
Tablo 4.4. Cam-1 ve Cam-2'nin EDS analiz sonuçları.....	42
Tablo 5.5. Deneysel büyüme parametreleri.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Nano malzemelerin kullanım amaçları.....	3
Şekil 1.2. (a) Grafen(2B) (b) Bucky küresi(0B) (c) Nanotüp(1B) (d) Grafit(3B)	5
Şekil 2.1. (a) MoS ₂ 'nin katmanlı yapısı ve (b) MoS ₂ 'in tek katmanlı yapısı.....	9
Şekil 2.2. Laboratuvarımızda kullanılan KBB sistem.....	15
Şekil 2.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi şematığı.....	15
Şekil 2.4. Kimyasal buhar birikimi sisteminin şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.1. Laboratuvarımızda kullanılan optik mikroskop.....	18
Şekil 3.2. Optik mikroskopta karanlık alan ve aydınlık alan ölçümlerinin gösterimi....	19
Şekil 3.3. Laboratuvarımızda kullanılan Raman spektroskopisi cihazı.....	19
Şekil 3.4. Raman spektrumundaki durumları gösteren enerji seviyesi diyagramı.....	20
Şekil 3.5. Tek katmanlı WS ₂ yapısına ait örnek Raman ölçüm analizi.....	21
Şekil 3.6. Tek katmanlı WS ₂ yapısına ait örnek PL analizi.....	23
Şekil 3.7. Laboratuvarımızda kullanılan atomik kuvvet mikroskobu cihazı.....	26
Şekil 3.8. AKM ile görüntü eldesi.....	27
Şekil 3.9. Atomik kuvvet mikroskobu çalışma prensibi.....	27
Şekil 3.10. SEM 'de alınan tek katmanlı MoS ₂ yapılarının görüntüleri.....	29
Şekil 3.11. TEM ve SEM çalışma prensibi.....	30

Şekil 4.1. Kimyasal buhar birikimi cihazı.....	31
Şekil 4.2. Kullanılan deney konfigürasyonu.....	33
Şekil 4.3. Optik mikroskop resimleri.....	33
Şekil 4.4. (a) PL analizi (b) Raman spektrumu (c) PL (d) Raman haritalama analizi...	34
Şekil 4.5. (a) MoS ₂ 'nin AFM görüntüsü ve (b) MoS ₂ 'nin yükseklik profili.....	34
Şekil 4.6. Kullanılan deney konfigürasyonu.....	36
Şekil 4.7. Tabloda gösterilen 1 nolu deneyin optik mikroskop resimleri.....	37
Şekil 4.8. Optik mikroskop görüntüleri.....	38
Şekil 4.9. (a) PL analiz sonucu (b) Raman analiz sonucu.....	38
Şekil 5.1. MoS ₂ 'nin AFM görüntüsü cam ile büyütüldü ve Si / SiO ₂ 'ye aktarıldı ve (b) MoS ₂ 'nin yükseklik profili (a) üzerindeki yeşil çizgiden alınmıştır.....	41
Şekil 5.2. KBB deney konfigürasyonu ve kullanılan substratın şematik gösterimi.....	43
Şekil 5.3. (a) Cam-1 ile MoS ₂ 'nin (b) Cam-2 ile MoS ₂ 'nin, (c) Cam-1 ile MoSe ₂ 'nin (d) Cam-2 ile MoSe ₂ 'nin (e) Cam-1 ile WS ₂ ve (f) Cam-2 ile WS ₂ 'nin optik mikroskop görüntüleri.....	45
Şekil 5.4. (a) Cam-1 ile MoS ₂ 'nin (b) Cam-2 ile MoS ₂ 'nin, (c) Cam-1 ile MoSe ₂ 'nin (d) Cam-2 ile MoSe ₂ 'nin (e) Cam-1 ile WS ₂ ve (f) Cam-2 ile WS ₂ 'nin karanlık alan görüntüleri.....	46
Şekil 5.5 Deneylerin substrat üzerindeki büyüme bölgeleri.....	47
Şekil 5.6. Raman spektrumları (a) Cam-1 ile MoS ₂ , (b) Cam-2 ile MoS ₂ , (c) Cam-1 ile MoSe ₂ , (d) Cam-2 ile MoSe ₂ , (e) Cam-1 ile WS ₂ , (f) Cam-2 ile WS ₂	48
Şekil 5.7. Tek katmanlı MoS ₂ , MoSe ₂ ve WS ₂ 'nin PL spektrumları	50

Şekil 5.8. (a). MoS₂'nin camsız Raman spektrumu, **(b)** PL spektrum sonuçları.....50

Şekil 5.9. MoS₂ yapısının **(a), (c)**AKM görüntüsü **(b), (d)** yükseklik görüntüsü, MoSe₂ yapısının **(e), (g)** AKM görüntüsü, **(f), (h)** yükseklik görüntüsü, WS₂ yapısının **(i), (k)** AKM görüntüsü **(j), (l)** yükseklik görüntüsü.....52



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

nm	: Nanometre
MoS ₂	: Molibdenium Di Oksit
2B	: İki Boyutlu
3B	: Üç Boyutlu
Si	: Silisyum
SiO ₂	: Silika
Al ₂ O ₃	: Alümina
GMK	: Geçiş Metal Dikalkojenit Malzemeler(Transition Metal Dichalcogenide Materials-TMDC)
FET	: Alan etkili transistör
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu(Scanning Elektron Microscope)
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
PL	: Fotolüminesans
KBB	: Kimyasal Buhar Birikim Yöntemi(Cheical Vapor Deposition)
ALD	: Atomik Katman Biriktirme
EDS	: Enerji Dağıtıcı Spektroskopi
FET	: Alan Etkili Transistör
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
MFC	: Kütle Akış Kontrol Cihazı
PECVD	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme

1. GİRİŞ

‘Nano’ Yunancadan ve Latince’den alınmış “cüce” anlamındaki “nanos” tan gelmekte olan bir sözcüktür. Nano bir fiziksel büyüklüğün milyarda biridir. Uzunluk olarak nano yapılar uzunluk olarak (10^{-9} metre)’ye karşılık gelmektedir. Bir nanometreye yan yana ancak 2-3 atom dizilebilmektedir. Bu anlamda nanoteknolojiye ‘çok küçük maddelerin teknolojisi’ de denilmektedir [55].

Nanoteknoloji; maddenin atomik-moleküler boyutlarına inerek, yepyeni özelliklerinin açığa çıkarılıp, nano boyuttaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılmasıdır. Nanoteknoloji, atomları, molekülleri istediğimiz şekilde düzenleme ve bize her alanda daha dayanıklı, daha hafif, daha ucuz ve doğaya daha az zarar verecek şekilde üretim yapılmasını sağlayacak bir teknolojidir. Malzemelerin boyutları, nano boyutlara yaklaştıkça pek çok yeni özellikler ortaya çıkmaktadır bu durumda yapılar üstün özellikler göstermektedirler. Bu nedenle nanobilim ve nanoteknoloji ile ilgilenmek çok disiplinli ve önemli bir durumdur. Örneğin nano yapının iletkenliği, atomlar arası bağ yapısı; o yapıya tek bir atom eklendiği halde değişebilmekte ve daha işlevsel hale gelmektedir [55].

Mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir [2]. Örneğin yarıiletken olarak bilinen en önemli malzemelerden biri olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşıpken iletken bir durum göstermeye başlamaktadır [1]. Nano parçacıkların özelliklerinin önemli derecede üstün olmasında boyutlarının, kontrol edilebilen şekillerinin ve morfolojilerinin de etkisi vardır.

Nanoteknolojinin amaçları; nano yapıların analizi, fiziksel özelliklerinin araştırılması ve kontrolü, nano ölçekli cihazların geliştirilmesi şeklinde özetlenebilmektedir.

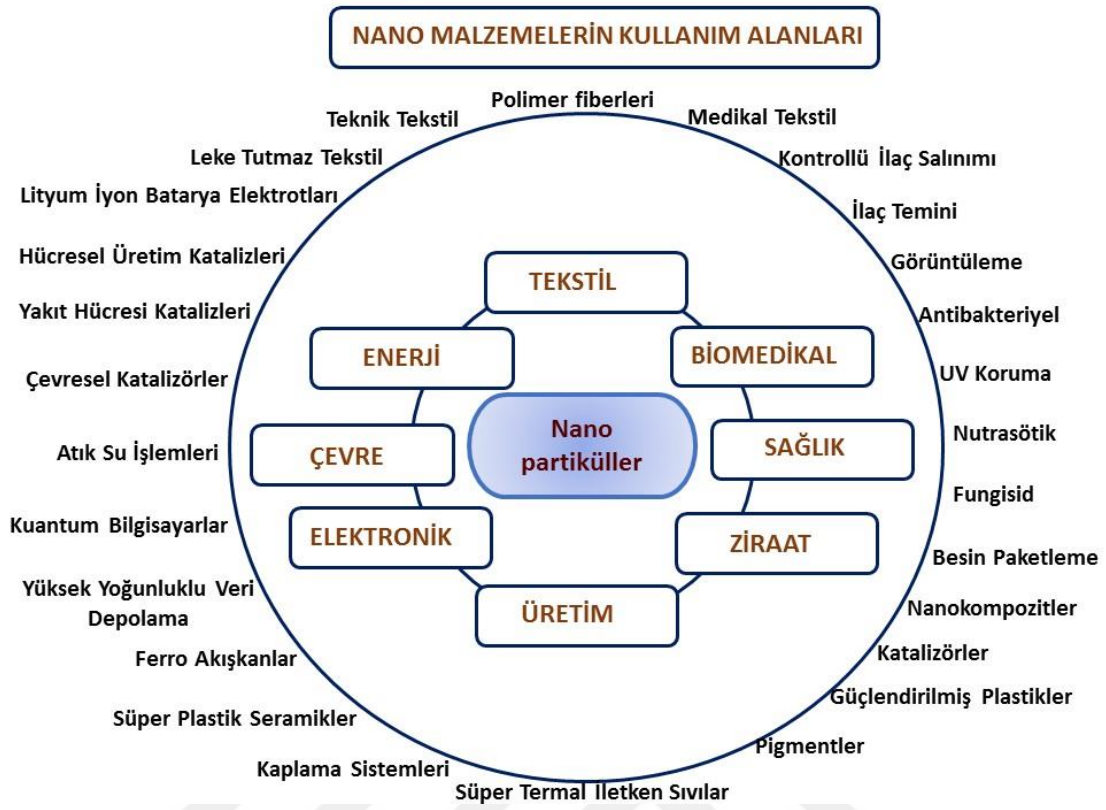
Nano teller, nano çubuklar ya da nano tüpler birçok değişik malzemelerden çeşitli üretim teknikleriyle üretilmektedirler. Nano teller çapları 1-100 nm’dir, fakat nanoteller mikronlar boyutunda da olabilirler. Nano tellere örnek olarak metal Ni, Pt, Au, yarı iletken Si, InP, GaN ve yalıtkanlara ise SiO_2 , TiO_2 verilebilir. Nano teller elektronikte, opto-elektronikte, nano elektromekanik yani nano ölçekli nicelik cihazlarında metalik ara bağlantılar için, alan yayıcılar olarak ve biyo-moleküler nano

sensörler için oldukça önemli uygulamalara sahiptir. Yapılan bu çalışmalar bilimsel ve teknolojik alanda önemli gelişmelerin gerçekleşmesine olanak sağlamıştır. Bu şekilde atom ve moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistör ve elektronik aygıtlar gerçekleştirilmiştir [56].

Nanobilim ve nanoteknoloji, yapının kuantum etkilerini, atomik boyutlarda görüntülemeye, deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, 10^{-10} metreden küçük boyutlarda ölçüm yapabilme teknikleri, nano boyutlarda malzeme üretebilme ve üretilen bu malzemelerin yapılarını kontrol edebilme ve özel amaca yönelik aygıt geliştirme yöntemleridir [55].

Nanometre ölçeklerinde malzemelerin sahip oldukları üstün fiziksel özellikleri kullanarak aşağıdaki tabloda belirtildiği gibi çeşitli alanlarda (bilgi, kuantum, elektronik, biyoteknoloji, tıp, savunma, tekstil, çevre, ziraat, enerji, savunma sanayisi, makine vb. gibi) teknolojik devrim niteliğinde yeni ürünler elde edilebilmektedir. Nanoteknolojinin kullanım alanları aşağıdaki şemada gösterilmektedir [55].

Sonuç olarak nanoteknoloji atomik-moleküler boyuttaki bir maddenin bağ yapısı, fiziksel özellikleri ve boyutuna bağlı olarak yeni özelliklerinin açığa çıkarılmasıdır. Nano boyutlara inildiğinde madde makro-boyutlardan çok daha farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler kazanmaktadır. Yeni üretim proseslerine dayalı ve daha iyi daha yüksek standartlarda ürünlerin üretilmesini sağlamaktadır. Nano sistemlerin fabrikasyonu, karakterizasyonu ile yeni çeşitli yapılar ortaya çıkartılmakta ve bunların verimli bir şekilde kullanımında önemli ilerlemeler kaydedilmektedir [56]. Aşağıdaki şekilde nano malzemelerin birçok alanda kullanım alanları gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Nano malzemelerin kullanım amaçları

- Artan iletişim imkanları bize çok küçük, fakat yüksek kapasiteli ve taşınabilir bilgisayarların kişilerin kullanımına sunulmasını sağlamıştır.
- Yerel gen ve ilaç tedavileri, bazı organların ve kemiklerin iyileştirilmesi, gibi birçok biyoteknolojik uygulamalarda üstün özelliklerden dolayı nano-yapılı malzemelere olan ilgiyi artmıştır.
- Savunma sanayiinde, biyolojik, kimyasal ve nükleer silahlara karşı mikro-sensörler, süper mukavim malzemeler, kompozit kumaşlar,
- Kuantum kriptoloji, kuantum bilgi işleme,
- Havacılık ve uzay alanında yapılan çalışmalar,
- Çevresel katalizörler, atık su işlemleri

Yukarıdaki alanlarda nanomalzemelerin kullanımı yaygınlaşmaktadır [56].

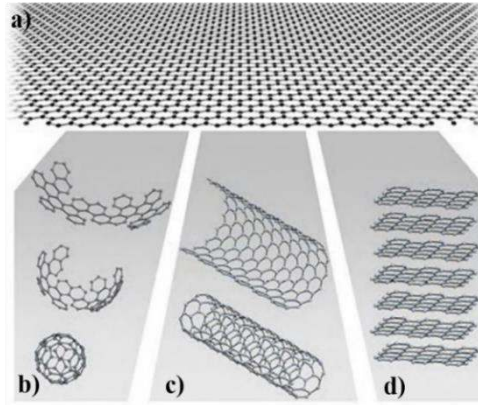
2B katmanlı malzemeler, benzersiz optik, elektronik, termal özellikleri ve ışık ile güçlü etkileşimleri nedeniyle, güneş hücreleri, alan etkili transistörler, foto-detektörler gibi gelecekteki elektronik ve optoelektronik cihazlar için umut verici adaylar olarak ortaya çıkmıştır [35]. 2B malzemelerin özelliklerinin, farklı malzemeleri bir araya getirme ve van der Waals heteroyapıları oluşturma olanakları ile birleştirilmesi ve ayarlanması, özellikle fotonik ve optoelektronik için yeni cihaz konseptleri için zengin bir platform sağlamaktadır [35]. 2B malzemeler ayrıca batarya ve süper kapasitörleri içeren enerji uygulamaları için de büyük ilgi görmüştür. Bu uygulamalar özellikle ticari ölçekte üretim ve işleme teknolojisindeki gelişmelere bağlıdır. Çözelti formunda olan 2B malzemeler ise yüksek yoğunluklu enerji depolaması için özellikle ilgi odağı olmuştur [35]. Böylelikle 2B GMK'lar bu ilginç elektronik özellikleri ve yüksek spesifik yüzey alanları, algılama, kataliz ve enerji depolama uygulamaları sayesinde çeşitli alanlarda sınırsız potansiyel sunmaktadır.

Son zamanlarda, kimyasal buhar biriktirme tekniği (KBB), ölçeklenebilir bir boyuta, kontrol edilebilir kalınlığa ve mükemmel elektronik özelliklere sahip yüksek kaliteli GMK katmanların üretimi için kullanılmaktadır [66]. Kaliteli ince malzemelerin sentezi için en popüler yöntemlerden biri kimyasal buhar biriktirmedir. Kimyasal buhar biriktirme metodu, kullanılan öncü malzemelerin buharlaşmaları sonucunda, kullanılan alt taş üzerine taşıyıcı gaz ile taşınarak kimyasal tepkimeye girmeleri sonucunda son ürünün elde edilmesi tekniğidir. Tepkime sonucunda oluşan yan ürünler taşıyıcı gaz yardımıyla dışarı atılmaktadır. Bu yöntem sayesinde hemen hemen her türlü 2B ince kristal sentezlenebilir ve yığınsal olarak üretilen kristaller kadar iyi kalitede olduğu tespit edilebilir. Bu yöntemin en büyük yararı, bir kişinin geniş alan filmleri üretebilmesidir [35].

Grafen , geçiş metal diklorojenitler ve altıgen bor nitrür (h-BN) gibi iki boyutlu malzemeler, dijital ve yüksek frekanslı elektronikler , dikey transistörlerin uygulanması için fırsatlar sunmaktadır [22].Schall ve arkadaşları, grafen fotodetektörlerin entegre silikon dalga kılavuzlarında hız ve hassasiyet açısından performanslarının son yıllarda önemli ölçüde iyileştirildiğinden çip entegre optik iletişim sistemlerine odaklanmaktadır.Grafen özellikle THz frekans aralığı için de ilginç olanı, grafen yüklü plazmonik anten dizileriyle oda sıcaklığında terahertz tespitinin ne kadar verimli ve hızlı olabileceğini göstermektedir [35].

İki boyutlu GMK materyali, grafenin keşfedilmesinden bu yana benzersiz özelliklerine sahip olmasından dolayı çok fazla dikkat çekmiştir. Grafen, ilk olarak mikro mekanik eksfoliasyon tekniği kullanılarak A.K.Geim ve diğerleri tarafından 2004'te keşfedilmiştir ve bu keşifle Nobel Ödülü'nü kazanmışlardır. Teorik grafit çalışmaları olmasına rağmen, bilim adamları 2004 yılına kadar tek tabakalı grafen tabakasını izole edemediler [42]. Bu durum sonucunda, iki boyutlu malzemeler üzerinde muazzam oranda artan bir araştırma yapılmaya başlandı. Öte yandan, grafen, iletim bant ile valans bant arasında bir bant boşluğuna sahip değildir. Bu özellik, yarı iletken endüstrisinde grafen kullanım alanını kısıtlamaktadır. Grafen keşfedildikten sonra, diğer tek tabakalı veya birkaç tabakalı malzeme ortaya çıkmış ve geliştirilmiştir. Bu gelişmiş malzemeler; dielektrik altıgen bor nitrür (hBN), NbSe₃, TaSe₃ gibi geçiş metali trikalkojenit MoS₂, WS₂ ve MoSe₂ gibi geçiş metali dikalkojenitler, LaMnO₃, LaVO₃ ve diğer kompleks oksit tabakalı malzemeler gibi geçiş metali oksitleridir [21,59].

Grafen tek atom kalınlığında, karbon-karbon bağlarından oluşan, bal peteği yapısında sıkıca dizilmiş düzlemsel bir yapıdır [52]. Karbon atomları altıgen düzeninden oluşur. Grafen, çok iyi özelliklere sahip iki boyutlu atomik kristal olarak bilinir [52]. Karbon atomları altıgen düzeninden oluşur. Aynı zamanda grafen, karbon nanotüpler ve fullerener elde etmek için kullanılabilir. Fullerener sarılmış grafenden oluşur ve karbon nanotüpler belirli bir yönde grafenin silindirik bir şekilde döndürülmesi ile elde edilir. Fullerener sıfır boyutlu, karbon nanotüpler ise tek boyutlu yapılardır [14,47]. Grafen adı grafitten gelmektedir. Grafenin çok katmanlı yapı grafitir. Grafen karbon nanotüplerin, grafitin ve fullerenin temel yapı taşıdır.



Şekil 1.1. (a) Grafen(2B) (b) Bucky küresi(0B) (c) Nanotüp(1B) (d) Grafit(3B)

Grafen, optik absorpsiyon (%2,3), mekanik dayanım (1 TPa'lık bir genç modül ve 130 GPa içsel dayanım), elektron mobilitesi (oda sıcaklığında $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) ve iletkenlik (3000 WmK^{-1} 'in üstünde) olduğundan diğer malzemelerle karşılaştırıldığında termal olarak üstün özelliklere sahiptir. Ayrıca, herhangi bir gazı dışarıya geçirmeme ve aşırı yüksek elektrik akımı yoğunluğunu sürdürme gibi özelliklere de sahiptir. Bununla birlikte, grafen iletim bandı ile valans bant arasında küçük bir örtüşme olduğu için, yarı metallerle özgü özellikler gösterir. Herhangi bir ısı sağlamadan, daha düşük enerjiyle, değerlik bandının tepesindeki elektronlar, iletim bandının tabanına akabilir [82].

Grafen enerji bant aralığı içermediğinden, yarı iletken elektronik uygulamaları için sınırlandırılmıştır. Bu sebeple araştırmacılar, yüksek taşıyıcı mobilitesine ve uygulanabilir açık / kapalı oranına sahip grafenle benzer özelliklerde olabilecek diğer alternatifleri aradılar [82].

1.1. Tez Organizasyonu

Tez içeriği şu sırayı takip etmektedir:

Bölüm 2, üzerinde çalıştığım geçiş metal kalkojenitlerin (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2) temel bilgilerinin anlatıldığı, GMK materyallerinin üretim yöntemleri ve kullanılan deneysel yöntemlerin tanıtıldığı bölümdür.

Bölüm 3, GMK materyallerinin Optik Mikroskop, Raman Spektroskopisi, Fotoluminesans Spektroskopisi ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi, SEM, TEM cihazları ile karakterizasyonunun açıklandığı bölümdür.

Bölüm 4,5, tez çalışmasında GMK'ların Kimyasal Buhar Birkimi yöntemi ile büyütülen deneylerinin ve sonuçların değerlendirildiği bölümdür.

2. GEÇİŞ METAL DİKALKOJENİT MALZEMELER VE BÜYÜTME YÖNTEMLERİ

Atomik olarak ince iki boyutlu (2B) malzemeler, benzersiz optik ve elektronik özellikleri nedeniyle şu anda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [76].

Geçiş metal dikalkojenit yıllardır çalışılmasına rağmen, nanoboyuttaki malzemelerin karakterizasyonu ve aygıt üretiminde son yıllarda meydana gelen gelişmeler iki boyutlu yapıların nanoelektronik ve optoelektronik uygulamaları için yeni olanaklar sağlamaktadır [11,76].İki boyutlu geçiş metal dikalkojenitlerin elektronik aygıtların performansını arttırdığı gözlemlenmektedir ve transistör, fotodetektör, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar (LED), optik cihaz uygulamalarında kullanımı ileri teknoloji konusunda umut vaat etmektedir.

İki boyutlu geçiş metali dikalkojenitler, kimyasal olarak 4-10 (M) gruplarından oluşan bir geçiş metalden ve MX_2 formundaki bir kalkojenden (X) oluşur. GMK'ların üç boyutlu (3B) yapılarında, üç katmanlı bir kovalent bağlanma varken, komşu tabakalar van der Waals etkileşimleri ile birleştirilir [23]. Genel olarak, MoX_2 ve WX_2 bileşikler yarı iletkenler, NbX_2 ve TaX_2 ise metaliktir [76]. İki boyutlu GMK'ler, kuantum tutulması ve dolaylı bir bant aralığının tek katmanlara indirgenmesi anlamına gelen dolaylı bir bant aralığının doğrudan bir bant aralığına geçişiyle ortaya çıkan yüzey etkisinden kaynaklanan aşırı elektriksel ve optik özellikler sergilerler [11].

Molibden disülfür (MoS_2), molibden diselenid ($MoSe_2$) ve tungsten disülfür (WS_2) gibi iki boyutlu (2B) GMK'lar, benzersiz fiziksel özelliklere sahip atomik olarak ince iki boyutlu tabakalar halinde oluşturulabilen katmanlı bir malzeme sınıfıdır. GMK'lar, M'nin geçiş metali (Mo, W, vb.) ve X 'in kalkojen elementleri (Te, S, Se, vb.) olduğu genel bir kimyasal formül MX_2 'ye sahiptir. M atomları iki tabaka X atomu arasında bölünmüştür. GMK'lar, birleşik katmanların nispeten zayıf van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulduğu altıgen bir kafes içinde düzenlenmiş, iki boyutlu, kovalent olarak bağlanmış geçiş metali katmanları ve dikalkojenitlerden oluşur. GMK 'larda bu zayıf aratabakanın birleşmesiyle, bozulmamış ara yüzlere sahip atomik olarak ince filmler elde etmek mümkündür. GMK materyalleri kalın tabakalı yığın formundan iki boyutlu forma değiştiğinde fiziksel ve elektronik özellikleri de değişir. Örneğin, bu yarı iletken GMK'lar, MoS_2 , $MoSe_2$ ve WS_2 , bant aralığı, ışık yayıcılar, transistörler fotodetektörler ve

elektrominesanslı cihazlar gibi uygulamalara izin vererek, yığın halindeki kalın tabakalı malzemeyi iki boyutlu tek tabakaya dönüştürüldüklerinde direk olarak değişir [33]. Kalın tabakalı yapıya sahip malzemelere kıyasla, tek tabakalı yarı iletkenler minimum pürüzlülüğü, kusur durumları, doğal oksitler ile avantajlı yüzeyler sergiler ve yüzey / hacim oranının yüksek olduğu bir yüzeydir. Tüm bu gerçekleri göz önüne alarak, tek tabakalı GMK'lar sensör uygulaması için de potansiyel adaydır.

GMK malzemelerinin çeşitli elektronik özellikleri Tablo 2.1'de [60,69] listelenmiştir.

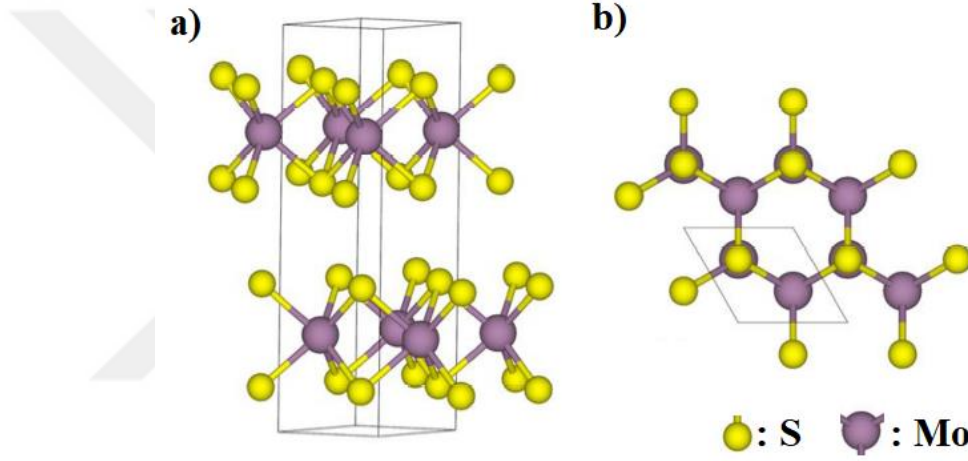
Tablo 2.1. Çeşitli GMK malzemelerinin elektronik özellikleri

Malzeme	Elektronik Özelliği	Bant Aralığı
MoS ₂	Yarı İletken	1L:1.8 eV Yığınsal:1.2 eV
MoSe ₂	Yarı İletken	1L:1.5 eV Yığınsal:1.1 eV
WS ₂	Yarı İletken	1L:1.9-2.1 eV Yığınsal:1.4 eV
WSe ₂	Yarı İletken	1L:1.7 eV Yığınsal:1.2 eV
TaS ₂	Metalik	-
TaSe ₂	Metalik	-
NbS ₂	Metalik	-
NbSe ₂	Metalik	-

2.1. Molibden Disülfür (MoS₂)

İki boyutlu, geçiş metal dikalkojenit olan MoS₂ (molibden disülfür) geniş bir araştırma yelpazesine sahiptir. Nanoelektronik, fotonik, enerji depolama, biyosensör, opto-elektronik gibi birçok uygulamalarda umut vaat etmektedir.

İki boyutlu MoS₂, mükemmel kapı(gate) kontrolü, yüksek akım kapasitesi, ölçeklenebilirlik nedeniyle GMK 'lar arasında cihaz uygulaması için çok önemli malzemedir. Tek tabakalı MoS₂, iyi elektriksel ve taşıma özellikleri, kimyasal ve termal stabilite, şeffaflık ve esneklik gibi özellik göstermesini sağlayan geniş bir bant boşluğuna sahiptir [28].



Şekil 2.1. (a) MoS₂'nin katmanlı yapısı ve (b) MoS₂'in tek katmanlı yapısı (Izyumskaya et al., 2014)

Tek bir molibden disülfür tabakası (MoS₂), güçlü bir iyonik bağ ile bir geçiş metali Mo ve bir kalkojen S'den oluşur [74]. Bitişik katlar arasında bağlanan zayıf van der Waals bağları ile çoklu katmanların etkileşimi, kalın tabakalı MoS₂'yi oluşturur. Her katmanın kalınlığı genellikle ~ 0,65 nm'dir [37]. Oda sıcaklığında, tek tabakalı MoS₂ bazlı FET'in, iletken bir kanal olarak yarı iletken MoS₂ ve bir geçit kanalı olarak HfO₂ kullanılarak, açma-kapama oranının 10⁸'i aşması ve ~ 200 cm²V⁻¹S⁻¹ olduğu gösterilmiştir [58]. Ayrıca MoS₂ tabanlı fotodetektörler, grafen bazlı olanlara kıyasla gelişmiş bir duyarlılık ve seçicilik sergileyebilir. Tek katmanlı MoS₂ tabanlı fotodetektörün maksimum foto-tepkiselliğinin 561 nm dalga boyunda 880 A / W olduğu bulunmuştur [27,39].

Bu zamana kadar, MoS₂ yapıları enerji tasarrufu ve depolama, hidrojen çıkış reaksiyonu konularında öncü gelişmeler elde etmiştir. Ayrıca, tek katmanlı MoS₂ yapıları titreşen piezoelektrik voltaj ve akım çıktısı üretebilmektedir. Bu da MoS₂ yapılarının nano

aygıtların ve gerilebilir elektroniklerin güçlendirilmesindeki potansiyel uygulamalarına işaret etmektedir [37]. Homojen kalitede, nispeten geniş alana sahip numunelerde geçiş metal dikalkojenit yapılar elde edilmek için kimyasal buhar biriktirme metodu kullanılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile büyütülmüş tek katmanlı MoS₂ yapılar yüksek miktarda ve düşük fiyatta mevcuttur. Ayrıca, kimyasal buhar biriktirme tekniği ile geçiş metal dikalkojenit malzemeler doğrudan dielektrik alt taşlar üzerine büyütülebilmektedir [57].

Amorf Al₂O₃ MoS₂ tabanlı transistör uygulamaları için yüksek dielektrik geçiş oksidi olarak kullanılmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre safirin alt taş olarak kullanılması hem tek ve üç katmanlı MoS₂ yapılarını stabilize etmektedir hem de MoS₂ yapılarının bant aralığı, elektron etkin kütlesi ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisi göz ardı edilebilmektedir. Elektronik özelliklerin bu yüksek stabilizasyon ve zayıf pertürbasyon kombinasyonu, α -Al₂O₃' ün ultra ince MoS₂ yapılarının büyütülmesinde ideal bir alt taş olduğunu ve MoS₂ tabanlı aygıtlarda pasivasyon ve geçiş oksit katmanı olarak kullanılabileceğini göstermektedir [68].

Alan etkili transistör (FET) tabanlı biyosensör uygulamaları hızlı ve ucuz oldukları için dikkat çekmektedir. Üç boyutlu yapıların kullanılması ile oluşturulmuş FET biyosensörlerin düşük hassasiyeti, tek katmanlı yapılar kullanılarak çözülmüştür. İki boyutlu atomik katmanlı yapısına bağlı olarak MoS₂ tabanlı FET biyosensörler son derece yüksek hassasiyet sağlamakta ve aynı zamanda kolay modellenenebilme ve aygıt üretimi sunmaktadır. MoS₂ tabanlı, geniş pH aralığında (3-9) verimli çalışabilen, 1 birim pH değişiminde 713 kadar yüksek duyarlılıkta çalışabilen pH sensörü oluşturulmuştur. Ultra hassas ve spesifik protein algılama, 100 femto molarlık konsantrasyonlarda 196 duyarlılıkla gerçekleştirilmiştir [62].

Tek ve birkaç katmanlı MoS₂, en üstün açma/kapama oranı (10⁸) ve oda sıcaklığında 200 cm²/ (V.s) devingenliği ile alan etkili transistörler için ilginç bir malzeme olarak ortaya çıkmıştır. Grafen tabanlı aygıtlar ile kıyaslandığında, MoS₂ tabanlı fotodedektörler 0.57 A/W' lık geliştirilmiş duyarlılık ve 70-110 ms aralığındaki hızlı fototepki özellikleri ile gelişmiş duyarlılık ve seçicilik sergilemektedir. Böylece tek katmanlı MoS₂ yapıları kullanılarak üretilen fotodedektörlerin 880 A/W' luk maksimum duyarlılığa ulaşabildikleri kanıtlanmıştır [26].

Düşük üretim maliyeti ve düşük enerji tüketimi ile ultra hassas, ultra ölçeklenebilir ve yüksek esnekliğe sahip MoS₂ tabanlı biyosensörler, sağlık, güvenlik, adli tip endüstrilerinde mükemmel imkanlar sunabilmektedir. Aynı zamanda, çevremizin, yiyecek ve içecek tedarikinin, daha iyi korunması hususunda önem taşımaktadır [62].

2.2. Tungsten Disülfid (WS₂)

Tungsten disülfid, yarı iletken GMK ailesinin bir başka elemanıdır. WS₂ formülünde bir geçiş metali olan W ve bir kalkojen S'den oluşmaktadır. Tek tabakalı WS₂ yapısında, W atomları iki trigonal olarak düzenli bir şekilde dizilmiş S atomu tarafından altıgen olarak sıkıştırılmıştır. WS₂'nin kalınlığı azaldıkça, bant aralığı dolaylı (kalın tabakalı yığın) ve doğrudan (tek katmanlı) arasında değişir. 1.4 eV (kalın tabakalı yığın) ila 2.1 eV (tek tabaka halinde) aralığında ayarlanabilir bir bant boşluğuna sahip yarı iletken bir malzemedir [10]. Tek tabakalı WS₂, yüksek emisyon kuantum verimi ve büyük eksiton / trion bağlanma enerjisi gibi önemli özellikleri nedeniyle büyük dikkat çekmektedir. MoS₂ yapısı için valans bandının bölünmesi ~ 150 meV'dir. WS₂ yapısı için, daha büyük W atom kütlesi nedeniyle, neredeyse üç kat daha yüksektir (~ 426 meV).

2.3. Molibden Diselenit (MoSe₂)

Bazı çalışmalar seleneit bileşiklerinin sülfürlere kıyasla daha dar bir bant boşluğuna (MoSe₂'de 1.5 eV ve MoS₂'de 1.9 eV) sahip olduğundan, bunun da 10 katı dar bir hat genişliği ve ayarlanabilir eksiton şarj etkisi ile sonuçlandığından daha üstün olabileceğini göstermiştir. Diğer GMK'lara benzer şekilde, MoSe₂'nin katman sayısını değiştirmek aynı zamanda bant yapısını da değiştirir. Bant aralığı kalın tabakalı yığın halinde 1.1 eV ve tek katmanda 1.5 eV' dur. MoSe₂ yapısının bu ayarlanabilirliği, elektriksel ve optik uygulamalar için umut verici bir aday olmasını sağlamaktadır. Yüksek açma / kapama oranına (106) ve 50 cm²V⁻¹s⁻¹'e kadar gerçek mobiliteye sahip MoSe₂ bazlı transistörün elde edilebildiği gösterilmiştir [77]. Ayrıca, tek katmanlı MoSe₂ yapılarının MoS₂'ye kıyasla çok daha hızlı tepki süresi (<25 ms) sergilediği de gösterilmiştir [7].

2.4. Geçiş Metal Kalkojenitlerin Büyütme Yöntemleri

Tek katmanlı GMK malzemeleri iki yöntem kullanılarak üretilir: Yukarıdan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya yöntemleridir.

Yukardan aşağıya olan yöntemde, ilk yöntemde işleme bütün halindeki malzeme ile başlanır. Ardından malzeme küçük parçalara ayrılır. Bu temel yaklaşımda özel işleme

ve kimyasal aşındırma teknikleriyle litografi, yüzey şekillendirmesiyle, mikroskobik ölçüde olan elementlerin yapısal boyutları nanoboyutlara indirilir. Aşağıdan-yukarıya üretim yönteminde ise malzeme, atomların ve molekülerin kimyasal reaksiyonlarla boyutlarının büyütülmesi sonucunda sentezlenerek üretilir. Atomik-moleküler malzemeler daha büyük sistemler, çok moleküllü yapılar ve sentezlenmiş makro-moleküller oluşturacak şekilde kontrollü olarak bir arada oluşmasını sağlar [31].

2.4.1. Yukarıdan-Aşağıya yöntemi

Yukarıdan-aşağıya yöntemi, makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano boyuttaki yapıların fabrikasyonu ve üretilmesini sağlar. Bu yaklaşımda kullanılan yöntemler başlıca yüksek enerjili bilyeli öğütme, mekano-kimyasal işlemler, dağlama, elektro patlatma, litografi, kimyasal, ısı ve doğal yöntemler olarak adlandırılırlar [1,31]. Bu tekniklerde kütleli malzeme incelenir, ardından şekillendirilerek yapısı yeniden düzenlenerek istenilen malzemeye dönüştürülmektedir. Bir diğer önemli yukarıdan-aşağıya üretim yönteminde, özellikle optik alanında, mekanik ya da plazma işlemiyle gerçekleşen son derece hassas bileşenlerin yüzey şekillendirilmesidir. Litografi, nano boyutlarda çok küçük bileşenler elde etmek için kullanılan önemli bir teknolojidir. Farklı fiziksel yöntemleri olan ve çözünürlük, hız, transfer gibi adımlarıyla ilgili, farklı özellikleri olan birçok litografi metotları bulunmaktadır [1,18].

2.4.1.1. Mekanik aşındırma (kaldırma): Bu yöntem katmanlı malzemelerin en temiz, oldukça kristalimsi ve atomik olarak ince nano tabakalarını üretmenin en etkili yoludur. İlk önce bu işlemde GMK kristalleri yapışkan bir selo bant kullanılarak kalın olan yığın şeklindeki kristalden soyulur. Ardından, selo bandındaki bu ayrılmış GMK kristalleri, işlem yapmak istediğimiz substrat ile temas ettirilir ve pürüzlerden ayrılmış bir şekilde devam edilir. Son olarak, selo bant çıkarılır ve substrat üzerinde tek katmanlı veya çok katmanlı TMDC nano malzemeler bırakılır. Bu yöntemle, temel karakterizasyon ve bireysel cihazların üretimi için uygun yüksek saflıkta ve temizlikte tek kristal pullar üretilse de geliştirilebilir değildir aynı zamanda pul kalınlığının ve boyutunun sistematik kontrolüne izin vermez. Bu nedenle, bu üretim yöntemi, teknolojik uygulamalar için tek katmanlı GMK 'ların büyük ölçekli üretimi için uygun değildir.

2.4.1.2. Akışkan ekfoliasyon: Doğrudan ultra-sonikasyon metodu ile sıvı pul pul dökülme, grafen üretmek ve başarılabilirliğini kanıtlamak için kullanılmıştır, daha sonra bu metot MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 ve diğer katmanlı GMK malzemelerin tek katmanlı veya çok katmanlı nanosheetlerinin (nano yapı) imal edilmesi için kullanıldı [13]. 2B malzemeleri üretmek için harici güç olarak sonikasyon enerjisi, kalın katmanlı malzemeleri tek katmanlı veya az katmanlı malzemelere dönüştürmek için uygun bir seviyede olabilmesi için dikkatlice ayarlanmalıdır. Sonikasyon gücü ve zamanlama, bu yöntem ile elde edilen 2B malzemelerin kalitesini kontrol etmek için önemli faktörlerdir [13]. Akışkan-faz işleminin sakıncaları; faz, yarı iletken 2H'den metalik 1T fazına ve pulların sınırlı büyüklüğüne geçişi sağlar; bu, pullar arasında ve filmlerin büyük bir düzlem içi direnci ile örtüşür.

2.4.1.3. Elektrokimyasal ekfoliasyon: Elektrokimyasal ekfoliasyon 2B tek tabakalı MoS_2 yapıları üretmek için başka bir yöntemdir. İşleme başlamadan önce kalın tabakalı yığın şeklinde olan MoS_2 kristalleri Pt kısıkaçları tarafından tutulur ve Na_2SO_4 çözeltisine daldırılır. Sonuç olarak, MoS_2 pulu, kalın tabakalı kristallerden ayrılır ve çözelti içinde dağıtılır. Elektrokimyasal ekfoliasyon mekanizması, ilk olarak, kalın tabakalı MoS_2 kristalleri ve elektrot arasına pozitif bir gerilim uygulayarak, suyun oksidasyonu, kalın tabakalı olan yığın MoS_2 kristalinin etrafına birikmiş $-\text{OH}$ ve $-\text{O}$ radikalleri üretir. Radikaller kendilerini MoS_2 katmanları arasına sokarlar ve katmanlar arasındaki vdW etkileşimlerini zayıflatırlar. İkinci olarak, radikallerin oksidasyonu, MoS_2 ara tabakalarının büyük ölçüde genişlemesine neden olan O_2 salınımına yol açar. Son olarak, MoS_2 pulları, kalın tabakalı MoS_2 kristalinden çıkan gaz tarafından ayrılır ve daha sonra çözelti içinde süspansiyon edilir. Buradaki en büyük sorun, yığın halinde olan MoS_2 nanotabakalarını etkileyebilecek elektrokimyasal ekfoliasyon işlemi sırasında MoS_2 'nin oksitlenmesidir [38].

2.4.2. Aşağıdan-Yukarıya yöntemi

Aşağıdan-Yukarıya yöntemi, atomik-moleküler bileşenlerin, daha büyük sistemlere dönüşmek üzere spesifik olarak düzenlenmeleridir. Bu yöntem esas olarak, kendiliğinden düzenlenmesinden, organik/inorganik sınır yüzeylerinden ve moleküler sistemlerin hazırlanmış olan yüzeylere selektif olarak kimyasal ya da fiziksel bağlanmalarından yararlanır.

2.4.2.1. Sol–jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, düşük sıcaklıklarda metal klorür ya da alkoksitlerin sulu ayrışımı ile seramik yapılı polimer veya nano partiküllerin yoğunlaşarak oluşmasından meydana gelmektedir. Sol–jel yöntemi ile üç boyutlu çapraz bağlayıcı içeren çözücüler içinde katı formda nanopartikül elde edilmektedir. Bu bağlayıcılar sayesinde nanopartiküller yoğunlaşarak jel formunda elde edilmiş olur. Sol –jel yönteminde düşük sıcaklıklarda sentez ve işlem, son derece gözenekli nano yapıların elde edilmesi ve sol ve jel kısımlarının ayrı ayrı işlenebilmesi bu yöntemin avantajları arasındadır [64].

2.4.2.2. Kimyasal buhar birikimi yöntemi (KBB)

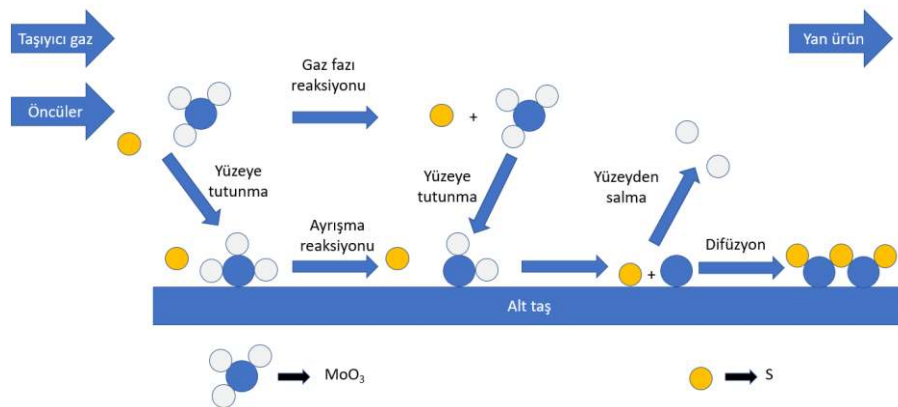
Kimyasal buhar birikimi yöntemi elektronik ve optoelektronik cihazların büyük ölçekli üretimi için, homojen 2B malzemeler önemli bir rol oynamaktadır. Geniş alan ve tek katmanlı GMK malzemeleri üretmek için yöntemler geliştirilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme (KBB), tek katmanlı yapılar ve ince filmler üretmek için etkili bir kimyasal reaksiyon yaklaşımıdır [4]. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminin en büyük avantajı neredeyse her tür malzemeye uygulanabilir olmasıdır. Geniş homojen alan grafen yapılarının KBB yöntemi ile üretilmesi daha önce gerçekleştirilmiştir. GMK malzemeleri gibi diğer katmanlı malzemeler için KBB, genellikle geniş alanlı ince filmler ve pullar(flake) üretmek için verimli bir kimyasal işlem olarak düşünülen bir başka üretim tekniğidir (Xuesong Li et al., 2009). Kimyasal buhar birikimi yöntemiyle başlangıç malzemesinden nano parçacık elde edilmesi dört aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar sırasıyla buharlaşma, piroliz/homojen çekirdekleşme, kristalleşme ve toplama olarak adlandırılmaktadır [1]. KBB ‘nin çok yüksek vakumlu kimyasal buhar biriktirme (UHV-CVD), metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme (PECVD), hibrit fiziksel kimyasal buhar biriktirme (HPCVD) [63], vb. gibi çeşitli türleri vardır (Kuzminykh, Dabirian, Reinke, & Hoffmann, 2013;[43,63]. KBB sistemlerinin tipleri reaktif tiplerine, basınç aralığına veya gelişmiş bir aktivasyon sistemiyle ekipman kullanımına bağlıdır. KBB yöntemi bazı konularda avantajlıdır, örneğin, yüksek yoğunluklu ve saf malzeme üretimi, kristal yapı, yüzey morfolojisi kontrolü, geniş aralıkta kimyasal malzeme kullanım esnekliğidir. Bu bakımdan, kimyasal buhar biriktirme şu anda istenen özelliklere sahip büyük ve düzgün iki boyutlu filmler veya pullar oluşturmak için en umut verici teknik olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.2. Laboratuvarımızda kullanılan KBB sistemi

KBB yöntemi, yüksek kaliteli, ölçeklenebilir boyutta ve kontrol edilebilir kalınlıkta tek katmanlı kristal 2B tabakalı malzemeleri büyötmek için önemli bir yöntemdir [72].

Hala günümüzde, KBB yöntemi, GMK'ların büyümesini elde etmenin tek uygun yoludur [66]. KBB yöntemi, istenen herhangi bir materyalin substratlar üzerinde büyüdülebilen, yüksek sıcaklıklı kimyasal bir sentez prosesidir [75]. Öncüllerin (precursor) buharı dışarıdan verilebilir veya fırının içindeki kuvars tüpün içinde üretilebilir. İşlemin parametrelerini ayarlayarak 2B nano yapıların morfolojisini, kristallliğini ve kusurlarını kontrol etmeyi sağlayan kontrol edilebilir şekillerde yüksek kaliteli ve yüksek saflıktaki 2B malzemelere erişim, KBB büyüme işleminin en önemli faydalarındandır. KBB sentezleme işlemi ayrıca, alt tabakalarda yüksek kaliteli tek kristalli 2B nanosheets (nano yapı) yetiştirmek için başka bir tavlama stratejisidir [66,75]. Bu avantajlarının yanı sıra yüksek sıcaklık aralığında çalışıyor olması, zehirli gazlar, sıcaklık ve basınca dayanıklı pahalı numuneler gibi dezavantajları da vardır.



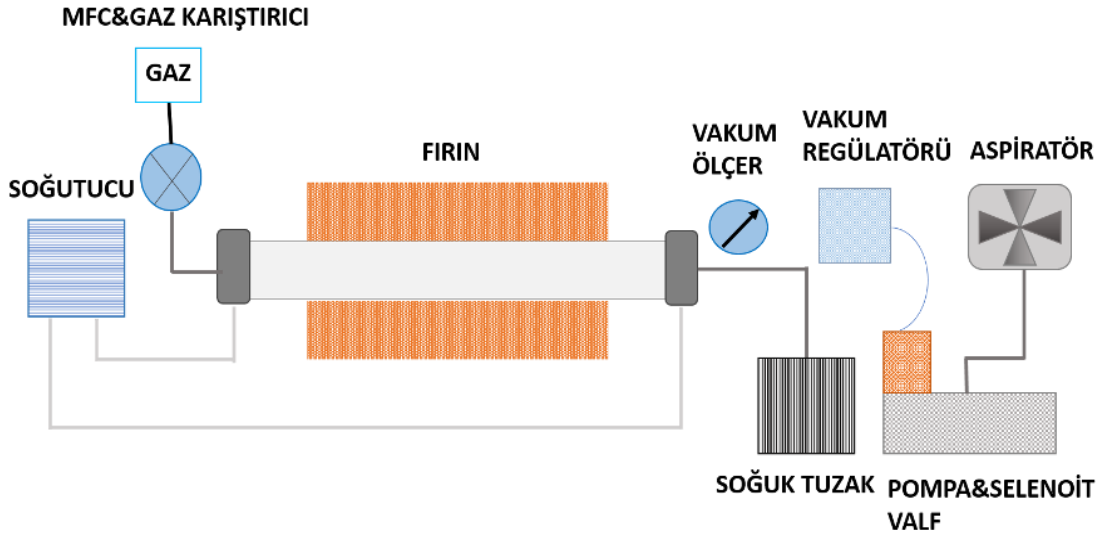
Şekil 2.3. Kimyasal biriktirme yöntemi şematiği

KBB çalışma sistemi;

- Sisteme gönderilen gazların karışması
- Gaz karışımının yüksek sıcaklıkta substrata temas etmesi
- Reaktanın substrat yüzeyine difüzyonu
- Reaktan ile substrat arasında kimyasal reaksiyonunu gerçekleşmesi
- Üründen atık gazın uzaklaştırılması, şeklinde söylenebilir. Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

KBB yönteminde bir sürü işlem vardır. KBB işleminde azot (N_2), hidrojen (H_2) ve argon (Ar) ve bu gazların karışımları taşıyıcı gaz olarak kullanılabilir. Gazlar bir boru ve valflerden reaksiyon odalarına geçer. Gaz miktarı, kütle akış kontrol cihazı (MFC) ve valfler kullanılarak ayarlanır. Reaksiyon odasında öncüller, belirli bir sıcaklıkta ve belirli bir basınç altında substrat üzerinde GMK yapıları oluşturmak için reaksiyon gösterir. KBB işleminin sıcaklığı oda sıcaklığından $2000^{\circ}C$ 'ye kadar değişmektedir. KBB sürecindeki adımlar şöyle özetlenmiştir [19,67].Gaz halindeki metal ve kalkojenit kaynaklar, tepkime bölgesine taşıyıcı gazlar tarafından getirilir ardından kaynak materyaller, metal ve kalkojenür, sınır tabakası boyunca dağılır. Metal ve kalkojenitler olan reaktif malzemeler, substrat yüzeyine taşınır, yüzey yüzeyinde fiziksel emilim ve kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Böylece ince film veya pul (flake) üretmek için yüzey reaksiyonları oluşur ve gaz halindeki ürünler vakum pompası sistemi ile reaksiyon bölgesinden uzaklaşır.

Tüm bu KBB süreç adımları sırayla gerçekleşir ve tüm bu adımlar büyüme oranını etkiler. Tipik bir KBB sisteminde gaz akışı kontrolörleri, reaksiyon tüpü, ısıtma sistemi ve pompalama sistemi vardır.



Şekil 2.4. Kimyasal buhar birikimi sisteminin şematik gösterimi

Basınç sistemine göre, alçak basınçlı kimyasal buhar biriktirme (LPCVD) ve atmosfer basınçlı kimyasal buhar biriktirme (APCVD) olmak üzere iki tip CVD sistemi vardır [20,30]. APCVD bir vakum sistemine ihtiyaç duymaz. APCVD sistemlerinde düşük sıcaklıklarda yüksek reaktan etkisi vardır, bu yüzden APCVD sistemlerinde yüksek büyüme hızı vardır. KBB sistemlerinde genellikle kimyasal reaksiyonu aktif hale getiren sıcaklığa ulaşmak için dirençli bir ısıtma sistemi vardır. KBB yönteminde asıl zorluk, substratlara ulaşan yeterli buhar basıncının olmayışı nedeniyle, yatay büyüme konfigürasyonuna sahip geniş alanlı tek tabakaları gerçekleştirmektir. Bu zorluklar, KBB haznesinde cam substrat olarak kullanılması, katalizör olarak NaCl tuz çözeltilerinin kullanılması, vb. gibi farklı yöntemlerin kullanılmasıyla giderilmiştir [9,79].

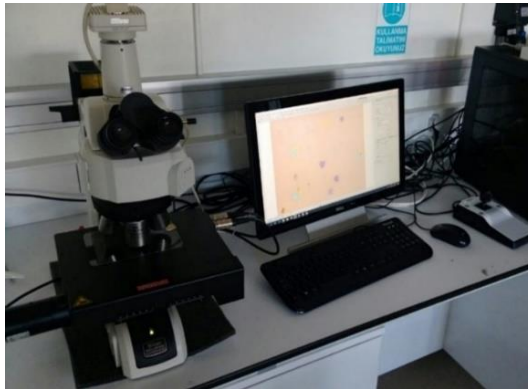
3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Nanobilimin en büyük amacı, nanoboyutlu yapıların analizlerini yapmak, bu boyuttaki nesnelerin, cihazların ve sistemlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklere göre nano ölçekli yapıların üretimi ve bu şekilde malzemelerin geliştirilmesi, nano ölçekli ve hassas cihazların geliştirilmesidir. Yani nano bilim, nano boyutlarda malzeme tasarlayıp üretmeyi ve üretilen bu malzemelerden yeni yöntemlerle aygıt üretmeyi amaçlamaktadır. Nano ölçekteki yapıların özelliklerini, makroskobik ölçekteki malzemelerin özelliklerini inceleyen, ölçen yöntemlerle tam olarak belirlemek mümkün olmamaktadır. Nano ölçekteki yapıların farklılıkları sadece boyutlarının küçük olması ilgili değildir, aynı zamanda nano boyutlarda farklı fiziksel özelliklerin ortaya çıkması ile de bağlantılıdır [56]. Bu şekilde nanoteknolojide kullanılan yöntemler, bilinen yöntemlerden çok farklı olabilmektedir. Günümüzde ise maddeyi nanoboyutlarda işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano yapıda aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkündür [35].

Nano bilimin ve nanoteknolojinin gelişmesinde nano ölçekte ölçme ve inceleme yapabilen mikroskopların ve bu boyutlarda işlemler yapabilmek için oluşturulan yöntemlerin önemli etkisi olmuştur. Bu yöntemlere; Optik Mikroskop, Atomik Kuvvet Mikroskobu, Taramalı Elektron Mikroskobu, Geçirimli Elektron Mikroskobu, Taramalı Tünel Mikroskobu vs. gibi örnekler verilebilir [1].

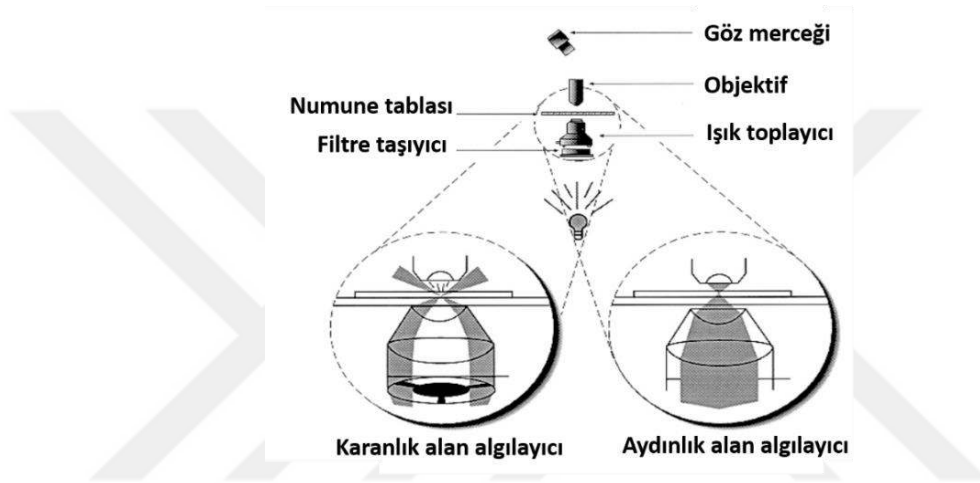
3.1. Optik Mikroskop

Optik mikroskopta küçük nesneleri büyütmek için görünür ışık ve bir mercek sistemi kullanılır. Optik mikroskop nanometre veya mikrometre büyüklüğünde GMK'lar veya ince filmler için, boyutları ve yüzeylerin temizliği hakkında bilgi verir [81].



Şekil 3.1. Laboratuvarımızda kullanılan optik mikroskop

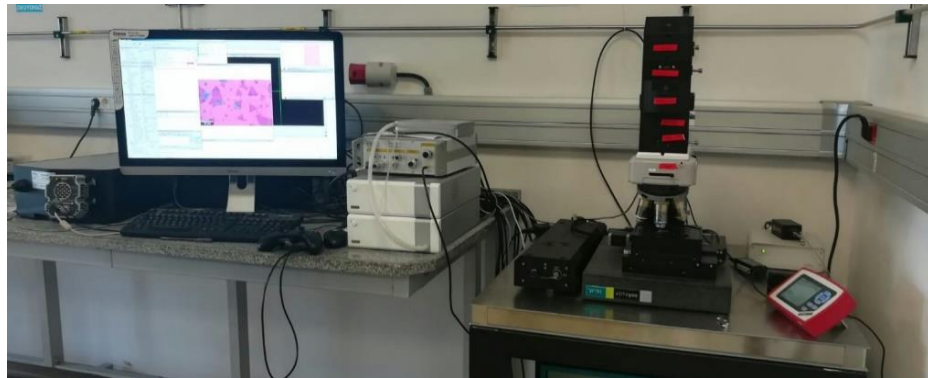
Laboratuvarımızda bulunan optik mikroskopta, üretilen malzemelerin aydınlık ve karanlık alan görüntüleri alınabilmektedir. Böylelikle, malzemelerin kusursuzluğu, şekilleri, büyüklükleri ve yüzey üzerindeki dağılımları hakkında detaylı bilgiler edinilebilmektedir. Karanlık alan mikroskobu yöntemi, saçılmamış ışını (unscattered) görüntüden hariç tutar ve böylece numunenin etrafındaki alan genellikle karanlık olur. Karanlık alan mikroskobu yöntemi, kristal sınırları, yüzey kusurları ve GMK malzemelerinin kaplanması hakkında bilgi verir. Kristal sınır bölgeleri (grain boundarie) karanlık alan görüntüsünde daha parlak olarak görülmektedir [53].



Şekil 3.2. Optik mikroskopta karanlık alan ve aydınlık alan ölçümlerinin gösterimi

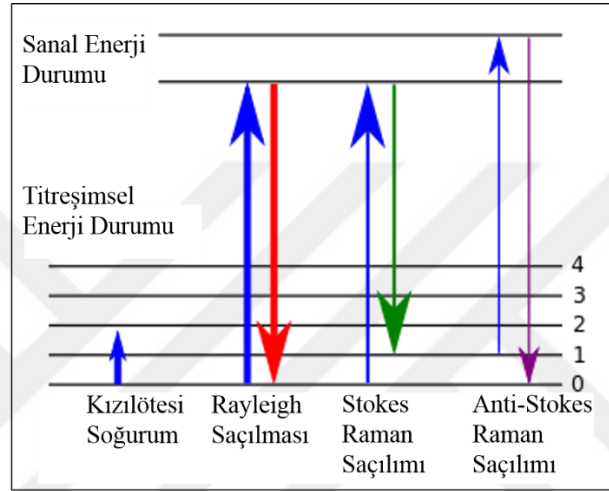
3.2. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisinde, Raman ve fotoluminesans spektrum ölçümleri yapılabilmektedir. Raman spektrum ölçümleri, Raman pikleri her malzemeye göre farklılık göstermesine bağlı olarak malzemelerin tanımlanmasında ve kalınlıklarının belirlenmesinde referans olarak kullanılabilir [39].



Şekil 3.3. Laboratuvarımızda kullanılan Raman spektroskopi cihazı

Raman spektroskopisi, etkili, temassız, parmak izi özelliğini gösteren, numuneye zarar vermeyen; MoS₂, MoSe₂ vb. gibi TMDC malzemeler için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bir malzemenin içindeki atomların veya moleküllerin dönme ve titreşim spektrumları, Raman Spektroskopisi tekniği kullanılarak incelenebilir. Bu yöntem, olay ışığının atom veya moleküller tarafından elastik olmayan saçılması olan Raman etkisi kullanılarak C.V. 1928'de geliştirilmiştir [39].



Şekil 3.4. Raman spektrumundaki durumları gösteren enerji seviyesi diyagramı

Ölçüm aldığımız numune bir lazerle ışınlandığında, yeniden yayılan ışık, elastik saçılma veya Rayleigh saçılması olarak adlandırılan lazerle aynı dalga boyuna sahiptir.

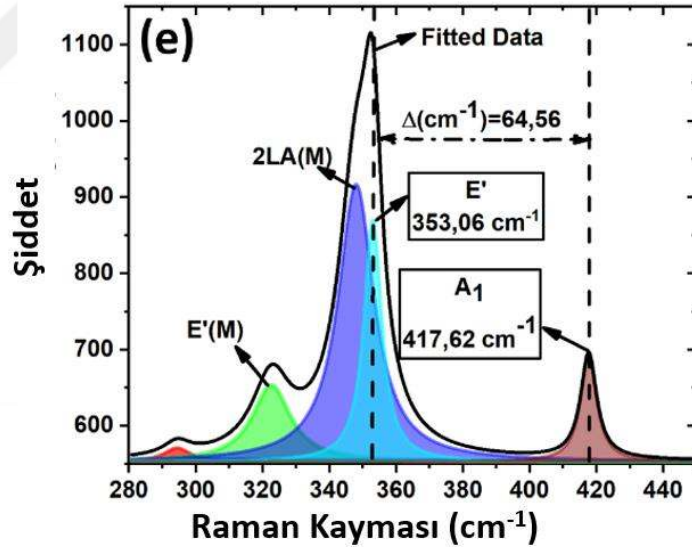
Öte yandan, saçılan ışığın çok küçük bir kısmı, atomların veya moleküllerin titreşimleri ve dönüşleri nedeniyle saptırılmış frekansa sahiptir. Rayleigh saçılma işleminde, uyarılmış moleküller veya atomlar sanal durumdan başlangıç durumuna geçer ve gelen ışıkla aynı frekansta bir foton üretilir. Atomlar ve moleküller kendi stokes ve anti-stokes hatlarına sahiptir ve özellikle stokes ve anti-stokes hatları gelen ışığa bağlı değildir [39].

Stokes ve anti-stokes hatları, bir başka deyişle, Raman spektrumu, malzemelerin tanımlanması için kullanılır; bu, Raman spektrumunun, malzemelerin parmak izi spektrumu olduğu anlamına gelir. Raman spektroskopi sisteminde genellikle dalga boyları 473 nm, 532 nm ,633 nm ve 780 nm olan lazerler uyarma kaynağı olarak kullanılır.

Lazerin dalga boyu ile ve Raman saçılımının yoğunluğu ters orantılıdır, bu nedenle daha güçlü bir Raman sinyali elde etmek için kısa lazer dalga boyu kullanılır [50].

Raman saçılımının frekans kayması oldukça küçüktür (1 cm^{-1}), bu nedenle malzemelerin Raman spektrumunu elde etmek için esnek olmayan saçılmayı tespit etmek için çift veya üçlü bir monokromatör gereklidir. Raman sistemlerinde kullanılan lazer, dar Raman saçılma ışığını yüksek yoğunluklu elastik saçılma ışığından ayırmak için frekans genişliği dar olduğundan kullanılır [24].

Raman spektrumu, keskin pikler şeklinde bazı özellikler içerir. Özellikler bir malzemeye özgüdür ve malzemeyi tanımlamak için parmak izi olarak kullanılabilir. Özelliklerde gözlenen değişiklikler, ideal malzemenin Raman spektrumuna göre Raman yoğunluğundaki değişikliklerden, maksimum genişliğin yarı maksimum (FWHM) veya piklerinin frekans kaymalarından değişebilir. Karakteristik olarak, bu değişiklikler, numunedeki malzeme, kristallik veya iç gerilme miktarındaki değişime bağlanabilir [39].



Şekil 3.5. Tek katmanlı WS_2 yapısına ait örnek Raman ölçüm analizi

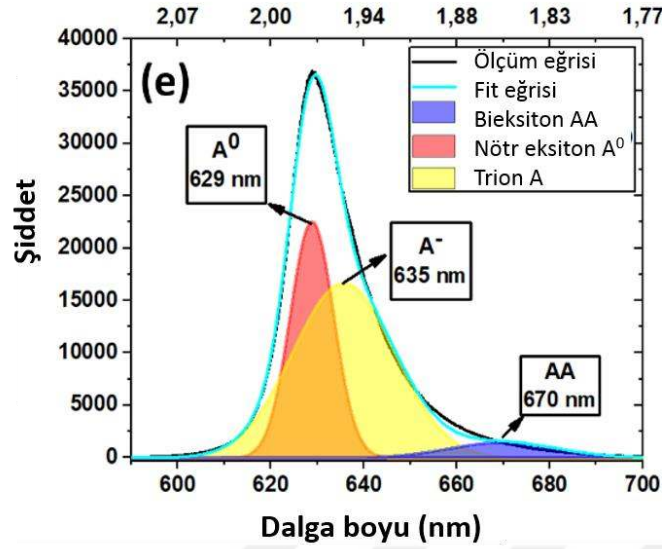
Raman spektroskopisi ile alınan ölçümler, atmosferik ortamda ve 532 nm dalga boyuna sahip lazer kaynağı yardımıyla 0.5 mW 'lık lazer gücü ile yapılmaktadır.

3.3. Fotoluminesans Spektroskopisi

Hem Raman saçılması hem de fotoluminesans (PL) spektroskopisi, bir malzeme bir lazerle uyarıldığında ortaya çıkabilir. PL spektroskopisi, optoelektronik özellikleri uyanan

yarı iletkenlerin analizi için etkin, temassız ve yaygın olarak kullanılan numuneye zarar vermeyen bir tekniktir. Fotoluminesans, optik uyarma altındaki bir materyalden gelen spontan ışık yayılması olarak tanımlanır. Bazı foto ışıldayan malzemelerde fotoışım (Photoluminescence), bant değerinden daha büyük bir enerjiye sahip, taşıyıcıları değerlik bandından iletken bantlara uyaracak kadar yeterli olan bir lazer ışını kullanarak, malzemenin durumu gözlemlenebilir. Elde edilen fotonlar yayılan malzemeler daha sonra yüklü bir çift cihaz (CCD) detektörü kullanılarak yakalanır.

Malzemedan kaydedilen emisyon daha sonra malzemenin kendine özgü optik işlemlerini içeren ayrı elektronik durumları detaylandıran çeşitli bilgileri çıkarmak için kullanılır. Ayrıca, yarı iletken malzemelere özgü kusurlarla ilişkili geçişleri anlamak için PL spektrumları da kullanılabilir. Yayılan fotonların enerjisi ölçülür ve bir elektro-volt birimi (eV) uygun şekilde kullanılır. Spektrumlar, ölçümlerde PL spektrumları olarak grafiksel olarak gösterilir. Bu spektrumda, saçılan ışığın (y eksen) yoğunluğu (foton sayısı), x eksen üzerinde enerji (eV) çizilir. Direk bant aralığı olmayan malzemeler üzerinde yapılan PL çalışmaları çok zordur, çünkü PL spektrumları radyasyon işlemine elverişlidir ancak dolaylı bant (indirect band gap) aralığı materyalleri zayıf radyasyon aktivitesine sahiptir. PL spektrumları, doğrudan bir bant aralığı yarı iletkeninin iç optik bant aralığının belirlenmesi için kullanılır. Aynı momentum değerinde kendinden valans bandının maksimum ve iletim bandının minimum olduğu doğrudan bant aralığı yarı iletkeninde rekombinasyon çok verimli bir işlemdir. Bir malzemenin kalitesi, numunenin PL veriminin, maksimum verim ile ideal bir doğrudan bant aralığı malzemesi ile karşılaştırılmasıyla değerlendirilebilir. Kusurlu bir numune için ışınım verimi (PL), genellikle numunedeki kusurlarla ilişkili olan önemli miktarda ışım yapmayan (non-radiative) rekombinasyonun varlığı nedeniyle daha küçük olacaktır. Farklı enerjilerde daha ileri düzeyde elde etmek için, uyarma lazerinin gücünü değiştirerek elde edilen PL spektrumları çok önemli olabilir [73].



Şekil 3.6. Tek katmanlı WS_2 yapısına ait örnek PL analizi

İki boyutlu GMK malzemelerin kalınlık değişimine eşlik eden dolaylı doğrudan bant geçişi, bu malzemelerin PL tepe noktalarının gözlemlenmesiyle belirlenebilir. GMK materyallerinin katman sayısındaki bir azalma dolaylı bant aralığının doğrudan bant aralığına dönüşümüne yol açar ve bunun sonucunda PL sinyalinin değişmesine neden olur [41,70]. Bir malzeme kalınlığı tek tabakaya indirildiğinde, bu malzemenin PL yoğunluğu, doğrudan bant aralığının oluşumu ile ilişkili olarak artar. Ancak, malzemenin PL yoğunluğundaki değişiklik, dışsal(extrinsic) veya içsel (intrinsic) faktörlerin bir sonucu olabilir; tavlama [17], iki tabaka arasındaki ara bağlantı [25], malzemenin kusuru [12], basınç [46],elektrik geçişi [48], doping [44],vb. Raman ve fotoluminesans ölçüm sonuçları, Lorentz fonksiyonu kullanılarak analiz edilmiştir.

3.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM)

Tek katmanlı ve az katmanlı GMK'ların kalınlık özellikleri değişebilmektedir ve bu nedenle kalınlık ölçümleri çok önemlidir. GMK materyalleri ile ilgili temel problem, numunelerin genellikle homojen bir kalınlığa sahip olmaması ve aynı yapının, alan kalınlığının yanı sıra farklı kalınlıklarda alanlara sahip olması nedeniyle karmaşıktır. Böylesi bir malzemede, atomik kuvvet mikroskobu (AKM) kullanılarak, malzemelerin kalınlığının doğrudan ölçüldüğü bir yöntemdir. AKM, yalnızca GMK materyallerini değil, aynı zamanda iletken veya iletken olmayan materyalleri, biyolojik malzemeleri, havada bulunan molekülleri, sıvı veya vakumda incelemelerde kullanılır. AKM ve numune çalışması için etkili bir kuvvet alanında olmalıdır [17].

Ölçüm aldığımız numunenin yüzeyin özelliklerine göre, partiküllü tipin yüzeye olan dik uzaklığın ayarlanması ve atomik çözünürlükte görüntü alınmasıyla geliştirilen AKM cihazı, yüzey topografisini numune üzerinden geri besleme sinyali olarak angstrom (metrenin on milyarda biri) seviyelerine kadar görüntüleyebilmektedir. Kullanılan diğer elektron mikroskoplarına göre en büyük avantajı hava ve sıvı içerisinde numunelerin incelenebilmesi aynı zamanda numunelerin analizi yapılmadan önce dehidrasyon, sabitleme ve kaplama gibi ön hazırlığa gerek duyulmamasından dolayı uygun olmasıdır [48].

Tablo 3.2. Atomik kuvvet mikroskop özellikleri

	Tarama için kullanılan özellik	Çözünürlük	Kullanım alanı
AKM	Numune yüzeyi ve prob ucu arasındaki kuvvet. (Atomlar arası ya da elektromanyetik kuvvet)	Dikey çözünürlük $< 1 \text{ Å}$ Yatay çözünürlük $\sim 10 \text{ Å}$	İletken, yalıtkan, yarıiletkenler, Katılar, Sıvı tabakaları, sıvı Kristalleri ve katı yüzeyleri

AKM üç çalışma moduna sahiptir; numune ile uç arasındaki mesafenin 0,5 nm'den az olduğu temas kontak modudur, aralıklı kontak mod, örnek ile uç arasındaki mesafenin 2 nm'den az ve 0,5 nm'den düşük olduğu ve numune ile uç arasındaki mesafenin 10 nm'den az ve 1 nm'den daha fazla olduğu temassız moddur [6,61]. Temaslı ölçüm geliştirilen ilk yöntem olup, yüzeyle fiziksel temasta bulunarak istenilen taramayı gerçekleştirir. Kontak yani temas bölgesinde, numune yüzeyi ile prob ucu arasındaki mesafe sadece birkaç angstromdur ve numune yüzeyi ile prob ucu arasında itici bir kuvvet vardır. Bu itme kuvveti, elektron bulutları ve numune yüzeyi arasındaki elektrostatik itici etkileşimlerden gelir ve örnek ile prob ucu arasındaki mesafe arttıkça kuvvet azalır. Temastan dolayı bir sürtünme hatası oluşmaması için bu yöntem daha çok sert yüzeylerde daha iyi sonuç vermektedir. Uç ile numunenin yüzeyi arasındaki mesafe küçük, sabittir ve sabit mesafe modu olarak adlandırılır. Kantilever, sabit kuvvet modu olarak

adlandırılan geri besleme döngüsünü kullanarak sapma durumu için sabit bir kuvveti engeller. AFM temas modunu kullanarak, numune yüzeyinin nanometre ölçeğinde yüksek çözünürlüklü görüntüleri elde edilebilir. Sert yüzey örnekleri için kontak mod tercih edilir ve örnek yüzeyinin kontak modu kullanılarak işlem etkinleştirilir. Ancak yüzey numunesi üzerindeki kirlilikler prob ucunu kötü şekilde etkilemektedir ve numuneye uç tarafından uygulanan aşırı bir kuvvet vardır ve bu kuvvet ucun zarar görmesine neden olabilir. Yarı temaslı ölçümde, ucun belli bir salınım yaparak kısıtlı bir temas ile taramanın gerçekleştirilmesine bağlı bir yöntemdir. Yarı temaslı ölçümde, temaslı ölçüme kıyasla daha düşük bir kuvvet uygulanır. Aralıklı mod, temas moduna benzer, ancak dokunma modu tarama işleminde katılever, neredeyse yüzlerce kHz olan sabit bir rezonans frekansına sahiptir. Sabit bir salınım üretmek için, uç numune yüzeyine sıkıca dokunuyor. Yumuşak, kolayca hasar görebilen ve gevşek bir şekilde bir yüzeye yapıştırılan yapıların yüksek çözünürlüklü görüntülenebilir olması için, aralıklı mod kullanılır. Temassız modda ise ucun numuneden bir miktar uzakta tutulmasıyla arada etkin olan van der Waals kuvvetlerinden yararlanılarak geri besleme alınır. Temassız modda, eğer prob ucu örnek kılcal kuvvetinin yüzeyine çok yakınsa, ucu temasa geçme olarak adlandırılan numune yüzeyine temas etmek için ucu aşağı getirecektir. Geri besleme döngüsü, yüzeyin çekici kuvvetini ölçmek için konsolun genliğini izlemek için kullanılır. Probu ucun, yüzeyin kirlenmesinden etkilenebilir. Hangi AFM modunun kullanılacağı malzeme yüzeyinin özelliklerine ve hangi özelliklerin aranmakta olduğuna bağlıdır [17].

Kontak olmayan yani temassız bölgede, numune yüzeyi ile prob ucu arasındaki mesafe yüzlerce angstromdur ve numune yüzeyi ile prob ucu arasındaki van der Waals kuvveti olarak bilinen uzun menzilli çekici bir kuvvet vardır. Prob ucu örnek yüzeyine yaklaştığında, kantileveri numuneye doğru saptırmak için çekici kuvvet artmaktadır. Bununla birlikte, angstromlardan daha düşük bir mesafede itici kuvvet, kantileveri pozitif sapmasını uyarmak için baskındır. Uç aynı zamanda Coulomb kuvveti ve van der Waals kuvveti ile değil, diğer çeşitli etkileşimlerden de etkilenebilir bu yöntem ile AKM ucu hasar görmez ve yumuşak yüzeylerde daha iyi ölçüm yapılabilir [29,45].



Şekil 3.7. Laboratuvarımızda kullanılan atomik kuvvet mikroskobu cihazı

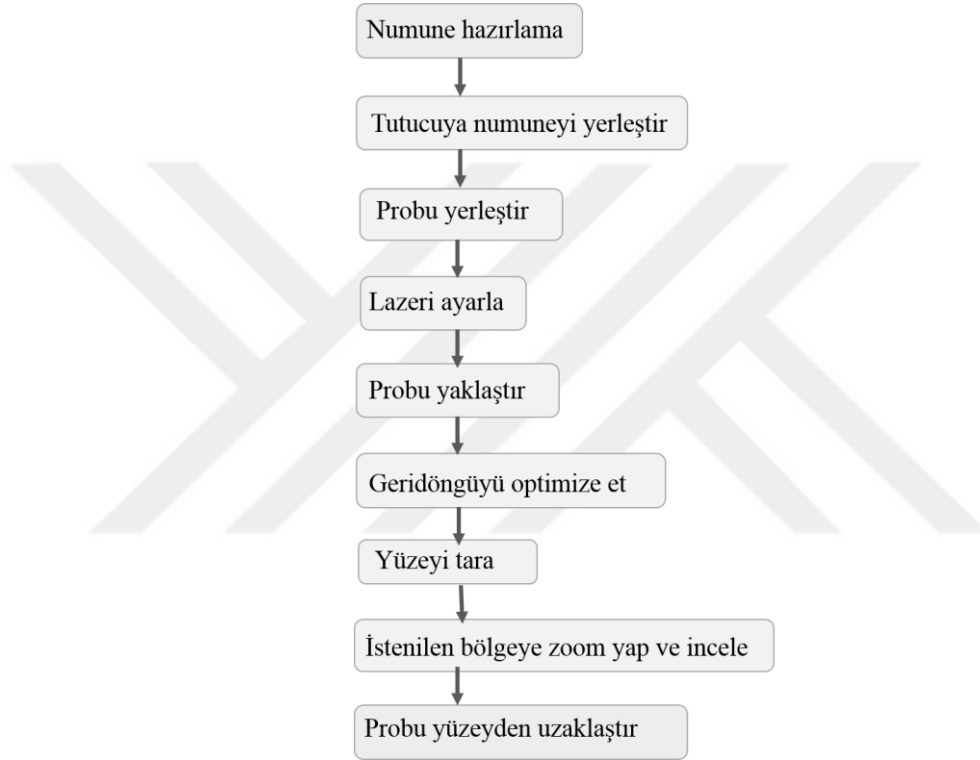
AKM teknolojisindeki gelişmeler, cihazın örneğin faz modu ile yüzeydeki farklı yapıdaki molekülleri ayırt etmek, farklı türdeki uygulamalar için manyetik ölçümler, elektrik ölçümleri gibi birçok teknik ile atomik ölçekte analiz yapılması sağlamıştır [29,45].

AKM'nin patenti Binnig ve arkadaşları tarafından 1986'da alınmıştır [5]. AKM kullanılarak, malzemelerin kalınlığı doğrudan ölçülebilir. Numune yüzeyi, prob ucu ile numune yüzeyi arasındaki etkileşim kuvvetindeki değişiklikleri ölçmek için keskin bir prob ile taranır. Malzeme numunesi yüzeyinde bir uç uygulanır ve aradaki boşluk mesafesi baskın etkileşim kuvvetini (dominant interaction force) belirler. Kantilever üzerinde bükülme, pozitif veya negatif, kantilever arka tarafını hedefleyen ve bir fotodetektöre yansıtılan bir lazer ışını ile tespit edilebilir. Sapmalara göre yüzey morfolojisi, yapışma, sürtünme, sertlik ve esneklik belirlenebilir [17].

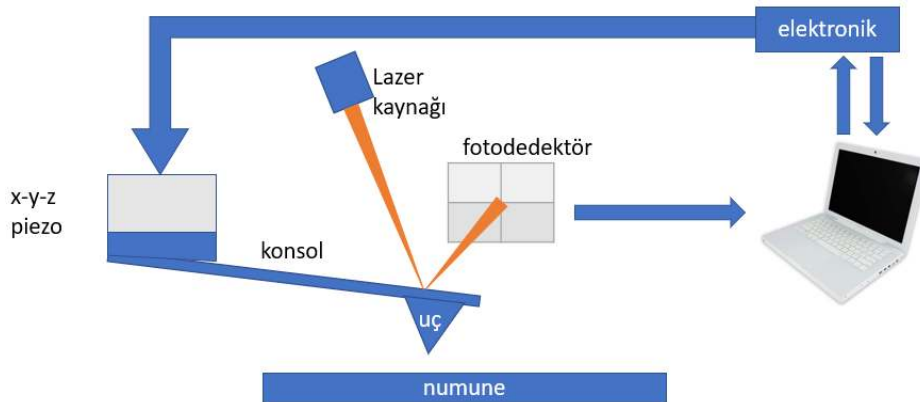
Tip (uç) yarıçapı 1- 10 μm aralığında değişmektedir. AKM tiplerinin temel özellikleri yüzey enerjileri ve yarıçaplarıdır. Uçun yarıçapı ve büyüklüğü, yapılan deneyler sonucunda adhesiyon kuvvetlerine göre değiştiğini görülmektedir. Genellikle tip malzemesi olarak silikon kullanılmaktadır. Malzemeler genelde atmosfer ortamında bulunduğu için konsol ve uç ince bir silikon oksit tabakasıyla kaplanabilir. Silikon tipin yüzey enerjisi 1 ile 1.4 N/m arasında değişmektedir. Silikon nitrat tiplerin ise yüzey enerjileri 0.7 N/m olarak bilinmektedir [45].

3.4.1. Atomik kuvvet mikroskobu ile görüntü eldesi

AKM görüntüsünün gerçek zamanlı görüntülenmesi, operatörün doğru alanı taradığını ve uygun tarama parametrelerinin optimizasyonu açısından önemlidir. X yönündeki hareket – Z sinyali grafiğinin bulunduğu bir osiloskop penceresi probun numune yüzeyinde olduğunu ve tarama parametrelerinin optimize edilmesi için önemlidir. Veri Kanallarının izlenmesi ile; Z piezo voltajı, Z hata sinyali, Z hareket sensörü, faz ve genlik sinyallerinin görüntülenmesi sağlanır.



Şekil 3.8. AKM ile görüntü eldesi



Şekil 3.9. Atomik kuvvet mikroskobu çalışma prensibi

Numune hazırlama işleminde;

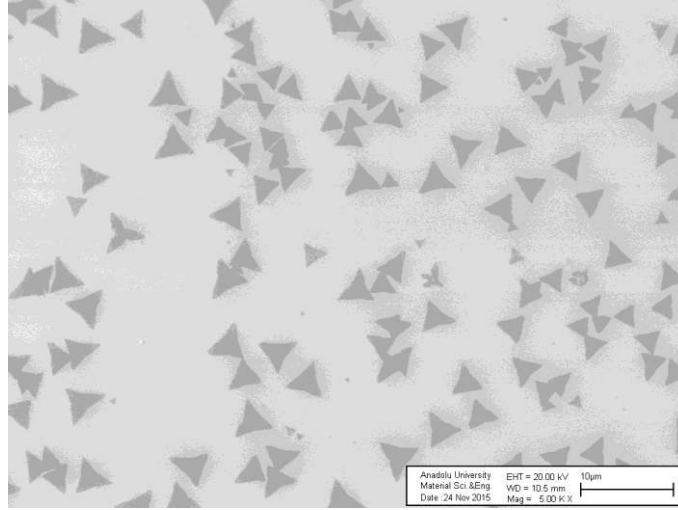
Numune yüzeye yapıştırılmalıdır. Eğer düzgün bir yapışma olmazsa prob numuneyi tarama alanı dışına itebilir ya da numuneden parça alabilir. Numune yüzeyi temiz olmalıdır. Eğer kirli bir tabaka varsa prob bu tabakanın altına ulaşma için ekstra güç sarf edecek ve bu nedenle görüntüde distorsiyonlar elde edilecektir. Numune boyutu realistik olmalıdır. Numune yüzeyindeki topografya Z seramiğinin dinamik aralığından düşük olmalıdır. Buda genellikle 10 mikrondur.

Lazer ayarlama işleminde;

Tarayıcı kafada lazerin X ve Y yönünde hareketini sağlamak üzere 2 adet vida mevcuttur. Bu vidalar ile lazerin kantileverin en sonunda olmasını sağlar. Lazere benzer olarak fotodetektörün X ve Y yönünde hareketini sağlamak üzere kafa üzerinde iki adet vida bulunmaktadır ve vidalar lazerin fotodetektör üzerinde tam ortada olması kullanılır.

3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu / Geçirmeli Elektron Mikroskobu

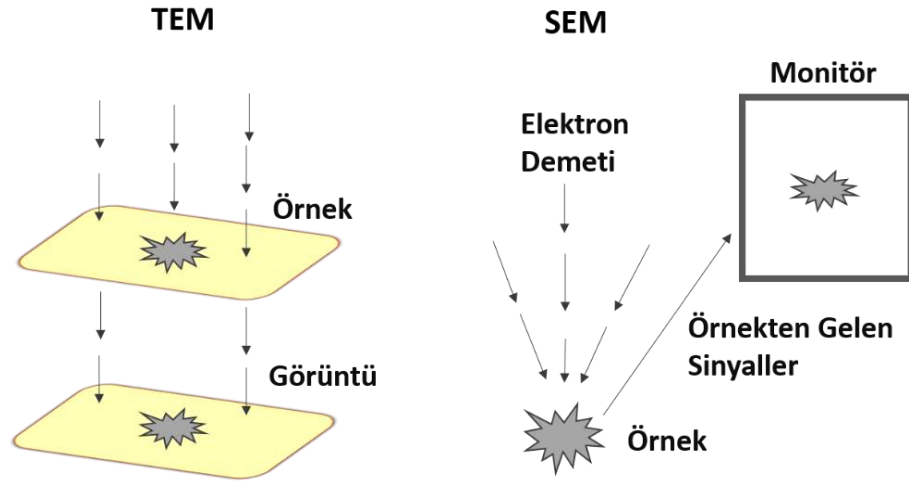
SEM mikroskobu, tek katmanlı numunelerin yapılarındaki bozuklukların, çatlakların ve pürüzlülüklerin incelenmesi için kullanılan bir yöntemdir. SEM cihazı bir elektron demetinin incelenecek numune boyunca taranması ve bu örnekten saçılan elektronların algılanıp görüntü haline getirilmesiyle oluşan topografik bir inceleme yöntemidir. Elektron demetinin nm boyutunda odaklamak mümkündür. Bu nedenle bu yöntemin sağladığı çözünürlük ve detay çok yüksektir. SEM cihazlarının elektron enerjisi genellikle 200-300 eV dan 100 keV a kadar değişebilmektedir [15]. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumunun temeli; elektron demetinin incelenen numune yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesiyle gerçekleşir. Gelen elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu numune yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. [78].



Şekil 3.10. SEM 'de alınan tek katmanlı MoS₂ yapılarının görüntüleri

Yukarıdaki şekilde örnek olarak laboratuvarımızda optik mikroskoptan ölçüm alınmış tek katmanlı MoS₂ yapılarının görüntüleri elde edilmiştir. Görüntüden elde edilen sonuca bakılarak, üretilen MoS₂ yapılarının yüksek kalitede oldukları gözlemlenmiştir. Üretilen MoS₂ yapılarının yüzeylerinde çatlaklara ve bozulmalara rastlanılmamıştır.

TEM'in temeli incelenecek bir numuneden elektronların geçirilmesi yoluyla görüntüsünün alınmasına dayanır. TEM eski bir tekniktir. Buna rağmen gelişen teknolojiyle birlikte günümüzde malzeme analizi konusuna önemli bir yer almaktadır. TEM ile malzemenin kristal yapısının incelenebilmesi onu avantajlı duruma getirmektedir. Yüksek çözünürlüklü TEM mikroskobu, atomik ölçekte çözünürlük sağlamaktadır. TEM'in sunduğu en güçlü olanaklardan birisi aynı numune üzerinde aynı anda aynı bölgeden numune görüntüsünün yanında kırınım bilgisinin elde edilmesidir. Bunun yanında Enerji dağılım analizi (EDS) ile Birleşim analizi, Elektron kırınımı ile kristalografik analizi yapılabilmektedir. TEM'in dezavantajı numune hazırlığının zahmetli olmasıdır. Bu nedenle TEM görüntüsü alınacak numuneler özenle hazırlanmalıdır.

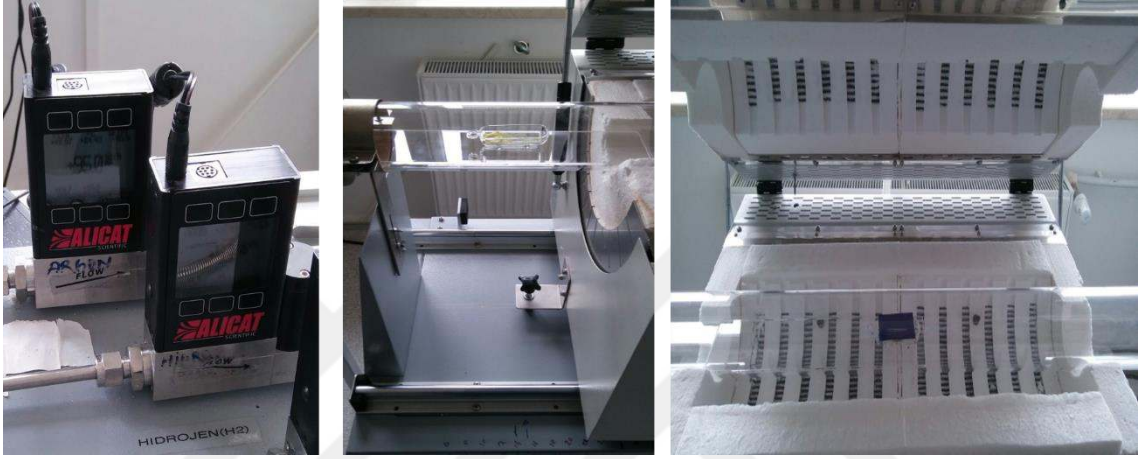


Şekil 3.11. TEM ve SEM çalışma Prensibi

TEM'in taramalı elektron mikroskobu çalışma prensibi olarak farkı, elektron demetinin numune malzemenin içinden geçerek yol ilerler. Elektron demeti kaynaktan yayıldıktan sonra mercekler aracılığı ile numuneye odaklanır. Numuneye gelen elektron demeti malzemenin içinden geçerek malzemenin yapısı ile ilgili görüntü oluştururlar.

4. GENİŞ ALANLI TEK TABAKALI MoS₂ YAPILARININ FARKLI SUBSTRATLAR ÜZERİNDE KBB YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Laboratuvarımızda, iki boyutlu malzemelerin (MoS₂, MoSe₂, WS₂ ve WSe₂) büyütilmesinde kimyasal buhar biriktirme (KBB) metodu kullanılmaktadır. Bu metot ile geniş yüzey alana, yüksek kristal özelliklere ve tek katmanlı yapılara sahip olmak amaçlanmaktadır.



Şekil 4.1. Kimyasal buhar birikimi cihazı

Teknolojinin günden güne ilerlemesine bağlı olarak elektronik aygıtların işlevleri ve hayatımızdaki önemi artmaktadır. Elektronik aygıtların performansını arttırmak amacıyla üretilen geçiş metal kalkojenitlerden MoS₂, iki boyutlu yapısal özelliklerine bağlı olarak eşsiz elektronik ve optik özelliklere sahiptirler. Bu sebeple, elektronik aygıtlar; enerji depolama ve tasarrufu, iletkenlik bakımından daha iyi özelliklere sahip olmaktadır.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak MoS₂ yapılarının aygıt uygulamalarında kullanılacak şekilde kontamine olmamış, alt taş üzerinde eşit olarak dağılmış ve geniş yüzey alanına sahip MoS₂ yapıları üretilmiştir. Aynı zamanda, MoS₂ yapıları SiO₂/Si ve cam gibi farklı alt taşlar üzerine büyütilerek, MoS₂ yapılarının bu alt taşlar üzerindeki büyüme eğilimleri araştırılmıştır.

İki boyutlu MoS₂ malzemesinin büyütilmesinde MoO₃ ve sülfür (S) tozları, büyüme esnasında ise taşıyıcı gazlar olarak Argon (Ar), Azot (N₂), Hidrojen (H₂) gazları kullanılmaktadır. Bu da alt taş olarak kullanılan SiO₂ / Si malzemesinin yüzeyinde bulunan istenmeyen yapıların uzaklaştırılmasını ve tepkimeye girerek son ürün olan

MoS₂ yapısının elde edilmesini sağlamaktadır. Kimyasal buhar biriktirme metodu kullanılarak atmosferik basınç altında gerçekleştirilecek deneylerde, MoS₂ yapıları homojen bir şekilde geniş alanda alt taş üzerine kaplanabilmektedir. Bu bağlamda, kimyasal biriktirme tekniği avantaj sağlamaktadır.

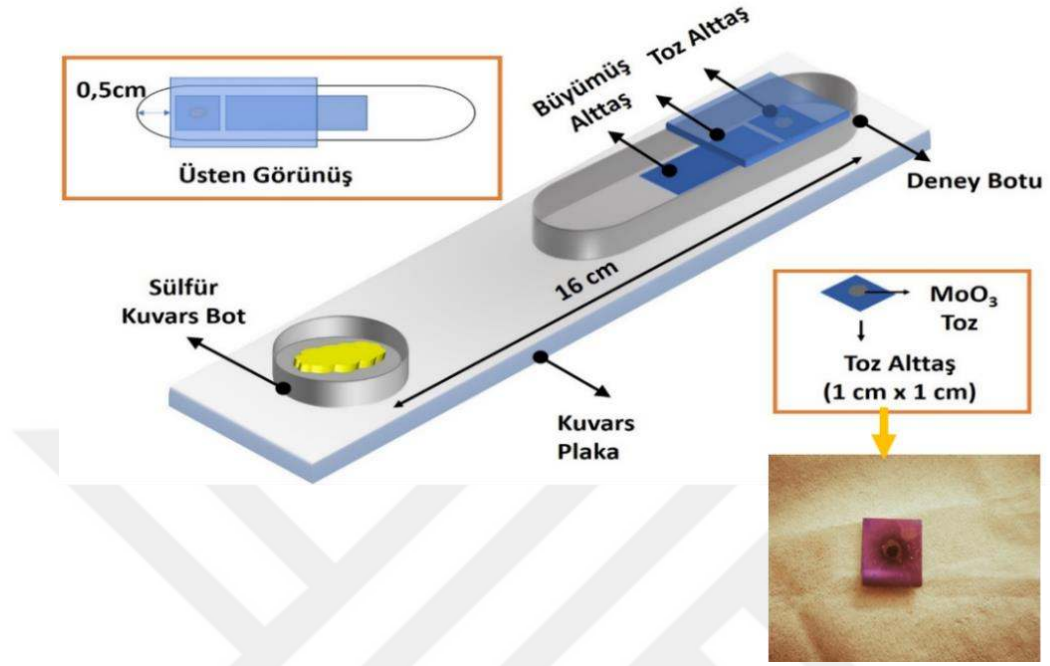
4.1. MoS₂ Yapılarının Si / SiO₂ Substrat Üzerinde, KBB Yöntemiyle Büyütülmesi ve Karakterizasyonu

Bu metotta kuvars tüp içine 4 mg MoO₃ tozu ve 500 mg S tozu aşağıdaki düzenekteki gibi yerleştirilmiştir. Büyütme sıcaklığı, 800 °C, basınç ise 730 Torr olarak ayarlanmıştır. Deney esnasında. 800 °C ‘deki büyütme süresi 6 dakika olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon esnasında buharlaşan malzemeler Si /SiO₂ substrat üzerinde MoS₂ yapıları oluşturmuştur. MoS₂ yapılarının kalınlığı MoO₃ miktarının değiştirilmesi ile kontrol edilebilmektedir [12].

Tablo 4.1. Deney parametreleri

Deney düzeneği	Sülfür miktarı (Mg)	MoO ₃ Miktarı(mg)	Gaz (Azot) (scmm)	Büyüme (Growth) Sıcaklığı (°C)	Basınç (Torr)	Büyüme (Growth) Zamanı(dk)
Farklı Proses aralıkları	250-500	1-10	100-500	700-900	700- 750	5-10
1	500	4	400	800	730	6

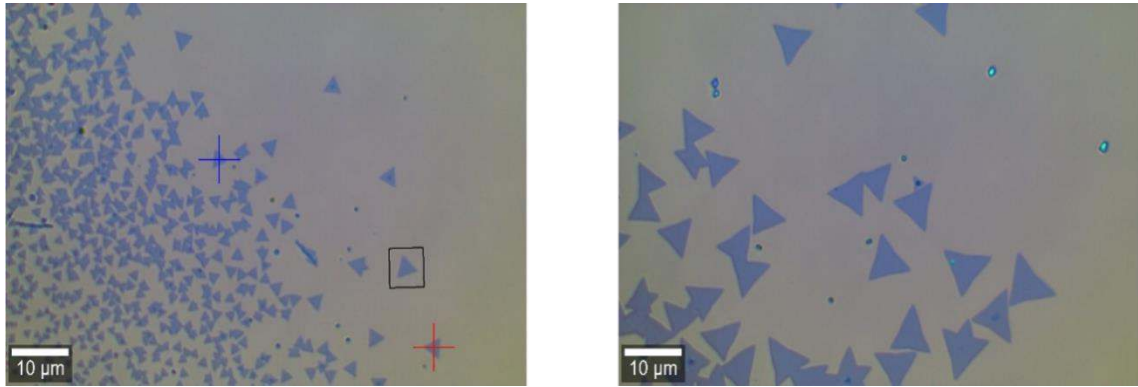
Yukarıdaki tabloda, birbirinden farklı miktarlarla yapılan KBB deney parametreleri denenmiştir. Deneyler sonucunda 1 numaralı düzenekte başarılı olunmuştur. Optik mikroskopta alınan görüntüler neticesinde, kullanılan konfigürasyonun MoS₂ yapılarının elde edilmesinde başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan alt taş üzerinde, düzgün dağılım gösteren tek katmanlı MoS₂ yapılarına rastlanmıştır. Ayrıca, bu yapıların büyüklüklerinin de farklılıklar gösterdiği gözlemlenmiştir. Alt taş üzerinde 10 µm ‘ye yakın büyüklüklerde MoS₂ yapılarına rastlanılmıştır.



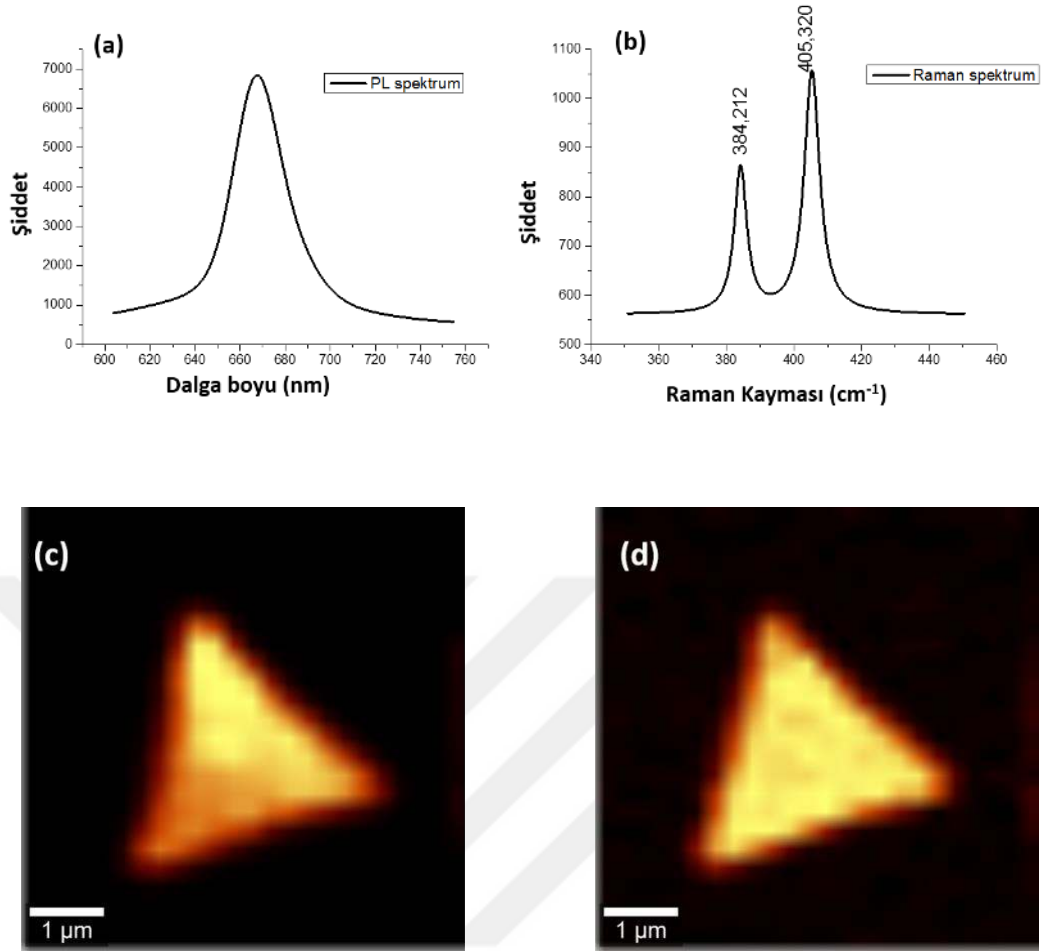
Şekil 4.2. Kullanılan deney konfigürasyon.

KBB yöntemi ile sentezlenen MoS₂ yapılarının optik mikroskop ve Raman görüntüleri aşağıda verilmiştir.

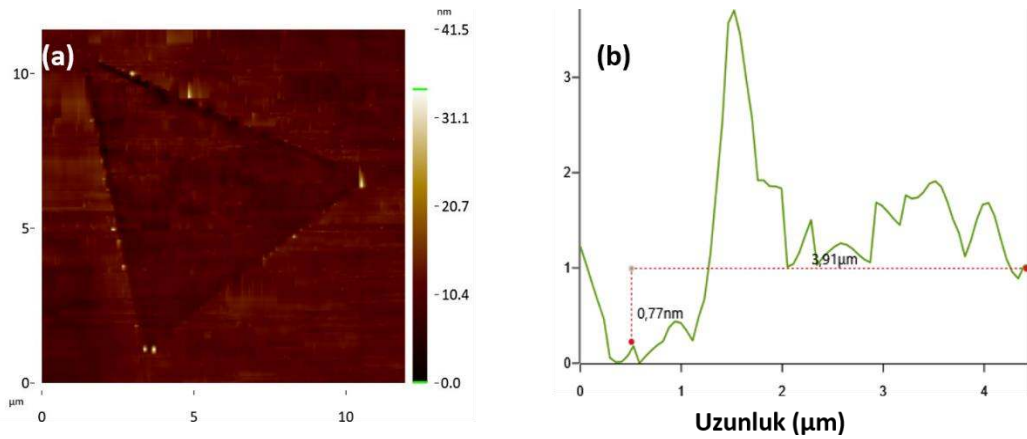
4.1.1. Ölçüm analiz sonuçları



Şekil 4.2. Optik mikroskop resimleri



Şekil 4.3. (a) PL analizi (b) Raman spektrumu (c) PL haritalama (d) Raman haritalama analizi



Şekil 4.4. (a) MoS₂'nin AFM görüntüsü ve (b) MoS₂'nin yükseklik profili

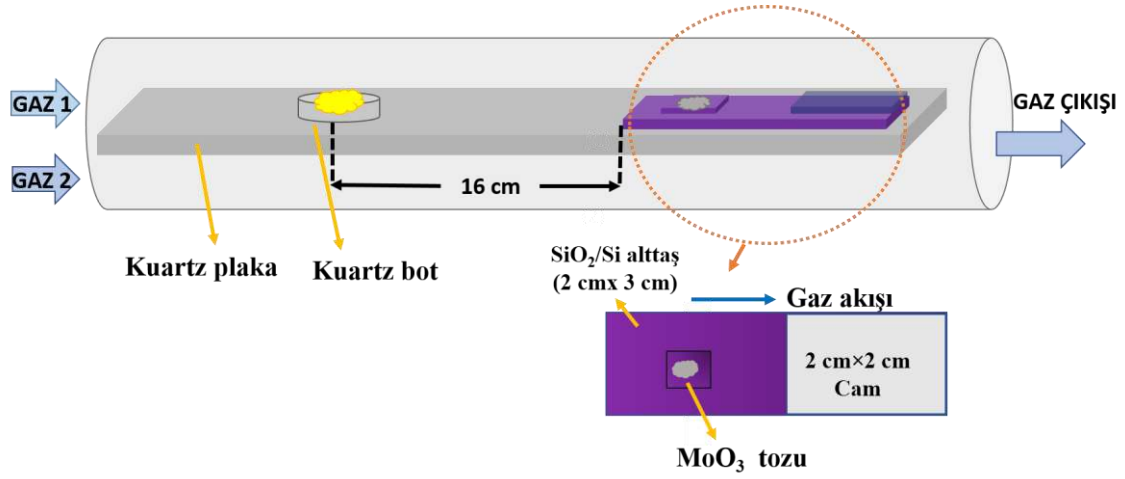
Tek katmanlı MoS₂ yapıları için Raman pikleri E_{2g}^1 (384.212 rel. 1/cm) ve A_{1g} (405.320 rel. 1/cm) olmak üzere iki tanedir. E_{2g}^1 Piki Mo ve S atomları arasındaki düzlem-içi titreşimleri, A_{1g} piki ise S atomları arasındaki düzlem-dışı titreşimleri temsil etmektedir. Bu pikler arasındaki mesafe 22 rel.1/cm 'den küçük olduğunda, büyütülen

malzemesinin tek katmanlı olduğu söylenebilmektedir. Fotoluminesans ölçümleri için, malzemeler belli dalga boylarında ışıma yapabilmektedir. Ayrıca, fotoluminesans spektrumuna bakıldığında, eksiton piklerinin, tek katmanlı MoS₂ fotoluminesans pikleri ile uyumlu olduğu gösterilmiştir. Ölçüm sonuçlarına bakıldığında, Raman piklerinin tek katmanlı MoS₂ yapılarının Raman pikleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Raman pikleri arasındaki fark 21,108 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca büyütülen MoS₂ yapılarının yüzey topografisinden alınan kalınlık ölçümünün 0.7 nm olduğu gösterilmiştir. Bu da büyütülen MoS₂ yapılarının tek katmanlı yapılar olduğu göstermektedir. Yüzey topografisine bakıldığında, yüzey pürüzlülüğünün (2.5 nm) düşük olduğu gözlemlenmiştir. Böylelikle, KBB yöntemi ile büyütülen MoS₂ yapılarının tek katmanlı ve yüksek kaliteye sahip oldukları belirlenmiştir. Yani sentezlenen yapılar atomik derecede pürüzsüz bir yapıya sahiptir. Bu sonuçlar ışığında büyütme prosesinin başarı ile tamamlandığı söylenebilir. AKM ölçümleri düşük lazer gücü (2 mW) ve düşük osilasyon voltajı (2V) ile alınmaktadır. Bu sayede, malzemelerin yüzeylerine zarar vermeden ve daha titiz ölçümler alınmaktadır. Atomik kuvvet mikroskopunda ölçüm alınırken, çevresel etkenlerin önemine dikkat edilmelidir. Gürültü ve titreşimlerin ortamdan elimine edilmelidir. Bu durumda alınan ölçümler, daha verimli olmaktadır.

Büyütme sonuçları incelendiğinde, oluşturulan konfigürasyonun tek katmanlı MoS₂ yapılarının elde edilmesinde başarılı olduğu görülmüştür. Kullanılan konfigürasyon sonucunda elde edilen MoS₂ yapılarının farklı büyüklüklerde oldukları ve SiO₂/Si alt taşıının üzerinde düzgün dağılarak bütün yüzeyi kapladıkları gözlemlenmiştir.

4.2. MoS₂ Yapılarının Cam Substrat Üzerinde KBB Yöntemiyle Büyütülmesi

Laboratuvarımızda, iki boyutlu malzemelerin (MoS₂, MoSe₂, WS₂ ve WSe₂) büyütülmesinde kimyasal buhar biriktirme (KBB) metodu kullanılmaktadır. Bu metot ile geniş yüzey alana, yüksek kristal özelliklere ve tekdüze tek katmanlı yapılara sahip olmak amaçlanmaktadır. Bu bölümde SiO₂/Si alttaşından farklı olarak cam alttaş üzerinde büyüme gerçekleştirilmiştir. İki boyutlu MoS₂ malzemesinin büyütülmesinde MoO₃ ve sülfür (S) tozları kullanılmaktadır. Büyütme esnasında taşıyıcı gaz olarak Azot (N₂) gazı kullanılmaktadır. Büyütme esnasında ek olarak hidrojen gazı da kullanılmaktadır. Bu da alttaş olarak kullanılan cam malzemesinin yüzeyinde bulunan istenmeyen yapıların uzaklaştırılmasını ve tepkimeye girerek son ürün olan MoS₂ yapısının elde edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 4.5. Kullanılan deney konfigürasyonu

Tablo 4.2. Kullanılan cam substratın EDS analizi

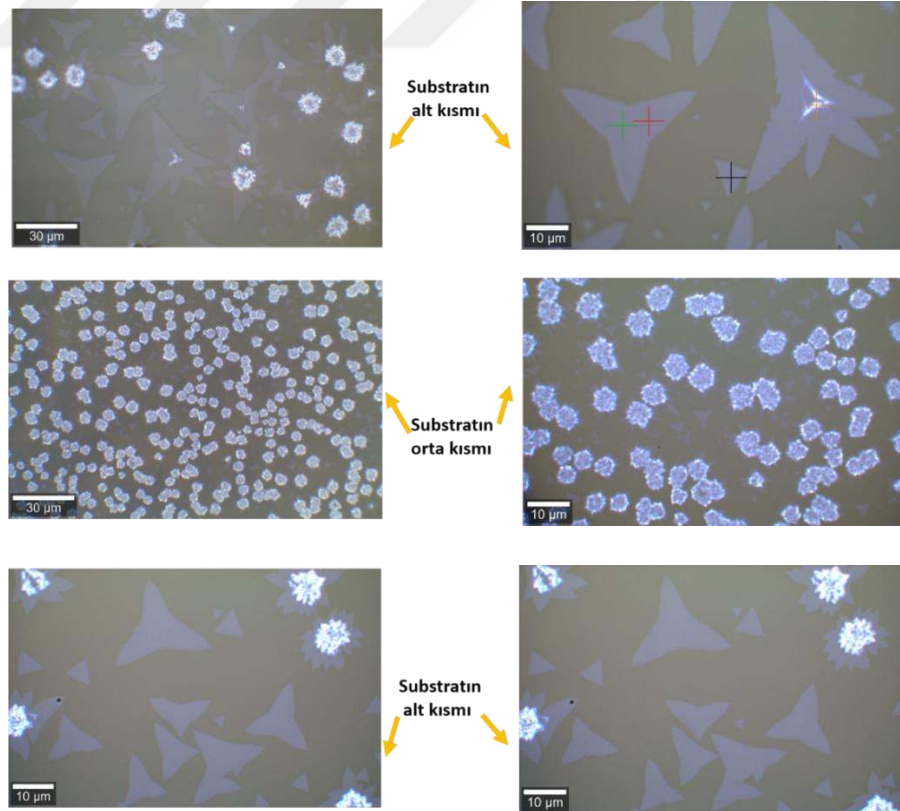
Cam		
Element	Ağırlık %	Atomik %
O K	51.58	64.65
Na K	9.56	8.34
Mg K	2.16	1.78
Al K	0.38	0.29
Si K	31.71	22.64
Ca K	4.61	2.31
Toplam	100.00	100.00

Tablo 4.3. Deneysel büyüme parametreleri

Deney düzeneği	Sülfür miktarı (Mg)	MoO ₃ Miktarı(mg)	Gaz (Azot) (scmm)	Büyüme (Growth) Sıcaklığı (°C)	Basınç (Torr)	Büyüme (Growth) Zamanı(dk)
Farklı Proses aralıkları	250-500	1-10	100-500	700-900	700-750	5-10
1	500	4	400	750	750	5
2	500	4	400	730	750	5

4.2.1. Ölçüm analiz sonuçları

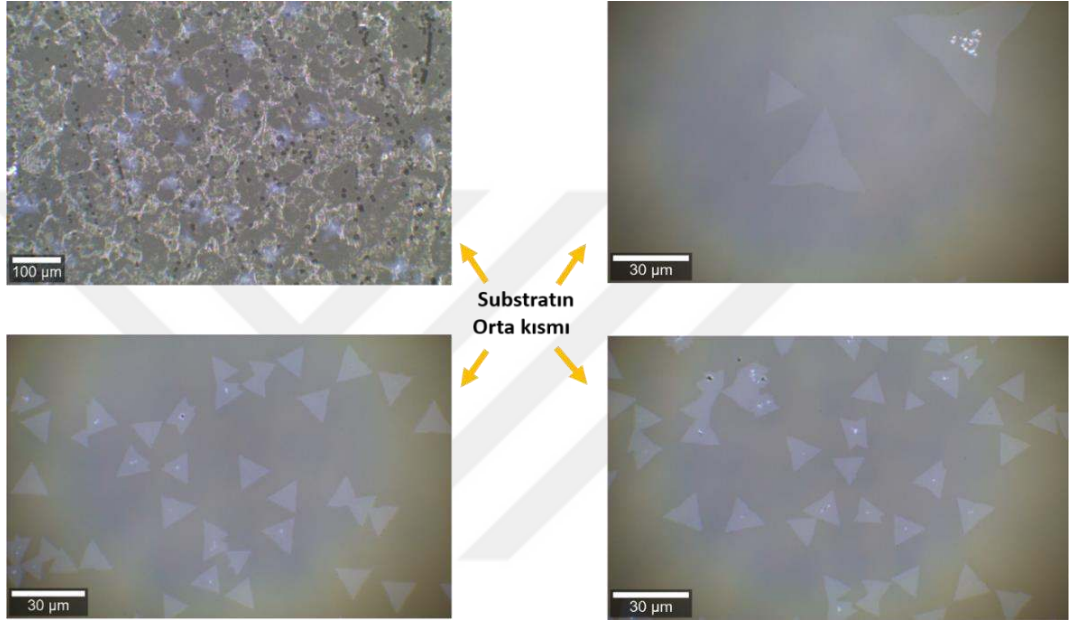
1 No'lu. Deney sonuç analizleri;



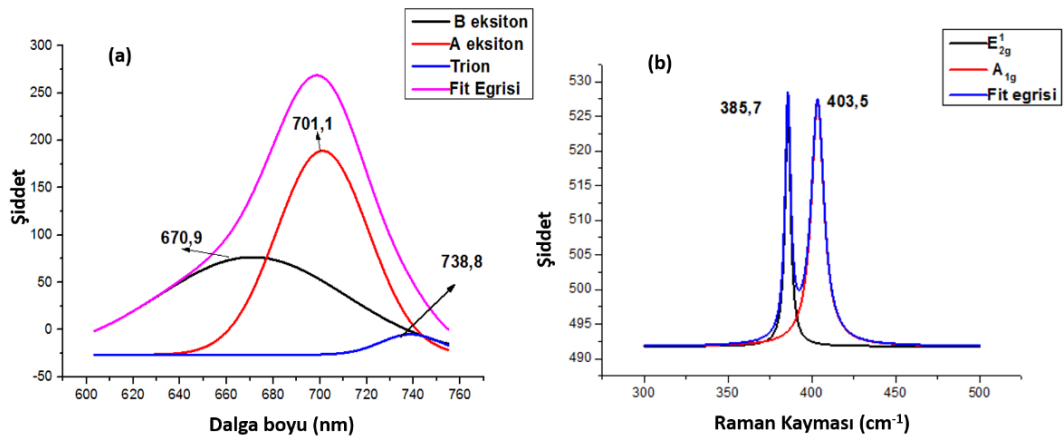
Şekil 4.6. Tabloda gösterilen 1 nolu deneyin optik mikroskop resimleri

Optik mikroskopta alınan görüntüler neticesinde, kullanılan konfigürasyonun MoS₂ yapılarının elde edilmesinde başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Alt taş olarak kullanılan cam üzerinde, düzgün dağılım gösteren tek katmanlı MoS₂ yapılarına rastlanmıştır. Ayrıca, bu yapıların büyüklüklerinin de farklılıklar gösterdiği gözlemlenmiştir. Alt taş üzerinde 40 µm ‘ye yakın büyüklüklerde MoS₂ yapılarına rastlanılmıştır.

2 No’lu. Deney sonuç analizleri;



Şekil 4.7. Optik mikroskop görüntüleri



Şekil 4.8. (a) PL analiz sonucu (b) Raman analiz sonucu

Laboratuvarımızda bulunan optik mikroskopta, üretilen malzemelerin aydınlık ve karanlık alan görüntüleri alınabilmektedir. Böylelikle, malzemelerin kusursuzluğu, şekilleri, büyüklükleri ve yüzey üzerindeki dağılımları hakkında detaylı bilgiler

edinilebilmektedir. Cam substrat üzerinde KBB yöntemi ile birçok deney yapılmıştır ve başarılı olan büyütme tabloda belirtilmiştir. Kullanılan konfigürasyon sonucunda elde edilen MoS₂ yapılarının farklı büyüklüklerde oldukları ve cam substrat üzerinde düzgün dağılarak, belirli bölgelerinde farklı büyüklüklerde MoS₂ yapıları gözlenmiştir. Deney sonucunda oluşan yapılar hakkında gerekli veriler verilmiştir.

Tek katmanlı MoS₂ yapıları için Raman pikleri E_{2g}^1 , A_{1g} olmak üzere iki tanedir. E_{2g}^1 piki Mo ve S atomları arasındaki düzlem-içi titreşimleri, A_{1g} piki ise S atomları arasındaki düzlem-dışı titreşimleri temsil etmektedir. Ölçüm sonuçlarına bakıldığında, Raman piklerinin tek katmanlı MoS₂ yapılarının Raman pikleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu pikler arasındaki mesafe 22 rel. 1/cm 'den küçük olduğunda, büyütülen malzemesinin tek katmanlı olduğu söylenebilmektedir. Fotoluminesans ölçümleri için, malzemeler belli dalga boylarında ışıma yapabilmektedir. Tek katmanlı MoS₂ malzemesi de 620 ve 635 nm dalga boyları arasında B-ekskiton, 670 ve 685 nm dalga boyları arasında A-ekskiton, 701 ve 695 nm dalga boyları arasında da trion (A^-) ışımaları yapmaktadır. Ölçüm sonuçlarına bakıldığında, Raman piklerinin tek katmanlı MoS₂ yapılarının Raman pikleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu da büyütülen MoS₂ yapılarının tek katmanlı yapılar olduğunu göstermektedir. Ayrıca, fotoluminesans spektrumuna bakıldığında, eksiton piklerinin, tek katmanlı MoS₂ fotoluminesans pikleri ile uyumlu olduğu gösterilmiştir. Aynı momentum değerinde gerçek valans bandının maksimum ve iletim bandının minimum olduğu doğrudan bant aralığı yarı iletkeninde rekombinasyon çok verimli bir işlemdir. Böylece çok iyi bir fotoluminesans şiddetine sahiptir. Atomik kuvvet mikroskopunu kullanarak MoS₂ yapılarının yüzey topografisi, kalınlığı ve pürüzlülüğü hakkında bilgi edinilmiştir. Ölçümler kontak mod özelliği ile lazer kaynağı yardımıyla 2 V' luk osilasyonlarla yapılmaktadır.

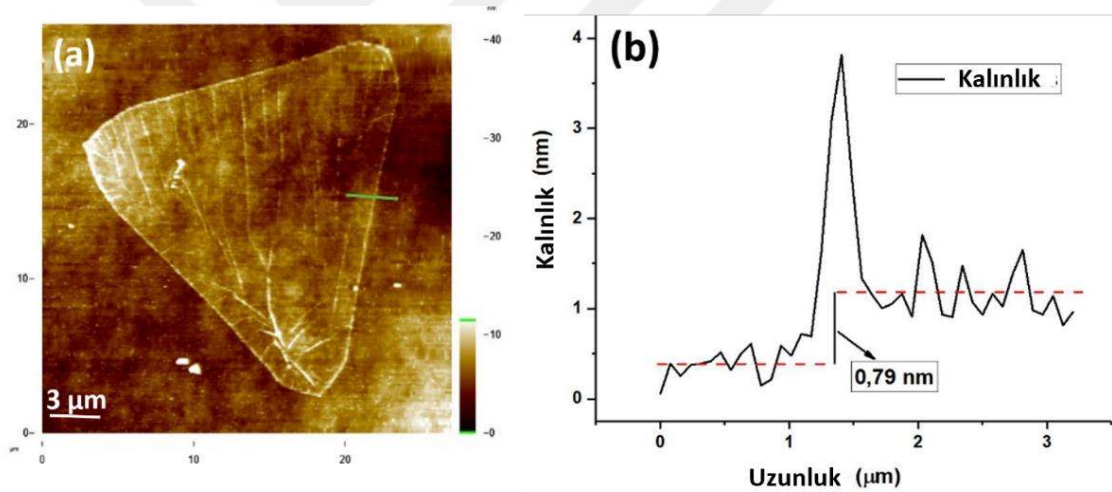
Bu sonuçlara bakıldığında sentez işleminin başarı ile tamamlandığı söylenebilir. Böylelikle, KBB yöntemi ile büyütülen MoS₂ yapılarının cam substrat üzerinde, tek katmanlı ve yüksek kaliteye sahip oldukları belirlenmiştir.

5.GENİŞ ALANLI MoS₂, WS₂ VE MoSe₂ TEK TABAKALI YAPILARIN CAM DESTEĞİYLE KBB YÖNTEMİYLE SiO₂ SUBSTRATI ÜZERİNDE BÜYÜTÜLMESİ

GMK yapıları (flake), GMK'ların yığinsal formundan mekanik aşındırma (kaldırma) ile elde edilebilir [3,51]. Açıkçası, bu yöntem küçük tek tip malzemelerin kullanıldığı alanlar pratik cihazlar ve uygulamalar için kullanımlarını sınırladığından, ölçeklenebilir değildir [13,49]. Sıvı-faz eksfoliasyonun dezavantajı, pullar arasında ve filmlerin büyük bir düzlem içi direncinde üst üste gelmesine neden olan pulların büyüklüğüdür. Kimyasal buhar biriktirme (KBB), yüksek kalitedeki GMK'ların sentezlenmesi için mevcut endüstriyel işlemlere ve ekonomik yönetime entegre edilmesi nispeten kolaydır. Tek katmanlı MoS₂, WS₂ ve MoSe₂ pulları(flake) üretmek için KBB yönteminin çalışma prensibi; MoO₃ veya WO₃ ve S veya Se, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girerek, bu tek tabakalı GMK'ların farklı substratlarda büyümesine yol açar [54,80]. Substrat Si / SiO₂, safir, cam vb. olabilir [9,16]. Si / SiO₂'de büyütülen alanlar iyi optik ve elektriksel özelliklere sahiptir ve genellikle, bunları yarı iletken cihazların birçoğunun Si / SiO₂'de üretilmesi nedeniyle transfer etmeye gerek yoktur. Son zamanlarda, KBB büyütme yönteminde cam substratlar kullanılarak farklı GMK'ların büyümesiyle ilgili birçok çalışma yapılmıştır [9,79]. Bununla birlikte, yüksek yüzey kaplamalı geniş alan tek tabakalıları gibi umut verici sonuçlar olmasına rağmen, camı alttaş olarak tutmanın bir sakıncası vardır. Chen ve diğerleri erimiş cam üzerinde milimetre boyutlu tek katmanlı MoSe₂ kristallerinin hızlı bir şekilde büyüdüğünü belirtmişlerdir [9]. Cam substratı tutmak için Si / SiO₂ üzerine yerleştirilmiş bir Mo folyo parçası kullanılmıştır. Çalışmalarında milimetre boyutunda tek katmanlı MoSe₂ pulları(flake) üretmişlerdir ve erimiş camın, geniş alanda büyümesi için düşük yoğunluklu çekirdeklenme sağlayan düşük bir kusur yoğunluğu ile pürüzsüz bir yüzey elde ettiğini iddia etmişlerdir. Aynı grup, 1050 ° C'lik bir büyüme sıcaklığında, tek tabakalı MoS₂'de MoS₂ paternlerinin homoepitaksiyel büyümesini sağlamıştır [8]. Büyüme sürecinde, Mo kaynağı olarak işlev gören erimiş cam substratın üzerine bir parça Mo folyo yerleştirilmiştir. Camdaki iyonik bileşikler Mo folyoyu paslandırdı, böylece Mo'nun buharlaşmasına yardımcı oldu ve yüz yüze metal bir öncü besleme yolu oluşturdu. Young ve diğ. Soda-kireç(soda-lime) camında yüksek oranda homojen bir tek tabakalı(monolayer) MoS₂ film büyüttüştür. Kalsiyum ve sodyumun GMK'ların büyümesi üzerindeki etkisini araştırmak için, sodyum ve kalsiyum içeren çözeltileri test

etmişlerdir ve sodyumun büyüme üzerinde önemli bir etkisi olduğunu, ancak kalsiyumun büyüme üzerindeki etkisinin önemsiz olduğunu gösterdiler. Bu çalışmada ayrıca sodyum (Na) 'nın, KBB ile GMK materyallerinin büyümesi üzerine yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile katalitik etkisinin olduğunu doğruladılar [79].

Bu çalışmada, söz konusu çalışmalardan farklı olarak, tek tabakalı MoS_2 , MoSe_2 ve WS_2 pulları ve yüksek kaplamalı filmler elde etmek ve tekrarlanabilen üretim olabilmesi için katalizör olarak bir cam parçası kullanılmıştır. Farklı kompozisyonlardaki iki farklı camın, tek tabakalı MoS_2 , WS_2 ve MoS_2 'nin büyümesi üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Büyüme, oluşumlarda çatlaklara ve kirlenmeye neden olan tek katmanlı GMK'nın transfer işleminden kaçınılarak Si / SiO_2 substratı üzerinde meydana gelmektedir. Şekil 5.1'de gösterildiği gibi, cam üzerinde KBB ile büyütülen transfer edilmiş MoS_2 materyalinin AKM topografya görüntüsü ile kanıtlanmıştır.



Şekil 5.1. MoS_2 'nin AFM görüntüsü cam ile büyütüldü ve Si / SiO_2 'ye aktarıldı ve (b) MoS_2 'nin yükseklik profili (a) üzerindeki yeşil çizgiden alınmıştır

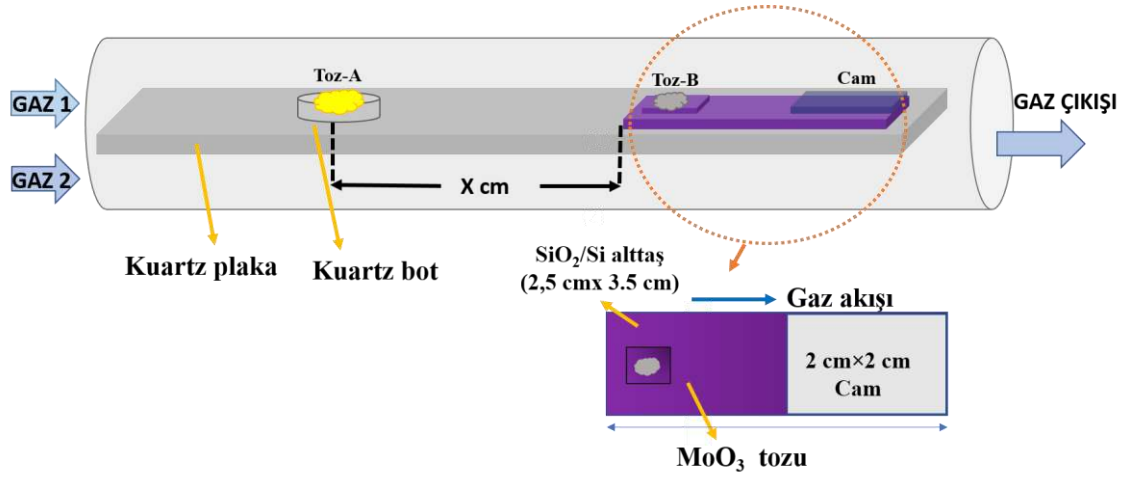
Deneylerimizde, farklı cam yapılarının etkisini gözlemlemek için iki tür cam kullanılmıştır. Bu camlar düşük maliyetli ve erişimi kolay olduğu için seçilmiştir. Enerji dağıtıcı spektroskopi (EDS) analizine göre, bu iki cam tipinin (Cam-1 ve Cam-2) yapıları Tablo 5.1'de gösterilmektedir. Cam-1, Cam-2'ye kıyasla daha yüksek sodyum konsantrasyonu içerir, diğer yandan, Cam-2, de Cam-1'den daha yüksek alüminyum konsantrasyonu içerir. Ayrıca, Cam-1 magnezyum ve kalsiyum içerir, Cam-2 bu elementleri içermez; Cam-2 potasyum, titanyum ve çinko içerir fakat Cam-1 içermez.

Tablo 4.4. Cam-1 ve Cam-2'nin EDS analiz sonuçları

Cam-1			Cam-2		
Element	Ağırlık %	Atomik %	Element	Ağırlık %	Atomik %
O K	51.58	64.65	O K	60.53	73.55
Na K	9.56	8.34	Na K	5.61	4.74
Mg K	2.16	1.78	Al K	1.92	1.39
Al K	0.38	0.29	Si K	25.22	17.46
Si K	31.71	22.64	K K	3.62	1.80
Ca K	4.61	2.31	Ti K	1.33	0.54
			Zn K	1.77	0.53
Toplam	100.00	100.00	Total	100.00	100.00

Büyüme işleminde kullanılan camın boyutu, 0.13-0.16 mm kalınlığında 2 cm x 2 cm'de sabit tutulur ve iki adet Si / SiO₂ substrat (300 nm, p tipi) deney konfigürasyonunda kullanılmıştır. Toz-A, bir kuvars botunda bulunur ve Toz-B, Si / SiO₂ substratına (1 cm x 1 cm, Substrat-2 olarak adlandırılmıştır) yerleştirilir. Cam parçası, Şekil 5.2'de şematik olarak gösterildiği gibi Si / SiO₂ substratı üzerine yerleştirilir. Bir kontrol deneyi olarak; malzemelerin üçü için cam kullanmadan aynı deney parametreleri kullanılmıştır ve aynı miktarlarda, gaz, sıcaklık, toz miktarları, basınç ve büyüme zamanlarının aynı olduğu deneysel prosedür tekrarlanmıştır.

Büyüme öncesi, Si / SiO₂ substratları ve camları standart üç solvent temizleme prosedürü (aseton,alkol,su) kullanılarak temizlenir. Tek tabakalı GMK yapılarının büyümesi için taşıyıcı gaz karışımı olarak dakikada 95 standart santimetreküp (sccm) argon (Ar) ve 5 sccm hidrojen (H₂) gazları kullanılır [80].



Şekil 5.2. KBB deney konfigürasyonu ve bu deneylerde kullanılan substratın şematik gösterimi.

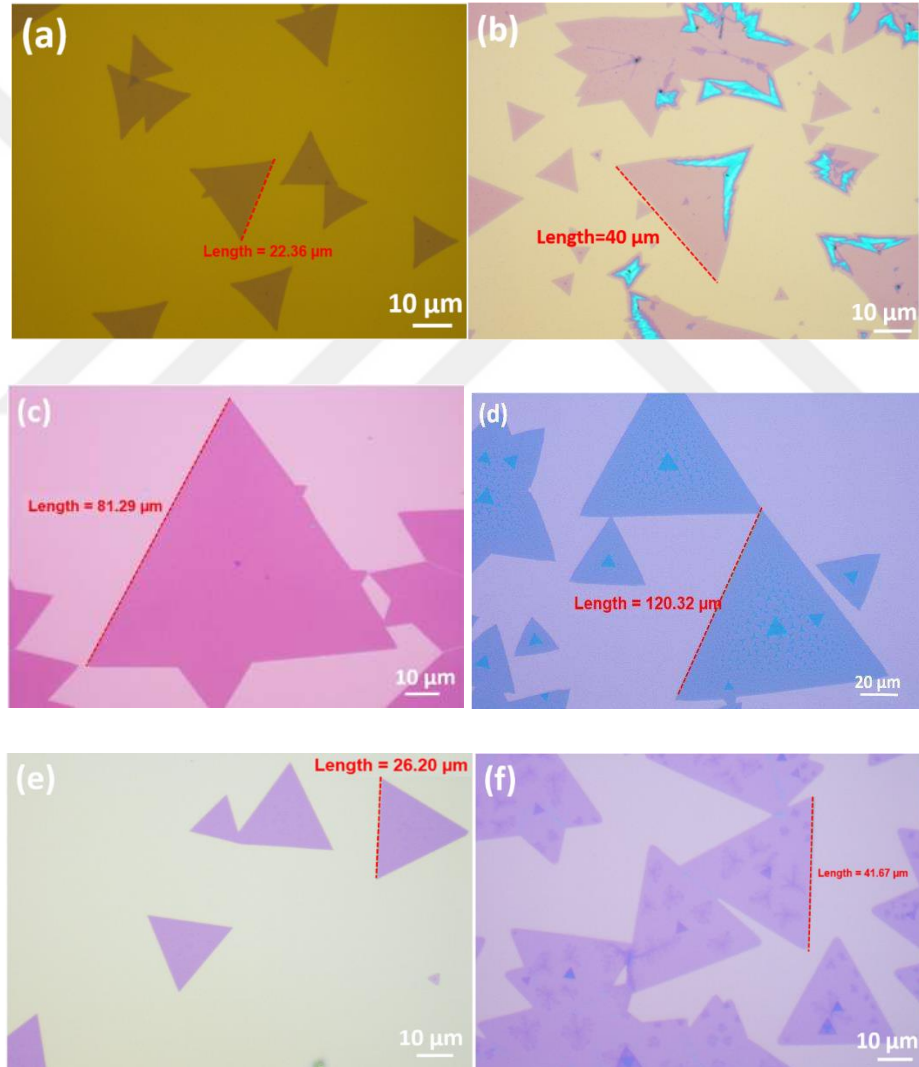
MoS₂, MoSe₂ ve WS₂ için, Toz A, 500 mg kükürt tozunu (Sigma-Aldrich, %99,98), selenyum tozunu (Sigma-Aldrich, %99,5) ve kükürt tozunu (Sigma-Aldrich, %99,98) ve Toz-B'yi temsil eder. Tablo 3'te sıralandığı gibi, sırasıyla 4 mg MoO₃ tozu (Sigma-Aldrich, %99.995), MoO₃ tozu (Sigma-Aldrich, %99.995) ve WO₃ tozu (Sigma-Aldrich, %99.995) temsil eder. Şekil 1'deki "X" olarak gösterilen Toz-A ve Toz-B arasındaki mesafe, MoS₂, MoS₂ ve WS₂ için sırasıyla 16 cm, 16 cm ve 18 cm olarak ayarlanmıştır. MoS₂ için büyüme sıcaklığı 700°C, basınç 740 Torr'dur. WS₂ için büyüme sıcaklığı 900°C, basınç 730 Torr'dur.

Tablo 5.5. Deneyisel büyüme parametreleri

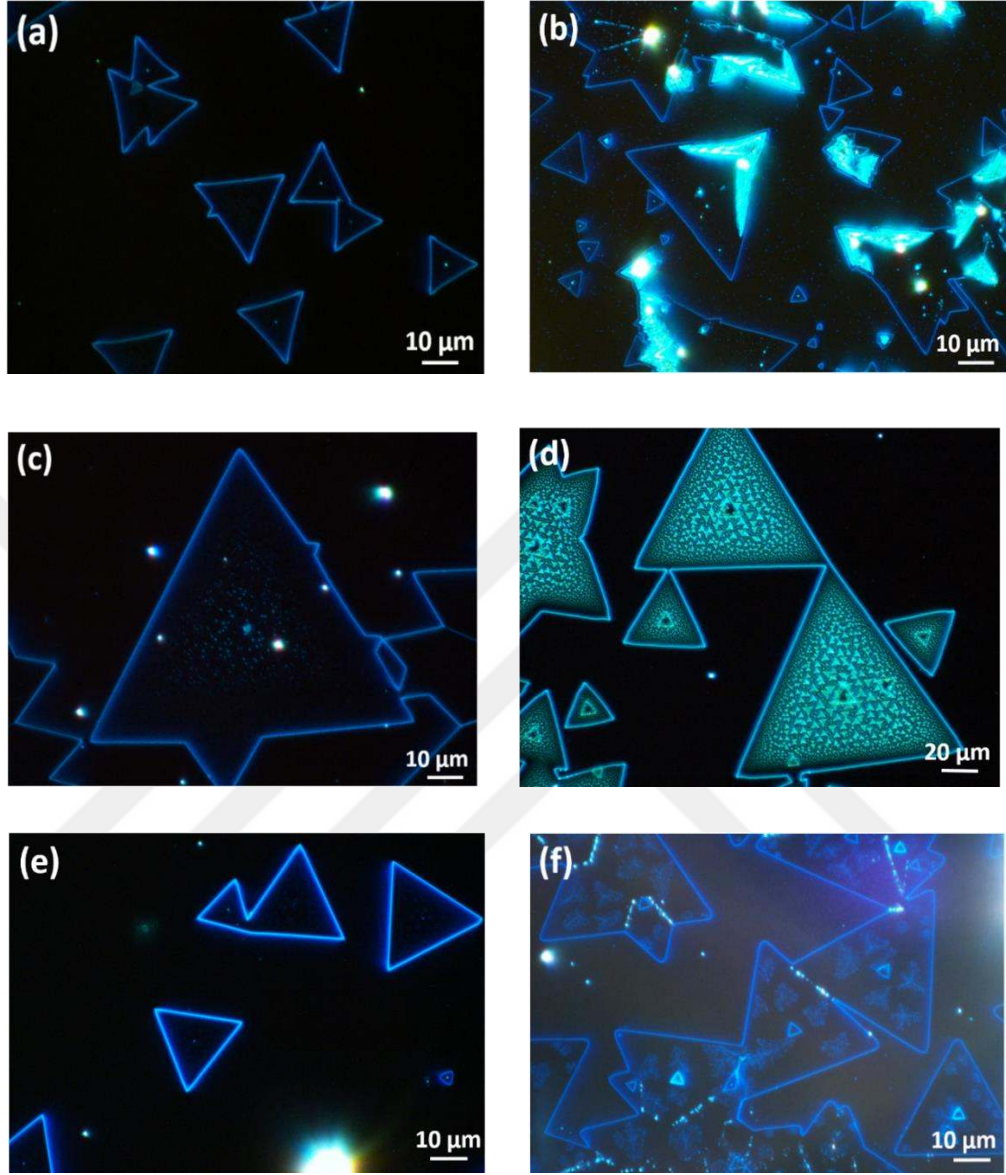
	Toz -A (500 mg)	Toz -B (4 mg)	Uzaklık X (cm)	Büyüme (Growth) Sıcaklığı (°C)	Basınç (Torr)	Büyüme (Growth) Zamanı(min)
MoS₂	S	MoO ₃	16	700	740	6
MoSe₂	Se	MoO ₃	16	900	730	5
WS₂	S	WO ₃	18	900	740	3

5.2. Ölçüm Analiz Sonuçları

Cam-1 ve Cam-2 ile büyütülen MoS_2 , MoSe_2 ve WS_2 pullarının optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.3 'te gösterilmektedir. Şekil 5.4'te bu malzemelerin karanlık alan (dark field) görüntüleri gösterilmektedir. Cam-1 ile büyütülmüş deneylerde yapılar yüzeyde daha homojen, Cam-2 ile büyütülen yapılarda ise kenarlarda yığınsal MoS_2 yapılarının oluşumları ve homojen olamayan merkezlerde de daha küçük pul (flake) yapılarının oluşumu gözlenmiştir. Bu yapıların karanlık alan görüntüleri, kristal sınırları (grain boundaries), yüzey kusurları ve GMK malzemelerinin üst üste gelip gelmediği hakkında bilgi vermektedir [53].

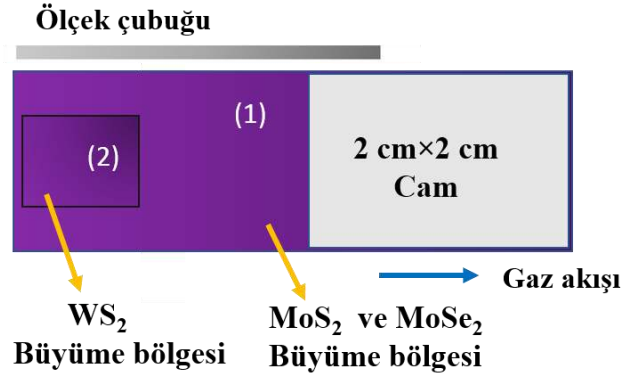


Şekil 5.3. (a) Cam-1 ile MoS_2 'nin (b) Cam-2 ile MoS_2 'nin, (c) Cam-1 ile MoSe_2 'nin (d) Cam-2 ile MoSe_2 'nin (e) Cam-1 ile WS_2 ve (f) Cam-2 ile WS_2 'nin optik mikroskop görüntüleri



Şekil 5.4. (a) Cam-1 ile MoS_2 'nin (b) Cam-2 ile MoS_2 'nin, (c) Cam-1 ile MoSe_2 'nin (d) Cam-2 ile MoSe_2 'nin (e) Cam-1 ile WS_2 ve (f) Cam-2 ile WS_2 'nin karanlık alan görüntüleri

Şekil 5.5 'da tek tabakalı GMK yapılarının substratlarda hangi bölgelerde büyüdüğü gösterilmektedir. MoS_2 ve MoSe_2 yapılarının Substrat-1 üzerinde büyümesi gerçekleşmektedir. GMK yapıların (flake) büyüklüğü arttıkça rengi koyulaşmış ve sayıları artmıştır. MoSe_2 yapılarının, cam çevresinde daha yoğun ve daha büyük fakat camdan uzaklaştıkça boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir. WS_2 yapılarının büyümesi ise aynı şekilde gösterilen Substrat-2'de gerçekleşmiştir.



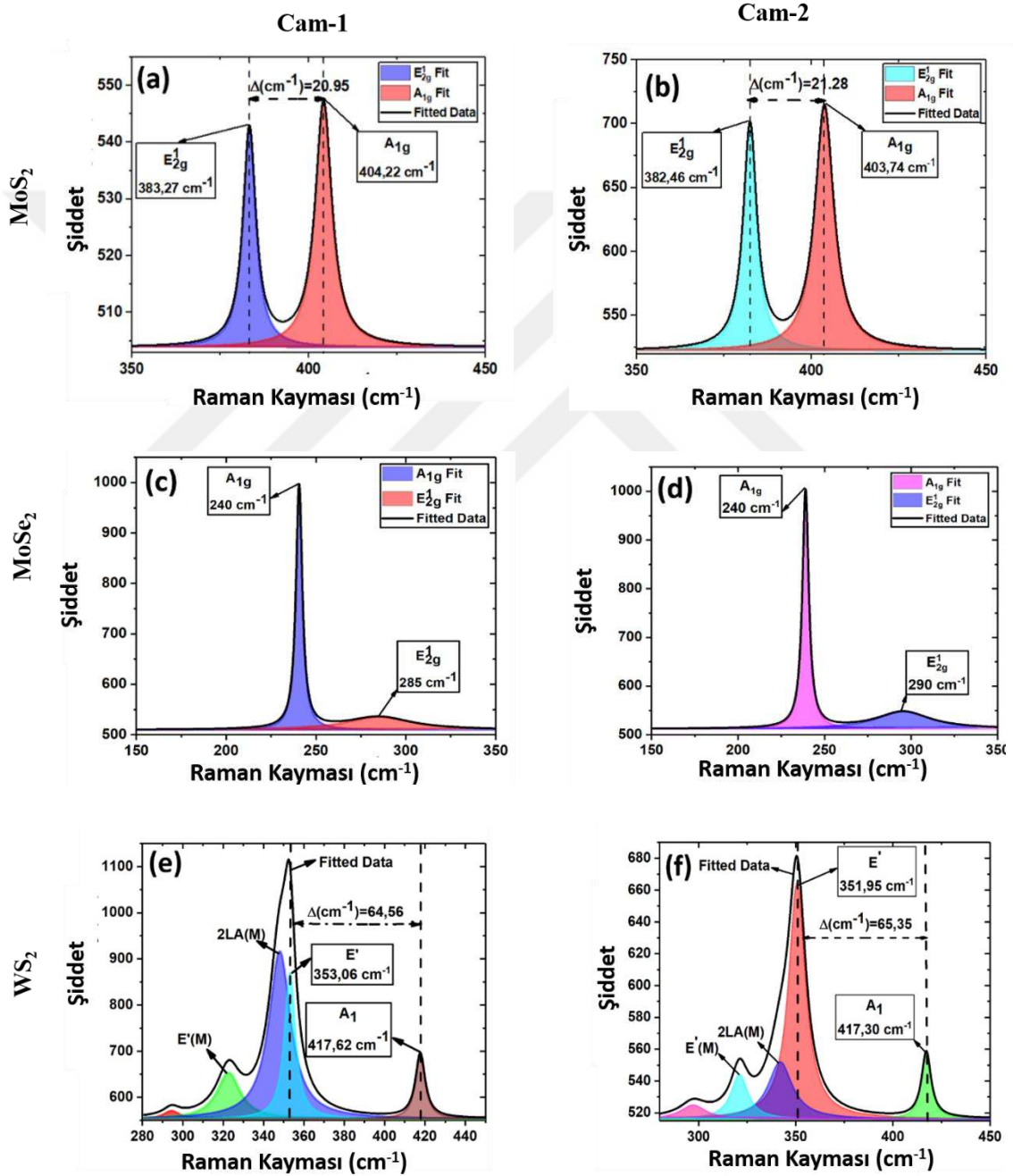
Şekil 5.5. Deneylerin substrat üzerindeki büyüme bölgeleri

Cam-1 ve Cam-2 kullanılarak tek tabakalı GMK malzemelerinin büyütme deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçları karşılaştırdığımızda, Cam-1 ile yapılan deneylerde oluşan yapıların daha temiz homojen yüzeylere sahip olduğu, yüzeylerde tohum (seed) veya küçük yapıların olmadığı gözlemlenmiştir.

Cam-1 ile yapılan deneylerde MoS₂ yapılarının ortalama boyutu ~ 30 µm, Cam-2 ile yapılan deneylerde yaklaşık olarak ~ 50 µm bulunmuştur. Cam-1 ile büyütülen deneylerde MoSe₂ yapılarının ortalama boyutu ~80 µm ve Cam-2 ile büyütülen deneylerde ~ 120 µm bulunmuştur. Cam-1 ile yapılan deneylerde WS₂ yapılarının ortalama boyutu için ~ 50 µm, Cam-2 ile büyütülen deneylerde ise ~ 70 µm bulunmuştur. Camsız yapılan deneylerde MoSe₂ ve WS₂ yapıları için bir büyüme olmamıştır fakat çok küçük katmanlı MoS₂ yapıları olduğunu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, camların yapısındaki Na,K ve Ca gibi bazı elementlerin daha önce yapılan çalışmalarla uyumlu olduğunu ve camın büyüme üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu göstermektedir. Bu metaller, GMK malzemelerinin büyüme prosesinde promotor olarak görev yapmaktadır [79].Aşağıdaki şekilde deney sonuçlarının Raman spektrumu, Cam-1 ve Cam-2'nin MoS₂ (E¹_{2g} ve A_{1g}), MoSe₂ (A_{1g} ve E¹_{2g}) ve WS₂ (E'(M), 2LA (M), E' karakteristik sonuçları gösterilmiştir [65].

MoS₂ ve WS₂ katmanlarının sayısı, E ve A modları arasındaki Raman kayma farklarından (raman shift) tahmin edilir. Diğer taraftan, MoSe₂ yapısı için katman sayısı A_{1g} modundan belirlenir. E ve A modları arasındaki Raman kayma farkları, MoS₂ için $20.95 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ve WS₂ için $64.5 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. MoSe₂ için A_{1g} $240 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$, E¹_{2g} $285 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ modları bulunmuştur [2,65]. Cam-2 kullanılarak yapılan deneylerde Raman kayma farkları E ile A arasındadır ve MoS₂ için $21.28 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ve

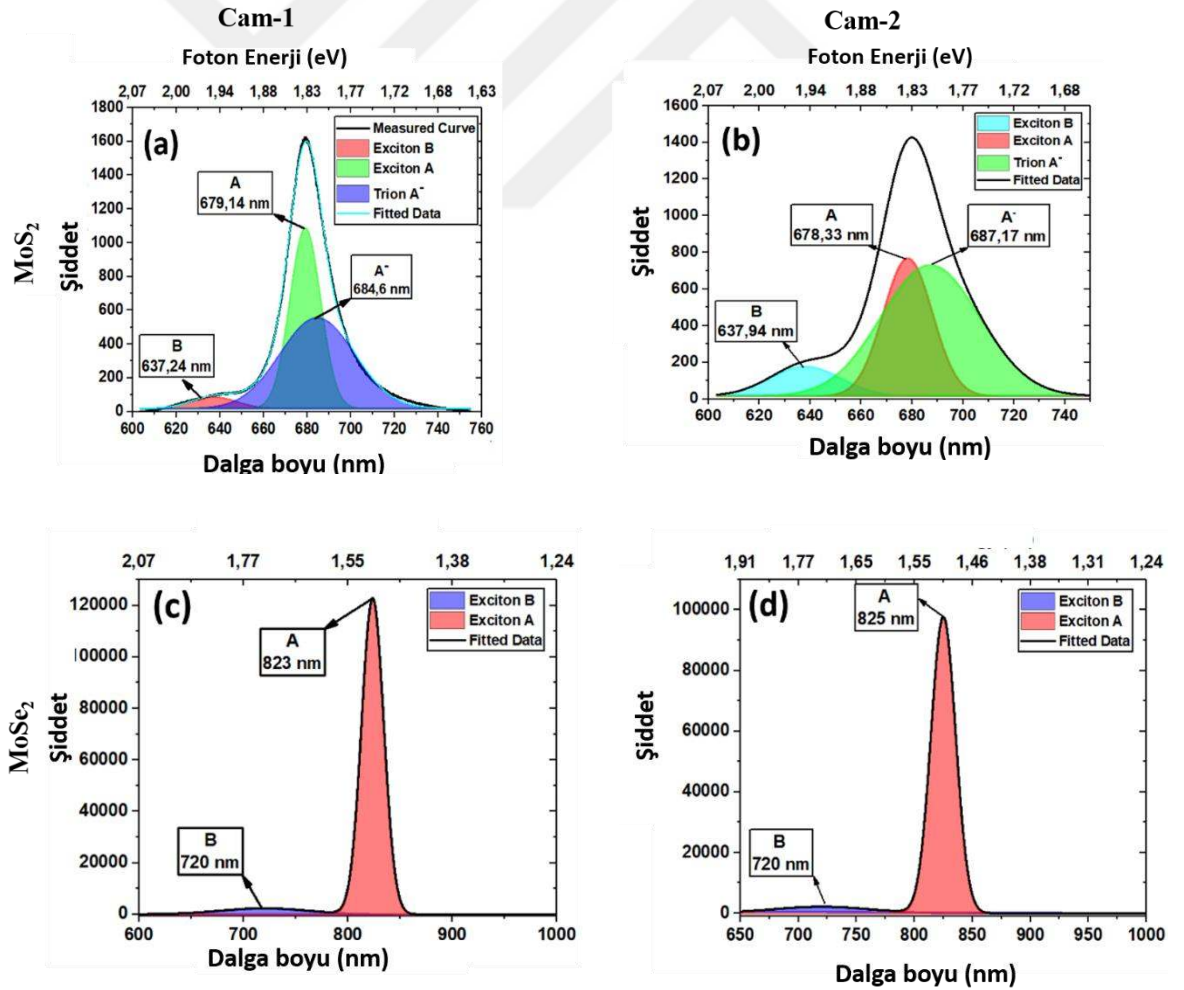
WS₂ için $65.35 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$, MoSe₂ için ise A_{1g} $240 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ve E_{2g}^1 $290 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ bulunmuştur. Bu sonuçlar MoS₂, WS₂ ve MoSe₂ yapılarının Cam-1 ile yapılan deneyler sonucu oluşan yapıların tek katmanlı olduğunu göstermektedir (W. Shi et al., 2016). Bu sonuçlar, bu tek tabakalı GMK malzemelerinin, cam olmadan KBB ile büyütülen tek tabakalı yapılarıyla, önceki çalışmalardan da görüldüğü üzere aynı değerlere sahip olduğunu göstermektedir [53,71,80].

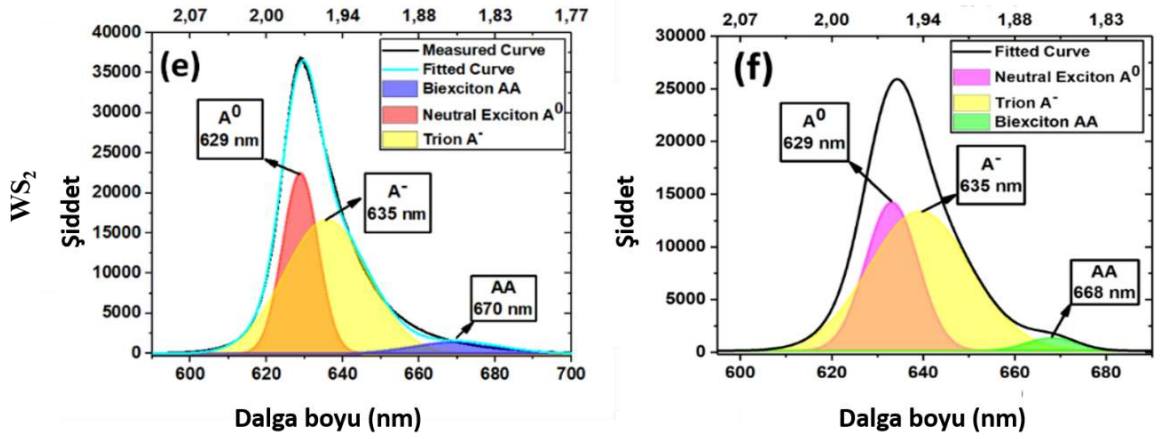


Şekil 5.6. Raman spektrumları (a) Cam-1 ile MoS₂, (b) Cam-2 ile MoS₂, (c) Cam-1 ile MoSe₂, (d) Cam-2 ile MoSe₂, (e) Cam-1 ile WS₂, (f) Cam-2 ile WS₂

Tek katmanlı MoS₂, MoSe₂ ve WS₂ yapılarının PL ölçümleri oda sıcaklığında 2.33 eV (532 nm) bir uyarma dalga boyu lazeri kullanılarak yapılmıştır ve ölçülen malzemelerin PL spektrumu Gauss eğrilerine göre çözülür. Sonuçlar, cam kullanılmadan tek tabakalı MoS₂, MoSe₂, WS₂'nin büyümesiyle ilgili literatürdeki önceki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür [80]. MoS₂, MoSe₂ ve WS₂ yapılarının PL ölçümleri aşağıdaki şekilde gibidir.

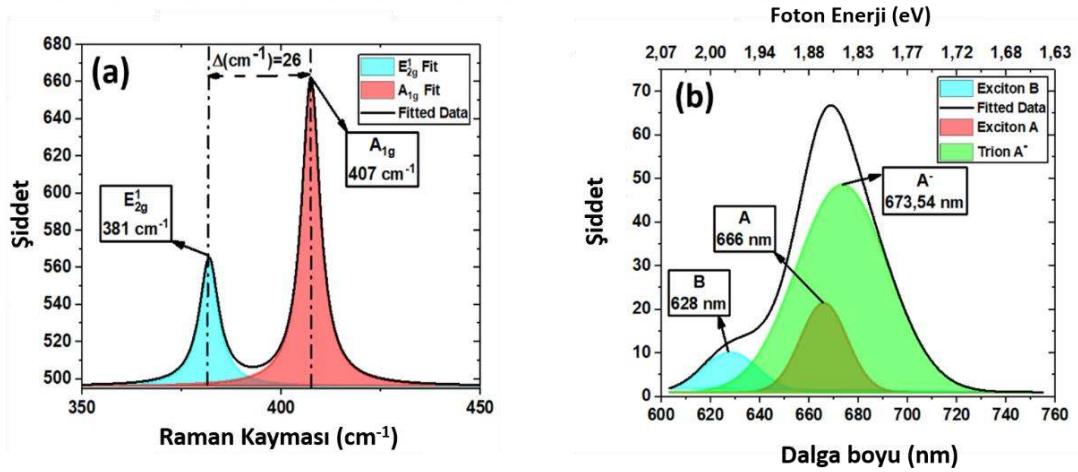
Cam-1 ile büyütülen deneylerde MoS₂'nin PL değerleri, 679.1 ± 1 nm'de (1.83 eV) A-ekstion, 637.2 ± 1 nm'de (1.95 eV) B-ekstion, A- trion'da; 684.6 ± 1 nm (1.81 eV) ve Cam-2 ile büyütülen deneylerde MoS₂'nin PL değerleri; 678.3 ± 1 nm'de A- ekstion (1.82 eV), 637.9 ± 1 nm'de (1.94 eV) B-ekstion, 687.1 ± 1 nm'de (1.80 eV) A- trion. Bu MoS₂ yapılarının PL merkezleri neredeyse aynıdır ve her iki materyal de tek tabakalıdır [83].





Şekil 5.7. Tek katmanlı MoS₂, MoSe₂ ve WS₂'nin PL spektrumları

Camsız MoS₂ büyüme deneylerinde çok katmanlı küçük yapılar (<1 μm) elde edilmiştir. A modları arasındaki Raman kayma farklarının, MoS₂ için $26 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ olması, çok katmanlı yapı olduğunu belirtir. Aynı MoS₂'nin PL merkezleri, 666 nm'de A-eksitonu (1.86 eV), 628 nm'de B-eksitonu (1.97 eV), 673 nm'de (1.84 eV) A-trionu değerleri bulunmuştur. Aşağıdaki şeklin b şikkındaki PL analizi, yapıların tek katmanlı olmadığını göstermiştir [38].

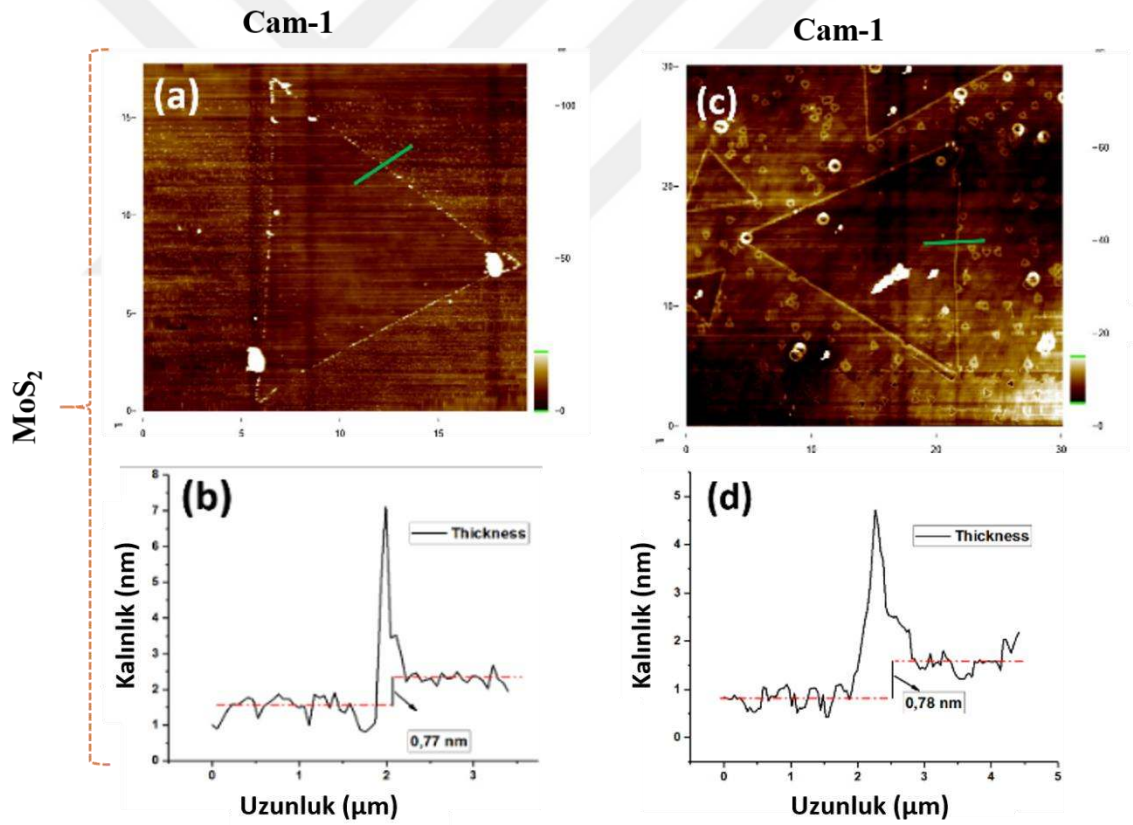


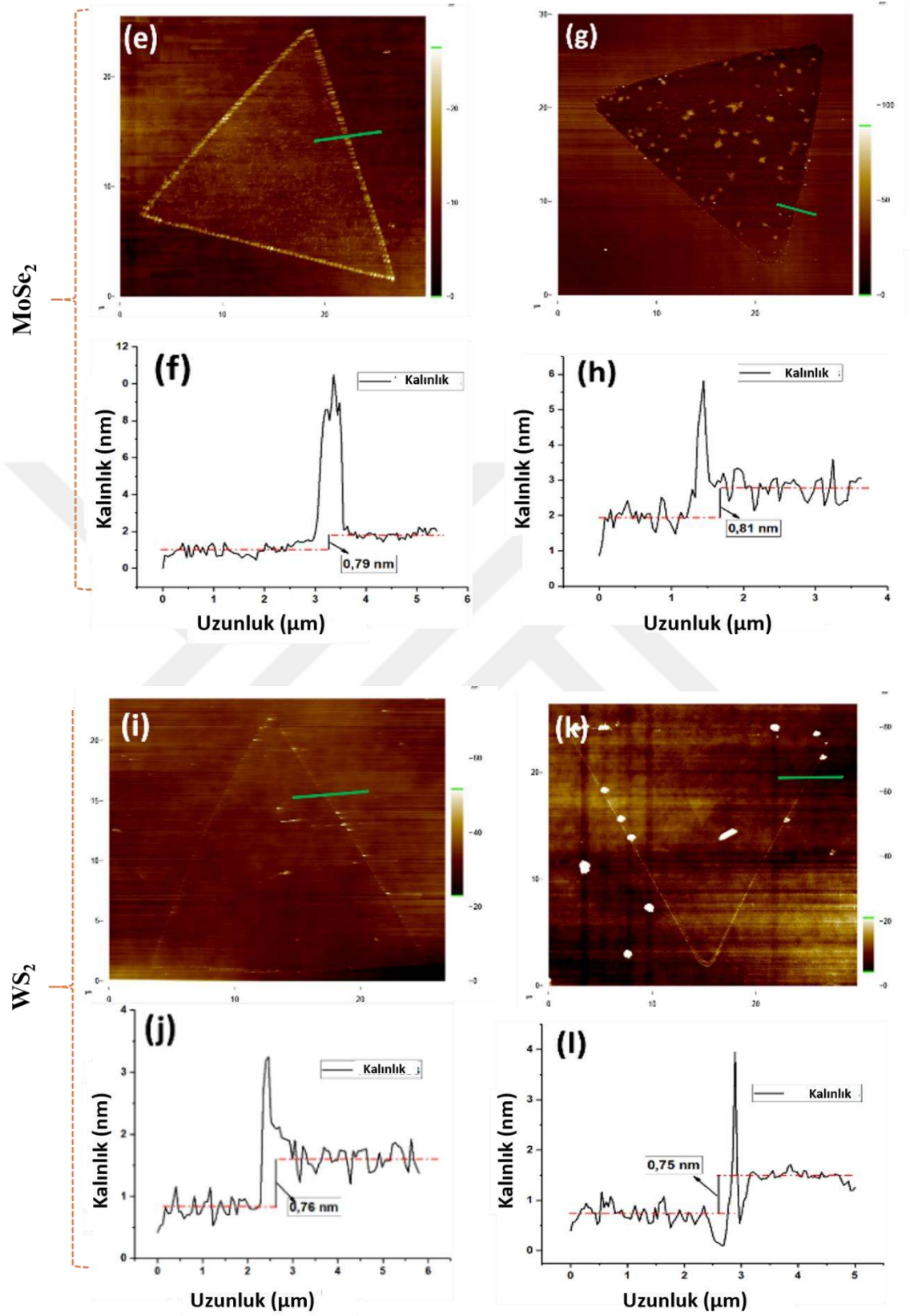
Şekil 5.8. (a). MoS₂'nin camsız Raman spektrumu, (b) PL spektrum sonuçları

Cam-1 ve Cam-2 ile yapılan deneylerde, MoS₂, MoSe₂, WS₂ üçgenlerinin AKM görüntülerini ve bu üçgenlerin basamak yükseklik (step height) profili aşağıdaki şekilde gösterilmektedir. MoS₂ deneylerinde tek tabaka olarak belirlenen üçgenlerin kalınlıkları; Cam-1 ile yapılan deneyde 0.77 nm ve Cam-2 ile yapılan deneyde ise 0.78 nm olduğu bulunmuştur. MoSe₂ üçgenlerinin kalınlığı 0.79 nm ve 0.81 nm, S₂ yapılarının kalınlığı

0.76 nm ve 0.75 nm olarak bulunmuştur. Bu değerler sonucunda üçgenlerin tek tabakalı olduğu sonucuna varabiliriz.

Çalışmamızda kullanılan KBB büyüme konfigürasyonundan dolayı bütün şekillerde yapıların kenarlarında çok fazla topaklanma olduğu görülmektedir. Cam-2 ile yapılan büyüme karşılaştırıldığında, AKM ölçümlerinde tek tabaka GMK'ların merkezlerinde ve kenarlarındaki tohumlar(seed) daha belirgindir. MoSe₂ ve WS₂ pullarındaki tohum oluşumlarının AKM ölçümleri gösterilmektedir. Herhangi bir cam kullanılmadan yapılan deneylerde MoS₂ yapılarının AKM görüntüleri ve bu yapıların basamak yükseklik profili (step height profile), aşağıdaki şekilde gösterilmektedir. MoS₂ yapısının herhangi bir cam parçası olmadan kalınlığının çok katmanlı olarak belirlenen 10.2 nm olduğu bulunmuştur.





Şekil 5.99. MoS_2 yapısının (a), (c) AFM görüntüsü (b), (d) yükseklik görüntüsü, MoSe_2 yapısının (e), (g) AFM görüntüsü, (f), (h) yükseklik görüntüsü, WS_2 yapısının (i), (k) AFM görüntüsü (j), (l) yükseklik görüntüsü

Sonuç olarak, tek katmanlı GMK yapılarının KBB ile büyümesi üzerindeki cam etkisini rapor ediyoruz. Tüm bu deneylerde, cam ilk kez katalizör olarak kullanılır. Bu deneyler, geniş bir alana ve yüksek yüzey kaplamalı yüksek kaliteli yapılara(flake) sahip tek katmanlı MoS₂, WS₂ ve MoSe₂'nin hemen hemen aynı konfigürasyon kullanılarak büyütme yapacağımızı kanıtlamaktadır. Mikro-Raman spektroskopi ölçümlerinin sonuçlarında da görüleceği üzere, büyütülen tek tabakalı GMK materyallerinin Raman ve PL spektrumlarının Cam-1 ile yapılan deneylerdeki yoğunlukları Cam-2'den daha yüksektir. Optik görüntülerin, atomik kuvvet mikroskopi ve Raman Spektroskopi ölçümlerinin sonuçlarına bağlı olarak, Cam-1 ile büyütülen GMK'nın daha homojen yüzeyleri olduğu sonucuna varabiliriz. KBB 'li tek tabakalı GMK malzemelerinin üretiminde karşılaşılan en büyük sorun olan tekrarlanabilirlik bu konfigürasyonla aşılmıştır. Ek olarak, bu yapılandırmalarda kullanılan cam değiştirilir ve cam içeriğinin pul(flake) oluşumunu nasıl etkilediğinin netleştirilmesine yardımcı olur.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, çalışmada tek tabakalı GMK malzemelerinden MoS₂, WS₂, MoSe₂ yapılarının, kimyasal buhar biriktirme tekniği ile çeşitli alt taşlar üzerinde büyüklük optimizasyonları yapılarak büyütmelemin geniş yüzey alana, yüksek kristal özelliklere, tekdüze tek katmanlı yapılara sahip olmak, kontrollü ve tekrarlanabilir hale getirilmesi sağlanmıştır. Tek katmanlı GMK yapıları Si/SiO₂, cam substratlar üzerinde büyütülmüştür. Ardından GMK yapılarının KBB ile cam ilk kez katalizör olarak kullanılıp büyümeler üzerindeki cam etkisi çalışılmıştır. Tüm bu deneylerde, Kimyasal buhar biriktirme tekniğiyle büyütülen yapıların laboratuvarımızda bulunan optik mikroskop, mikro-Raman spektroskopisi ve atomik kuvvet mikroskobu (AKM) cihazlarıyla karakterizasyonu yapılmıştır.

Optik mikroskopta, büyütülen malzemelerin aydınlık ve karanlık alan görüntüleri alınarak, üretilen malzemelerin alt taş üzerindeki dağılımları, malzemelerin büyüklükleri ve tekdüzeliği hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Raman spektroskopisi ölçümlerinde ise, üretilen malzemenin Raman piklerine bağlı olarak katman sayısı belirlenmekte ve fotoluminesans ölçümü alınarak malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. AKM ölçümleri sonucunda da malzemelerin kalınlıkları ölçülebilmekte ve malzemenin yüzey tomografisi ve pürüzlülüğü hakkında bilgi edinilebilmektedir.

Büyüme yapıları, oda sıcaklığında, 0,8'lik bir sayısal açıklığı (numerical aperture) ve Zeiss 50X mikroskop sahip olan bir Witec Alpha 300 R 300-Raman ve fotoluminesans (PL) spektroskopi sistemi kullanılarak analiz edilir. Bir 532 nm, 300 nm spot büyüklüğüne ve 0.5 mW lazer gücüne ve 1 s entegrasyon süresine sahip bir CW lazeri Raman spektrumları ve PL ölçümleri için kullanılır. Numunelerin morfolojisini incelemek için Nikon Eclipse LV100NDA mikroskop ile optik mikroskop ve karanlık alan optik görüntüleme teknikleri kullanılmaktadır.

Sonuç olarak nano boyutlara inildiğinde madde makro-boyutlardan çok daha farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler kazanmaktadır. Nano sistemlerin fabrikasyonu, karakterizasyonu ile daha önce varlığı bilinmeyen çeşitli fonksiyonlar ortaya çıkartılmakta bunların verimli bir şekilde insanlığın kullanımına sunulması ile de hayat standartlarında önemli ilerlemeler kaydedilmektedir.

Dolayısıyla 2D yarı iletken TMDC malzemeleri, dar bant aralığı, stabilite özelliği, yüksek yüzey / hacim oranı ve yüksek hareketlilik nedeniyle elektronik ve optoelektronik uygulamalarında büyük bir ilgi çekmektedir. Bu nedenle tez çalışmamızda yapılan tek tabakalı GMK malzemelerinin büyütülmesi ve karakterizasyon analiz sonuçların teknolojik uygulamalarda yol gösterici olabilmesi ümit edilmektedir.



KAYNAKÇA

- [1] Ateş, H., & Bahçeci, E. (2015). Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 3(2), 483-499.
- [2] Bay, M., Özden, A., Ay, F., & Perkgöz, N. K. (2019). Bandgap tuning of Monolayer MoS₂ (1-x) Se_{2x} alloys by optimizing parameters. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 99, 134-139.
- [3] Benameur, M., Radisavljevic, B., Heron, J., Sahoo, S., Berger, H., & Kis, A. (2011). Visibility of dichalcogenide nanolayers. *Nanotechnology*, 22(12), 125706.
- [4] Bilgin, I., Liu, F., Vargas, A., Winchester, A., Man, M. K., Upmanyu, M., . . . Mohite, A. D. (2015). Chemical vapor deposition synthesized atomically thin molybdenum disulfide with optoelectronic-grade crystalline quality. *ACS nano*, 9(9), 8822-8832.
- [5] Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9), 930.
- [6] Bruch, L. (2005). Evaluation of the van der Waals force for atomic force microscopy. *Physical Review B*, 72(3), 033410.
- [7] Chang, Y.-H., Zhang, W., Zhu, Y., Han, Y., Pu, J., Chang, J.-K., . . . Chiu, M.-H. (2014). Monolayer MoSe₂ grown by chemical vapor deposition for fast photodetection. *ACS nano*, 8(8), 8582-8590.
- [8] Chen, J., Zhao, X., Grinblat, G., Chen, Z., Tan, S. J., Fu, W., . . . Geng, D. (2018). Homoepitaxial Growth of Large-Scale Highly Organized Transition Metal Dichalcogenide Patterns. *Advanced materials*, 30(4), 1704674.
- [9] Chen, J., Zhao, X., Tan, S. J., Xu, H., Wu, B., Liu, B., . . . Liu, Y. (2017). Chemical vapor deposition of large-size monolayer MoSe₂ crystals on molten glass. *Journal of the American Chemical Society*, 139(3), 1073-1076.
- [10] Choi, S. Y., Yip, C. T., Li, G.-C., Lei, D. Y., Fung, K. H., Yu, S. F., & Hao, J. (2015). Photoluminescence enhancement in few-layer WS₂ films via Au nanoparticles. *AIP advances*, 5(6), 067148.
- [11] Choi, W., Choudhary, N., Han, G. H., Park, J., Akinwande, D., & Lee, Y. H. (2017). Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3), 116-130.
- [12] Chow, P. K., Jacobs-Gedrim, R. B., Gao, J., Lu, T.-M., Yu, B., Terrones, H., & Koratkar, N. (2015). Defect-induced photoluminescence in monolayer semiconducting transition metal dichalcogenides. *ACS nano*, 9(2), 1520-1527.
- [13] Coleman, J. N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S. D., King, P. J., Khan, U., . . . Smith, R. J. (2011). Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 331(6017), 568-571.

- [14] De Arco, L. G., Zhang, Y., Kumar, A., & Zhou, C. (2009). Synthesis, transfer, and devices of single-and few-layer graphene by chemical vapor deposition. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 8(2), 135-138.
- [15] Denk, W., & Horstmann, H. (2004). Serial block-face scanning electron microscopy to reconstruct three-dimensional tissue nanostructure. *PLoS biology*, 2(11), e329.
- [16] Dumcenco, D., Ovchinnikov, D., Marinov, K., Lazic, P., Gibertini, M., Marzari, N., . . . Chen, M.-W. (2015). Large-area epitaxial monolayer MoS₂. *ACS nano*, 9(4), 4611-4620.
- [17] Eaton, P., & West, P. (2010). *Atomic force microscopy*: Oxford university press.
Eda, G., Yamaguchi, H., Voiry, D., Fujita, T., Chen, M., & Chhowalla, M. (2011). Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano letters*, 11(12), 5111-5116.
- [18] Fang, H., Chuang, S., Chang, T. C., Takei, K., Takahashi, T., & Javey, A. (2012). High-performance single layered WSe₂ p-FETs with chemically doped contacts. *Nano letters*, 12(7), 3788-3792.
- [19] Fang, H., Yang, Z., Wang, Y., Dai, T., Sang, L., Zhao, L., . . . Zhang, G. (2008). Analysis of mass transport mechanism in InGaN epitaxy on ridge shaped selective area growth GaN by metal organic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 103(1), 014908.
- [20] Gardeniers, J. G., Tilmans, H., & Visser, C. (1996). LPCVD silicon-rich silicon nitride films for applications in micromechanics, studied with statistical experimental design. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(5), 2879-2892.
- [21] Geim, A. K., & Grigorieva, I. V. (2013). Van der Waals heterostructures. *nature*, 499(7459), 419.
- [22] Giannazzo, F., Greco, G., Roccaforte, F., & Sonde, S. (2018). Vertical transistors based on 2D materials: Status and prospects. *Crystals*, 8(2), 70.
- [23] Gupta, A., Sakthivel, T., & Seal, S. (2015). Recent development in 2D materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, 73, 44-126.
- [24] Haynes, C. L., McFarland, A. D., & Van Duyne, R. P. (2005). Surface-enhanced Raman spectroscopy. In: ACS Publications.
- [25] Huang, S., Ling, X., Liang, L., Kong, J., Terrones, H., Meunier, V., & Dresselhaus, M. S. (2014). Probing the interlayer coupling of twisted bilayer MoS₂ using photoluminescence spectroscopy. *Nano letters*, 14(10), 5500-5508.
- [26] Huo, N., Gupta, S., & Konstantatos, G. (2017). MoS₂-HgTe quantum dot hybrid photodetectors beyond 2 μ m. *Advanced materials*, 29(17), 1606576.

- [27] Huo, N., Yang, Y., & Li, J. (2017). Optoelectronics based on 2D TMDs and heterostructures. *Journal of Semiconductors*, 38(3), 031002.
- [28] Izyumskaya, N., DEMCHENKO, D. O., AVRUTIN, V., ÖZGÜR, Ü., & MORKOÇ, H. (2014). Two-dimensional MoS₂ as a new material for electronic devices. *Turkish Journal of Physics*, 38(3), 478-496.
- [29] Jalili, N., & Laxminarayana, K. (2004). A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, 14(8), 907-945.
- [30] Ketchum, J. M. (1995). Apparatus and method for removing deposits from an APCVD system. In: Google Patents.
- [31] Koch, C. (2003). Top-down synthesis of nanostructured materials: Mechanical and thermal processing methods. *Reviews on Advanced Materials Science*, 5(2), 91-99.
- [32] Koç, İ. (2013). *Ni/ZnO Nanokompozit Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Üretimi*. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- [33] Kuc, A., Zibouche, N., & Heine, T. (2011). Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide T S 2. *Physical Review B*, 83(24), 245213
- [34] Kuzminykh, Y., Dabirian, A., Reinke, M., & Hoffmann, P. (2013). High vacuum chemical vapour deposition of oxides:: A review of technique development and precursor selection. *Surface and Coatings Technology*, 230, 13-21.
- [35] Lee, C., Sundharam, R., Jaiswal, M., Lu, Y., & Hofmann, S. (2017). Preface for a special issue on 2D materials: growth, characterisation, properties and devices. *Journal of Physics D Applied Physics*, 50.
- [36] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., . . . Tutuc, E. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932), 1312-1314.
- [37] Li, X., & Zhu, H. (2015). Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications. *Journal of Materiomics*, 1(1), 33-44.
- [38] Liu, K.-K., Zhang, W., Lee, Y.-H., Lin, Y.-C., Chang, M.-T., Su, C.-Y., . . . Zhang, H. (2012). Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates. *Nano letters*, 12(3), 1538-1544.
- [38] Liu, N., Kim, P., Kim, J. H., Ye, J. H., Kim, S., & Lee, C. J. (2014). Large-area atomically thin MoS₂ nanosheets prepared using electrochemical exfoliation. *ACS nano*, 8(7), 6902-6910.
- [39] Long, D. A. (1977). Raman spectroscopy. *New York*, 1-12. Lopez-Sanchez, O., Lembke, D., Kayci, M., Radenovic, A., & Kis, A. (2013). Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. *Nature nanotechnology*, 8(7), 497.

- [40] Lv, R., Terrones, H., Elías, A. L., Perea-López, N., Gutiérrez, H. R., Cruz-Silva, E., . . . Terrones, M. (2015). Two-dimensional transition metal dichalcogenides: Clusters, ribbons, sheets and more. *Nano Today*, 10(5), 559-592.
- [41] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., & Heinz, T. F. (2010). Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, 105(13), 136805.
- [42] Mas-Balleste, R., Gomez-Navarro, C., Gomez-Herrero, J., & Zamora, F. (2011). 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3(1), 20-30.
- [43] Meyyappan, M., Delzeit, L., Cassell, A., & Hash, D. (2003). Carbon nanotube growth by PECVD: a review. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(2), 205.
- [44] Mouri, S., Miyauchi, Y., & Matsuda, K. (2013). Tunable photoluminescence of monolayer MoS₂ via chemical doping. *Nano letters*, 13(12), 5944-5948.
- [45] Murr, L. (2009). Imaging systems and materials characterization. *Materials Characterization*, 60(5), 397-414.
- [46] Nayak, A. P., Pandey, T., Voiry, D., Liu, J., Moran, S. T., Sharma, A., . . . Chhowalla, M. (2014). Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide. *Nano letters*, 15(1), 346-353.
- [47] Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 109.
- [48] Newaz, A., Prasai, D., Ziegler, J., Caudel, D., Robinson, S., Haglund Jr, R., & Bolotin, K. (2013). Electrical control of optical properties of monolayer MoS₂. *Solid State Communications*, 155, 49-52.
- [49] Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S., & Coleman, J. N. (2013). Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 340(6139), 1226-1229.
- [50] Nie, S., & Emory, S. R. (1997). Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 275(5303), 1102-1106.
- [51] Novoselov, K., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T., Khotkevich, V., Morozov, S., & Geim, A. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), 10451-10453.
- [52] Novoselov, K. S., Fal, V., Colombo, L., Gellert, P., Schwab, M., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *nature*, 490(7419), 192.
- [53] Özden, A., Ay, F., Sevik, C., & Perkgöz, N. K. (2017). CVD growth of monolayer MoS₂: Role of growth zone configuration and precursors ratio. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(6S1), 06GG05.
- [54] Özden, A., Şar, H., Yeltik, A., Madenoğlu, B., Sevik, C., Ay, F., & Perkgöz, N. K. (2016). CVD grown 2D MoS₂ layers: A photoluminescence and fluorescence lifetime imaging study. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 10(11), 792-796.

- [55] Özdoğan, E., Demir, A., & Seventekin, N. (2006). Nanoteknoloji Ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16(3), 159-168.
- [56] ÖZDOĞAN, E., Demir, A., & SEVENTEKİN, N. (2006). Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları (Bölüm 2). *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16(4), 225-229.
- [57] Park, H. J., Kim, M. S., Kim, J., & Joo, J. (2016). Photo-responsive transistors of CVD grown single-layer MoS₂ and its nanoscale optical characteristics. *Current Applied Physics*, 16(10), 1320-1325.
- [58] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, i. V., & Kis, A. (2011). Single-layer MoS₂ transistors. *Nature nanotechnology*, 6(3), 147.
- [59] Rao, C., Ramakrishna Matte, H., & Maitra, U. (2013). Graphene analogues of inorganic layered materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(50), 13162-13185.
- [60] Roldán, R., Silva-Guillén, J. A., López-Sancho, M. P., Guinea, F., Cappelluti, E., & Ordejón, P. (2014). Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M= Mo, W and X= S, Se). *Annalen der Physik*, 526(9-10), 347-357.
- [61] Saint Jean, M., Hudlet, S., Guthmann, C., & Berger, J. (1999). Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies. *Journal of Applied Physics*, 86(9), 5245-5248.
- [62] Sarkar, D., Liu, W., Xie, X., Anselmo, A. C., Mitragotri, S., & Banerjee, K. (2014). MoS₂ field-effect transistor for next-generation label-free biosensors. *ACS nano*, 8(4), 3992-4003.
- [63] Seong, W. K., Huh, J. Y., Kang, W. N., Kim, J. W., Kwon, Y. S., Yang, N. K., & Park, J. G. (2007). Growth of epitaxial MgB₂ thick films with columnar structures by using HPCVD. *Chemical Vapor Deposition*, 13(12), 680-683.
- [64] Sepeur, S. (2008). European Coatings Tech Files. Nanotoxicology: Technical Basics and Applications; Hannover. *Vincentz Network*, 5-168.
- [65] Shi, W., Lin, M.-L., Tan, Q.-H., Qiao, X.-F., Zhang, J., & Tan, P.-H. (2016). Raman and photoluminescence spectra of two-dimensional nanocrystallites of monolayer WS₂ and WSe₂. *2D Materials*, 3(2), 025016.
- [66] Shi, Y., Li, H., & Li, L.-J. (2015). Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques. *Chemical Society Reviews*, 44(9), 2744-2756.
- [67] Simpkins, P., Greenberg-Kosinski, S., & MacChesney, J. (1979). Thermophoresis: the mass transfer mechanism in modified chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 50(9), 5676-5681.

- [68] Singh, A. K., Hennig, R. G., Davydov, A. V., & Tavazza, F. (2015). Al₂O₃ as a suitable substrate and a dielectric layer for n-layer MoS₂. *Applied Physics Letters*, 107(5), 053106.
- [69] Sorkin, V., Pan, H., Shi, H., Quek, S., & Zhang, Y. (2014). Nanoscale transition metal dichalcogenides: structures, properties, and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39(5), 319-367.
- [70] Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., Li, T., Kim, J., Chim, C.-Y., . . . Wang, F. (2010). Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano letters*, 10(4), 1271-1275.
- [71] Şar, H., Özden, A., Yorulmaz, B., Sevik, C., Perkgöz, N. K., & Ay, F. (2018). A comparative device performance assesment of CVD grown MoS₂ and WS₂ monolayers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(10), 8785-8792.
- [72] Tan, C., & Zhang, H. (2015). Wet-chemical synthesis and applications of non-layer structured two-dimensional nanomaterials. *Nature communications*, 6, 7873.
- [73] Tongay, S., Suh, J., Ataca, C., Fan, W., Luce, A., Kang, J. S., . . . Zhou, J. (2013). Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged, and free excitons. *Scientific reports*, 3, 2657.
- [74] Wang, H., Li, C., Fang, P., Zhang, Z., & Zhang, J. Z. (2018). Synthesis, properties, and optoelectronic applications of two-dimensional MoS₂ and MoS₂-based heterostructures. *Chemical Society Reviews*, 47(16), 6101-6127.
- [75] Wang, J., Li, G., & Li, L. (2016). Synthesis strategies about 2D materials. *Two-Dimensional Materials—Synthesis, Characterization and Potential Applications; Nayak, PK, Ed*, 1-20.
- [76] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11), 699.
- [77] Wang, X., Gong, Y., Shi, G., Chow, W. L., Keyshar, K., Ye, G., . . . Ringe, E. (2014). Chemical vapor deposition growth of crystalline monolayer MoSe₂. *ACS nano*, 8(5), 5125-5131.
- [78] Wang, Z. (2000). Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. In: ACS Publications.
- [79] Yang, P., Zou, X., Zhang, Z., Hong, M., Shi, J., Chen, S., . . . Zhou, X. (2018). Batch production of 6-inch uniform monolayer molybdenum disulfide catalyzed by sodium in glass. *Nature communications*, 9(1), 979.
- [80] Yorulmaz, B., Özden, A., Şar, H., Ay, F., Sevik, C., & Perkgöz, N. K. (2019). CVD growth of monolayer WS₂ through controlled seed formation and vapor density. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 93, 158-163.

- [81] Zhan, Y., Liu, Z., Najmaei, S., Ajayan, P. M., & Lou, J. (2012). Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate. *Small*, 8(7), 966-971.
- [82] Zhen, Z., & Zhu, H. (2018). 1 - Structure and Properties of Graphene. In H. Zhu, Z. Xu, D. Xie, & Y. Fang (Eds.), *Graphene* (pp. 1-12): Academic Press.
- [83] Zheng, B., & Chen, Y. (2017). *Controllable growth of monolayer MoS₂ and MoSe₂ crystals using three-temperature-zone furnace*. Paper presented at the Materials Science and Engineering Conference Series.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ezgi ŞAHİN
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Doğanşehir/MALATYA -1993
E-Posta : sahinezgi4@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2019, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Nanoteknoloji Bölümü
- 2016, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Bölümü
- 2010, Gazi Anadolu Lisesi

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

Yok.