



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**VO₂ İNCE FİLM İÇEREN İKİ BOYUTLU VE
ÇOK KATMANLI YAPILARDAKİ
ARAYÜZEY GERİLMELERİNİN
TERMOKROMİK VE FOTODETEKTÖR
PERFORMANSLARA ETKİSİ**

Mohamed Ali Basyooni Mohamed

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim Nanomühendislik Anabilim Dalı

**Ağustos 2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Mohamed Ali BASYOONI Mohamed tarafından hazırlanan “VO₂ İnce Film İçeren İki Boyutlu ve Çok Katmanlı Yapılardaki Arayüzey Gerilmelerinin Termokromik ve Fotodetektör Performanslara Etkisi” adlı tez çalışması 04/08/2020 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim Nanomühendislik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

.....

Danışman

Dr.Öğr.Üyesi Yasin Ramazan EKER

.....

Üye

Prof. Dr. Şule ATEŞ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 24/07/2020 gün ve 29 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Süleyman Savaş DURDURAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 191319007 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Mohamed BASYOONI

Tarih: 02.08.2020

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

VO₂ İNCE FİLM İÇEREN İKİ BOYUTLU VE ÇOK KATMANLI YAPILARDAKİ ARAYÜZEY GERİLMELERİNİN TERMOKROMİK VE FOTO-DETEKTÖR PERFORMANSLARA ETKİSİ

Mohamed Ali BASYOONI Mohamed

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Yasin Ramazan EKER, Dr.Öğr.Üyesi Mücahit Yılmaz

2020, 97 Sayfa

Jüri

Dr.Öğr.Üyesi Yasin Ramazan EKER
Prof. Dr. Oğuz DOĞAN
Prof. Dr. Şule ATEŞ

Yüksek korelasyonlu malzemelerin elektronik yapıları, manyetik özellikleri, spinleri ve mekanik gerilmeleri birbirleri ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. Bundan dolayı metal-yalıtkan geçişleri, spin-yük ayrımı veya yüksek sıcaklık süper iletkenliğe geçiş gibi olaylar gözlemlenebilmektedir. Enerji tasarruflu malzemeler arasında, vanadyum oksit (VO₂) yaklaşık 68°C kritik sıcaklığında (T_c) metal yarı iletken geçişi (MIT) sergileyen en basit oksitlerden biri olarak kabul edilir. Elektronik veya opto-elektronik alanlarında ise iki boyutlu geçiş metali dikalkojenit (TMD) malzemeleri elektrik, optik ve ayarlanabilir bant aralığı özellikleri sayesinde kullanılabilir. Tek aktif katmanlı aygıtlarda düşük taşıyıcı hareketliliği veya foto-lüminesans verimlilikleri gibi çeşitli sorunlar performansları sınırlamaktadır. MoS₂, MoO₃ veya WO₃ gibi yüksek korelasyonlu malzeme içeren çok katmanlı yapılarda ise iyileştirmeler görülmüştür. Mevcut çalışmada manyetik alan sıçratma ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri kullanılarak VO₂ esaslı çok katmanlı yapıların termokromik akıllı cam ve foto-detektör aygıt performanslarının katman özelliklerinden nasıl etkilendiği araştırılmıştır. Özellikle katmanların stokiometri (Mo/W içeriği veya W katkısı) ve kalınlığının yapıların performanslarına etkisi incelenmiştir. Çok katmanlı malzemelerin karakterizasyonu (SEM-EDS, AFM, XRD, Raman) tamamlandıktan sonra termokromik yapılarda sıcaklığın elektrik özelliklere etkisi, foto-detektör aygıtlarda ise foto-lüminesans şiddeti ve kinetiği takip edilmiştir. T_c = 36°C olarak belirlenen MoWO₃/VO₂+W/MoO₃ yapının optimum termokromik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. 60 saniye MoS₂ büyüme süresiyle hazırlanan MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si yapıda ise en verimli foto-deteksiyonun sağlandığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler. 2D malzemeler, Foto-detektör, Molibden disülfid, Nanoyapılı ince film, Termokromik malzemeler, Vanadyum dioksit.

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

EFFECT OF INTERFACES AND STRAIN ENGINEERING OF VO₂ THIN FILM ON THE PERFORMANCE OF THERMOCHROMIC AND PHOTODETECTOR BASED TWO-DIMENSIONAL AND MULTILAYER HETEROSTRUCTURE

Mohamed Ali BASYOONI Mohamed

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN NANOSCIENCE NANOENGINEERING

Advisors: Dr.Öğr.Üyesi Yasin Ramazan EKER, Dr.Öğr.Üyesi Mücahit Yılmaz
2020, 97 Pages

Jury

Dr. Yasin Ramazan EKER
Prof. Dr. Oğuz DOĞAN
Prof. Dr. Şule ATEŞ

The electronic structures, magnetic properties, spin and mechanical stresses of strongly correlated materials are highly associated with each other. Therefore, phenomena such as metal-insulator transitions, spin-charge separation or transition at high temperature superconductivity can be observed. Among energy efficiency materials, vanadium oxide (VO₂) is considered one of the simplest oxides exhibiting metal semiconductor transition (MIT) at a critical temperature (T_c) of about 68°C. In electronics or opto-electronics fields, two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) materials can be used thanks to their electrical, optical and adjustable band gap properties. In single active layer devices, performance is limited due to problems such as low carrier mobility or low photo-luminescence efficiencies. Improvements have been observed in multilayer structures containing highly correlated materials such as MoS₂, MoO₃ or WO₃. In the present study, VO₂ based multilayer structures have been prepared using magnetic field sputtering and/or chemical vapor deposition methods. The effect of thin films properties especially their stoichiometry (Mo / W content or W doping) and/or their thickness on the thermochromic smart glass and the photo-detector device performance has been investigated. After their characterization (SEM-EDS, AFM, XRD, Raman), the effect of temperature on the electrical properties in thermochromic structures, and the photo-luminescence intensity and kinetics in photo-detector devices were followed. It was determined that with T_c = 36°C, MoWO₃/VO₂+W/MoO₃ structure has the optimum thermochromic properties, while the most efficient photo-detection was observed with the MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si structure prepared with 60 seconds MoS₂ sputtering time.

Keywords: 2D materials, Molybdenum disulfide, Nanostructured thin film, Photodetector, Thermochromic materials, Vanadium dioxide.

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı gerçekleştirmemi lütfettiği için ALLAH'a minnettarım. Tezimi tamamlamada önemli rol oynayan çeşitli insanları tanıma fırsatı bulduğum için mutluluk duyuyorum, onların yardımı olmadan bu kadar ilerleyemezdim

Danışmanım Dr. Yasin Ramazan Eker'e şükranlarımı sunuyorum, cesaretlendirilmesi, paha biçilmez rehberliği, sonsuz desteği, bu çalışmanın tüm aşamalarına değerli katkıları ve bu çalışma ile ilgili önerileri için teşekkürü borç bilirim. Desteği beni her zaman ayakta tuttu.

Hem bilimsel hem de ahlaki derecelerde çok şey öğrendiğim ikinci danışmanım Dr. Mücahit Yılmaz'a İçten şükranlarım sunarım. Bu çalışmanın tüm aşamalarına yaptığı büyük ve değerli katkılardan, manyetik alan sıçratma ekipmanının çalışması boyunca çalışmalarımı gözetmesi ve tezin yazılması aşamasında birçok yararlı tartışma ile beni aydınlattığı için şükranlarımı sunarım.

Prof. Dr. Haluk Bingöl ve Doç. Dr. Erhan Zor'a Kimya bölümünde elektrokimyasal ve foto-lüminesans karakterizasyon ekipmanlarını kullanmama yardım ettikleri için çok teşekkür ederim.

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Fakültesi ve Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi'ndeki tüm Öğretim Üyelerine ve meslektaşlarıma verdikleri destek için şükranlarımı sunuyorum.

Son olarak, eşim, annem ve kız kardeşlerimden aldığım sevgi, destek ve cesaret için hepsine müteşekkirim.

Mohamed BASYOONI

KONYA-2020

İçindekiler

1. Giriş
- 1.1. Termokromik Malzemeler
- 1.2 Foto-dedektörler
- 1.3 Geçiş-Metal Oksitler
- 1.3.1 Geçiş-Metal Oksitlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri
- 1.3.2 Vanadyum Oksit VO₂
- 1.4 İki Boyutlu Dikalkojenitler
2. Literatür Taraması
- 2.1 VO₂ katmanlarının modifikasyonu
- 2.1.1. Oksijen kusurları
- 2.1.2. Işığa karşı duyarlı yapılar
- 2.2. Çok katmanlı yapılar
- 2.2.1. Alt katman rolünde altaşlar
- 2.2.2. İlave ince film içeren yapılar
3. Materyal ve Metot
- 3.1 İnce Film Büyütmesi
- 3.1.1. Metal oksit ince filmlerinin üretimi
- 3.1.2. Molibden disülfid (MoS₂) ince filmlerinin üretimi
- 3.1.3 Foto-detektör Üretimi
- 3.2 Karakterizasyon Yöntemleri
- 3.2.1 Raman Spektroskopisi
- 3.2.2 X-ışını kırınımı
- 3.2.3 Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu
- 3.2.4 Atomik kuvvet mikroskobu
- 3.2.5 Mor ötesi – görünür bölge spektrofotometresi
- 3.2.6 Elektriksel Ölçümler
- 4) VO₂, WO₃ ve MoO₃ Esaslı Termokromik Faz Geçiş Malzemeleri
- 4.1 Yapısal ve Yüzeysel Özellikler
- 4.1.1 Kristal Tane Analizleri
- 4.1.2 Lokal yapı analizleri
- 4.1.3 İnce filmlerin morfolojisi
- 4.1.4 Katmanların topografisi

4.2 Termokromik Özellikler

4.2.1 Optik geçirgenlik

4.2.2 Yapıların elektrik özellikleri

5. MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si Çok Katmanlı Malzemelerin Foto-dedektör Özellikleri

5.1. Yapısal ve Yüzey Özellikleri

5.1.1. X ışın kırınım difraktometresi

5.1.2. Raman Karakterizasyonu

5.1.3. MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si yapıların yüzey topografisi

5.2. Elektriksel ve Optik Özellikler

5.2.1 Sıcaklık-Direnç Ölçümü (T-R)

5.2.2. Foto-lüminesans Ölçümleri (PL)

5.2.3 Karanlık ve UV Opto-elektronik ölçümleri

5.2.4 Geçici Tepki

5.2.5 Foto-akım kazancı (Pg) ve foto-tepki (R_{λ})

5.3 Mekanizma

6. sonuç

7. Referanslar

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

VO₂	Vanadyum dioksit
Si	Silisyum
n-Si	n-tipi Silisyum
p-Si	p-tipi Silisyum
pA	Pikoamper
nm	Nanometre
mA.W⁻¹	Watta Miliamper
MHz	Megahertz
GaS	Galyum Sülfür
eV	Elektron Volt
MoTe₂	Molibden (IV) tellür
WTe₂	Tungsten (IV) tellür
MoS₂	molibden disülfür
WS₂	Tungsten disülfür
WSe₂	Tungsten diselenür
cm².V.⁻¹.s⁻¹	Saniyede Volтта Santimetrekare
TPa	Terapascal
W.mK⁻¹	Milikelvinde Watt
hBN	Hekzagonal Bor Nitrür
SiC	Silisyum Karbür
TiO₂	Titanyum dioksit
SiO₂	Silisyum dioksit
V₂O₅	Vanadyum pentoksit
SnO₂	Kalay dioksit
ZnO	Çinko oksit
CeO₂	Seryum oksit
Cr₂O₃	Krom oksit
HF	Hidroflorik asit
Ar	Argon
O₂	Oksijen
N₂	Azot
Cu	Bakır

Kısaltmalar

IR	Kızılötesi Işımlar
MIT	Metal-Yarı İletken Faz Geçişi
SMA	Güneş Modülasyon Yeteneği
T_{kritik}	Kritik Sıcaklık (Faz Geçiş Sıcaklığı)
ΔT_{sol}	Güneş Modülasyon Kabiliyeti
PD	Fotodetektör
UV	Morötesi Işımlar
NIR	Yakın Kızılötesi Işımlar
SR	Spektral yanıt
TMD	Geçiş Metali Dikalkojenitleri
VdW	Van der Waals
2D	İki Boyutlu
TMO	Geçiş Metal Oksitleri
PMN-PT	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ -PbTiO ₃ piezoelektrik kristal
FTO	Flor katkılı kalay oksit
İPA	İso-Propil Alkol
Dİ	Deiyonize
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
RF	Radyo frekansı
DC	Doğru akım
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM-EDS	Enerji Yayılımlı X-Işını Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
FE-SEM	Alan Etkili – Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	Mor Ötesi – Görünür Bölge
GIXRD	Çok Düşük Açılı X-Işını Kırınımı
PL	Foto-Lüminesans
FTIR	Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
EQE	Dış Kuantum Verimliliği
PVD	Fiziksel Buhar biriktirme

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 VO₂'nin IR anahtar (switching) mekanizmasını gösteren şematik çizimler [9]

Şekil 1.2 VO₂/MoS₂ yapı örneği [96]

Şekil 1.3 Yüksek sıcaklık tetragonal rutil (R) ve düşük sıcaklık monoklinik (M) VO₂ kristal yapıları [19]

Şekil 1.4 V₂O₅ kristal yapısı (Oksijen kırmızı / Vanadyum gri) [20,26]

Şekil 2.1 Akıllı pencere uygulamalarında VO₂/TiN malzemesinin etkisi [46]

Şekil 3.1 V-O Faz Diyagramı [113]

Şekil 3.2 Manyetik Alan Sıçratma Aygıtı ve Çalışma Prensibi

Şekil 3.3 MoS₂ üretiminde kullanılan Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi

Şekil 3.4 Hazırlanan foto-detektör sisteminin yapısı

Şekil 3.5 konfokal Raman mikroskobu ve çalışma prensibi

Şekil 3.6 Foto-lüminesans olayı ve ölçüm prensibi

Şekil 3.7 GIXRD tekniğinin temel prensibi

Şekil 3.8 Elektron demeti ve malzeme arasındaki etkileşimden yayılan sinyaller

Şekil 3.9 AFM ölçümleri esnasında uç ve malzeme yüzeyi arasındaki etkileşimler

Şekil 3.10 UV-Vis spektrofotometre

Şekil 4.1 VO₂ X-ışını kırınımı deseni

Şekil 4.2 MoO₃ X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.3 WO₃ X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.4 Mo_{0.2}W_{0.8}O₃ X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.5 VO₂, Mo_{0.2}W_{0.8}O₃, MoO₃ ve WO₃ ince filmlerinin Raman spektrumları

Şekil 4.6 Çok katmanlı tabanlı termokromik yapıların Raman spektrumu. (a) S₂ ve S₃, (b) S₄, S₅ ve S₆

Şekil 4.7 Şekil 4.7 İnce filmlerin SEM görüntüleri (a,b ve c) VO₂, (d) WO₃, (e) MoO₃, ve (f) Mo_{0.2}W_{0.8}O₃

Şekil 4.8 Hazırlanan ince filmlerin EDX yüzey haritalamasını gösterir.

(a) WO₃, (b) Mo_{0.2}W_{0.8}O₃, (c) MoO₃, (d) VO₂'nin EDX elementel spektrumları

(e) WO₃, (f) Mo_{0.2}W_{0.8}O₃, (j) MoO₃, (h) VO₂'nin O_{Kα1} dağılımı

(i) WO₃, (m) Mo_{0.2}W_{0.8}O₃, (k) MoO₃'ün W_{Lα1} dağılımı

(j) Mo_{0.2}W_{0.8}O₃, (n) MoO₃'ün Mo_{Lα1} dağılımı

(l) VO₂ 'in V_{Kα1} dağılımı

Şekil 4.9 S1 (a, g), S2 (b, h), S3 (c, i), S4 (d, k), S5 (e, l) ve S6 (f, m) 'nin AFM görüntüleri (çizgi profili, çizgi histogramı ve güç spektrumu)

Şekil 4.10 (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5 ve (f) S6 nanoyapılarının kantitatif analizi

Şekil 4.11 S1-S6 ince filmler için tane boyutu dağılım görüntülerini göstermektedir

Şekil 4.12 Saf katmanların (VO₂, MoO₃, Mo_{0.8}W_{0.2}O₃ ve WO₃) optik geçirgenlikleri

Şekil 4.13 Hazırlanan örneklerin optik geçirgenlikleri

Şekil 4.14 Hazırlanan örneklerin akım-potansiyel (I-V) eğrileri

Şekil 4.15 Hazırlanan örneklerin zaman içerisindeki dirençlerinin gelişimi

Şekil 4.16 Hazırlanan örneklerin termoelektrik özellikleri

Şekil 5.1 (a) VO₂ ve (b) Molibden oksitin (MoO₂ ve MoO₃) XRD deseni ve Rietveld yapı arıtımı işlemi sonrası kristal yapısı

Şekil 5.2 Farklı MoS₂ katman kalınlığında MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si Raman spektrumları

Şekil 5.3 Farklı MoS₂ kalınlıkları içeren yapıların VO₂ katmanı içeren ve içermeyen durumlarındaki Raman spektrumları

Şekil 5.4 AFM ölçümleri ile MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si yapıların 2-boyutlu ve 3-boyutlu yüzey topografisi ve tane sınırı haritalaması

Şekil 5.5 50 nm VO₂ ince filmin sıcaklık ile direnç değişimi

Şekil 5.6 (a) VO₂ içeren ve (b) VO₂ içermeyen MoS₂/Si yapının PL spektrumları

Şekil 5.7 Her MoS₂ kalınlıklarında MoS₂/Si ve VO₂/MoS₂/Si yapılarının PL spektrumları

Şekil 5.8 VO₂/MoS₂/Si aygıtının karanlık ve UV aydınlatma altında doğrusal (a, d, g, j ve m) ve yarı logaritmik ölçekli (b, e, h, k ve n) I-V eğrileri.

1V ve 5 saniye aralıklarla AÇ-KAPAT testlerinin foto-yanıt analizi (c, f, I, l ve o)

Şekil 5.9 (a) MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si (30 saniye Mo-O büyütme) UV foto-detektör için tek bir akım-zaman foto-tepki döngüsü (b) İlk AÇMA/KAPAMA sonucu hesaplanan tepki ve geri dönüş süreleri

Şekil 5.10 Farklı kalınlıklarda MoS₂ içeren yapının foto-akım ve foto-akım kazancının etkisi

Şekil 5.11 Farklı kalınlıklarda MoS₂ içeren yapının EQE ve yanıt verme hızına etkisi

Şekil 5.12 Farklı kalınlıklarda MoS₂ içeren yapının foto-detektör detektivitesi

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 1.1 Kromojenik teknolojilerin temeli

Çizelge 1.2 Farklı vanadyum oksit fazlarının MIT sıcaklıkları [27]

Çizelge 3.1 Çok katmanlı yapılarda metal oksit ince filmlerinin üretim parametreleri

Çizelge 3.2 Çalışmada kullanılacak örneklerin ismi ve yapısı

Çizelge 4.1 MoO_3 , WO_3 ve $\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_3$ ince filmlerindeki oksit fazlarının özellikleri

Çizelge 4.2 Scherrer kanununa göre üretilen filmlerin kristal tane ebatları

Çizelge 4.3 W, Mo ve O arasındaki bağların Raman spektrum bilgileri

Çizelge 4.4 O (K serisi), W (L serisi), Mo (L serisi) ve V (K serisi) için WO_3 , $\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_3$, MoO_3 ve VO_2 ince filmlerinin kantitatif analizleri (atomik %)

Çizelge 4.5 S1-S6 örneklerinin yüzey profilini ve pürüzlülük parametrelerini göstermektedir

Çizelge 4.6 İnce film tanelerinin ortalama alan, hacim, derinlik ve sayıları

Çizelge 5.1 VO_2 'li ve VO_2 'siz MoS_2 Raman spektrumunda gözlemlenen piklerin özellikleri

Çizelge 5.2 $\text{MoWO}_3/\text{VO}_2/\text{MoS}_2/\text{Si}$ yapılarının pürüzlülük parametreleri

Çizelge 5.3 VO_2/MoS_2 ve MoS_2 katmanlarının PL pik pozisyonları ve şiddetleri

1.Giriş

Orta Doğu bölgesinde ve özellikle Türkiye’de, enerji kaynaklarının kontrol edilmesinin önemi giderek artmaktadır. Küresel ısınmanın tehlikeleri hakkında farkındalık arttıkça, sorunun Türkiye’de daha da ilerlemesini önlemek için birçok yeni fikir ortaya atılmıştır. Binalarda, taşıtlarda ve kıyafetlerde hava kirliliği ve enerji tüketimini en aza indiren soğutma yöntemini bulmak için çok sayıda araştırma yapılmıştır. Son zamanlarda geliştirilen yaklaşımlar, küresel ısınmanın yıkıcı etkilerini yavaşlatmaya yardımcı olmak için bir anahtar olarak kabul edilen ortam sıcaklığını düşürmek ve IR iletimini azaltmak için enerji gerektirmeyen teknikler olan radyasyon soğutma ve termokromik malzemeler üzerine odaklanmıştır.

Endüstrinin yoğun olduğu bir ülke olan Türkiye’de ekonominin hızla gelişmesi, çoğunlukla enerji tüketiminde yoğun bir artışa neden olmakta ve enerjinin kontrollü kullanımı gereksinimini ortaya çıkarmaktadır. Örneğin, günümüzde, çalışma süresinin yaklaşık %80-90’ı kapalı alanda, yani binada veya araçta harcanmaktadır [1]. Ayrıca, dünyanın birincil enerjisinin %30-40’ından fazlası iç mekan sıcaklığının düşürülmesi için tüketilmektedir ki bu durum özellikle yaz aylarında Türkiye’nin Batı-Kuzey bölgesinde yoğunlaşmaktadır [2,3]. Türkiye’nin bu bölgesinde, çok sayıda bina ve otomobil tarafından kullanılan klima sistemleri, elektrik faturalarının artmasına ve dolayısıyla da gerçek-küresel ısınmaya neden olmaktadır. Bu nedenle, Türkiye’de iç mekan enerji verimliliğini artırmak ve soğutma sistemlerinde tüketilen enerjiyi azaltmak için yeşil nano-mühendisliği çalışmaları için özel bir ihtiyaç doğmuştur.

1.1. Termokromik Malzemeler

Kimyada kromizm, malzemelerin ve bileşiklerin renklerinde geri dönüşümlü bir değişikliği indükleyebilen bir süreç olarak tanımlanır. Çoğu durumda kromizm, moleküllerin elektron durumlarında, özellikle π - veya d-elektron durumundaki bir değişikliğe dayanır, bu nedenle bu fenomen, maddelerin elektron yoğunluğunu değiştirebilen çeşitli dış uyaranlar tarafından uyarılır. Kromizm özelliği olan birçok doğal bileşik olduğu ve bugüne kadar spesifik kromizme sahip olan birçok yapay bileşiğin sentezlendiği bilinmektedir.

Kromizm özelliği, kullanılan uyaranların türüne göre sınıflandırılmaktadır. Birçok farklı kromojenik teknoloji türü vardır ve en popüler üç tanesi elektrokromik, foto-kromik ve termokromik teknolojilerdir [4-6]. Başlıca kromizm türleri aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

- termokromizm ısı ile indüklenen yani sıcaklık değişimi ile gerçekleşen kromizmdir. Bu en yaygın kromizm türüdür.
- foto-kromizm radyasyonu ile indüklenir. Bu olay iki farklı moleküler yapı arasındaki izomerleşmeye dayanır.
- elektrokromizm, elektronların kazanımı ve kaybı ile indüklenir. Bu olay metal iyonları veya organik radikaller gibi redoks aktif bölgelere sahip bileşiklerde ortaya çıkar.
- solvatokromizm çözücünün polaritesine bağlıdır. Solvatokromik bileşiklerin çoğu metal kompleksleridir.

Kromojenik aygıtlar için iki önemli husus bulunmaktadır: kullanıcı tarafından kontrol edilebilirlik ve üretim maliyeti. Bunlardan birincisi, kullanıcı tercihlerine ve analiz kriterlerine bağlı olarak bir avantaj veya dezavantaj olarak düşünülebilir. Kullanıcı kontrol edilebilirliğini olumlu bir yön olarak ele alan elektrokromik aygıtlar bu alanda bir avantaja sahiptir. Üretim maliyetleri konusunda, maliyetin mümkün olduğunca azaltılması çok açık ki istenen bir özelliktir. Ürün maliyetleri konusunda termokromik malzemelerin avantajlı olduğu açıktır, çünkü sadece tek bir katman gerektirirler ve sistemden enerji girişine ihtiyaç duymazlar (optik geçiş için ısı Güneş'ten gelir). **Çizelge 1.1**'de listelenen teknolojilerin her biri umut vadeden teknolojilerdir ve bağdaştırılabildikleri çeşitli uygulamalar mevcuttur.

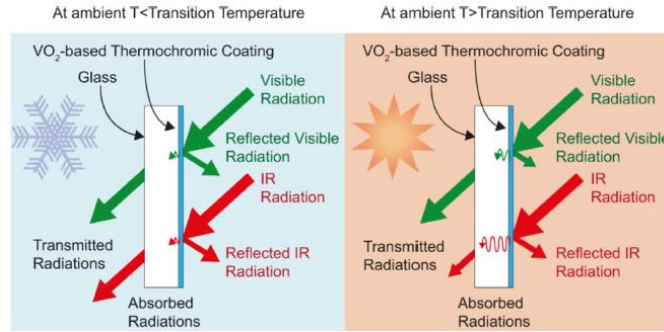
Çizelge 1.1 Kromojenik teknolojilerin temeli

Chromism	External Stimulus	Physical Mechanism	Example	Advantage	Disadvantage
Electro-	Applied Voltage	Reductive Intercalation	Li_xWO_3	User-controllable, demonstrated technology	Complexity, cost, need for electrical circuit
Photo-	Light Irradiation	Photo-reduction	AgCl	Simple, automatic	Loss of reversibility, not user-controllable
Thermo-	Temperature Change	Mott-Peierls' Transition	VO_2	Simple, inexpensive, automatic	τ_c currently too high, not user-controllable

Termokromik malzemeler, iç/dış mekan enerji tüketimini kontrol etmek için umut vadeden malzemelerdir. Binaların ve araçların artan enerji tüketimine çözüm sağlayabilecek güneş kontrollü malzeme olarak kabul edilir.

Vanadyum dioksit (VO_2), **Şekil 1.1**'de gösterildiği gibi, 68°C 'de faz geçiş (kritik) sıcaklığına sahiptir. VO_2 oda sıcaklığında yalıtkan hal olarak adlandırılmaktadır ancak 0.6 eV bant aralığına sahip monoklinik yarı iletken karakteristiği göstermektedir [7]. Faz geçiş sıcaklığının üzerinde, yığın malzemede 4-5 dereceye kadar direnç düşüşü metalik davranış gösteren rutil yapıya dönüşür [8]. Optik özelliklerinin sıcaklıkla değiştirilebiliyor olması ve

kararlılık göstermesi nedeniyle VO₂ umut verici termokromik akıllı pencere malzemelerinden biri olarak kabul edilir.



Şekil 1.1 VO₂'nin IR anahtar (switching) mekanizmasını gösteren şematik çizimler [9]

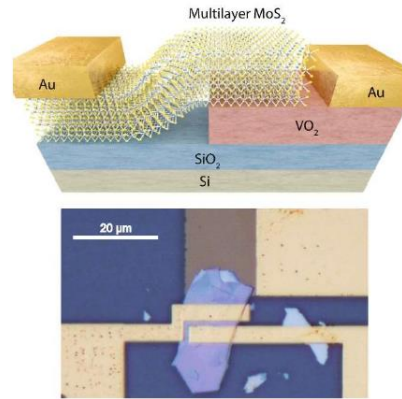
1.2 Foto-dedektörler

Foto-dedektörler (PD'ler) üzerine düşen ışığın şiddetiyle orantılı olarak akım üreten ışık algılayıcılarıdır. Tipik olarak p-n hetero-eklem esaslıdır, n-tipi ve tamamlayıcı p-tipi yarı iletkenin temas yüzeyinde yük biriktirme bölgesi oluşur. Kristal silisyum bileşikleri (n-Si/p-Si), UV'den ($\lambda > 190$ nm) NIR ($\lambda < 1100$ nm) spektrumuna kadar bir spektral bant genişliğini kapsar ve mevcut en çok bilinen PD'lerdir. Bilinen sensörler karanlıkta pA mertebesinde akıma sahiptir, aydınlatıldığında ise 1 μ s tepki süresi altında en fazla 600 mA.W⁻¹ değerlerinde spektral yanıt (SR) gösterir. İlâveten 20 ila 30 MHz arasındaki kesme frekansı bulunmaktadır.

İki boyutlu dikalkojenit esaslı malzemeler, GaS için 3.5 eV [79] ile MoTe₂ ve WTe₂ için <1 eV [80] arasında değişen sonlu bant aralıkları nedeniyle özel bir öneme sahiptir. Özellikle molibden disülfür (MoS₂), tungsten disülfür (WS₂) ve tungsten diselenit (WSe₂) gibi geçiş metali dikalkojenitler (TMD'ler)'leri son yıllarda elektronik ve opto-elektronik alanlarındaki çeşitli uygulamalarından dolayı ivme kazanmıştır [81]. Bu eşsiz özellikler, TMD'leri esnek elektronik, foto-voltaik [82] ve enerji depolamada [83] kullanılmak üzere yüksek performans ve düşük maliyetli enerji malzemeleri için umut verici adaylar haline getirir. Grafenin izole edilip çalışmalara dahil edilmesiyle, iki boyutlu katmanlı malzemelerde heyecan verici yeni bir bilimin temeli başlangıcı kabul edilmiştir [84]. Ancak bal peteği düzenlemesindeki karbonların sp² hibritleşmesinin kazandırdığı spesifik özellikler nedeniyle şimdiye kadar yapılan çalışmalar “buzdağının görünen kısmı” şeklinde de ifade edilir [85, 86]. 2004 yılında mekanik eksfoliasyon yöntemiyle tek katmanın izole edilmesi ve elektriksel özelliklerinin yayınlanmasından sonra pek çok farklı çalışma sayesinde oda sıcaklığında 2.10⁵ cm².V.⁻¹.s⁻¹ 'den daha yüksek elektronik hareketlilik, 1 TPa Young Modülü, 3000 W.mK⁻¹ 'in üzerinde termal iletkenlik, %2.3 optik emilim ve çok çeşitli organik gruplar tarafından

işlevselleştirilme kapasitesi gibi [87] çok ilginç özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu özelliklerinden dolayıdır ki grafen mekanik, elektriksel ve optik uygulamalardan tıbbi uygulamalara kadar geniş uygulama alanlarında düşünülmüştür [88]. Yeni aygıt tasarımları mutlaka bariyer veya aktif katman olarak ek yüksek kaliteli film gerektirmektedir. Elektronik olarak ayarlanabilen Van der Waals katılarının (VdW) geliştirilmesi için yüksek kaliteli alt katman malzemeleriyle başlanması gerekmektedir. Topolojik izolatörler veya hBN ve MoS₂ [90] gibi diğer 2D malzemeler için iki katmanlı AB istifli yapılar üretiminde [89], grafen ve grafit mükemmel kalıplardır. Örneğin SiC altaş üzerinde grafen üstü MoS₂ ve WS₂, foto-detektörü hazırlanmıştır [91].

Elektronik bant aralıklarının ile spektral bant genişliklerinin sınırlı olmalarına rağmen 2D TMD'ler grafenden daha yüksek emilim katsayıları sergilerler. Sanchez-Lopez ve ark., eksfoliye MoS₂ ince katmansının 561 nm'de 880 mA.W⁻¹ gibi etkileyici bir yanıt verdiğini bildirmişlerdir [92]. Zhang ve ark., CVD ile büyütülmüş MoS₂ üzerinde benzer bir deney yapmış ve vakum altında 2200 A.W⁻¹, havada ise 780 A.W⁻¹ gibi etkileyici yanıt ölçmüşlerdir [93]. Furchi ve ark., tek katmanlı MoS₂ ve tek katmanlı WSe₂ 'nin eksfoliye atomik kalınlıktaki katmanlarından oluşan ince p-n diyottan 650 nm'de 11 mA.W⁻¹ 'lik tepki elde etmişlerdir [94]. MoS₂/grafen ve WSe₂/grafen yapılarının elektriksel ve optik olarak ayarlanabilir statik opto-elektronik yanıtları da araştırılmıştır [95] (**Şekil 1.2**).



Şekil 1.2 VO₂/MoS₂ yapı örneği [96]

1.3 Geçiş-Metal Oksitler

Geçiş metal oksitleri (TMO'lar) geçiş metallerine bağlı oksijen atomlarından oluşan bileşiklerdir. Katalitik aktiviteleri ve yarı iletken özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılırlar. Genel olarak TMO'lar, özellikle de TiO₂ ve SiO₂, boyalarda ve plastiklerde pigment olarak kullanılmaktadır. Ayrıca birden fazla alotroplara sahip olup yüzey aktivitelerinin ve enerjilerinin değişmesi bu bileşiklere farklı kimyasal özellikleri

kazandırmaktadır. TMO'ların yüzeyinde bulunan atomlarının asidik veya bazik davranışları içsel özellikleri hariç metalin ve oksijenin koordinasyonundan da etkilenerek yapının katalitik özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle, yapılardaki kusurlar katalitik özellikleri büyük ölçüde değişip gaz sensörü ve foto-detektör gibi uygulamalarda kullanılabilir. Her iki aygıtlarda da gaz adsorpsiyon/desorpsiyonu veya foto-adsorpsiyon/desorpsiyon ile malzemenin elektriksel iletkenliklerini değiştirebilir. Bu bileşiklerin henüz araştırılmamış özelliklerinden biri elektromanyetik radyasyona yanıtlarıdır ki bu özellik TMO'ları redoks reaksiyonları, izotop değişimi veya özel yüzeyler için yararlı katalizörler haline getirebilir. Metal oksitlerin yüzeyindeki asidik ve bazik bölgeler genellikle kızılötesi spektroskopi ve kalorimetri ile karakterize edilmektedir.

TMO yığın kristal yapıları yaygın olarak çalışılmış, yüzey yapıları hakkında ise çok az bilgi bulunmaktadır. Bu nedenle sanki yığın kristal bir düzlem boyunca kırılıp oluşan yüzey özellikleri ile kristal özellikleri eşitmiş gibi varsayılmıştır. Ancak kırılmayla birlikte oluşan yüzeyde termodinamik sebeplerden dolayı yeni denge oluşacaktır. Yüzey atomları en düşük Gibbs enerjisine ulaşabilmek üzere yeniden konumlanacaktır. Sonuç olarak yüzey polaritesi, komşu atom sayısı ve olası kusurlar yüzeyin kararlılığını etkileyecektir.

1.3.1 Geçiş-Metal Oksitlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri

Metalik element ve alaşımlardan, kovalent yarı iletkenlerden ve iyonik yalıtkanlardan TMO'ların ayrışması farklı sebeplerden kaynaklanmaktadır:

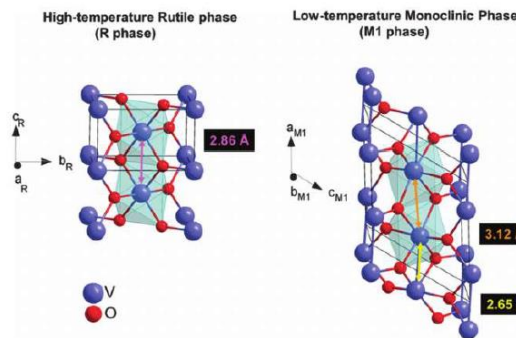
1. D-blok geçiş elementlerinin oksitleri, metalin d- ve oksijenin p-orbitalleri arasındaki örtüşmeler nedeniyle dar elektronik bant aralığına sahiptir. Bant genişlikleri tipik olarak 1 veya 2 eV düzeyindedir, çoğu metal oksitlerde 5 ila 15 eV arasında değişmektedir.
2. Dar elektronik bant aralığı nedeniyle, elektron korelasyon etkileri önemli bir rol oynamaktadır. Heider-Londra sınırlamasında olduğu gibi, metal atom orbitallerini dolduracak şekilde elektronlar dağılmaktadır [ör. CuO'da Cu için Cu^+ (d10), Cu^{2+} (d9) ve Cu^{3+} (d8)].
3. Oksijen değerlikleri sadece O^{2-} olmayıp O^{1-} gibi katı hal konfigürasyonunda bulunabilmektedir. Bu durum polaronik ve bipolaronik etkilere neden olur. O^{2-} gibi tam dolu p6 konfigürasyonunda olmayan O^{1-} boşluklu p5 konfigürasyonunda bulunup hareketli ve ilişkili olabilmektedir.
4. Birçok geçiş metali oksidi tam anlamıyla üç boyutlu değildir, ancak düşük boyutlu özelliklere sahiptir. Örneğin, K_2NiF_4 yapısına sahip La_2CuO_4 ve La_2NiO_4 , üç boyutlu

perovskit olan LaCuO_3 ve LaNiO_3 ile karşılaştırıldığında iki boyutludur. Her oksidin çeşitli içsel özellikleri nedeniyle, karmaşık geçiş metali oksitleri için tatmin edici teorik modeller oluşturmak mümkün olmamıştır.

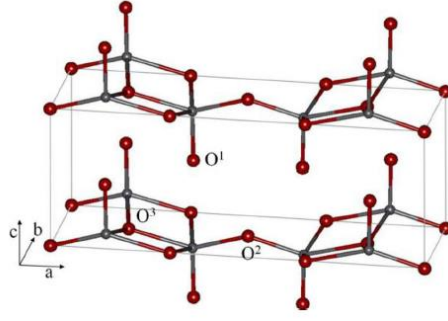
1.3.2 Vanadyum Oksit VO_2

Tipik yüksek korelasyonlu malzeme olan vanadyum dioksit (VO_2), oda sıcaklığının üzerinde bir metal yarı iletken geçişi (MIT) gösterir. Atmosfer basıncında ve yaklaşık 68°C olan geçiş sıcaklığının (T_c) altında, örgü parametreleri $a \approx 5.75 \text{ \AA}$, $b \approx 4.53 \text{ \AA}$, $c \approx 5.38 \text{ \AA}$, $\beta = 122.6^\circ$ [15-17] ile $P2_1/c$ (#14) uzay grubuna [14] sahip VO_2 monoklinik (M1) fazdadır. T_c sıcaklığının üzerinde ise örgü parametreleri $a = b \approx 4.55 \text{ \AA}$, $c \approx 2.85 \text{ \AA}$ ile $P4_2mnm$ (#136) uzay grubunda tetragonal rutil faza dönüşmektedir (Şekil 1.3).

Kolayca oksitlenebilen VO_2 sıcaklık ve oksijen kısmi basıncına hassas olup çok sayıda oksit faza dönüşebilmektedir. Bu nedenle kuru havada ve 300°C sıcaklığında termokromik özelliğini koruyamamaktadır. Oksitlenmenin etkisiyle tetragonal $\beta\text{-VO}_2$ oksijen-vanadyum sisteminin denge faz diyagramına uygun olarak sırasıyla -123°C 'nin üzerinde metalik karakter gösteren monoklinik V_6O_{13} ($C2/m$)'e, 677°C 'nin altında izolatör ve kararlı V_3O_7 ($C2/c$)'ye ve son olarak en kararlı ve yaygın faz olan V_2O_5 ($Pmnm$)'e dönüşebilmektedir [20, 25]. Vanadyum pentoksit (V_2O_5) örgü parametreleri $a = 11.512$ (3) \AA , $b = 3.564$ (1) \AA ve $c = 4.368$ (1) \AA olan katmanlı ortorombik yapıdadır [16] (Şekil 1.4). Yapıda a-ekseni boyunca O1, O2 bağlantılı vanadil oksijen, a-b düzleminde ise O3 bağlantısı olmak üzere üç farklı oksijen atomu koordinasyonu vardır. Katmanlar birbirleriyle c eksenini boyunca van der Waals etkileşimleri sayesinde bağlanır. Değerliğin V^{+5} , V^{+4} ve V^{+3} haline kolayca değişebilmesi nedeniyle $\text{V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$ sistemi içerisinde pek çok faz ve V_2O_5 , V_3O_7 , V_4O_9 , V_6O_{13} ve VO_2 gibi bileşikler bulunduğu bilinmektedir [23,24]. Bunlar arasında farklı kritik sıcaklıklarda yapısal faz geçişi gösteren çok sayıda vanadyum oksit mevcuttur (Çizelge 1.2).



Şekil 1.3 Yüksek sıcaklık tetragonal rutil (R) ve düşük sıcaklık monoklinik (M) VO_2 kristal yapıları [19]



Şekil 1.4 V_2O_5 kristal yapısı (Oksijen kırmızı / Vanadyum gri) [20,26]

Çizelge 1.2 Farklı vanadyum oksit fazlarının MIT sıcaklıkları [27]

Oksit Fazı	Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)
V_2O_3	-118
V_3O_5	157
V_4O_7	-35
V_5O_9	-138
V_6O_{11}	-103
V_7O_{13}	---
V_8O_{15}	-205
V_9O_{17}	-195
VO_2	68
V_6O_{13}	-123
V_2O_5	257

1.4 İki Boyutlu Dikalkojenitler

Işık üretmek için elektrik yükü kullanan (ışık yayan diyotlar, lazerler...) veya elektrik akımını üretmek için ışık kullanan (foto-voltaik sistemler, PD'ler) gibi elektronik aygıtlar opto-elektronik sınıfındadır. Alan aygıtın çalışması için kullanılan foton veya yük oluşumundan sorumlu fiziksel mekanizmaya bağlı olarak farklı alt gruplara ayrılabilir. Foto-emisyon, radyasyon rekombinasyonu, uyarılmış emisyon, foto-iletkenlik ve foto-elektrik etki mekanizma örnekleri verilebilmektedir.

Tek katmanlı veya birkaç katmanlı iki boyutlu (2D) yarı iletkenler, çok büyük yüzey/hacim oranı ve ultra ince gövde kalınlığı nedeniyle alan etkili aygıtlarda umut verici kanal materyalleridir. 2D yarı iletkenlerinin fonksiyonel oksitler ile ortak arayüzde birleştirilmesi çeşitli mekanizmalar sayesinde malzemenin farklı özellikleri kazanmasına vesile olmaktadır. Böylece 2D yarı iletkenlerin elektronik yapıları ve bant aralıkları, yüksek korelasyonlu malzemeler kullanılarak gerilim transferi yoluyla modüle edilebilmektedir [10].

Yeni bir tür ferroelektrik oksit olan PMN-PT ile MoS₂ ortak arayüzde buluşturulduklarında, PMN-PT'ye harici voltaj uygulanarak MoS₂'nin bant aralığı düzenlenebilmektedir [11]. PMN-PT'den MoS₂'ye aktarılan güç Raman spektroskopisi ile izlenebilmektedir.

Çok katmanlı yapılarda malzeme özellikleri birbirinden çok farklı olması durumunda, katmanlar arası geçişi kolaylaştırmaya yönelik 50-200 nm arasında değişen ince ara katman büyütülebilmektedir. Böylece iki katman arasındaki ara yüz geliştirilip her iki taraftaki kristal kalitesinin iyileştirilmektedir. Altaş ve aktif malzeme katmanları arasında bant aralığına sahip ara katman sayesinde yasak bant aralığı önemli ölçüde azalmaktadır. Ancak yapıdaki elektron akışına engel olup verim kayıplarına sebeptir. Literatürde SnO₂ veya ZnO [12], TiO₂, CeO₂ [13] gibi farklı tampon katmanları kullanılmıştır.

2D malzemeler ve yüksek korelasyonlu oksit içeren çok katmanlı yapılar ticari uygulamalar için elektronik ve opto-elektronik aygıtları oda sıcaklığında çalıştırabilmektedir. MoO₃, WO₃ ve MoS₂ ve WS₂ gibi metal oksitler ve MoS₂, WS₂ gibi 2B malzemeler kullanılarak VO₂'nin bant aralığının ve elektronik özelliklerinin ayarlanması foto-detektörler, güneş pili, ayarlanabilir aygıtlar veya termokromik esaslı uygulamaların kapısını açacaktır.

2. Literatür Taraması

VO₂ en yoğun araştırılan katı hal termokromik malzeme olmasına rağmen, günlük kullanıma yönelik ticarileştirmeyi engelleyen durumlar bulunmaktadır. Faz dönüşüm kritik sıcaklık (68°C) oda sıcaklığının üstünde olması, ışık geçirgenliğinin (%50) düşük olması, iki faz arası güneş enerji modülasyon değeri yetersiz olması ve oksijen duyarlılığı sebebiyle korozyona karşı kararsız olması malzemenin özelliklerine bağlı sebeplerdir. Bu sorunlara karşı literatürde yapı içinde üretim parametreleri veya katkıları sayesinde kusurlar oluşturulmuş veya çok katmanlı yapılar hazırlanmıştır.

2.1. VO₂ katmanlarının modifikasyonu

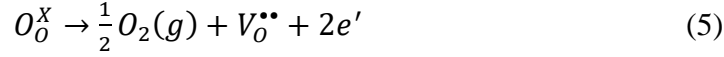
VO₂ ince film özellikleri elektronik katkı ve kristal yapıya doğrudan bağlıdır. Bu parametrelerin kontrolünü sağlamaya yönelik literatürde yapıda oksijen kusurları oluşturulmuştur veya katkıları yapılmıştır.

2.1.1. Oksijen kusurları

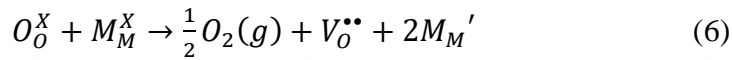
a) Kusurların etkisi

Geçiş metali oksit yüzeylerindeki (veya yığın haldeki) oksijen boşlukları matrisin kimyasal özelliklerini ve elektronik yapısını değiştirip elektriksel özelliklerini belirlemektedir. Bu konuda yapılan deneysel ve teorik çalışmalar, indirgenerek oluşturulan kusurların temelde malzeme özelliklerine olan etkileri anlamaya yöneliktir [52].

Aşağıdaki verilen kusurlarla ilgili reaksiyon, oksijen boşluğu oluşumunu açıklamaktadır:



Matris kristalin birden fazla kararlı oksidasyon basamağına sahip olduğu katyon içermesi durumunda, aşağıdaki durum oluşmaktadır.



Yük nötrülüğünü korumak için oksijen boşluğunun oluşumunun, delokalize veya lokalize elektronların iletim bandına aktarılması yoluyla sırasıyla İletkenlik bandı veya matris malzemedeki katyonların azaltılması şeklinde olabileceğini göstermektedir [53]. Vanadyum oksitlerde, oksidasyon durumundaki değişikliklerle ilişkili küçük enerjiler, V_2O_3 'te beklenen oksijen kusurların lokal olarak dengelenmesi anlamına gelir [53].

Yakın dönem çalışmaları, elektron verici olarak hareket eden az miktarda oksijen boşluğunun VO_2 'nin elektriksel özellikleri ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli etkilere yol açtığını göstermiştir. Boşluk kaynaklı örgü gevşemelerinin VO_2 ve V_2O_5 'teki boşluk oluşum enerjisi (dolayısıyla kusur kararlılığı) hakkındaki etkileşimi deneysel olarak tam gösterilememiştir [52]. Oksijen boşlukları tarafından indüklenen elektron dopingi MIT dönüşüm sıcaklığını düşürerek [54] oda sıcaklığına hatta daha düşük değerlere [55] indirebilmektedir. J. Zhang ve arkadaşları, düşük sıcaklıkta oksidasyon tavlama işlemi sayesinde oksijen boşluklarının VO_2 'nin faz dönüşüm sıcaklığını düşürdüğünü ve oksitlenme süresine uzattığını gözlemlemiştir [56]. Benzer çalışmalar elektron konsantrasyonunda artışa neden olan oksijen boşluklarının faz geçişinin itici gücü olduğu kanaatini oluşturmuştur [57-58]. Faz geçişi en olası nokta kusurunun tane sınırlarında yer alan bir oksijen boşluğu ile başlamaktadır. Nanoparçacıkların büyüklüğünü litografik olarak ve termal işlem ile çekirdeklenme sayısını kontrol ederek her nanoparçacıktaki tane sınırları belirlenebilmektedir [59]. Rutil fazda oksijen boşlukları dimerizasyona yol açıp düşük sıcaklıklarda yapıyı stabilize etmektedir [60]. Ancak monoklinik fazda, oksijen boşluğu yasak bant aralığının 0.69 eV'dan 0.51 eV 'a kadar daraldığını ve yakın IR emilimini artırdığını göstermiştir. Oksijen boşluklarının kontrollü olarak monoklinik yapıda oluşturulması, ince filmin büyütülmesi

esnasında düşük oksijen basıncıyla da sağlanabilmektedir [61]. Yu ve arkadaşları, faz geçişi boyunca histerezis eğrisinin genişliğinin yüksek oksijen-argon oranlı büyüme atmosferinde daraldığını bildirmiştir, çünkü fazla oksijenden kaynaklanan kusurlar VO₂ (M) faz dönüşümünün enerjisini azaltmaktadır [62].

Elektronik etkilerin yanı sıra oksijen kusurları VO_{2-x} ince filmleri yapı içindeki gerilmelere de daha duyarlıdır. Böylece oksijen boşluk kontrolü ile faz geçişi için yapı üzerinde uygulanması gereken gerilim ayarlanabilir ve kritik sıcaklık düşürülebilmektedir [60]. VO₂'nin gerilim-sıcaklık faz diyagramına dayanarak, tane sınırları etrafındaki gerilim VO₂ faz geçiş sıcaklığını değiştirebilmektedir. Atomların farklı difüzyon hızlarına sahip olup tane sınırlarında aynı oranda birikmemesinden dolayı tane sınırı ve içi arasında yapı farkına sebeptir [97-104]. Gerginliklerin ve arayüzey enerji artışının sonucu, ısıtma veya soğutma esnasında faz dönüşümü aynı sıcaklıklarda gerçekleşmeyip histerezis oluşmaktadır [108-109].

b) Yapıdaki kusurların hazırlanma yöntemleri

Oksijen basıncı, vanadyum boşluk konsantrasyonunu etkilememektedir sadece oksijene bağlı kusurların (O-arayer veya O-boşluk) tipi veya konsantrasyonunun değişmesine neden olur. Hatta kusur oluşum enerjisinin hesaplanmasına göre, düşük oksijen içeriğine sahip VO₂ filmler için O-boşlukları daha kolay elde edilebilmektedir [65]. Ancak yetersiz veya aşırı oksijen konsantrasyonu ile ortaya çıkan yapı içsel kusurların özellikleri daha çalışılmamıştır [61,62]. Kusurun yapıya etkisinde iki farklı görüş bulunmaktadır, birincisi bir elementin fazlalığı diğer elementin eksikliğine neden olmaktadır. İkincisi ise bir elementin kusuru arayer pozisyonlarından kaynaklanmaktadır [66]. Monoklinik VO₂'deki içsel nokta kusurların oluşum enerjileri hesaplamaları arayer ve boşluk en sık görülen oksijen kusurlarıdır ve deney sonuçları ile uyumludur. Oksijen arayer veya boşluğu serbest taşıyıcılar olarak deşik veya elektronları yerleştirebilen ve daha sonra monoklinik VO₂'nin bant aralığını daraltabilen yük lokalizasyonu ile korelasyonlu olduğunu göstermektedir [60]. Benzer yaklaşımlar spinel oksitlerde ab initio termodinamiği kullanarak yapılmıştır. Oksijen boşlukları ZnAl₂O₄ (100) yüzeyinin kararlılığını, elektronik ve optik özelliklerini etkilemektedir. AlO₂⁻ ile oluşan yüzey esas yüksek vakum koşullarında oksijeni azalmaktadır. Dış yüzeyin Zn olması durumunda, hatasız yüzey her zaman oksijen eksikliği olan yüzeyden daha karardır. Ancak yüksek sıcaklıklar ve oksijen açısından zayıf büyüme koşulları altında yüksek oksijen boşluğu konsantrasyonu oluşturulabilir. Ayrıca, sonuçlar ZnAlO₄ (100) polar yüzeylerinin elektronik ve optik özelliklerinin oksijen boşluğu varlığına çok duyarlı olduğunu göstermektedir [67]. İkinci örnek, epitaksiyal NdNiO₃ filmlerinin metal yarı iletken geçişinde tavlama sonrası oksijen

içeriği kontrolü altında, nikelat bazlı hetero-eklem faz geçişi gözlemlenmiştir. Oksijen boşluklarının sadece yalıtım fazını oda sıcaklığında stabilize etmekle kalmayıp, aynı zamanda kuvvetle korelasyonlu $Ni^{2+}t_{2g}^6e_g^2$ oluşumundan dolayı büyük bir mıknatıslanmaya neden olmaktadır [68].

VO₂'de oksijen boşlukları gibi örgü kusurları oluşturmanın çeşitli yolları mevcuttur. Düşük sıcaklıkta tavlama işleminde sürekli indirgenen kristalden kaynaklanan oksijen boşluğu elektrik alanlı MIT geçişini tetikleyen voltaj eşik değerinin oksijen boşluğu konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır [56]. Ultra yüksek vakum koşullarında, VO₂'nin yüzey elektronik yapısının sıcaklığa bağlı faz geçişini oksijen boşluklarının yoğunluğu ile belirlenebilmektedir [69]. İyonik sıvı ile kaplama yüksek korelasyonlu malzemelerde yeni iletken fazları indüklemek için güçlü bir araçtır. İyonik sıvının ile oluşan oksijen boşluğu elektrik alanını indükleyip oksijenin oksit filminden iyonik sıvıya geçmektedir. Oluşan metalik fazı 5 Kelvin altında stabilize edilebilmektedir [71]. Soy gaz iyonu implantasyonu, VO₂ kristal örgülerinde gerginlik oluşturabilen açık hacim kusurlar oluşturabilmektedir. Örgü yapısındaki değişiklikler elektronik yapının modifikasyonuna neden olur ve VO₂ ince filmlerinde MIT sıcaklığının düşmesine neden olur. Oda sıcaklığında VO₂ yüzeyi üzerindeki desenli yalıtım ve metalik alanların litografik Ne⁺ implantasyonu ile VO₂ kesiti lokal olarak modifiye olup çok seviyeli MIT geçişi gerçekleştirilmektedir [72]. Katkılama yöntemleri ile VO₂ yapılarındaki taşıyıcı yoğunluğu değiştirilebilmektedir. Katkılanan iyonun yükü [31], boyutu [32] ve miktarı [33] sayesinde faz geçiş sıcaklığı modüle edilmektedir. Tc değerini düşürmek W⁶⁺, Mo⁶⁺, Nb⁵⁺ gibi yüksek değerliğe sahip katkılar V⁴⁺ bölgelerine yerleşip VO₂ katmanında sunduğu elektron katkısı ile n-tip iletkenliğe yol açmaktadır [28,29]. Fakat Cr³⁺ veya Al³⁺ gibi düşük değerlikli katkılar VO₂'in monoklinik ve tetragonal fazları oda sıcaklığında kararlı kılmaktadır [30].

2.1.2. Işığa karşı duyarlı yapılar

Nanoyapılar bünyelerinde barındırdıkları geniş duvar alanı sayesinde ışığı hapsedme özelliği taşımaktadır. Optik özelliklerin önem arz ettiği VO₂ malzemelerin duyarlılıklarını artırmaya yönelik literatürdeki temel yaklaşımlar arasında nano-boyutta şekillendirme veya nano-yapı kullanma bulunmaktadır. Üretim yöntemleri kontrol edilerek periyodik paternleme, nano-diziler veya nano-taneler gibi farklı yapılara sahip plazmonik özellik gösteren meta-malzemeler üretilmektedir. Plazmonik malzemeler, nano ölçekte lokal, güçlü ve yoğun yük osilasyonu ile hafif-madde etkileşimleri sağlayabilmektedir [37-39]. Termoplazmonikler ışınlama dalga boyunun plazmon rezonans dalga boyuyla çakıştığında omik kayıplarla

malzemeyi hızlıca ısıtır [40-42]. Böylece malzeme ışık geçirgenliği veya güneş modülasyon kabiliyeti gibi özelliklerin performansları geliştirilebilmektedir [47,48].

Nanokürecik litografi tekniği ile 100 nm ila 1 µm arasında üretilen VO₂ periyodik nanopartikül dizileri sıcaklığa bağlı olarak lokal yüzey plazmon rezonansı göstermektedir. Partikül büyüklüğünün ve ortam reflektif endeksinin artmasıyla rezonans daha düşük enerji değerlerine kaymaktadır (*redshift*). Altıgen paternli nanoparçacık dizisi 160 nm aralıklarla tekrarlandığında iyi termokromik performans ve kolay termal radyasyon kontrolü sağlamaktadır [49]. Benzer şekilde soy metal esaslı iletken nano-parçacık içeren şeffaf matrisli nanokompozitlerde görünür ve yakın kızılötesi bölgelerinde lokal yüzey plazmon rezonans emilimi görülebilmektedir [50]. Şekil ve boyutu kontrol edilebilen nano-yapı dizileri sayesinde mikrodalga frekans bantları altında çalışan aygıtlar üretilebilir. Rezonans kaynaklı ısıtma ile sıcaklığa bağlı histerezis etkisini kullanarak altın ile dekore edilmiş VO₂ yapısı altın ayrışmalı halka rezonatör (*gold split rings resonator* (SRR)) hazırlanmıştır. Yüksek ve oda sıcaklıklarında güç girişiyle doğrusal olmayan iletim şiddeti gözlemlenmiştir [51].

Nano-boyutta oluşturulan yapılar, kusurlar veya katkılar VO₂ yapıların ışığa ve ısıya karşı duyarlılığını artırabilmektedir. Ancak VO₂ ince filmlerinin üretim yöntemlerinden farklı teknolojiler kullanmak gerekmektedir. Fonksiyonel ve üretim maliyetlerini nispeten daha ulaşılabilir noktaya getirmek üzere çok katmanlı yapılarda araştırılmıştır.

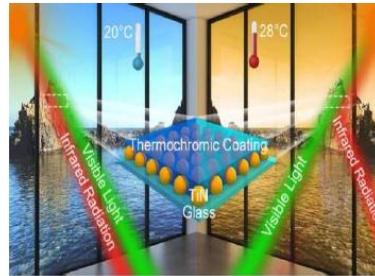
2.2. Çok katmanlı yapılar

Yüksek korelasyonlu malzemelerin özellikleri kendi iç yapılarına hassas oldukları kadar, başka malzemeler ile paylaştıkları arayüzlerden de etkilenirler. Katmanlar arası etkileşimler her iki yapıdaki atom türleri ve her yapının kristal örgüsünden kaynaklanmaktadır. Ortak arayüz vesilesiyle, belirli bir katman kalınlığına kadar hedef malzeme üzerinde gerilmeler oluşup malzeme özelliklerini etkiler. Bahsi geçen olayların incelenmesi literatürde gerilim mühendisliği (*strain engineering*) olarak bilinmektedir. Gerilim mühendisliği kapsamında en basit çalışmalar farklı alttaşlar üzerinde ince film büyütme, Film kalınlıklarını, türlerini ve sayılarını kontrol ederek daha karışık çok katmanlı yapılar elde edilebilmektedir. Ancak hedef katman olan VO₂ üzerine büyütülen ince filmlerin uygulama gereksinimlerini karşılayacak optik özellikleri de karşılamalıdır.

2.2.1. Alt katman rolünde alttaşlar

Literatürde VO₂ katmanları farklı alttaşlar üzerinde büyütülmüştür. Si₃N₄ üzerinde büyütülen az sayıda tane içeren kristal VO₂ katmanının (VO₂/Si₃N₄) düşük sünekliği faz geçiş döngüleri sonrasında mikro çatlakların ortaya çıkmasıyla gösterilmiştir [110]. TiO₂ alttaş üzerine büyütülen 30 ve 45 nm kalınlıklarındaki VO₂ filmlerde (VO₂/TiO₂) yine çatlaklar oluşmuştur, ancak 15 nm kalınlığındaki ince filmde kaybolmuştur. Çatlak içermeyen katmanın incelenmesi sonucu yapıdaki tanelerin etkin olduğu, tane sayısı azaldıkça çatlak oluşumu azalmaktadır [111]. Al₂O₃ üzerine büyütülen ince filmlerde oluşan tane sınırları daha geniş olmaktadır. Isıtma/soğutma döngülerinde (17-97°C arası) kritik sıcaklıklar arasında histerezis oluşup tane sınırları genişlemektedir. Tane sınırlarında gerilmelerin biriktiği dolayısıyla faz geçişi ile katmanın kristal faz parametrelerinin değiştiği ve termal açılımlara neden olduğu anlaşılmıştır [108]. Gerilim mühendisliği kapsamında yapılan çalışmalarda tane sınırlarının yoğunluğu çatlak oluşumunda önemli rol oynamaktadır, bu nedenle sürdürülebilir yapılarda geniş taneler istenmektedir. Düşük tane sınır yoğunluğu içeren yapılar elde etmek için ise doğru alttaş seçiminin yanı sıra VO₂ katmanı optimum kalınlıkta büyütülmelidir.

Alt katmanın mekanik etkileri haricinde, plazmonik malzeme kullanılarak optik özelliklerinden de faydalanabilir. Titanyum nitrid (TiN), yüksek sıcaklıkta olağanüstü termal ve kimyasal kararlılığa sahip refrakter plazmonik malzemedir [43-45]. Özellikle, TiN malzemeleri görünür ışık bölgesinde düşük saçılma ve yansımaya sahiptir, bu nedenle oda sıcaklığına yakın termokromik malzemelerin ısınmasına katkıda bulunabilmektedir. Nano maske kullanılarak buharlaştırılan TiO_x nanopartiküllerinin nitrifikasyonu sonucu nano boyutta TiN ile dekore edilen alttaş monoklinik VO₂ ile kaplanmıştır. VO₂/TiN yapı 28°C'de IR radyasyonunun %70 'ini engellerken 20°C'de iyi IR geçirgenliği gösterir (**Şekil 2.1**). 2000 nm'de %48'lik üstün NIR anahtarlama sağladığı gibi %51'e kadar ışık geçebilmektedir [46].



Şekil 2.1 Akıllı pencere uygulamalarında VO₂/TiN malzemesinin etkisi [46]

Aktif katman veya termokromizm mekanizmasını destekleyecek şekilde alt katman seçildiği takdirde VO₂ faz dönüşümü sıcaklığı düşürülebilmektedir. Ancak TiO₂ ve Al₂O₃ gibi alttaşlar pencere malzemesi olarak kullanılmamaktadır. Dolayısıyla geniş ölçekte üretimin

sunduğu teknik zorlukların yanı sıra alttaşın mevcut sistemlere uygun hazırlanması gerekmektedir. Buna ilaveten, VO₂ ortamdaki oksijene duyarlı olması sebebiyle hızlıca yükseltgenip termokromik özelliklerini kaybetmektedir. VO₂ esaslı akıllı camların ticarileşmesi için aktif katman üstüne koruyucu katman gerektiği gibi piyasadaki sıradan camlara uygulanabilecek şekilde ilave alt katman gerekebilmektedir.

2.2.2. İlave ince film içeren yapılar

Işığa ve oksijene karşı hassasiyeti olan VO₂ katmanlarının atmosfer ortamında kararlılığını temin etmek üzere yüzeylerinde üst katman büyütülmüştür. Üst katman ile VO₂ arasındaki yapısal uyum, üst katmanın optik özellikleri ve büyütme esnasında VO₂ özelliklerinin korunması yapının performansını belirlemektedir. Örneğin krom (III) oksit (Cr₂O₃) 250°C - 350°C arasında manyetik alan sıçraması ile büyütülerek Cr₂O₃/VO₂ hazırlanmıştır. Cr₂O₃ katmanının ışığı geri yansıtma özelliği ve VO₂ üzerine yapısal etkileri sayesinde güneş modülasyon kabiliyeti (ΔT_{sol} : %12.2) ve ışık geçirgenliği (T_{lum} : %46.0) gibi değerleri elde edilebilmiştir. Ayrıca 250 ile 400 nm arasında değişen Cr₂O₃ katman kalınlığı ile UV ışınlarına karşı etkin koruma sağlamaktadır (%95.8) [34]. Farklı geçiş metal oksidi olan WO₃ katmanı ile WO₃/VO₂/WO₃ sandviç yapı reaktif manyetik alan sıçratma yöntemi ile hazırlanmıştır. WO₃/VO₂/WO₃ yapı sayesinde VO₂ kritik sıcaklığı 68°C'den 52°C'ye düşmektedir ve ortalama T_{lum} değeri %37.2'den %55.4'e (%49'luk artış) artmaktadır. WO₃ katmanının geri yansıtma özelliği ile birlikte, UV ışınlarına, ısı ve neme karşı koruma sağlaması termokromik yapının kullanımını iki yönde iyileştirmiştir. Birincisi hazırlanan yapı termokromik özelliklerini saf VO₂ katmanına karşı 4 kat daha uzun süre korumaktadır. İkincisi ise her türlü yüzeye kaplanabilirliği sayesinde WO₃ alt katmanı ticari akıllı cam üretim fırsatını sağlamaktadır [36]. ZnO ile kaplanan ince film performansları ZnO kabukla kaplanan VO₂ partiküllerinin termokromik performanslarından daha zayıftır. Tamamen ZnO ile kaplanmış VO₂ partiküllerin ΔT_{sol} %17.2'den %19.1'e ve T_{lum} 'da %38.9'dan %51.0'e kadar artış göstermektedir [35].

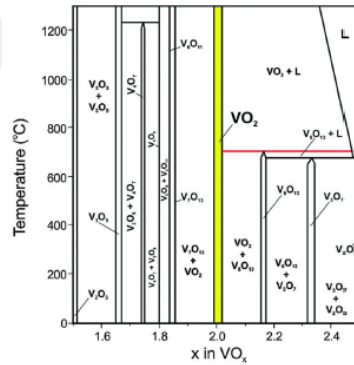
Literatür taraması sonucuyla termokromik malzemelerin performansları iki temel iyileştirme yönteminden geçmektedir. Birincisi yapıda kusur oluşturarak veya element katkısı sağlayarak VO₂ yapısındaki yük yoğunluğunu değiştirip faz dönüşüm sıcaklığını düşürmek, güneş modülasyon değerini ve/veya ışık geçirgenliğini artırmak. İkincisi ise gerilim mühendisliği prensiplerini kullanarak monoklinik VO₂ kristal yapısının enerjisini düşürerek tetragonal faz yapısına yaklaştırmak, böylece faz geçişi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. VO₂ esaslı termokromik akıllı camların ticarileştirme yönünde

engel olan kullanım süreleri ve her türlü ticari cam üzerine uygulanmasına çözüm ise sandviç yapılar gibi görünmektedir. Hem aktif katman altına hem de üstüne optimum şartlarda (sıcaklık, süre, yöntem...) ince film büyütülmesi sayesinde termokromik malzeme her türlü altaş üzerine uygulanabilecektir. Harici katman(lar) sayesinde aktif katmanın kullanım şartlarındaki ömrü uzayacaktır.



3. Materyal ve Metot

Elektronik ve termokromik temel araştırma alanlarında göstermiş olduğu performansları ticari ürünlerde de tekrarlayabilmesi için geniş ölçekte ve yüksek kalitede çok ince VO₂ katmanları büyütülmelidir. Ayrıca VO₂ malzemesinin faz dönüşüm özelliklerini kullanan bellek tipi aygıtlarda olduğu gibi, ayrık nanometre boyutlarında yapılar gerekebilmektedir [112]. Bu zorluklarla birlikte, vanadyumun oksijen ile arasındaki hassasiyeti sebebiyle karmaşık faz diyagramında buluşan çok farklı vanadyum oksitli yapılar oluşabilmektedir (Şekil 3.1). Bu nedenle büyütme yöntemi, alttaş sıcaklığı ve oksijen basıncı gibi parametreler, büyütülen ince filmlerin özelliklerini doğrudan etkilemektedir [113,114]. VO₂ katı eriyik olması sebebiyle, ince filmin büyütülmesi esnasında ideal koşullardan uzaklaşılması noktasal kusurlu yapıların oluşumuyla sonuçlanabilmektedir (VO_{2-δ} veya VO_{2+δ}). Kusurların artıp, VO₂ rutil yapısının her n'inci vanadyum (211) düzleminde sonra bir oksijen katmanının eksilmesi durumunda Magnéli faz serisini oluşturan homojen yapılar görülebilmektedir (V_nO_{2n-1}, n = 3 – 7). Buna karşın oksijen fazlası durumunda Wadsley faz serisinin homojen yapıları üretilebilmektedir (V_nO_{2n+1}, n = 2, 3 ve 6) [115,116].



Şekil 3.1 V-O Faz Diyagramı [113]

3.1 İnce Film Büyütmesi

Üretim zorluklarına rağmen Darbeli Lazer Birikimi (PLD) [117–120], Moleküler Demet Epitaksi (MBE) [121–123], Püskürtme [124–127], Elektron Demet Birikimi [128], İyon- Demeti Birikimi [129], Metal Organik Kimyasal Buhar Birikimi (MOCVD) [130][131], Kimyasal Çözelti Birikimi [123] ve Atomik Katman Birikimi (ALD) [132,133] gibi yöntemlerle VO₂ ince filmleri büyütülebilmektedir.

Düşük maliyetli olan sol-jel yöntemi ile VO₂ nanomalzemeleri kolayca hazırlanabilmektedir. Başlangıçta V⁵⁺ veya V⁴⁺ iyonları içeren çözelti (sol) hazırlanır, daha sonra daldırma veya döndürmeli kaplama gibi yöntemler kullanılarak hidrofilik alttaş kaplanır.

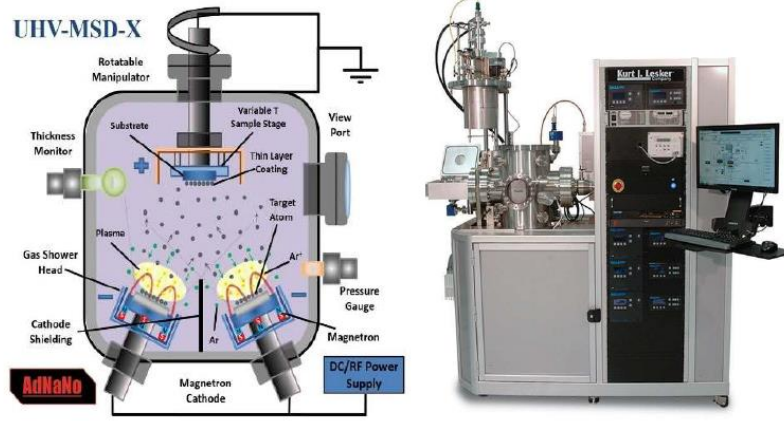
Son olarak, inert atmosfer ortamında (vakum, N₂, Ar, CO₂...) tavlanan alttaş üzerinde VO₂ fazı oluşur (jel).

Farklı özelliklere sahip VO₂ nanomalzemeleri düşük enerji tüketimi ile hidrotermal yöntem sayesinde de üretilabilmektedir. Sol-jel yöntemiyle monoklinik VO₂ oluşumu 500°C'nin üzerinde ısı işlem gerektirirken, süperkritik çözücü sayesinde benzer dönüşüm hidrotermal yöntem ile 300°C'nin altında gerçekleştirilebilmektedir. Hidrotermal işlem süresince V⁴⁺ iyonları içeren çözelti politetrafloroetilen sızdırmaz hazne ve çelik gömlekten oluşan otoklav içinde ısı işlem görmektedir. Daha sonra oluşan katı VO₂ nanomalzemeler santrifüj yoluyla izole edilmektedir. Kimyasal veya yapısal saflaştırma için ihtiyaç duyulduğu takdirde ilave ısı işlem yapılabilir.

Mevcut çalışmada manyetik alan sıçratma yöntemi sayesinde yüksek kaliteli VO₂ ince filmler hazırlanmıştır. Bu proses ile kaynak malzeme katot olarak kullanılırken, topraklanan alttaş ve kazan duvarları anot işlevi görmektedir. Yüksek saflıkta kaplamalar elde etmek için, ilk aşamada büyütme öncesi kazan basıncı yaklaşık 10⁻⁷ Torr'a kadar düşürülerek ortamdaki toz ve gaz molekülleri uzaklaştırılır. Daha sonra kazana argon (Ar) kademeli olarak verilir ve hedef malzeme negatif yüklenerek hedeften serbest elektronların akması sağlanır. Ortama verilen inert gaz ile serbest elektronlar çarpışarak, Ar atomlarının dış elektron kabuğunda uzaklaştırılan elektronlar sayesinde Ar⁺ iyonları kazan içinde oluşur. Böylece pozitif yüklü iyonlar yüksek momentum ile negatif yüklü hedef kaynak malzemeye çarparak ortama atomik boyutta partiküllerin salınımına yol açar. Hedefin arkasında bulunan mıknatıslar ile oluşturulan manyetik alan sayesinde hedef malzeme yüzeyindeki elektron salınımı kısıtlanarak Ar⁺ iyonlarının salınımı artırılabilir. Dolayısıyla çarpışma sayısı yükselerek daha çok partikül üretilir ve ince film büyümesi hızlandırılır. Argonun ortama salınmasının akabinde O₂ veya N₂ gibi tepkinir gazların kazana verilmesi kimyasal tepkimeleri beraberinde getirerek iki bileşenli ince filmlerin büyümesi tetiklenir.

3.1.1. Metal oksit ince filmlerinin üretimi

Mevcut çalışmada VAKSİS MİDAS 3M1T manyetik alan sıçratma sistemi kullanılarak hedefler doğru akım (DC) ve/veya radyofrekans (RF) sıçratma yöntemleri kullanarak farklı sıcaklıklarda çok katmanlı metal oksit örnekleri hazırlanabilmektedir (**Şekil 3.2**). Üretim parametreleri bu yapıların yapısal, optik ve elektrik özelliklerini belirlemektedir.



Şekil 3.2 Manyetik Alan Sıçratma Aygıtı ve Çalışma Prensibi

Katmanlı ince film yapıları düşük dirençli ($6 - 8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı temizlenmiş cam alttaşlar üzerinde büyütülmektedir. 3 inç çapında olan FTO camlar aseton ile yıkandıktan sonra, izopropil alkol (İPA) içinde 30 dakika süresince ultrasonik banyo içinde bekletilmektedir, daha sonra deiyonize (Dİ) su ile durulanıp azot (N_2) gazı altında kurutulmaktadır. İnce filmlerin büyütülmesinden önce hedeflere 13 cm uzaklığındaki tutucu üzerine temizlenmiş alttaş yerleştirilmektedir. İlk olarak belirlenmiş olan 400°C büyütme sıcaklığında alttaş 30 dakika süresince bekletilmektedir. Akabinde kazanın temizlenmesi için basınç 10^{-7} Torr seviyesine düşürülüp, daha sonra Ar ile süpürülerek hedeflerin yüzeyinde oluşan oksit katmanları temizlenmiştir. Metal oksit ince filmleri yaklaşık $5 \cdot 10^{-3}$ Torr sabit kazan basıncında vanadyum, molibden (Mo) ve/veya tungsten (W) metal hedeflerinin tepkinir oksijen (O_2) gaz atmosferinde püskürtülmesiyle büyütülmektedir. Büyütme sonunda O_2 gaz akışı kesilip, Ar akışı 50 sccm değerine ayarlanıp, örnekler 2 saat süresince 400°C sıcaklığında bekletilmektedir. Sistemde gaz debileri kütle akış ölçerleri ile kontrol edilmektedir. **Çizelge 3.1** 'te sunulan üretim parametrelerine göre çalışmada kullanılacak örnekler **Çizelge 3.2** 'te tanımlanmıştır. Film kalınlıkları AFM yöntemiyle kontrol edilmiştir.

Çizelge 3.1 Çok katmanlı yapılarda metal oksit ince filmlerinin üretim parametreleri

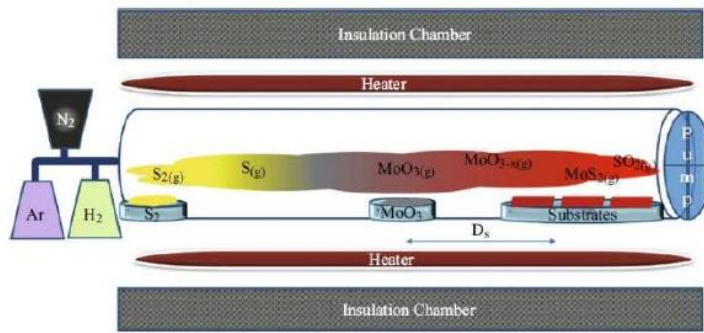
	VO_2	W katkılı VO_2		WO_3	MoO_3	$\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_3$	
Kaynak _{hedef} / Güç (W)	$\text{DC}_V / 190$	$\text{DC}_V / 190$	$\text{RF}_W / 10$	$\text{RF}_W / 137$	$\text{RF}_{\text{Mo}} 137$	$\text{RF}_{\text{Mo}} / 27$	$\text{RF}_W / 110$
Ar (sccm)	41	41		37,1	37,1	37,1	
O_2 (sccm)	2,2	2,2		12,1	12,1	12,1	
Süre (dk)	7,5	7,5	0,5	16,7	16,7	16,7	
Kalınlık (nm)	50	60		100	100	120	

Çizelge 3.2 Çalışmada kullanılacak örneklerin ismi ve yapısı

Örneklerin İsmi	Örneklerin Yapısı
S1	VO ₂ Üretim sonunda tavlama sıcaklığı 510°C
S2	VO ₂ / MoO ₃
S3	VO ₂ / WO ₃
S4	WO ₃ / VO ₂ / MoO ₃
S5	Mo _{0.2} W _{0.8} O ₃ / VO ₂ / MoO ₃
S6	Mo _{0.2} W _{0.8} O ₃ / VO ₂ +W / MoO ₃

3.1.2. Molibden disülfid (MoS₂) ince filmlerinin üretimi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi sayesinde geniş ölçekte grafen gibi iki boyutlu malzemeler tek seferde ve yüksek kalitede büyütülebilmektedir [[135][136,137]]. Grafen haricinde, 2 boyutlu geçiş metal dikalkojenür malzemelerin en önemli özelliklerinden bir tanesi geniş bant aralığına sahip olması, dolayısıyla elektronik, opto-elektronik veya enerji gibi uygulama alanlarında geniş kullanım potansiyeline sahiptirler. Bahsi geçen malzemelerin ticari ürünlerde kullanılabilmesi için geniş ölçekte ve tekrarlanabilen kaliteli üretim söz konusudur. Kalitatif ve kantitatif olarak 2 boyutlu geçiş metal dikalkojenür üretiminde kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi etkili çözümdür. Böylece aygıt kullanımına yönelik MoS₂ gibi sülfürlü yapılar metal oksit [145,146] veya metal [146,147] filmlerinin sülfürleştirilmesiyle üretilmektedir (Şekil 3.3) [148]. Mevcut çalışmada manyetik alan sıçratma yöntemiyle hazırlanan MoO₃ ince filminin buhar biriktirme yöntemiyle sülfürleştirilerek 2 boyutlu MoS₂ yapısı üretilmiştir [145]. Yukarıda sunulan ince film üretim şartlarına göre MoS₂ için üretilen MoO₃ film kalınlıkları daha düşük olacak, üstelik alttaş olarak p-tipi silisyum (Si) kullanılacaktır.



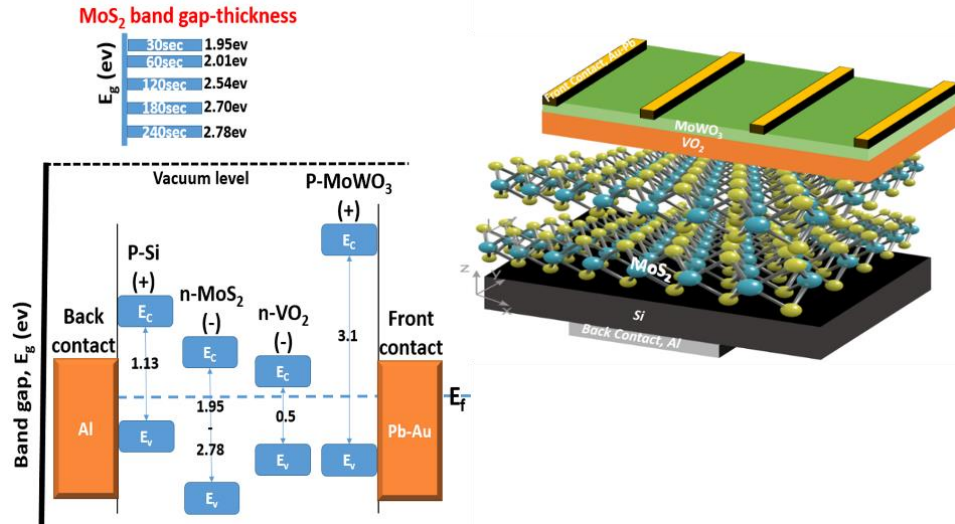
Şekil 3.3 MoS₂ üretiminde kullanılan Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi

Üretim öncesi, alttaş olarak kullanılacak p-tipi silisyum birkaç basamaklı proses ile temizlenecektir. Başlangıçta Dİ su içinde çözülmüş amonyak/oksijen peroksit (NH₄OH-H₂O₂) çözeltisinde 75°C sıcaklığında 5 dk süresince bekletilmektedir, akabinde DI su ile 5 dk süresince durulanmaktadır. Daha sonra 5 sn süresince %5 hidroflorik asit (HF) içinde bekletilen alttaş sırasıyla DI su ile durulanıp yüksek saflıkta N₂ gaz altında kurutulmaktadır. Temizleme

prosesinin bu son basamağından itibaren ivedilikle alttaş yukarıda belirtilen manyetik alan sıçratma aygıtına transfer edilip yaklaşık 10^{-7} Torr basınç atmosferinde bekletilmektedir. Si alttaşın yüzeyini aktive etmek için basınç $6 \cdot 10^{-3}$ Torr düzeyine getirilip kazan içerisinde 10 dk süresince 100W güç ile Ar plazma oluşturulmaktadır. Kaplamaya hazır olan alttaş bir önceki bölümde belirtildiği gibi 400°C sıcaklığında 30 dk süresince bekletilmektedir. MoO_3 ince film büyütmesi ise $5 \cdot 10^{-3}$ Torr basınçlı ortamda stabilize olan Ar/ O_2 gaz karışım atmosferinde, RF 137W kaynağı ile püskürtülen Mo hedef sayesinde gerçekleştirilmektedir. Film kalınlıkları 30, 60, 120, 180 ve 240 sn proses süreleri belirleyerek kontrol edilmektedir. Büyütülen MoO_3 ince filmleri oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra hızlıca iki bölgeli yatay CVD fırınının (MTI-OTF 1200 system) kuvars tüpünün ortasına transfer edilip yüksek saflıkta 100 sccm Ar ile süpürülmektedir. Kuvars tüpünün gaz giriş bölgesine içinde 0.5g kükürt tozu bulunan seramik kayıkçık alttaşa 50 cm uzaklığında yerleştirilmiştir. Kayıkçığın bulunduğu bölgeye ve kuvars tüpünü saracak şekilde harici ısıtıcı kullanılarak kükürt 22 dk süresince buharlaştırılmaktadır. Son olarak fırından çıkarılmadan önce, MoS_2 kaplı Si alttaş Ar atmosferi altında oda sıcaklığına kadar soğutulmaktadır.

3.1.3 Foto-detektör Üretimi

MoS_2 yapılarının foto-detektör özellikleri VO_2 ince filmleri ile iyileştirilmektedir, ayrıca MoWO_3 yapılarının yüksek optik geçirgenliği ve düşük oksijen geçirgenliği olması Si/ MoS_2 / VO_2 / MoWO_3 yapılarının yüksek performanslı foto-detektör olabilme fikrini doğurmuştur (Şekil 3.4). Yukarıda açıklandığı gibi Si alttaş üzerine manyetik alan sıçratma yöntemiyle farklı kalınlıklarda MoO_3 ince filminin büyütülmesinin akabinde, CVD yöntemi ile sülfürleşme yapılarak MoS_2 yapıları elde edilmektedir. Bunun üzerine ilave hazırlık işlemi yapılmadan manyetik alan sıçratma yöntemiyle 50 nm kalınlığında VO_2 ince filmi büyütülmektedir (DC 190W / Ar: O_2 (41:2,2)). Si/ MoS_2 / VO_2 yapısı 400°C sıcaklığında 2 saat süresince 50 sccm Ar akışı altında tavlandıktan sonra, 120 nm kalınlığında $\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,8}\text{O}_3$ filmi büyütülerek Si/ MoS_2 / VO_2 / MoWO_3 olan foto-detektörün çekirdek yapısı tamamlanmaktadır. Son olarak elektriksel ölçümleri gerçekleştirmek üzere yüksek vakumlu termal evaporatör sistemi kullanılarak Si alttaş altına metal alüminyum, MoWO_3 üzerine ise altın-paladyum alaşımli akım toplayıcılar büyütülmektedir. Böylece foto-detektör yapısı kullanım için hazır hale getirilmektedir.



Şekil 3.4 Hazırlanan foto-detektör sisteminin yapısı

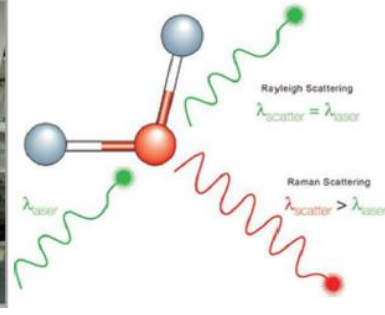
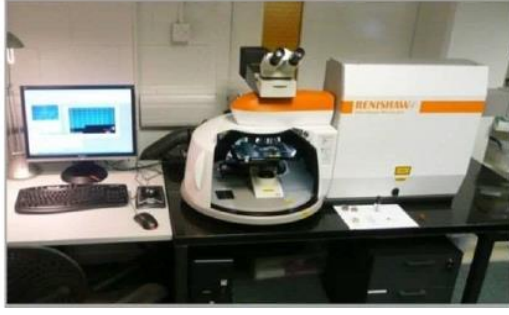
3.2 Karakterizasyon Yöntemleri

Mevcut çalışma kapsamında büyütülen ince filmlerin yapısal ve yüzey özellikleri karakterize edilip, yapıların elektriksel ve optik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Yapısal özellikler X-ışını kırınımı (XRD) ve Raman teknikleriyle belirlenmiştir. Yüzey morfolojisi karakterizasyonları ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yöntemleriyle belirlenmektedir. Ayrıca enerji yayımlı X-ışını analizi yöntemiyle (SEM-EDS) filmlerin yüzeyindeki element dağılımı haritalanmıştır. Optik özellikler mor ötesi/görünür bölge (UV-Vis) spektrofotometresiyle belirlenirken, elektrik ve opto-elektronik performanslar 365 nm dalga boyuna sahip ışık altında Keithley aletiyle ölçülmüştür.

3.2.1 Raman Spektroskopisi

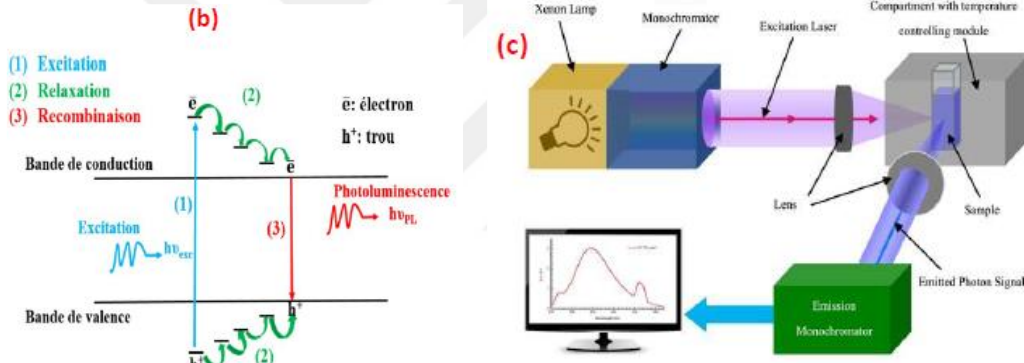
Molekül titreşim frekanslarından farklı dalga boyuna sahip gelen ışığın inelastik etkileşime geçip enerji kaybı sonucu ışık saçılım olayına Raman etkisi denilmektedir. Raman spektroskopisi saçılan ışığın spektrum analizine dayalı tahribatsız karakterizasyon yöntemidir. Raman spektrumu doğrudan bağ özellikleri ile ilişkili olması sebebiyle benzer atomların farklı yapılarda bağ yapmasıyla farklı sonuçlar vermektedir. Örneğin VO₂/V₂O₅ veya grafen/karbon nanotüp gibi örnekler kolayca ayırt edilebilmektedir.

Mevcut çalışmada Renishaw – inVia Reflex marka konfokal Raman mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 3.5). Ölçümler 532 nm dalga boyuna sahip lazer ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5 konfokal Raman mikroskobu ve çalışma prensibi

Raman mikroskobu yapısal karakterizasyon ile ince filmlerin foto-lüminesans özelliklerinin incelenmesi içinde kullanılmıştır. Foto-lüminesans, belirli dalga boyunda uyarılan malzemenin, kendi özelliklerine bağlı olarak farklı dalga boylarında ışıldamasıdır (Şekil 3.6). 532 nm dalga boyunda gelen lazerin gücü 3 mW olarak ayarlanarak ince filmin yüzeyindeki elektronlar uyarılmaktadır. Salınan uyumlu fotonların (*coherent photons*) davranışı spektrum sayesinde incelenmiştir.



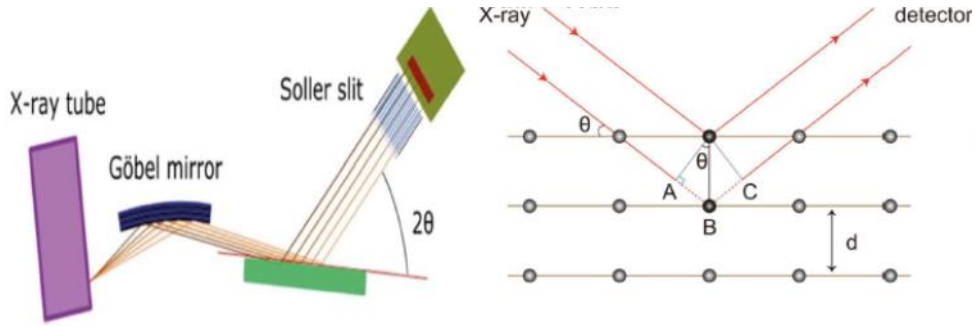
Şekil 3.6 Foto-lüminesans olayı ve ölçüm prensibi

3.2.2 X-ışını kırınımı

X ışınları atom boyutlarına yakın yaklaşık 0.1 nm dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalarıdır. Bundan dolayı X ışınları ve malzemeler arasında girişim olayı gerçekleşmektedir. Kristal malzemelerde ise X ışınlarının yaklaşım açısına göre farklı açılara yansıtacak şekilde yapıcı veya yıkıcı girişimler gözlemlenmektedir. Yapıcı girişimlerin pik şiddeti, açısı ve genişliği sayesinde malzeme tahrip olmadan kristal özelliklerine ulaşılabilir.

İnce filmlerde düşük malzeme kalınlığı sebebiyle X ışını ile girişim şiddeti yetersiz kalabilmektedir ve/veya saçılan ışınlar hem malzeme hem de alttaş ile girişim sonucu oluşmaktadır. Bu sebepten dolayı gelen X ışını malzeme yüzeyine çok düşük açı ile etkileşime geçecek şekilde “*Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD)*” tekniği kullanılmaktadır (Şekil 3.7). Mevcut çalışmada ince filmlerinin kristal yapıları GNR ADP PRO 2000 marka

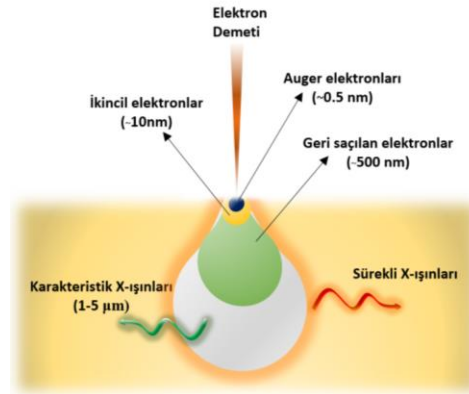
cihaz ile incelenmiştir. X ışını 0,15405 nm dalga boyuna sahip Cu K α kaynağından elde edilip $2\theta = 10 - 90^\circ$ açıları arasında tarama 0,01 aralıklarla yapılmıştır.



Şekil 3.7 GIXRD tekniğinin temel prensibi

3.2.3 Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu

Yüksek enerjili elektronlar malzeme ile etkileşerek farklı açılarda saçılan elektron ve foton sinyalleri oluşturmaktadır (Şekil 3.8). İkincil elektronların detektör tarafından toplanması sonucu malzemenin topografisi 2 boyutlu görüntülenebilmektedir. Geri saçılan elektronlar ise enerji yayımlı X-ışını (EDS) detektörü vesilesiyle malzemede bulunan atomik kompozisyon haritalanabilmektedir. Üretilen ince filmlerin yeterli iletkenliğe sahip olması sebebiyle, elektron örnek yüzeyine birikmemektedir dolayısıyla iletken altın veya karbon kaplama analiz esnasında gerekmemektedir. İnce filmlerin topografisi TESCANMAIA3 XMU markalı taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir. Atomik içerik ise Oxford Xmax 50 SEM EDS detektörü ile haritalanmıştır.

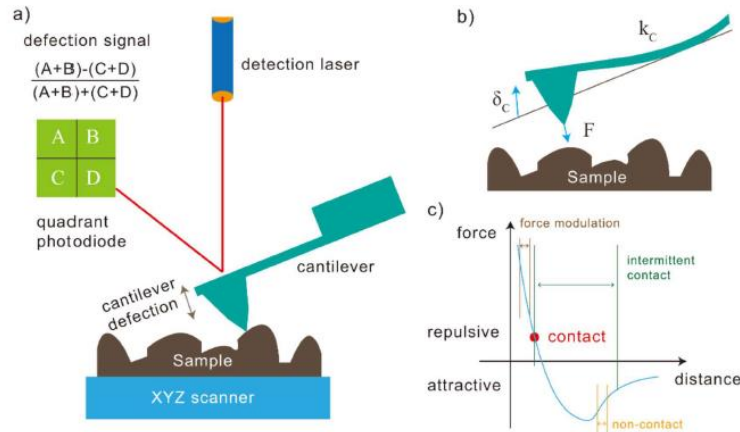


Şekil 3.8 Elektron demeti ve malzeme arasındaki etkileşimden yayılan sinyaller

3.2.4 Atomik kuvvet mikroskobu

Malzemelerin yüzey topografisi tahribatsız olarak AFM cihazı ile 3 boyutlu görüntülenebilmektedir. Esnek kantilevereye bağlı olan hassas uç malzeme yüzeyine Van der Waals bağ uzaklığındadır ve malzeme yüzeyi tarandıkça bu mesafeyi korumaktadır. Böylece tarama süresince tipin detektöre mesafesi takip edilerek malzemenin yüzey topografisi

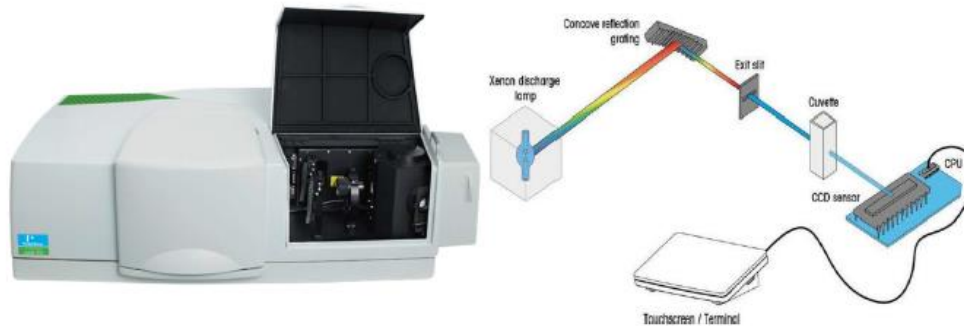
görüntülenebilmektedir (Şekil 3.9). Üretilen ince filmlerin 3 boyutlu görüntüleri Park XE7 marka AFM cihazı ile karakterize edilmiştir.



Şekil 3.9 AFM ölçümleri esnasında uç ve malzeme yüzeyi arasındaki etkileşimler

3.2.5 Mor ötesi – görünür bölge spektrofotometresi

Malzemelerin optik özelliklerini belirleme çalışmalarında ışık bir elektromanyetik dalga olarak tanımlanır. UV-Vis spektrofotometrisi sayesinde yaklaşık 200 ile 1000 nm dalga boyları (50000 ile 10000 cm^{-1} dalga sayısı) arasındaki spektrumda malzemenin termokromik özellikleri belirlenebilmektedir (Şekil 3.10). Işık şiddeti ölçümleriyle spektrumun farklı dalga boylarında malzemenin ışığı yansıtma (reflektans), emme (absorbans) veya geçirgenlik (transmitans) özellikleri belirlenmektedir. Mevcut çalışmada ölçümler Shimadzu marka 1900 UV-Vis spektrofotometresiyle yapılmıştır. Termokromik performanslar farklı sıcaklıklarda malzemenin optik geçirgenlik ve yansıtma ölçümleriyle belirlenmektedir. Bu özelliklerin ani artış/azalış gösterdiği sıcaklıklarda faz dönüşüm sıcaklığı tespit edilmektedir. Faz dönüşüm sıcaklığı öncesinde ve sonrasında ölçülen değerler arasındaki fark ise güneş modülasyon yeteneğini vermektedir.



Şekil 3.10 UV-Vis spektrofotometre

3.2.6 Elektriksel Ölçümler

Termokromik ve opto-elektronik performanslar farklı sıcaklıklarda veya aydınlatma altında ince filmlerin direnç ölçümleriyle belirlenebilmektedir. Gümüş pasta kullanılarak örnekler iki problu sisteme bağlanmaktadır. Termokromik performansların belirlenmesinde, faz dönüşüm sıcaklığının altında ve üzerinde örnek direncinin değişimi gözlemlenmektedir. Hassas multimetre ile yapılan ölçümler sayesinde ince filmlerin direnç değişimi ölçülmüştür.

Opto-elektronik performanslarda ise aydınlatmaya maruz bırakılması durumunda elektriksel özelliklerin gelişimi takip edilmiştir. Opto-elektronik ölçümler 2450 Keithley SourceMeter marka aygıtı ile 365 nm dalga boyuna sahip mor ötesi (UV) aydınlatma altında gerçekleştirilmiştir.

4) VO₂, WO₃ ve MoO₃ Esaslı Termokromik Faz Geçiş Malzemeleri

Yüksek korelasyonlu malzemelerin elektronik yapıları, manyetik özellikleri, spinleri ve mekanik gerilmeleri birbirleri ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. Metal yalıtkan geçişleri, spin-yük ayrımı veya yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik gibi olaylar yüksek korelasyonlu sistemlerde meydana gelmektedir. Enerji tasarrufuna yönelik malzeme arayışında, Peierls-Mott yalıtkanı olarak kabul edilen vanadyum oksit (VO₂) yaklaşık 68°C sıcaklığında faz geçişi gösteren en basit korelasyonlu oksitlerden biridir. Özellikle akıllı cam uygulamalarında, MIT sıcaklığının üzerinde VO₂ kaplamalar iletken olup ışığı geri yansıtarak sıcaklık artışına engel oluşturmaktadır. Bu camların ticarileşmesi için güneş modülasyon yeteneğinin, MIT sıcaklık değerinin ve MIT sıcaklığı altında ve üstündeki optik geçirgenlik farkının optimizasyonu gerekmektedir.

WO₃ sandviç yapıların VO₂ termokromik özellikleri iyileştirdiği literatürde gösterilmiştir [36]. Ayrıca Mo ve W periyodik cetvelde aynı sütunda olup benzer özellikler göstermesinden Mo_xW_{1-x}O₃ yapılar araştırılmış, x değerine göre yapısal ve optik özellikleri geçmiş çalışmalarda incelenmiştir [156]. Mo_{0,2}W_{0,8}O₃ yapının en yüksek optik geçirgenliğe sahip olması sebebiyle mevcut çalışma kapsamında seçilmiştir. Buna ilaveten, MoO₃ katmanların VO₂ katmanlarının termokromik özelliklerine etkisi literatürde daha önce çalışılmamıştır. Bu sebeplerden dolayı mevcut çalışmada tek katmanlı VO₂ yapının yanı sıra, MoO₃, WO₃ ve Mo_{0,2}W_{0,8}O₃ içeren çok katmanlı ve sandviç yapılar üretilmiştir, bant aralığının ve faz geçiş sıcaklığının nasıl geliştiği araştırılmıştır. Film kalınlıkları sabit bırakılıp sadece kombinasyonlarının etkileri incelenmiştir. Yapılar XRD, Raman, SEM ve AFM ile, termokromik özellikler ise UV-Vis spektroskopisi ve hassas multimetre ile karakterize edilmiştir.

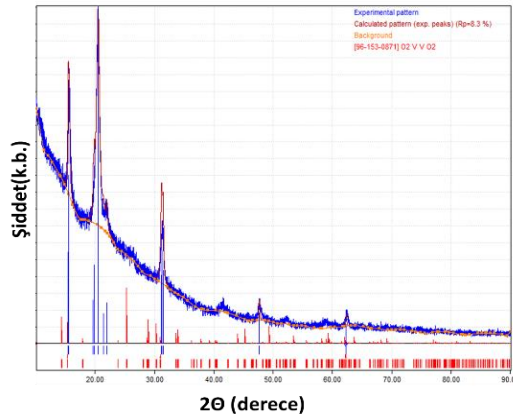
4.1 Yapısal ve Yüzeysel Özellikler

4.1.1 Kristal Tane Analizleri

Amorf cam üzerinde ayrı ayrı hazırlanmış VO_2 , WO_3 , MoO_3 ve $\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,8}\text{O}_3$ ince filmlerin kristal fazları, kristal yapıları, birim hücre parametreleri, oksijen kusur oranı ve metal konsantrasyon/kusur durumunu anlamak için Match ve Fullproof Suite programları kullanılarak XRD arıtma hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

Vanadyum Oksit (VO_2)

X ışını kırınımı deseninde keskin pikler ($2\theta = 15.45^\circ, 20.49^\circ, 31.28^\circ, 47.69^\circ$ ve 62.32°) VO_2 malzemesinin kristal fazda büyütüldüğünü göstermektedir (**Şekil 4.1**). Bu pikler $\text{C12/m1}(12)$ uzay grubunda yarı iletken monoklinik VO_2 yapı ile uyuşmaktadır [JCPDS 96-153-0871]. Teorik olarak hücre parametreleri $a = 12.03000\text{Å}$, $b = 3.69300\text{Å}$ ve $c = 6.42000\text{Å}$ olmalıyken, artıma programı hesaplamalarına göre $a = 9.10739\text{Å}$, $b = 5.75095\text{Å}$ ve $c = 4.49124\text{Å}$. Benzer şekilde açıları $\alpha = 90.000^\circ$, $\beta = 106.100^\circ$ ve $\gamma = 90.000^\circ$ olmalıyken, hesaplar $\alpha = 90.000^\circ$, $\beta = 90.3431^\circ$ ve $\gamma = 90.000^\circ$ vermektedir. Bu yapıda Wyckoff pozisyonları metaller için (2a): (0,0,0) ve (4f): (0.25, 0.25, 0.25) iken, oksijen atomları için (4i): (0.175, 0, 0.25), (0.175, 0.5, 0.25) ve (8j): (0.075, 0.25, 0.75) olmaktadır. Teorik yapıya kıyasla üretilen ince film kristal parametrelerinin düşmesi özellikle yapı içindeki oksijen atom kusurlarından kaynaklanmaktadır (V:O (2.034:3.519)), yani üretim sonrası gerçek $\text{VO}_{1.73}$ olmaktadır.

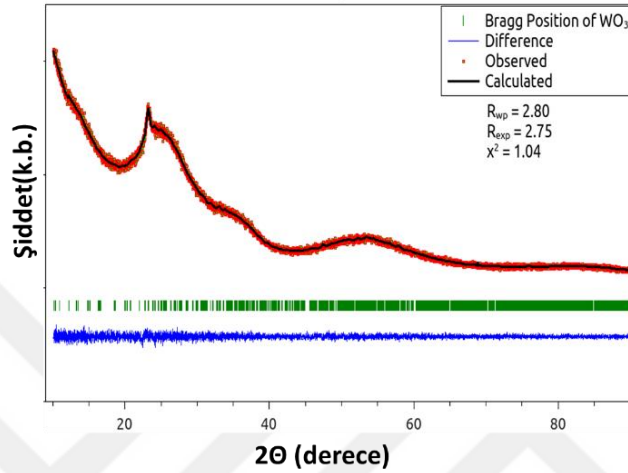


Şekil 4.1 VO_2 X-ışını kırınımı deseni

Molibden Oksit (MoO_3) ve Tungsten Oksit (WO_3)

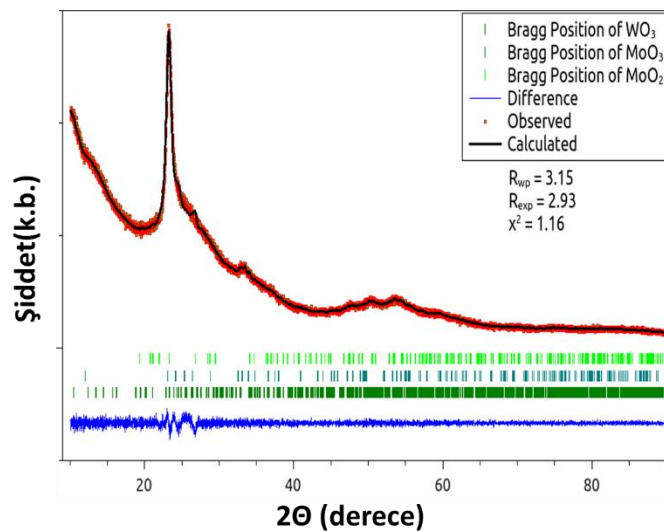
X-ışını kırınımı deseninde bulunan keskin pikler molibden oksit ince filminin kristal yapıda olduğunu göstermektedir (**Şekil 4.2**). Ancak en şiddetli piklerin $2\theta = 23.28, 25.23$ ve 26.67 açılarında bulunması MoO_3 [JCPDS 05-0508] yapısının yanı sıra MoO_2 [JCPDS 86-0135] kristalinin de oluştuğunu göstermektedir ($\text{MoO}_3:\text{MoO}_2$ (60.54:39.46)). MoO_2 oluşumu 400°C üretim sıcaklığında ve oksijensiz atmosferde MoO_3 faz dönüşümünden

kaynaklanmaktadır [164]. Arıtma hesaplamalarına göre MoO_3 ortorombik kristal yapı ve Pnma uzay grubunda bulunup $a = 15.309 \text{ \AA}$, $b = 3.719 \text{ \AA}$ ve $c = 3.976 \text{ \AA}$ hücre parametrelerine sahiptir. Yapıda $\text{Mo}:\text{O}$ (1:3.012) olması sebebiyle gerçek formül $\text{MoO}_{3.012}$ olmaktadır. Bunun yanı sıra MoO_2 ortorombik kristal yapıda bulunmaktadır ve hücre parametreleri $a = 9.788 \text{ \AA}$, $b = 8.604 \text{ \AA}$ ve $c = 4.714 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Yapıda $\text{Mo}:\text{O}$ (1.837:3.836) olması sebebiyle gerçek formül $\text{MoO}_{2.088}$ olmaktadır.



Şekil 4.2 MoO_3 X-ışını kırınım deseni

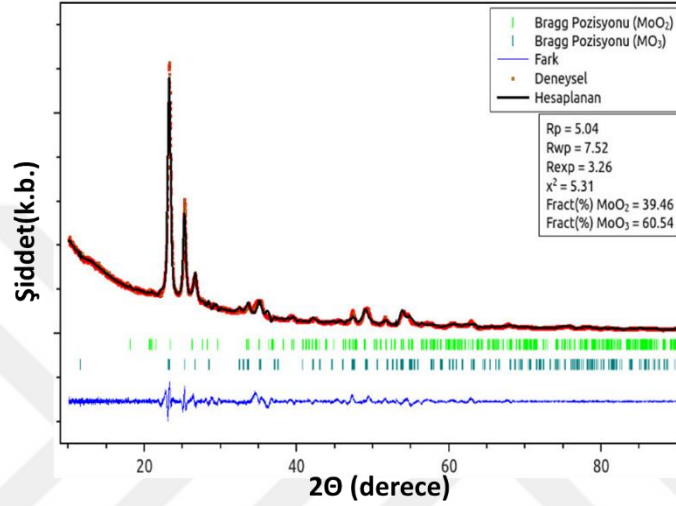
WO_3 X-ışını kırınım deseninin geniş piklerden oluşması düşük kristal yapı oluşumunu göstermektedir (Şekil 4.3). Geniş olmasına rağmen, piklerin WO_3 standartlarındaki [JCPDS 43-1035] en şiddetli pikler ile benzer açılarda görünmesi sebebiyle arıtma hesapları yapılabilmektedir. WO_3 uzay grubu P12/m1 olup monoklinik yapıda kristalleşmiş alanlar bulunmaktadır. Hücre parametreleri $a = 18.32 \text{ \AA}$, $b = 3.79 \text{ \AA}$ ve $c = 14.04 \text{ \AA}$, hücre açıları ise $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ve $\beta = 115.03^\circ$ olmaktadır.



Şekil 4.3 WO_3 X-ışını kırınım deseni

Molibden katkılı Tungsten Oksit ($\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,8}\text{O}_3$)

Mo katkılı WO_3 yapısının X-ışını kırınımı deseninde $2\theta = 23.30$ derecesinde keskin pik oluşması yapı içinde Mo esaslı kristal fazın oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.4). Arıtma hesaplamalarının da desteklediği gibi, yukarıda belirtilen 400°C sıcaklığında oksijensiz atmosferde MoO_3 kristal yapının faz dönüştürüp MoO_2 oluşturma olayı $\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,8}\text{O}_3$ yapısında da gözlemlenmiştir.



$\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,8}\text{O}_3$, MoO_3 ve WO_3 ince filmlerin büyütme süreleri, sıcaklıkları ve atmosferdeki oksijen miktarları aynıdır. Ancak $\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,8}\text{O}_3$ filminde bulunan MoO_2 , MoO_3 ve WO_3 kristal yapılar saf MoO_3 veya WO_3 ince filmlerinde bulunan yapılardan farklıdır (Çizelge 4.1). Öncelikle kristal hücre parametreleri değişerek bir yönde azalırken, farklı yönde artmaktadır, dolayısıyla kristallerin büyümesi birbirlerini etkilemektedir. Benzer şekilde yapıdaki tane ebatları değişkenlik göstermektedir (Çizelge 4.2). $\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,8}\text{O}_3$ ince filmdeki taneler WO_3 filmdeki tanelerden %11 büyük, MoO_3 ince filmdeki taneler ise $\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,8}\text{O}_3$ ince filmdeki tanelerden %400 daha büyüktür. Hedef malzeme VO_2 ince filmin taneleri ile kıyaslandığında MoO_3 ince film taneleri daha büyük iken, $\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,8}\text{O}_3$ ve WO_3 ince film tanelerinin daha küçük olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 MoO₃, WO₃ ve Mo_{0,2}W_{0,8}O₃ ince filmlerindeki oksit fazlarının özellikleri

Örnekler	Fazlar	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Metal miktarı	Oksijen miktarı	Oks./Met. oranı	Faz Yüzdesi (%)
WO ₃	WO ₃	17.882	3.835	14.472	90	115.14	90	7.702	22.710	2.949	100.00
Mo _{0,2} W _{0,8} O ₃	WO ₃	18.313	3.815	14.314	90	115.80	90	9.090	26.800	2.948	26.30
	MoO ₂	9.199	8.598	4.827	90	90	90	1.842	3.845	2.087	65.16
	MoO ₃	14.742	3.798	3.997	90	90	90	1.000	3.034	3.034	8.54
MoO ₃	MoO ₂	9.788	8.604	4.714	90	90	90	1.837	3.836	2.088	39.46
	MoO ₃	15.309	3.719	3.976	90	90	90	1.000	3.012	3.012	60.54

Çizelge 4.2 Scherrer kanununa göre üretilen filmlerin kristal tane ebatları

İnce Filmler	2 θ (°)	FWHM (°)	Tane Ebatları (nm)
WO ₃	23.2218	1.5379	5.5125
Mo _{0,2} W _{0,8} O ₃	23.3055	1.3689	6.1942
MoO ₃	23.2566	3.4422	24.630
VO ₂	20.4900	0.5800	16.870

İnce film tanelerinin stokiyometrik hesapları sonucu WO₃ ve MoO₂ kristallerindeki Oksijen/Metal oranının hem katkılı Mo_{0,2}W_{0,8}O₃ yapısında hem de saf MoO₃ ve WO₃ ince filmlerindeki değerlerini koruduğu görülmektedir. Ancak MoO₃ kristalinde stokiyometrik oranlarına bakıldığında, MoO₃ ince filmde tanelerinin O:M = 3.012 oranından Mo_{0,2}W_{0,8}O₃ ince filmde O:M = 3.034 oranına kadar arttığı tespit edilmiştir. Buna ilaveten faz oranlarına bakıldığında MoO₃ ince filmde MoO₂:MoO₃ (2:3) iken Mo_{0,2}W_{0,8}O₃ ince filmde MoO₂:MoO₃ (7.5:1) oranındadır. Dolayısıyla WO₃ matrisin etkisiyle MoO₃ fazından MoO₂ fazına dönüşüm hızlanmaktadır, MoO₃ yapısındaki oksijen kusurları ise bu dönüşümde rol oynamaktadır.

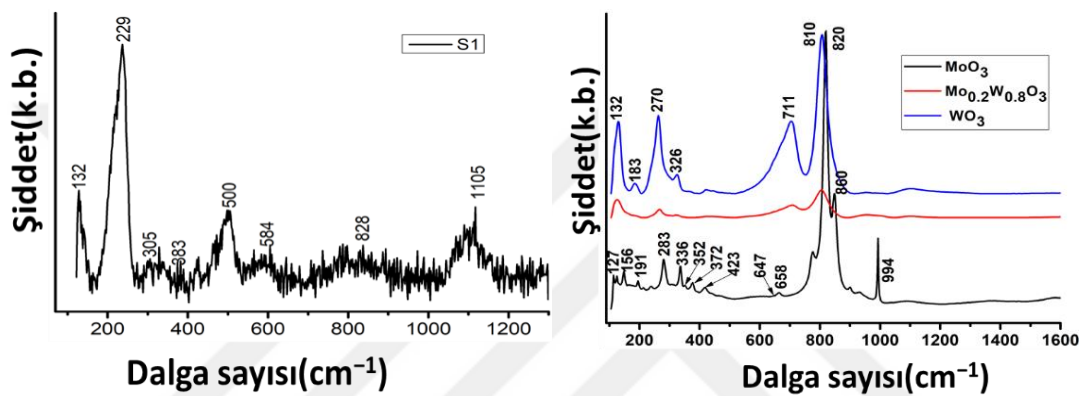
4.1.2 Lokal yapı analizleri

Cam alttaş üstünde büyütülen VO₂, MoO₃, WO₃ ve Mo_{0,2}W_{0,8}O₃ katmanlarının yanı sıra çok katmanlı örneklerde lokal spesifik kristalografik fazları Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

VO₂ Raman spektrumunda ~132 cm⁻¹'deki en düşük frekans tepe noktası, faz dönüşümü sırasında elektron-fonon mekanizması ile ilişkili yumuşak fonon titreşimlerine atfedilmiştir (Şekil 4.5a). Düşük frekans modları, katmanlı yapıyı oluşturan birimler arasındaki nispi hareketlerin bir sonucu olarak ortaya çıkar [25]. Yaklaşık 229, 305, 383, 440, 500, 584, 828 ve 1105 cm⁻¹'deki pikler VO₂ (M1) fazına özgüdür [173,174]. 229 cm⁻¹'deki düşük frekanslı fonon, V-V bağlarını içeren örgü hareketiyle ilgilidir ve piklerin geri kalanı V-O bağlarının titreşim modlarına atanmıştır [175].

MoO₃ ve WO₃ ince film yapıları benzerlik göstermelerine rağmen, kendilerine özgü Raman pikleri bulunmaktadır (**Şekil 4.5b**). MoO₃ ince filmde iki farklı fazın aynı anda bulunmasından kaynaklanan en şiddetli pikler 994, 820, 336 ve 283 cm⁻¹ gibidir (**Çizelge 4.3**). 820 ve 860 cm⁻¹'deki temel Raman piki, iki sekizgen (oktahedral) ile ortak köşe oksijenden kaynaklanan Mo₂ – O moduna atfedilmektedir [168]. 658 cm⁻¹'deki tepe noktası, üç sekizgen ile ortak olarak kenar paylaşımli oksijenden kaynaklanan Mo₃ – O moduna atfedilmiştir.

WO₃ ince filmlerinin Raman spektrumunda 810, 711, 270 ve 132 cm⁻¹ dalga boylarında en belirgin pikler bulunmaktadır. Benzer pikler Mo_{0,2}W_{0,8}O₃ ince film analizinde de görülmektedir. Böylece MoO₃ katkılı WO₃ matrisli bir yapının oluştuğu gösterilmiştir.



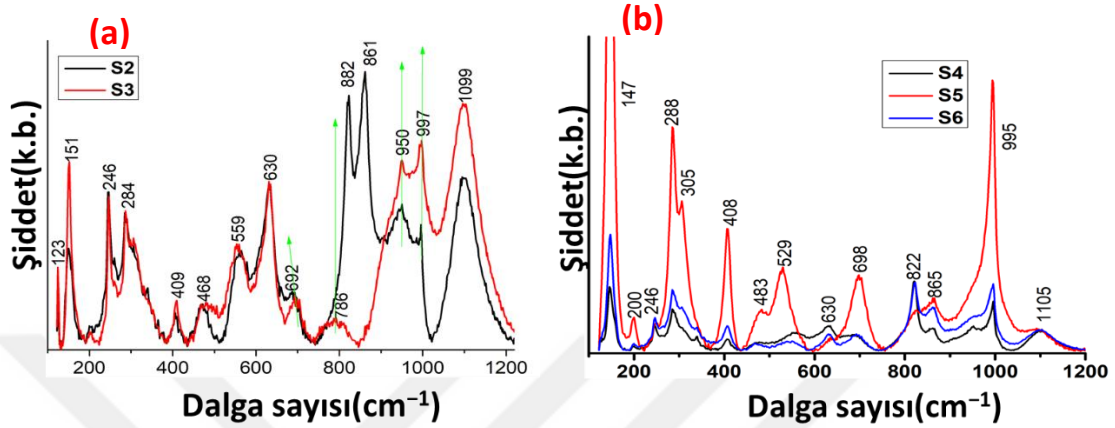
Şekil 4.5 VO₂, Mo_{0,2}W_{0,8}O₃, MoO₃ ve WO₃ ince filmlerinin Raman spektrumları

Çizelge 4.3 W, Mo ve O arasındaki bağların Raman spektrum bilgileri

Dalga boyu (cm ⁻¹)	Bağ Titreşim Modları	Ref.
132	WO ₃ kristal ağ modu	[169]
190	α-MoO ₃ deformasyon modu	[170]
270, 326	O-W-O kıvrılma titreşimi	[168]
336, 352	α-MoO ₃ yapısında δ O-Mo ₃	[170]
372, 423	α-MoO ₃ yapısında δ O-Mo ₃	[170]
647	α-MoO ₃ esneme modu	[171]
711, 810	Monoklinik WO ₃ yapısında O-W-O esneme modu	[171,172]
860	α-MoO ₃ yapısında çift bağlı oksijen	[172]
955	W=O ve Mo=O modları	[170]

FTO alttaş üzerine MoO₂ (S2) veya WO₃ (S3) katmanları ve daha sonra VO₂ ince filmi büyütülmesiyle Raman spektrumunda keskin pikler belirlenmiştir (**Şekil 4.6(a)**). Bahsi geçen piklerden birkaç tanesi saf katmanlar ile ortak olmasına rağmen genelde çok farklıdır. S2 ve S3 Raman spektrumları kıyaslandığında ise iki temel pik (882 ve 861 cm⁻¹) haricinde spektrum birbirine çok yakındır. VO₂ her iki alt katman ile çok az bir fark ile uyum sağlamaktadır. S4,

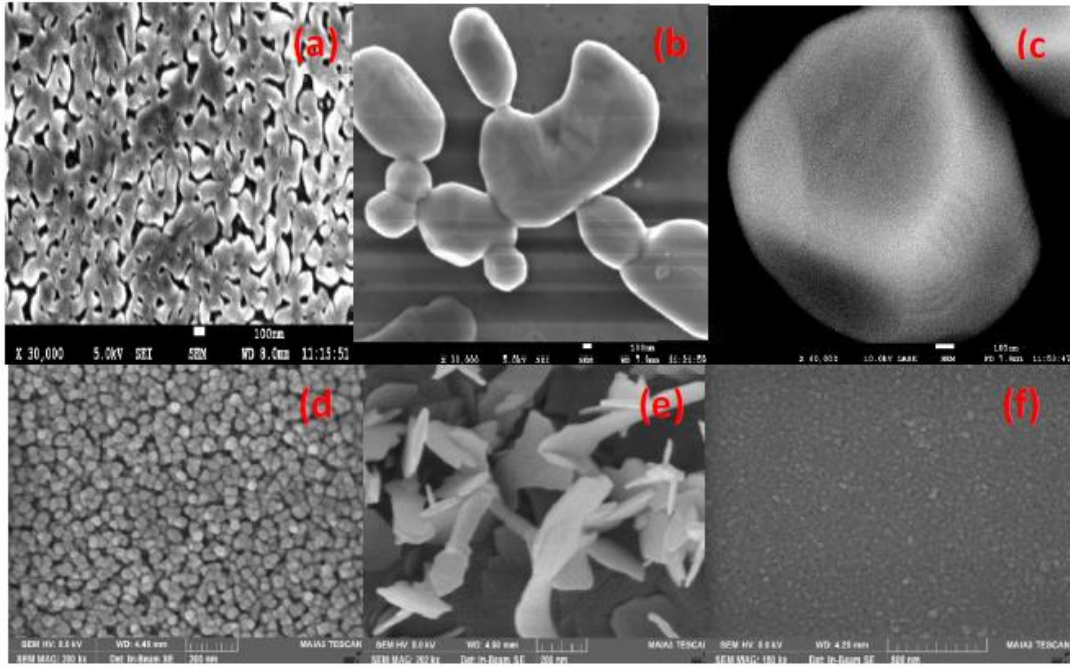
S5 ve S6 sandviç yapıların spektrumları benzer dalga boylarında pikler göstermektedir (Şekil 4.6(b)). Ancak $\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_3$ katmanı içeren S5 yapı spektrumunda bulunan Raman pikleri daha şiddetli ve daha keskin, bu katman kristal yapı bütünlüğünün sağlanmasında önemli rol oynamaktadır.



Şekil 4.6 Çok katmanlı tabanlı termokromik yapıların Raman spektrumu. (a) S₂ ve S₃, (b) S₄, S₅ ve S₆.

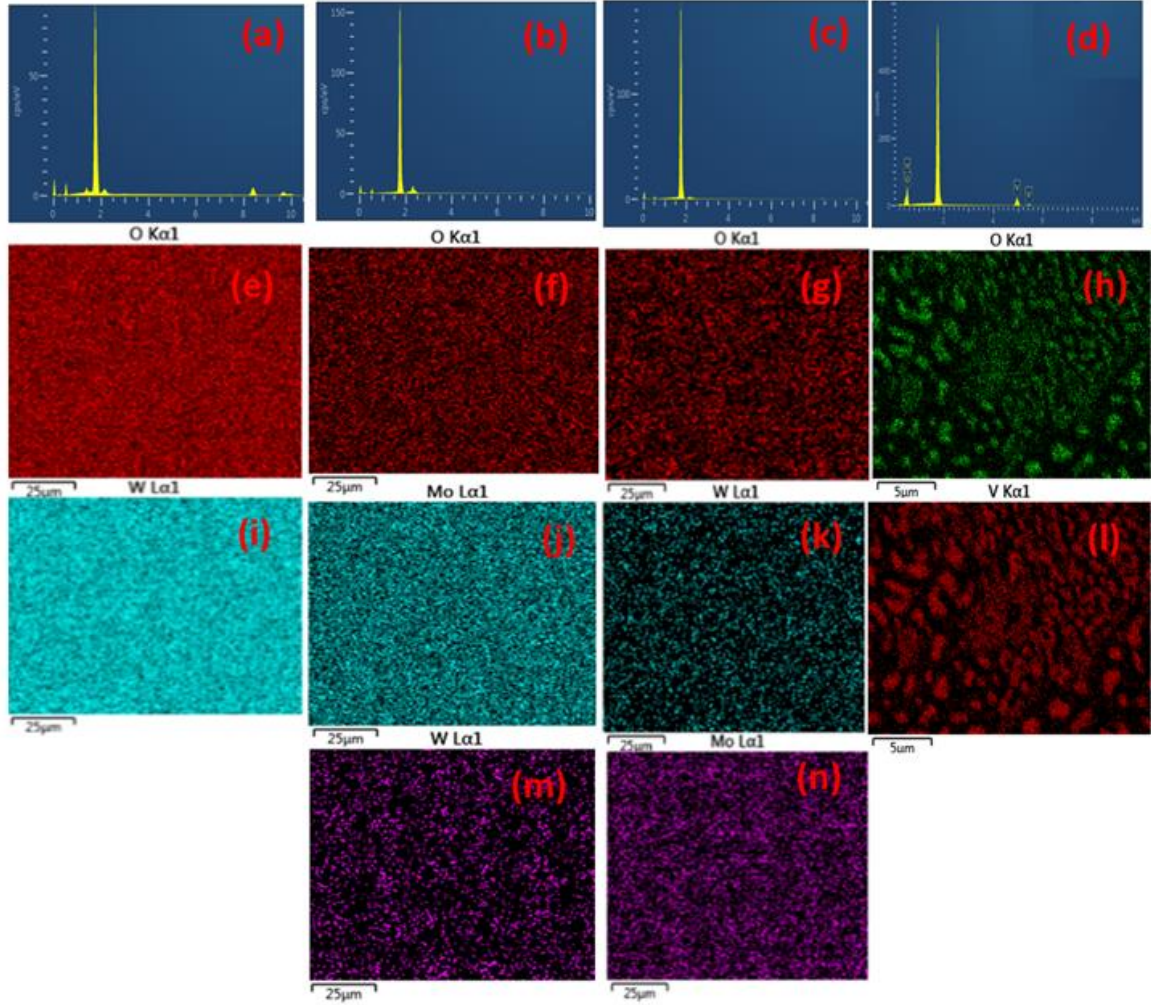
4.1.3 İnce filmlerin morfolojisi

VO_2 , WO_3 , MoO_3 ve $\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_3$ ince filmlerin katmanlar arasındaki arayüz durumunu anlamak üzere filmlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir (Şekil 4.7). VO_2 ince filmi birkaç nanometre büyüklüğünde ve birbiriyle temas halinde partiküllerden oluşmaktadır. WO_3 ve $\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_3$ katmanlarında ise yine birkaç nanometrelik partiküller bulunmaktadır, ancak partiküller arası bağlantı kaybolmuştur. Son olarak WO_3 katmanı 200 nm üzerinde ayırık partiküllerden oluşmaktadır. VO_2 , WO_3 ve $\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_3$ film ara yüzleri arasında geçişin daha yumuşak olması beklenilmektedir.



Şekil 4.7 İnce filmlerin SEM görüntüleri (a,b ve c) VO_2 , (d) WO_3 , (e) MoO_3 , ve (f) $\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_3$

Sentezlenmiş örneklerin mikrometre boyutunda element haritalaması Enerji Yayımlı X-Işını Spektroskopisi ile yapılmıştır (**Şekil 4.8**). Haritalama katmanların yüzey yapılarındaki element dağılımı hakkında bilgi vermektedir. Genel itibariyle homojen dağılım görülmektedir, ancak mikron boyutunda VO_2 yapısında topaklaşmalar görülmektedir. İnce filmlerin yüzeyinde oksijen oranı diğer atomlara oranla yüksektir. VO_2 katmanın yüzeyinin yaklaşık 2/3 oksijen atomu içermesi beklenen bir sonuç iken, diğer katmanların %90 üzerinde oksijen içermesi film stokiometri ile uyumlu olmamaktadır (**Çizelge 4.4**). Bu yapıların tabaka halinde ve katmanlar arasında ara yüzey oluşturacak üst tabakaların oksijen ağırlıklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.8 Hazırlanan ince filmlerin EDX yüzey haritalamasını gösterir.
 (a) WO_3 , (b) $Mo_{0.2}W_{0.8}O_3$, (c) MoO_3 , (d) VO_2 'nin EDX elementel spektrumları
 (e) WO_3 , (f) $Mo_{0.2}W_{0.8}O_3$, (j) MoO_3 , (h) VO_2 'nin $O_{K\alpha1}$ dağılımı
 (i) WO_3 , (m) $Mo_{0.2}W_{0.8}O_3$, (k) MoO_3 'ün $W_{L\alpha1}$ dağılımı
 (j) $Mo_{0.2}W_{0.8}O_3$, (n) MoO_3 'ün $Mo_{L\alpha1}$ dağılımı
 (l) VO_2 'in $V_{K\alpha1}$ dağılımı

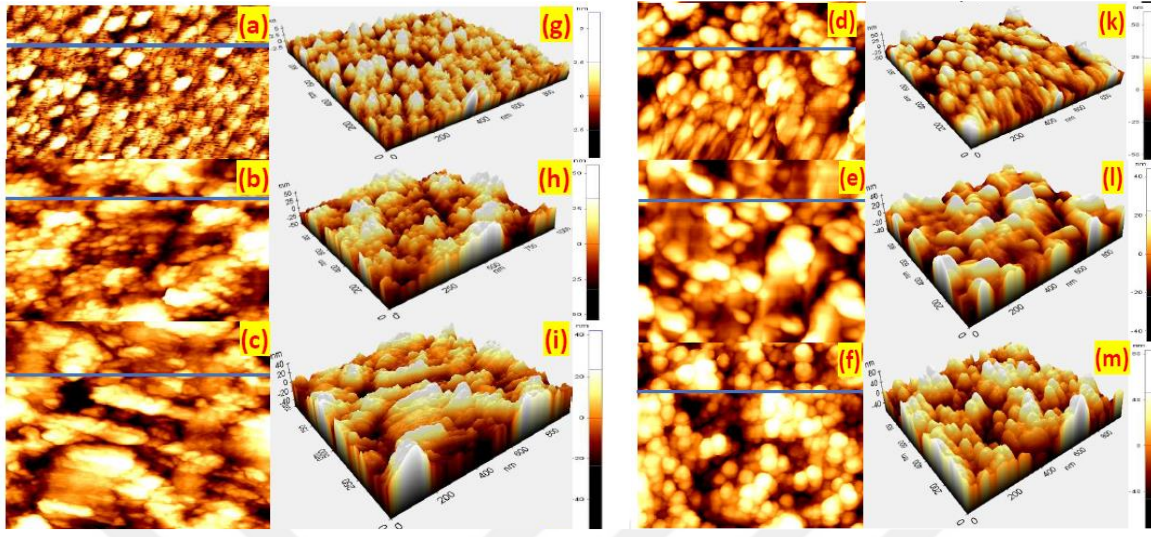
Çizelge 4.4 O (K serisi), W (L serisi), Mo (L serisi) ve V (K serisi) için WO_3 , $Mo_{0.2}W_{0.8}O_3$, MoO_3 ve VO_2 ince filmlerinin kantitatif analizleri (atomik %)

	WO_3	$Mo_{0.2}W_{0.8}O_3$	MoO_3	VO_2
O (K serisi)	93.07	94.57	94.99	60.8
W (L serisi)	6.93	5.30	0.00	0.00
Mo (L serisi)	0.00	0.13	5.01	0.00
V (K serisi)	0.00	0.00	0.00	39.2
Toplam	100	100	100	100

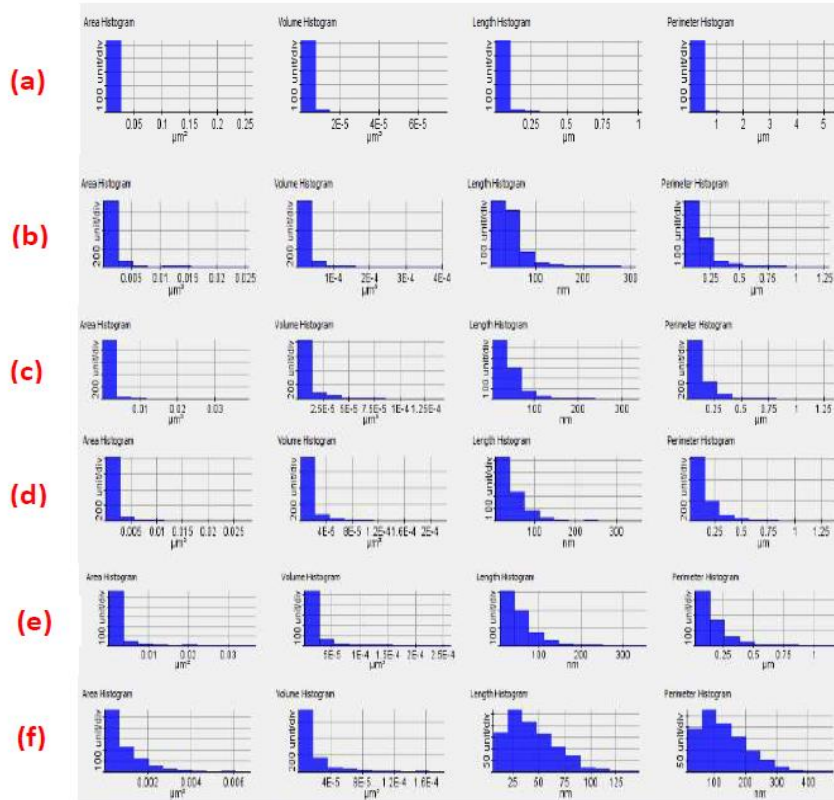
4.1.4 Katmanların topografisi

İnce filmlerin topografileri atomik kuvvet mikroskobu ile 0.5 Hz ve 1×1 um alan taranarak elde edilmiştir. Ölçümler 10 nm altında yarıçapı olan ve 42 N/m kuvvet sabiti PPP-

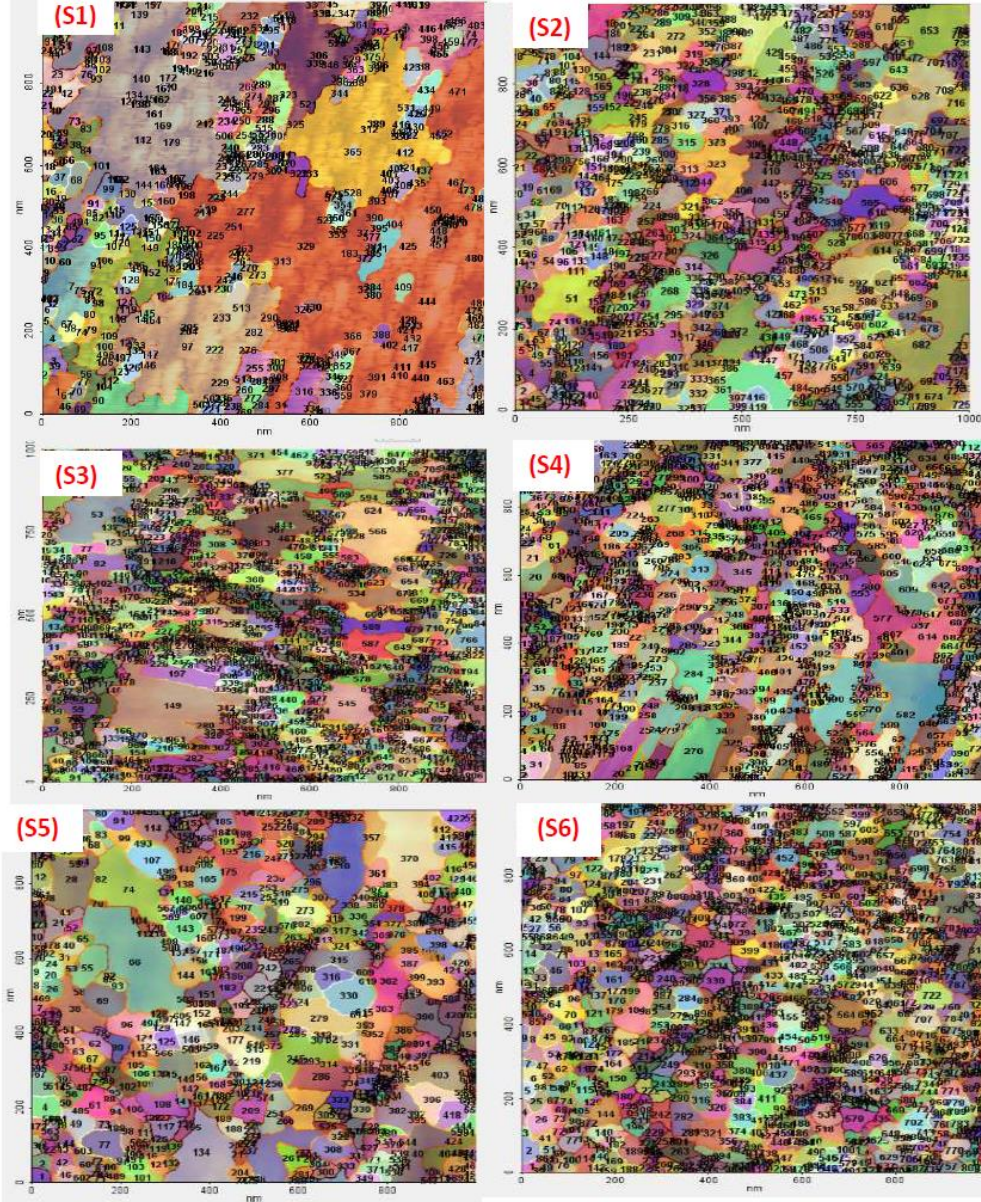
NCHR tipi silikon konsol kullanılarak temassız mod kullanılarak alınmıştır (Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11).



Şekil 4.9 S1 (a, g), S2 (b, h), S3 (c, i), S4 (d, k), S5 (e, l) ve S6 (f, m) 'nin AFM görüntüleri (çizgi profili, çizgi histogramı ve güç spektrumu)



Şekil 4.10 (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5 ve (f) S6 nano yapılarının kantitatif analizi



Şekil 4.11 S1-S6 ince filmler için tane boyutu dağılım görüntülerini göstermektedir

Yüzey topografyası ve ortalama pürüzlülük R_a (nm), kök ortalama karesi veya yükseklik değerinin standart sapması R_q (nm), farklı yükseklik veya pikto-vadi (R_{pv}), on nokta yüksekliği (R_z), çarpıklık (R_{sk}), basıklık (R_{ku}), fraktal ve tane analizi gibi parametrelerin tamamı XEI yazılımı tarafından hesaplanmıştır (**Çizelge 4.5**). Pürüzlük parametre değerleri kıyaslandığında (R_a , R_q , R_{pv} ve R_z) en yüksek değerlerin sırasıyla $S6 > S2 > S4 > S3 > S5 > S1$ olduğu anlaşılmaktadır. S2 ve S5 kıyaslandığında MoO_3 alt katmanının WO_3 katmanından daha çok VO_2 topografisini değiştirdiğini göstermektedir. Benzer şekilde S2 ve S4 kıyaslandığında WO_3 üst katmanın ve S6 ve S5 kıyaslandığında VO_2 katmanının katkılanması nihai yapının yüzey pürüzlülüğünü artırdığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.5 S1-S6 örneklerinin yüzey profilini ve pürüzlülük parametrelerini göstermektedir

Parametreler	S1	S2	S3	S4	S5	S6
<i>Rpv</i> (nm)	6.781	56.128	33.536	49.897	28.073	63.092
<i>Rq</i> (nm)	1.206	14.095	7.410	12.106	6.935	16.111
<i>Ra</i> (nm)	0.935	12.166	5.963	10.069	5.674	13.801
<i>Rz</i> (nm)	4.927	52.344	28.774	41.582	23.931	55.356
<i>Rsk</i>	-0.488	-0.099	0.081	-0.180	-0.655	0.098
<i>Rku</i>	3.328	2.104	2.413	2.048	2.666	2.043

İnce filmlerin tane ebatları ve tane sayıları kıyaslanarak yapılarıdaki katmanların tane büyümelerini nasıl etkilediği incelenmektedir (**Çizelge 4.6**). Referans S1 olan VO₂ katmanı yüzeye paralel olarak derinlemesine büyümektedir. MoO₃ (S2) veya WO₃ (S3) alt katmanı üzerinde VO₂ büyütülmesiyle tanelerin hacmi artıp alanları azalmaktadır, yani taneler yüzeye dik olarak büyümektedir. WO₃ katmanına göre MoO₃ üzerinde büyütülen VO₂ ince filmlerin tane alanı, hacmi ve derinliği daha büyük olarak film pürüzlüğü yüksektir. Ayrıca tane sayıları daha düşük olmaktadır. VO₂/MoO₃ (S2) yapısına WO₃ (S4) veya Mo_{0.2}W_{0.8}O₃ (S5) katmanının büyütülmesi yapıdaki tanelerin hacimlerini ve derinliklerini düşürerek, üst katman pürüzlüğünü azaltmaktadır. Tane sayısı WO₃ üst katmanı ile artarken, Mo_{0.2}W_{0.8}O₃ üst katmanı ile azalmaktadır. Son olarak VO₂ katmanının W ile katkılanmasıyla hem tane sayısı hem tanelerin derinlikleri artarak en yüksek pürüzlük değerleri gözlemlenmiştir. Sonuç olarak alt katman üzerine film büyütme ve VO₂ katmanının W ile katkılanması tane sayılarının ve derinliklerinin artırarak yüzey pürüzlüğünün artışını tetiklemektedir. Geniş alanlı tanelere sahip üst katmanlar ise pürüzlüğün önemli derecede düşmesine sebep olmaktadır.

Çizelge 4.6 İnce film tanelerinin ortalama alan, hacim, derinlik ve sayıları

Örnek	Alan (µm ²)	Hacim (µm ³)	Derinlik (µm)	Tane Sayısı
S1	1.774E-3	0.131E-5	0,738E-3	535
S2	1.183E-3	1.566E-5	13,200E-3	795
S3	0.941E-3	0.848E-5	9,010E-3	986
S4	1.056E-3	0.968E-5	9,170E-3	882
S5	1.526E-3	1.138E-5	7,460E-3	619
S6	0.906E-3	1.686E-5	18,600E-3	1018

Termokromik özellikleri ile bilinen VO₂ ince filminin kimyasal içeriği değişimsiz kristal parametreleri, tane yapısı ve yüzey pürüzlüğü çok katmanlı yapılarda farklılıklar gösterebilmektedir. Yüksek korelasyonlu bu malzemenin içerdiği kusurların (VO_{2-δ}) [159, 158] veya WO₃ gibi ilave katmanların [36] etkisiyle yapıların termokromik özellikleri (faz dönüşüm

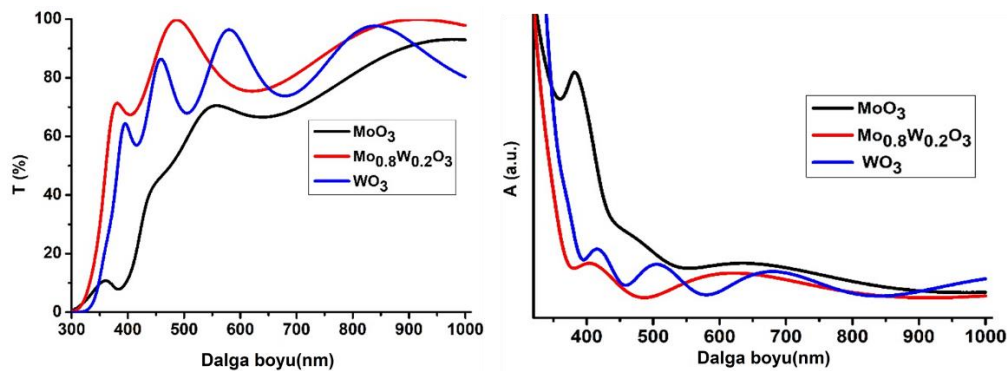
sıcaklığı, güneş modülasyon yeteneği) iyileşebilmektedir. Hazırlanan örneklerin yapısal farklılıkları ve VO₂ yapısına etkisi değerlendirilerek termokromik özellikler incelenmiştir.

4.2 Termokromik Özellikler

Termokromik malzemelerin içerdiği akıllı camlar her şeyden önce şeffaf olmalı ki konfordan önce kullanım amacını yerine getirmeli. Bu nedenle büyütülen filmlerin ve VO₂ içeren çok katmanlı yapıların optik geçirgenlikleri değerlendirilmiştir. Yüksek korelasyonlu termokromik VO₂ malzemesi içeren yapıların performansları ise sıcaklık ile değişen elektrik özelliklerinin ölçümleri sayesinde takip edilmiştir.

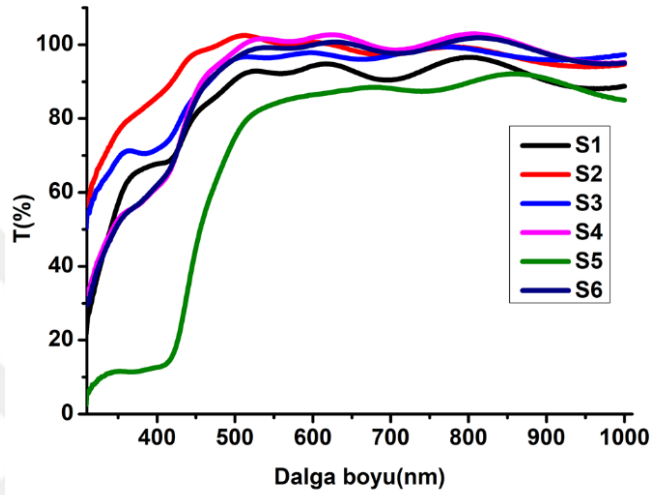
4.2.1 Optik geçirgenlik

Yapıların optik ölçümleri 300 ila 1000 nm dalga boyları arasında ölçülmüştür, alttaş etkileri cihaz tarafından düzeltilmiştir [176]. İlk aşamada saf katmanların optik geçirgenlikleri değerlendirilmiştir. VO₂ filminin oksijene duyarlılığı ve termokromik özelliklere olan hassasiyeti in-situ veya ex-situ tavlama işleminden sonra optik geçirgenlik değerlerinin değişmesiyle anlaşılmaktadır (Şekil 4.12). Üretim sonrası atmosfer ortamında VO₂ hızlıca oksitlenip yapının kimyasal içeriğini değiştirerek optik geçirgenlik değerini yaklaşık %40'tan %10'lara düşürmektedir. MoO₃, Mo_{0.8}W_{0.2}O₃ ve WO₃ katmanlarının ise optik geçirgenlikleri %70 değerinin üstünde olmaktadır. Aralarında kıyaslandığında ise Mo_{0.8}W_{0.2}O₃ katmanının genel spektrum en yüksek geçirgenliği verip özellikle 480 nm dalga boyu yakınlarında %99.6 seviyesine ulaşmaktadır. Literatür çalışmaları MoO₃ katmanının düşük değerlerini oksijen konsantrasyonundaki azalmalar ile ilişkilendirilmiştir [177]. Yüksek optik geçirgenliği olan bu katmanlar, ışığı tutma ve korozyona karşı etkin olmaları sebebiyle yansımayı önleyici üst katman olarak kullanılabilir. Yapılan literatür araştırmalarında termokromik yapılarda molibden ve tungsten oksit karışık katmanlarının yansımaya önleyici kaplama olarak kullanılmasına rastlanmamıştır.



Şekil 4.12 Saf katmanların (MoO₃, Mo_{0.8}W_{0.2}O₃ ve WO₃) optik geçirgenlikleri.

Molibden ve tungsten oksit içeren alt ve/veya üst katmanlar VO₂ ince filmleri ile etkileşim halinde bulunup kristal yapı üzerinde gerilmelere sebep olmaktadır. Yüksek korelasyonlu olan VO₂ katmanı bu durumdan etkilenmektedir ve optik özellikleri etkilenmektedir (Şekil 4.13). Böylece alttaş üzerine kaplı ve in-situ ısıl işlem gören VO₂ optik geçirgenliği %40 değerini geçemezken, en düşük optik geçirgenlik değerine sahip Mo_{0.2}W_{0.8}O₃/VO₂/MoO₃ (S5) örneğinin değeri %80 üstünde. VO₂/MoO₃ (S2) ise %100 yakın olarak en yüksek optik geçirgenliğe sahip örnektir.

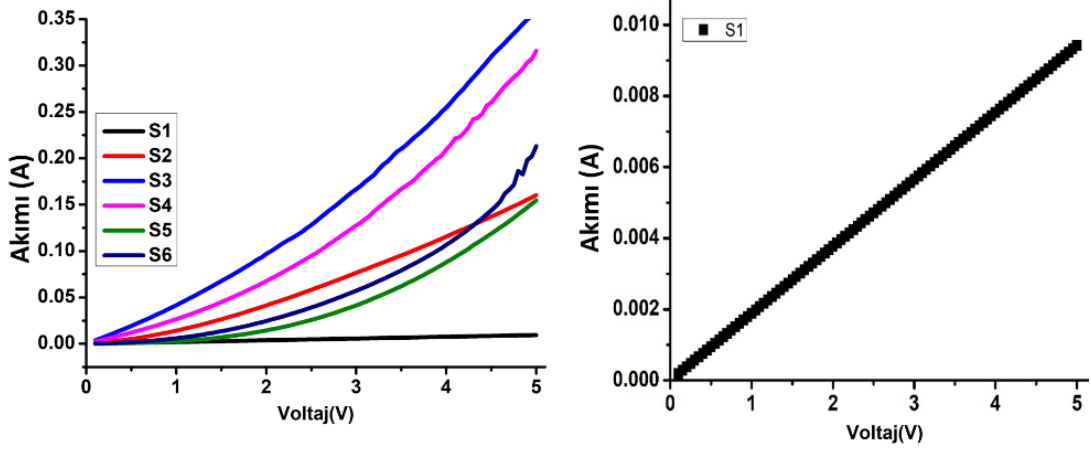


Şekil 4.13 Hazırlanan örneklerin optik geçirgenlikleri

Çok katmanlı yapıların termokromik özelliklerini değerlendirmek üzere tarafımızca dizayn edilen ve ısı kontrolü sağlanabilen numune tutucu hazırlanmıştır. Numune tutucu optik ölçüm cihazı ile uyumlu olmaması sebebiyle VO₂ içeren örneklerin faz geçiş sıcaklığı elektrik ölçümler sayesinde tespit edilmiştir.

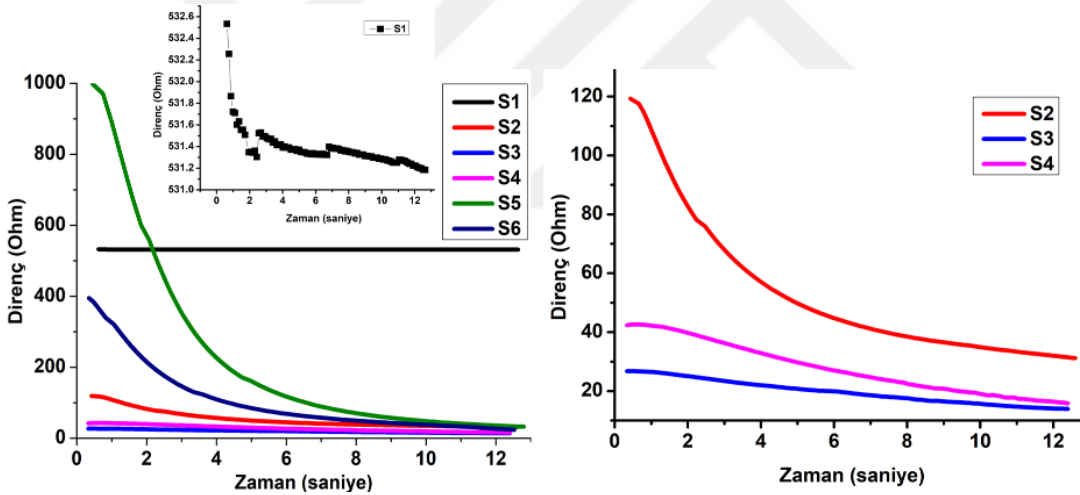
4.2.2 Yapıların elektrik özellikleri

Hazırlanan örneklerde uygulanan potansiyel arttıkça akım artmaktadır (Şekil 4.14). S1 katmanı lineer bir artış ile omik davranış, diğer örneklerin akım artışı potansiyel artışından daha yüksek olması sebebiyle Schottky diyot davranışı göstermektedir. En yüksek akım değerleri yapılarında WO₃ katmanı barındıran S3 ve S4 örneklerinde iken en düşük akım sadece VO₂ katmanından oluşan S1 örneğinde görülmektedir. S2, S5 ve S6 örneklerin akım-potansiyel eğrileri birbirlerine çok yakındır. Bu numunelerin ortak yönleri MoO₃ alttaş olması sebebiyle, Mo_{0.2}W_{0.8}O₃ üst katmanının ve W katkılı VO₂ katmanının akım gelişimine katkısının düşük olduğu söylenebilmektedir.



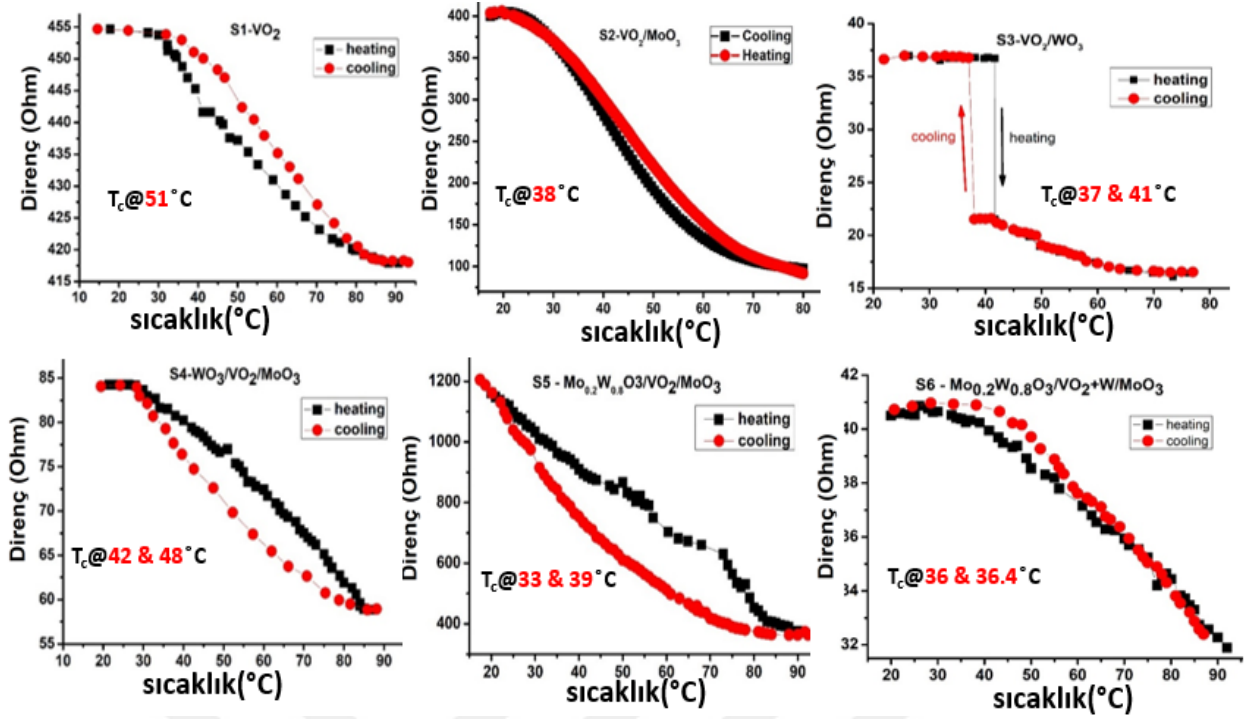
Şekil 4.14 Hazırlanan örneklerin akım-potansiyel (I-V) eğrileri

Örneklere oda sıcaklığında 4V potansiyel uygulanıp zaman içerisinde dirençleri takip edilmiştir (Şekil 4.15). Düşük büyütmede sabit görünen S1 örneğinde bile zaman içerisinde direncinin düştüğü gözlemlenmiştir. Böylece yapıların yarı-iletken özellik taşıdıkları anlaşılmaktadır.



Şekil 4.15 Hazırlanan örneklerin zaman içerisindeki dirençlerinin gelişimi

Hazırlanan örneklerin elektrik dirençlerinin 15 ila 90°C arasındaki gelişimi takip edilerek VO₂ faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Beklenildiği gibi sıcaklık bütün örneklerin direncini olumsuz yönde etkileyip düşürmektedir (Şekil 4.16). Ancak termokromik akıllı camlarda istenilen ani direnç düşüşü sadece S3 numunesinde gözlemlenmiştir. Fakat çoğu numunede olduğu gibi soğutma ve ısıtma esnasında faz geçiş sıcaklığı arasında fark tespit edilmesinden tercih edilmemektedir. Histerezis göstermeyip 36°C ile en düşük kritik sıcaklığa Mo_{0,2}W_{0,8}O₃/VO₂+W/MoO₃ (S6) numunesi sahiptir.



Şekil 4.16 Hazırlanan örneklerin termoelektrik özellikleri

Çok katmanlı VO₂ içeren yapıların termokromik özellikleri alt ve katman, ayrıca katkılama ile iyileşmektedir. Alt ve üst katmanlarının VO₂ ince filmde gerilmelere sebep olması, üst katmanın yüksek optik geçirgenliği ve korozyona karşı kararlı olması ve son olarak W katkısının faz geçiş dönüşümünü kolaylaştırması sayesinde VO₂ faz geçiş sıcaklığı 36°C değerine kadar düşmüştür. Ancak teknik yetersizlikler nedeniyle bu yapının güneş modülasyon değeri tespit edilememiştir. SMA değerinin %50 seviyesine yaklaşması ve kritik sıcaklığın 30°C'ye kadar gerilemesi durumunda, ticarileşmeye yönelik seri üretim şartlarının optimizasyonu konusunda çalışmalar yapılabilir.

5. MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si Çok Katmanlı Malzemelerin Foto-detektör Özellikleri

Güçlü korelasyonlu oksitler özellikleri sayesinde yarı iletken 2B geçiş-metali dikalkojenlerinin özelliklerini modüle edilebilmektedir. Böylece üstün optik ve opto-elektronik özelliklere sahip yeni yarı iletken sınıfı oluşmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme sistemleri kullanılarak Si alttaş üzerine molibden disülfürü (MoS₂), VO₂ ve MoWO₃ katmanları art arda büyütülmüştür. MoS₂ büyütmesi iki aşamada olup ilk önce fiziksel buhar biriktirme ile MoO₃ katmanı hazırlanmaktadır, daha sonra kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sülfürizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. MoO₃ biriktirme süreleri doğrudan MoS₂ katmanının kalınlığını etkilemektedir. Sonuç olarak elde edilen çok katmanlı MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si yapının üstün ışık emilimi göstermesi sebebiyle UV foto-detektör performansları incelenmiştir. MoS₂ katman kalınlığının Raman ölçümlerinde pik şiddetlerini etkilemesi sebebiyle, yapının foto-detektör performansına etkisi irdelenmiştir.

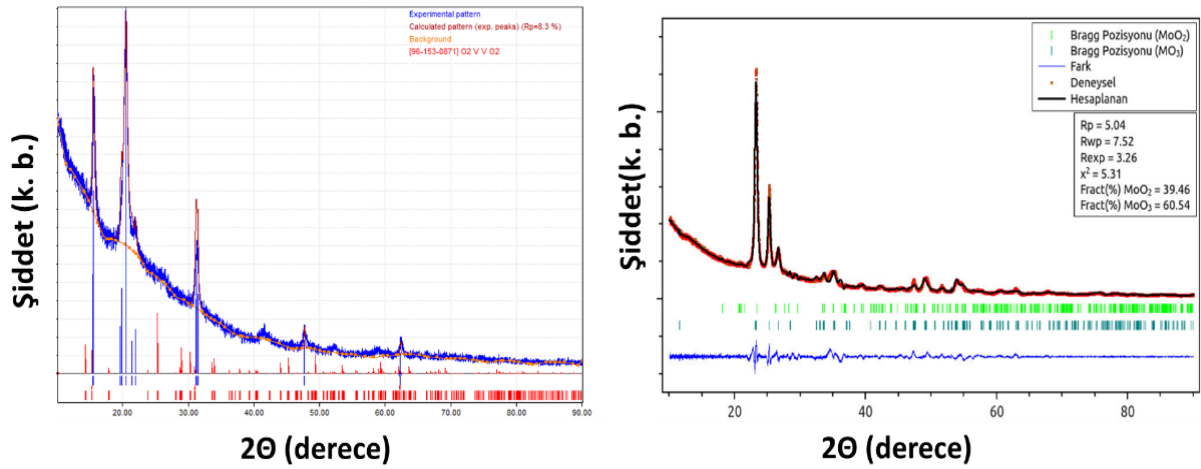
5.1. Yapısal ve Yüzey Özellikleri

5.1.1. X ışın kırınım difraktometresi

Büyütülen vanadyum oksit ve molibden oksit filmlerinin kristal yapıları XRD ile incelenmiştir (**Şekil 5.1**). VO₂ yapısı $2\theta = 15.45^\circ, 20.49^\circ, 31.28^\circ, 47.69^\circ$ ve 62.32° açılarında kırınım pikleri göstermektedir ve 96-153-0871 JCPDS kart numarasına göre monoklinik fazda C12/ml (12) uzay grubuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Analiz sonucu birim hücre parametreleri $a = 12.0300$, $b = 3.6930$ Å, $c = 6.4200$ Å ve $\beta = 106.10^\circ$ 'dir. Bununla birlikte metal atomların Wyckoff pozisyonu (2a): (0,0,0) ve (4f): (0.25,0.25,0.25) ve oksijen atomlarının Wyckoff pozisyonu (4i): (0.175,0,0.25), (0.175,0.5,0.25) ve (8j): (0.075,0.25,0.75)'dir. VO₂ yapısı oksijen boşluğu bulunduğu için aslında VO_{2- δ} olarak yazılmalıdır. Oksijen boşlukları, n-tipi iletkenliğe sahip bir elektron donörü olarak işlev görmektedir ki bu durum elektron orbital doluluğunu ve bant yapılarını değiştirebildiği gibi MoS₂'nin istiflemesi sırasında yüksek foto-akım kazancına katkıda bulunabilecektir [65].

400°C sıçratma sıcaklığında metalik molibden hedefi kullanılarak büyütülen molibden oksit katmanının XRD deseni yapının MoO₂ ve MoO₃ fazları içerdiğini göstermektedir (**Şekil 5.1 (b)**). Rietveld analizinde R faktörleri $R_{wp} = 7.52$, $R_{exp} = 3.26$ ve $\chi^2 = 5.31$ olarak hesaplanmış olup iki fazlı Mo-O ince film sistemi için kabul edilebilir değerlerdir. MoO₂ ve MoO₃ fazlarına ilişkin birim hücreler VESTA programı ile çizilmiştir. MoO₂ ve MoO₃ içindeki molibden atomlarının miktarları sırasıyla 1.837 ve 1 olarak hesaplanmıştır. MoO₂ ve MoO₃ içindeki oksijen miktarları sırasıyla 3.836 ve 3.012 olarak hesaplanmıştır. Arıtım sonucunda Mo-O ince film yapısının %39.46 oranı MoO₂ fazından, geri kalan 60.54 oranı ise MoO₃ fazından

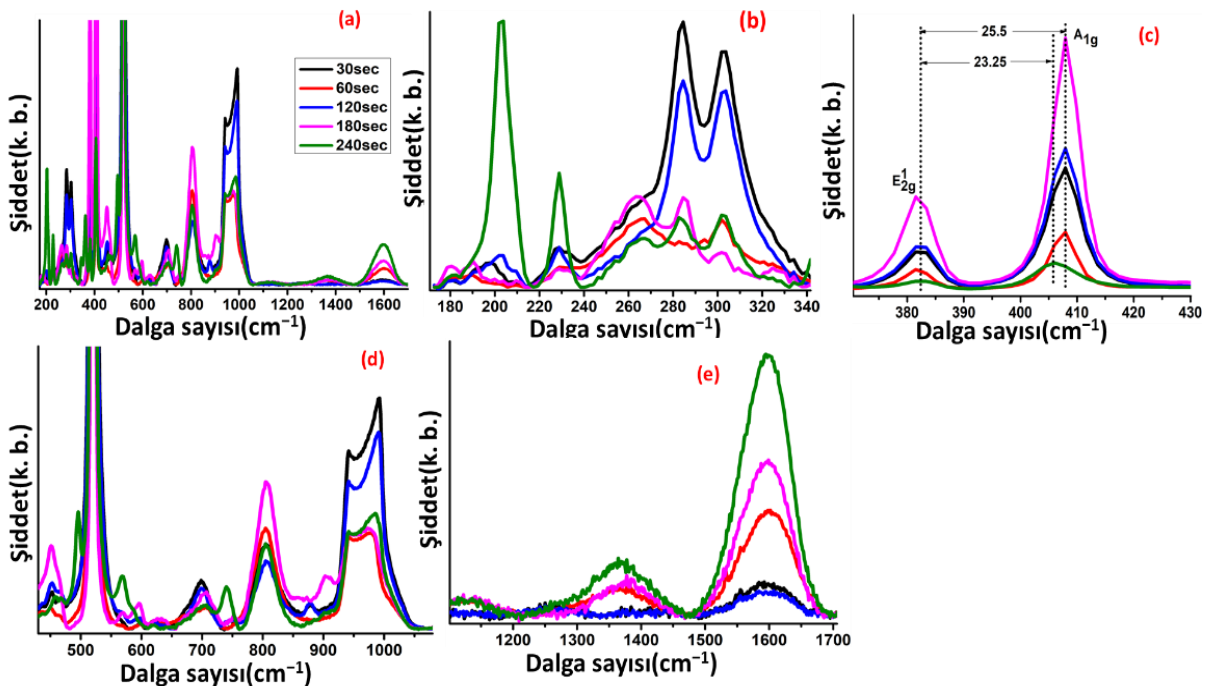
oluşmaktadır. MoO_2 fazının birim hücre parametreleri $a = 9.788$, $b = 8.604$, $c = 4.714$ Å'dir. MoO_3 yapısı için birim hücre parametreleri $a = 15.309$, $b = 3.719$, $c = 3.976$ Å'dir.



Şekil 5.1 (a) VO_2 ve (b) Molibden oksitinin (MoO_2 ve MoO_3) XRD deseni ve Rietveld yapı arıtımı işlemi sonrası kristal yapısı.

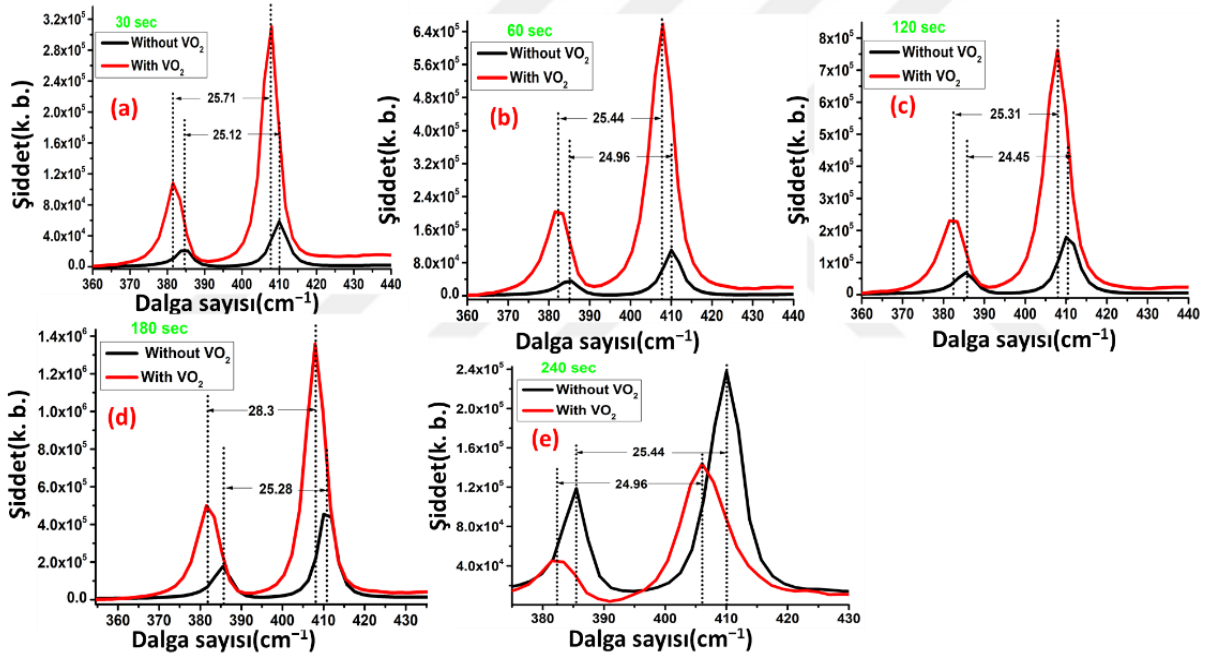
5.1.2. Raman Karakterizasyonu

MoS_2 gibi iki boyutlu yarı iletken ile yüksek korelasyonlu oksitlerin ortak bir arayüzde birleşmesiyle karşılıklı etkileşimler, taşıyıcı hareketliliği ve gerilmeler gözlemlenebilmektedir [182]. $\text{MoWO}_3/\text{VO}_2/\text{MoS}_2/\text{Si}$ Raman spektrumu 230 ve 500 cm^{-1} civarında monoklinik VO_2 , ayrıca 385 ve 405 cm^{-1} civarında MoS_2 karakteristik piklerini içermektedir. MoS_2 pikleri Mo-S bağlarının düzlem içi ve S atomlarının düzlem dışı titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [183]. Büyütülen MoS_2 katman kalınlığına göre piklerin pozisyonu ve aralarındaki mesafe değişebilmektedir.



Şekil 5.2 Farklı MoS_2 katman kalınlığında $\text{MoWO}_3/\text{VO}_2/\text{MoS}_2/\text{Si}$ Raman spektrumları

Mevcut çalışmada 50 nm VO₂ katmanının MoS₂/Si hetero-elem yüzeyindeki davranışı farklı MoS₂ kalınlıklarına göre incelenmiştir. MoS₂ kalınlığının değişmesiyle Raman pikleri kırmızıya kaymakla (Redshift) birlikte pik şiddetlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.3). Böylece MoS₂ ve VO₂'nin elektronik olarak bağlandığı anlaşılmaktadır [184]. Raman modlarında gözlenen kaymaya neden olarak VO₂ katmanının uygulamış olduğu basınç deformasyonu düşünülmektedir. Buna benzer sonuçlar MoS₂ ile piezo elektrik olan [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃] (PMN-PT) kristal ara yüzeyinde gözlemlenmiştir [11]. Genel olarak, van der Waals yapısı üzerine uygulanan basma gerilmesi örgü parametrelerini [185,186] azaltır buna bağlı olarak foto-akım ve filmin kristal yapısı artar. Tipik olarak kristal malzemenin Raman pikleri şiddetli ve keskin olurken, amorf malzeme daha zayıf Raman pik şiddetlerine neden olmaktadır [187-189].



Şekil 5.3 Farklı MoS₂ kalınlıkları içeren yapıların VO₂ katmanı içeren ve içermeyen durumlarındaki Raman spektrumları

MoS₂'nin karakteristik Raman pikleri olan E_{2g} ile A_{1g} arasındaki açıklık VO₂ katmanının olup veya olmamasına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Çizelge 5.1). MoS₂ kalınlığını belirleyen Mo-O biriktirme süresi arttıkça (180 saniye büyütme süresi hariç) hem MoS₂/Si hem de VO₂/MoS₂/Si yapıları için pikler arasındaki açıklık azalmaktadır. Bu durum bant aralığının artmasından kaynaklanmaktadır [190]. 180 saniye büyütme süresine kadar, pik şiddetleri Mo-O film kalınlığı ile artmakta, 240 saniyelik örnekte ise düşmektedir. Bu sonuçlar 180 saniyelik sıratma süresine sahip örnekte MoS₂ ile VO₂ arasında optimum etkileşimin

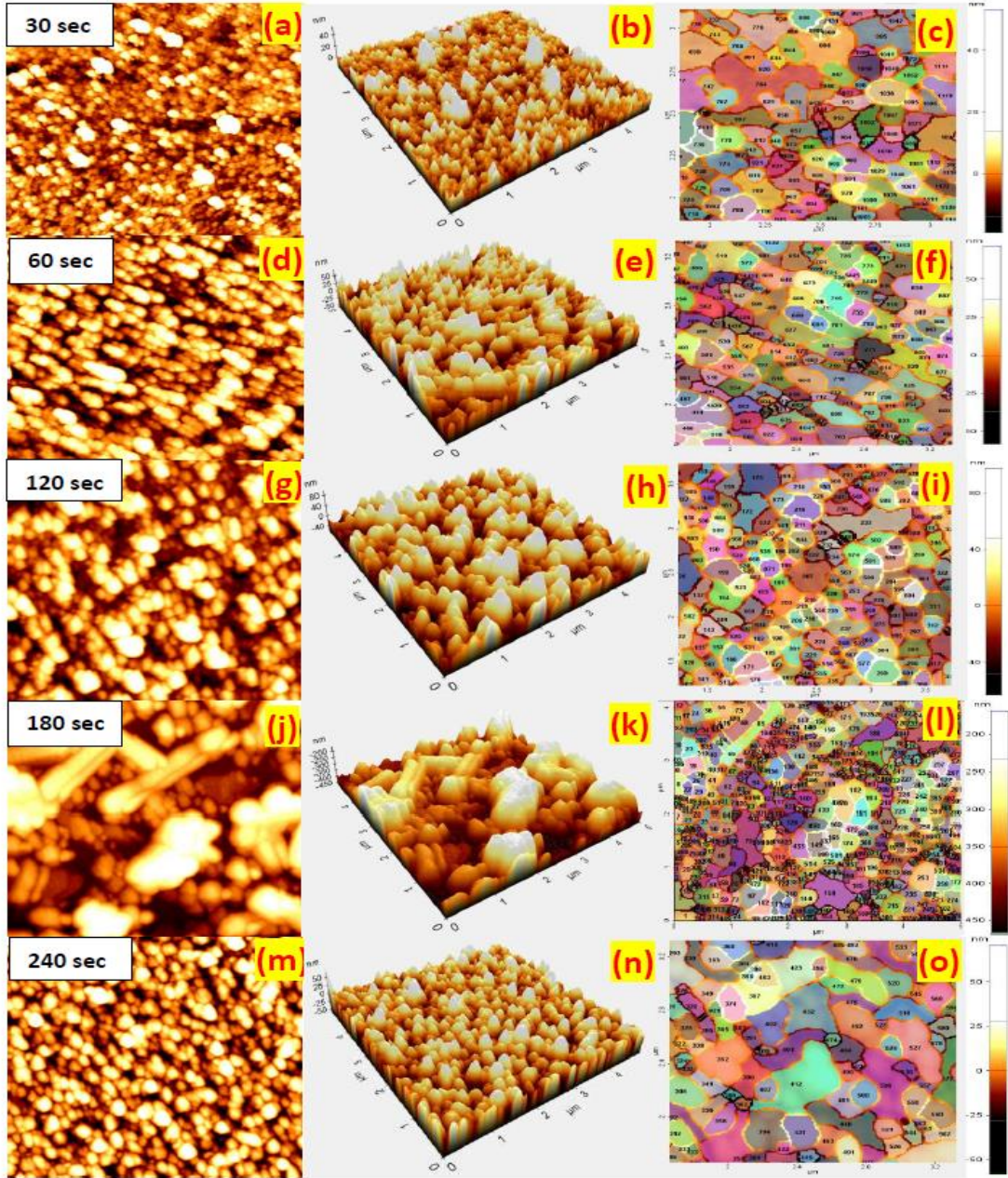
olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar iki boyutlu Van der Waals MoS₂ yapının yüksek korelasyonlu oksit malzemeler ile beraber kullanılmasının kristal yapının kontrolü, optik, plazmonik ve opto-elektronik uygulamalarda performansları iyileştirilmesi için kullanılması gerektiğini göstermektedir [191–195].

Çizelge 5.1 VO₂'li ve VO₂'siz MoS₂ Raman spektrumunda gözlemlenen piklerin özellikleri

	30 saniye		60 saniye		120 saniye		180 saniye		240 saniye	
	<i>Var</i>	<i>Yok</i>	<i>Var</i>	<i>Yok</i>	<i>Var</i>	<i>Yok</i>	<i>Var</i>	<i>Yok</i>	<i>Var</i>	<i>Yok</i>
VO₂ Katman										
E¹_{2g} Pozisyon (cm⁻¹)	382.02	384.91	382.16	385.26	382.49	385.93	381.51	385.51	382.51	385.39
A¹_g Pozisyon (cm⁻¹)	407.73	410.03	407.61	410.22	407.80	410.39	409.86	410.80	406.14	409.79
(E¹_{2g} - A¹_g) (cm⁻¹)	25.71	25.12	25.44	24.96	25.31	24.46	28.31	25.28	23.63	24.40
E¹_{2g} Şiddet (k.b.)	110 852	22 177	204 858	39 921	231 297	71 156	503 417	191 107	45 413	120 486
A¹_g Şiddet (k.b.)	313 824	60 847	664 071	113 963	762 847	180 168	1 364 933	465 300	144 966	240 574
E¹_{2g} - A¹_g	202 972	38 670	459 212	74 042	531 550	109 011	861 516	274 193	99 553	120 089

5.1.3. MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si yapıların yüzey topografisi

30, 60, 120, 180 ve 240 saniyelik Mo-O büyütme süreleri üretilen MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si yapıların topografyalarını doğrudan etkilediği gözlemlenmiştir (**Şekil 5.4**). Mo-O büyütme süresinin düşük olduğu örneklerin yüzeyi daha homojen, büyütme süresinin artması ile 100 nm 'den daha küçük farklı boyutlarda küçük kümelenmeler gözlemlenmektedir.



Şekil 5.4 AFM ölçümleri ile MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si yapıların 2-boyutlu ve 3-boyutlu yüzey topografisi ve tane sınırı haritalaması

Yapıların ortalama pürüzlülüklerinin kıyaslanmasıyla en düşük değer $R_a = 3.28$ nm ile 30 saniye büyütülen örnek olurken, en yüksek $R_a = 48.0$ nm ile 180 saniye büyütülen örnekte tespit edilmiştir (Çizelge 5.2). Mo-O'nun büyütme süresinin artmasıyla, biriken nanoparçacıkların daha büyük boyutlarda olduğu ve sonuç olarak daha yüksek pürüzlülük değerlerine (R_{pv} , R_q ve R_z) yol açtığı görülmektedir. Ancak 180 saniye büyütülen örneklerden sonra 240 saniye örneklerinde bir düşüş bulunmaktadır. 180 saniye büyütülen örnek bir kırılma noktasında gibi olmaktadır.

Çizelge 5.2 MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si yapılarının pürüzlülük parametreleri

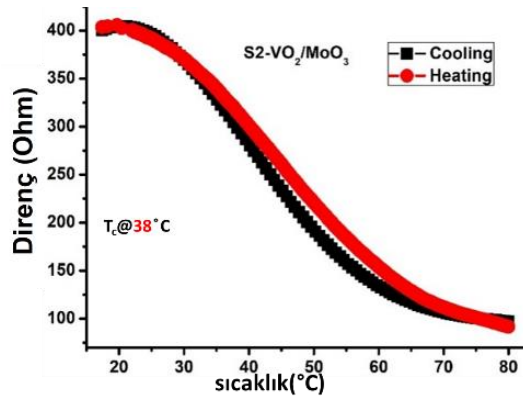
Parametreler	30 saniye	60 saniye	120 saniye	180 saniye	240 saniye
Rpv (nm)	26.364	76.913	91.878	226.585	73.849
Rq (nm)	4.458	15.987	22.246	55.048	12.934
Ra (nm)	3.283	13.460	18.430	48.080	10.688
Rz (nm)	22.126	59.141	74.573	161.619	48.946
Rsk	-1.143	0.026	-0.196	-0.172	-0.091
Rku	5.362	2.333	2.143	1.973	2.895

Farklı kalınlıklar ile üretilen MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si yapılar fiziksel ve görüntüleme yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ancak foto-lüminesans özelliklerin belirlenmesi için elektriksel ve optik özelliklerin de incelenmesi gerekmektedir.

5.2. Elektriksel ve Optik Özellikler

5.2.1 Sıcaklık-Direnç Ölçümü (T-R)

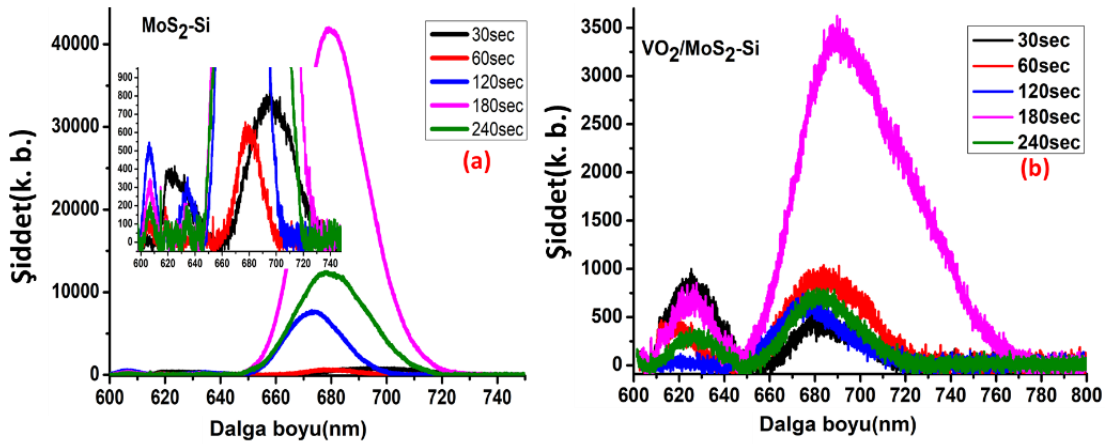
Hazırlanan VO₂ ince filminin faz geçişi, oda sıcaklığından (RT) 100°C'ye kadar ısıtmalı örnek tutacağına sahip dört-nokta problu ölçüm sistemi (FPP) kullanılarak gerçekleştirildi. Termokromik özelliklere sahip VO₂'nin elektriksel yarı iletken-metal faz değişimi 53°C olarak tespit edilmiştir. Teorik olan 68°C değerine kıyasla bu değer düşük olması üretim yönteminin sebep olduğu yapı içinde bulunan oksijen boşluklarından ve gerilmelerden kaynaklanmaktadır [211-213]. Vanadyum oksitte (VO_{2-δ}) oksijen eksikliğinin, metalik durumunu stabilize ettiğine [10], yarı iletken-metal geçişini (MIT) azalttığına [11] ve monoklinik VO₂ fazının bant aralığını daralttığına [12] dair çalışmalar rapor edilmiştir. Oksijen boşlukları, elektron orbital doluluğunu ve bant yapılarını değiştirebilen, ayrıca MoS₂ ile istiflenirken yüksek foto-akım üretimine katkıda bulunabilen n-tipi iletkenlik sağlayabilen sahip elektron vericileridir [13]. Katmanlar arasındaki birleştirme etkileri UV-opto-elektronik ölçümü ile değerlendirilmiştir.



Şekil 5.5 50 nm VO₂ ince filmin sıcaklık ile direnç değişimi

5.2.2. Foto-lüminesans Ölçümleri (PL)

VO₂ ince filminin ortam sıcaklığında PL şiddetini artırmak için literatürde MoS₂ [178] veya mikrokristaller [179] üzerine büyütülerek çalışmalar yürütülmüştür. PL şiddeti sıcaklığın artmasıyla artabilmektedir [180]. Çok katmanlı yapılarda ise katman çeşitliliğinin yanı sıra kalınlık gibi katman özellikleri de PL şiddetini etkileyebilmektedir [196]. Tek katmanlı MoS₂ veya WS₂ filminde kuvvetli PL piki gözlemlenirken, katman sayısının artmasıyla PL pik şiddetinde azalma gözlemlenir. Mevcut çalışmada MoS₂ için PL ölçümleri 325 nm dalga boyunda lazer ile gerçekleştirilip, nihai spektrum trion ve eksiton olarak sınıflandırılan iki temel pikten oluşmaktadır. Trion ve eksiton pikinin tanımına lokasyonları hakimdir ve trion piki, eksiton pikinden daha düşük enerjide bulunmaktadır [200-202]. Yapı gerilmelerine hassas olan eksiton piki düzlem içi aktiviteden kaynaklanmaktadır. Trionlar ise düzlem dışı elektronik yoğunluğuna hassastır. Trion, elektronlardan potansiyel olarak daha fazla bilgi ve veriye sahip, opto-elektronik ve kuantum hesaplama gibi farklı uygulamalarda kullanılan yarı parçacık olarak tanımlanmaktadır [197]. Trionlar çok zayıf bağlanma enerjisi ile birbirine bağlanan üç yüklü parçacıktan oluşur, bu da onların hızlı parçalanabilmesini sağlar [198]. Oda sıcaklığında MoS₂/Si ve MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si yapılarının PL spektrumlarındaki baskın pikler, ışık ile meydana getirilmiş elektron-deşik çiftinin rekombinasyonuna atfedilmektedir (Şekil 5.6). Daha düşük dalga boyunda gözlenen daha zayıf pik kuvvetli spin-yörünge kuplajının varlığı nedeniyle MoS₂'nin valans bandının yarılmasına bağlanabilir [199]. Tek katmanlı MoS₂, trion ve A-eksiton bileşenlerine karşılık gelen ~ 679 ve ~ 620 nm'de iki pik içermektedir [203].



Şekil 5.6 (a) VO₂ içeren ve (b) VO₂ içermeyen MoS₂/Si yapının PL spektrumları

Mo-O büyütme süresine bağlı olarak trion ve A-eksiton pozisyonları değişmektedir (**Çizelge 5.3**). Genel olarak, trion pikinin MoS₂/Si yapısının yüzeyine VO₂ katmanının büyütülmesiyle daha düşük enerjiye kaydığı görülmektedir.

Çizelge 5.3 VO₂/MoS₂ ve MoS₂ katmanlarının PL pik pozisyonları ve şiddetleri

	MoO ₃ büyütme zamanı	30 saniye		60 saniye		120 saniye		180 saniye		240 saniye	
	VO ₂ Kat.	Var	Yok	Var	Yok	Var	Yok	Var	Yok	Var	Yok
Pozisyon	Trion	678.65	696.06 Blue shift	682.47	679.32 Red shift	676.29	673.08 Red shift	690.4	679.54 Red shift	681.32	678.78 Red shift
	A eksiton	625.08	622.21 Red shift	617.20	618.11 Blue shift	602.82	634.7 Blue shift	624.97	633.5 Blue shift	626.15	635.12 Blue shift
	B eksiton				606.80		605.69		606.41		606.69
Şiddet	Trion	425.54	782.63	939.08	609.64	621.29	7554.96	3383.1	41642.54	712.12	12328.14
	A eksiton	955.40	378.21	401.68	136.24	64.85	295.21	658.62	134.53	292.37	145.7
	B eksiton				88.73		514.81		300.94		209.37

İnce katmanlı MoS₂ içeren yapılarda (30 ve 60 saniye Mo-O büyütme) A-eksiton ve trion pik şiddetleri kıyaslanabilir hatta VO₂/MoS₂/Si yapıların pikleri MoS₂/Si piklerinden daha şiddetli (30 saniye / eksiton hariç). Kalın katmanlı MoS₂ içeren yapılarda ise (120 saniye ve üstü Mo-O büyütme) MoS₂/Si trion pikleri çok daha şiddetli ve eksiton pik şiddetleri yok denilecek kadar düşük. Son olarak B-eksiton piki 606 nm'de (2.04ev) MoS₂/Si yapısında gözlemlenmiştir ancak VO₂/MoS₂/Si yapısında ortaya çıkmamıştır (**Şekil 5.7**). Bu sonuçlar aşağıdaki gibi yorumlanmaktadır.

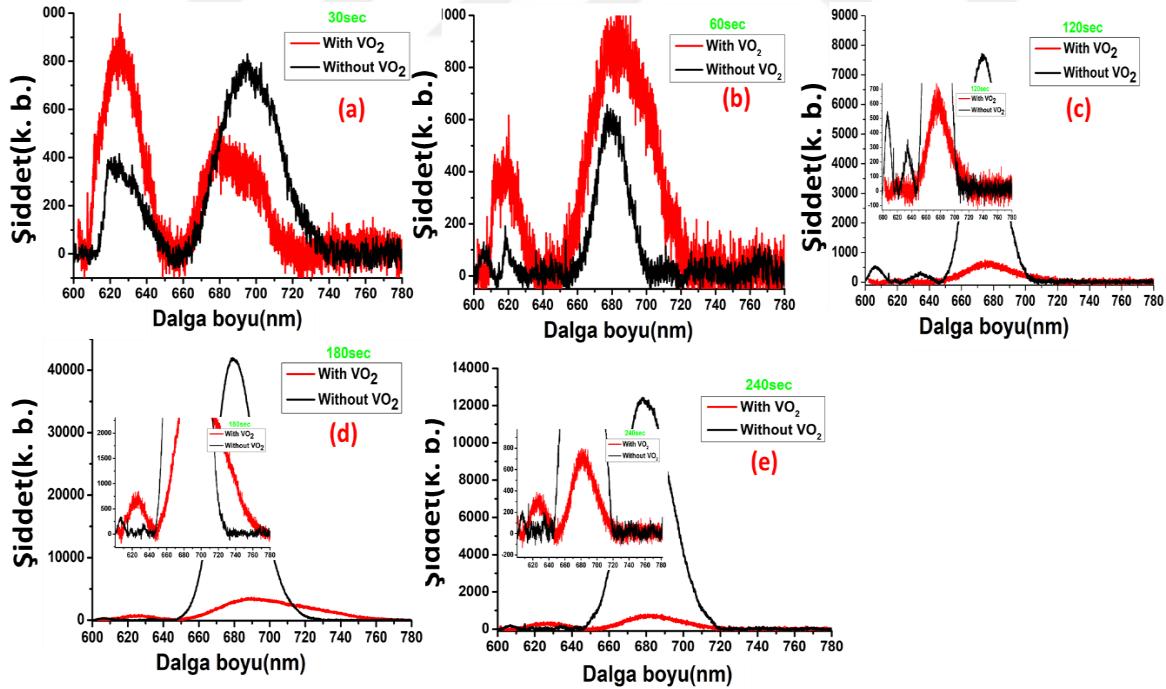
- PL şiddetindeki artış ışık emisyon verimliliğinin gelişmesi ve bant yapısının modifiye edilmesi ile foto-taşıyıcı şiddetinin artması anlamına gelmektedir böylece taşıyıcıların ışınımsal rekombinasyonunu artırır [186]. MoS₂'nin PL piklerinin azalan katman kalınlığıyla arttığı bilinmektedir [203]. Benzer sonuçlar basma gerilmesi altındaki üç katmanlı MoS₂ katmanında da gözlenmiştir [186,204,205]. Bu sonuç oda sıcaklığında 60 saniyelik Mo-O deposition zamanında VO₂ ve MoS₂ arasında güçlü bir bağlantı oluştuğunu göstermektedir. Oysa ki geçmiş çalışmalarda MoS₂/VO₂ yapısı ile PL şiddetinin sadece film sıcaklığının artmasıyla arttığı gösterilmiştir [96,184,206].

- PL spektrumunda eksiton piklerinin sönmesine sebep olarak MoS₂'nin iletkenlik bandının Fermi seviyesine yakın n-tipi olmasından dolayı olduğunu düşünülmüştür. Ancak daha kalın Mo-O katmanı (120, 180 ve 240 saniye) üzerine büyütülen VO₂ katmanı, VO₂ ve MoS₂'nin elektron çiftlerinin engellenmesi ile Fermi seviyesini bant aralığı ortasına kaydıracağı düşünülmüştür [207,208]. Benzer sonuçlar SiO₂/Si back-gating [207], F4-TCNQ gibi katkı molekülleri, tek katmanlı TMD üzerinde metal-merkezli ftalosiyanın molekülleri [196,209]

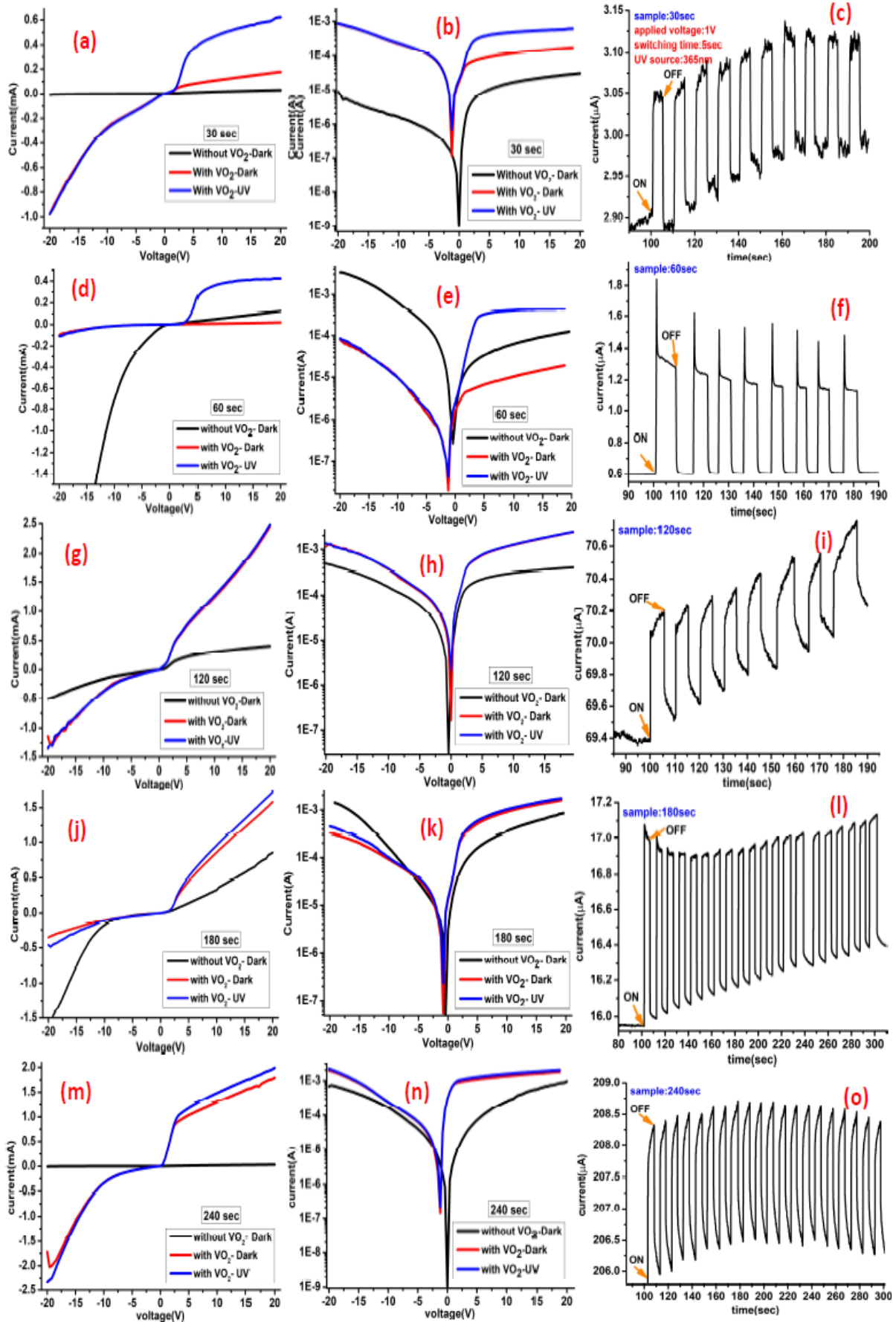
kullanılarak da gözlemlenmiştir. Sonuç olarak VO₂ katmanı A-eksiton piklerinin şiddetini artırmaktadır. Bu sonuç monoklinik VO₂ ince katmanı ile birleşmiş yüksek güçlü spin-orbit çiftleşmesini artırarak A-eksiton pik şiddetine katkıda bulunduğu şeklinde yorumlanmaktadır. - B-eksiton pikinin sadece MoS₂/Si yapısında görülmesi, MoS₂'deki fotolüminesans olayının nanokristallerden daha çok ışımsal rekombinasyon oranı gösteren doğrudan elektronik geçişlerden kaynaklanmasıdır [210]. Foto-lüminesans kuantum verimliliği (η_{lum}) denklemi incelendiğinde ise ışımsal rekombinasyon (K_{rad}) ve kusurların tuzaklama (K_{defect}) katkılarının sabit olması sebebiyle ancak verim elektron relaksasyonun (K_{relax}) azalmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

$$\eta_{lum} = K_{rad} / (K_{rad} + K_{defect} + K_{relax})$$

VO₂ katmanının yapıya dahil edilmesiyle birlikte pik pozisyonları da takip edilebilmektedir. VO₂ katmanının MoS₂/Si yapısı üzerine biriktirilmesi ile hem trion hem de eksiton piklerinin kaydığı gözlemlenmiştir. En ince MoS₂ katmanı (30 saniye Mo-O büyütme) haricinde, bütün yapılar VO₂ katmanının büyütülmesiyle trion pikleri kırmızıya kayıyorlar (daha düşük dalga yani daha yüksek enerji), A-eksiton pikleri ise maviye kayıyorlar (daha yüksek dalga yani daha düşük enerji). Düşük enerjiye kayan PL pikleri, ışımsal olmayan elektron-deşik rekombinasyon etkisine atfedilmektedir.



Şekil 5.7 Her MoS₂ kalınlıklarında MoS₂/Si ve VO₂/MoS₂/Si yapılarının PL spektrumları



Şekil 5.8 VO₂/MoS₂/Si aygıtının karanlık ve UV aydınlatma altında doğrusal (a, d, g, j ve m) ve yarı logaritmik ölçekli (b, e, h, k ve n) I-V eğrileri.

1V ve 5 saniye aralıklarla AÇ-KAPAT testlerinin foto-yanıt analizi (c, f, l ve o)

5.2.3 Karanlık ve UV Opto-elektronik ölçümleri

MoS₂/Si yapılarının karanlık ve UV şartlarında VO₂ katmanının büyütülmesinden önce ve sonra elektrik karakterizasyonları tartışılmıştır. Hazırlanan aygıtların I-V ve foto-tepkisini incelemek için karanlık ve UV ışık aydınlatması altında farklı MoS₂ kalınlıkların etkisi +20'den -20V'a tarama gerilimi uygulanarak akım-gerilim (I-V) karakteristikleri incelenmiştir (Şekil 5.8). Karanlık koşullar altında Au-Pd elektrotu ile film yüzeyleri arasında Schottky kontak davranışının olduğu doğrusal olmayan I-V eğrisi sonucundan anlaşılmaktadır [156].

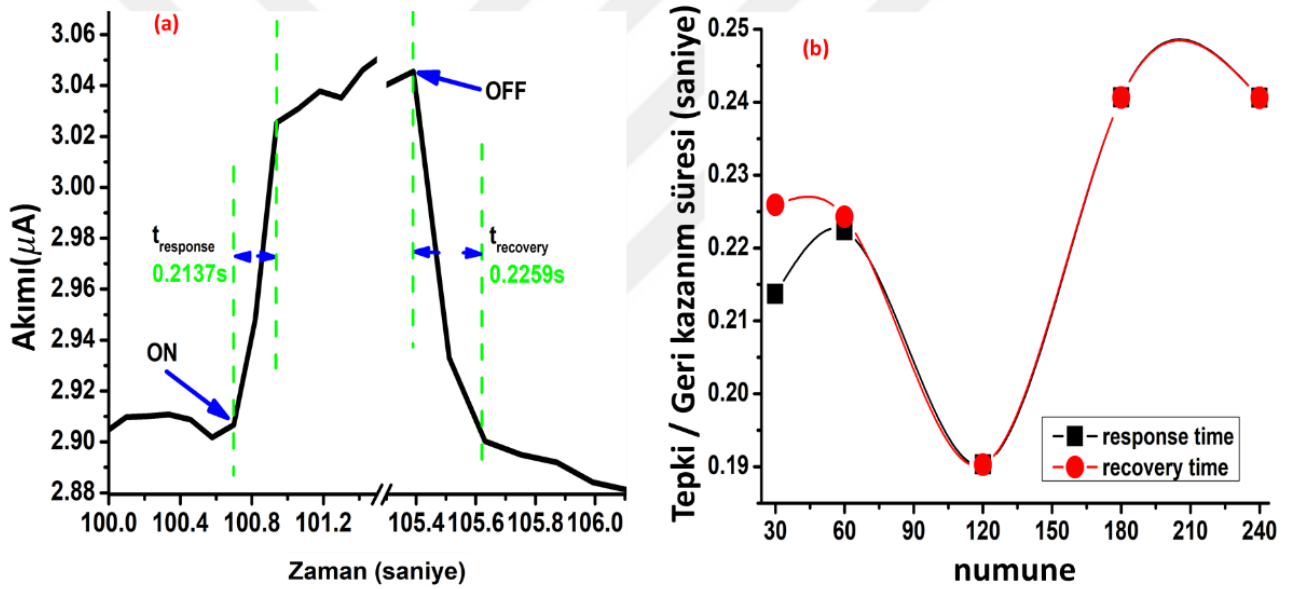
En ince MoS₂ (30 saniye Mo-O büyütme) içeren yapıda VO₂ katmanın etkisiyle karanlıkta ve +20V değerinde akım 30.37 µA'den 177.19 µA'e yükselmektedir. 365 nm dalga boyuna sahip UV ışını ile aydınlatılmış VO₂/MoS₂/Si yapıda ise bu değer 622.0 µA değerine kadar yükselmektedir. UV aydınlatması altında gözlemlenen daha yüksek foto-akım değeri de VO₂/MoS₂/Si bölgesindeki banttan banda uyarma yoluyla bir artışa atfedilebilir. Ayrıca, aygıt eklemi boyunca taşıyıcı rekombinasyonu ve tünelleme, UV aydınlatması altındaki yüksek I-V değerlerine sebep olabilir. Bununla birlikte, hızlı tepki ve geri dönüş (recovery) süreleri, yüksek tepki, yüksek güvenilirlik ve düşük sinyal-gürültü oranı, dedektör uygulamaları [215] için önemli karakteristiklerdir. +20V potansiyelinde akım değerlerinde farklılıkların görünmesi 60 saniye Mo-O büyütme ile hazırlanan örneklerde de görülmektedir. Bu iki örneklerde -20V değerinde UV aydınlatma etkisiz olmaktadır, VO₂ katmanı sayesinde karanlık akım 2-3 kat artmaktadır. Son olarak UV aydınlatması altında logaritmik I-V eğrisinin negatif voltaj bölgesine kaydığı açıkça görülmektedir. Bu davranış VO₂ katmanından veya farklı elektron konsantrasyonları nedeniyle yukarıdan aşağıya tek yönlü yük taşıma mekanizmasından uyarılmış gerinim etkilerindedir [214].

En kalın MoS₂ katmanlarının içeren yapılarda VO₂ katmanlarının etkisi çok zayıf kalmakla birlikte aydınlatmanın herhangi bir tepkisi gözlemlenememiştir.

5.2.4 Geçici Tepki

MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si yapıları aygıtlar 1V gerilim altında sürekli olarak 5 saniye aydınlatma, 5 saniye karanlık olacak şekilde birçok defa geçiş yaparak foto-akım değerleri ölçülmüştür. Böylece aydınlatmanın başlangıcı veya sonu ile aygıtın tepki süresi belirlenmiştir (Şekil 5.9). Hızlı tepki ve geri kazanım hızı, elektron-deşik çiftlerinin oda sıcaklığında, UV aydınlatması altında, önerilen yapıda etkili bir şekilde üretilebileceğini ve ayrılabilceğini göstermektedir.

Üretilen aygıtın, S. Das ve arkadaşlarının aksine herhangi bir harici seri direnç olmaksızın, 1V'luk gerilim altında 0.2 saniyelik hızlı bir tepki gösterdiğine dikkat etmek önemlidir [217]. Bununla birlikte, daha yüksek uygulanan bias voltajının daha fazla foto-akım üretebileceği ve sonuç olarak tepki ve iyileşme süresini azaltabileceği bilinmektedir. 1V'de AÇIK durumda net yüksek bir foto-akım gözlenebilir, kapı voltajının kontaklardaki potansiyel bariyerleri düşürmesini sağlar, bu da yüksek verimli foto-jenere taşıyıcı ekstraksiyonu ve böylece düşük uygulanan voltajda (1V) artan foto-akıma neden olur. Bunun arkasındaki neden kapı voltajının metal kontak ve film yüzeyi arasındaki Schottky bariyerinin yüksekliğini etkileyebilmesi ve böylece Fermi seviyesini kaydırabilmesidir [218,219]. Tasarlanan foto-detektörün yüksek besleme voltajı gerektirmemesi, düşük güçlü foto-detektör teknolojisi için daha uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu sonuç K. Ang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmadaki aygıttan daha verimlidir [216].

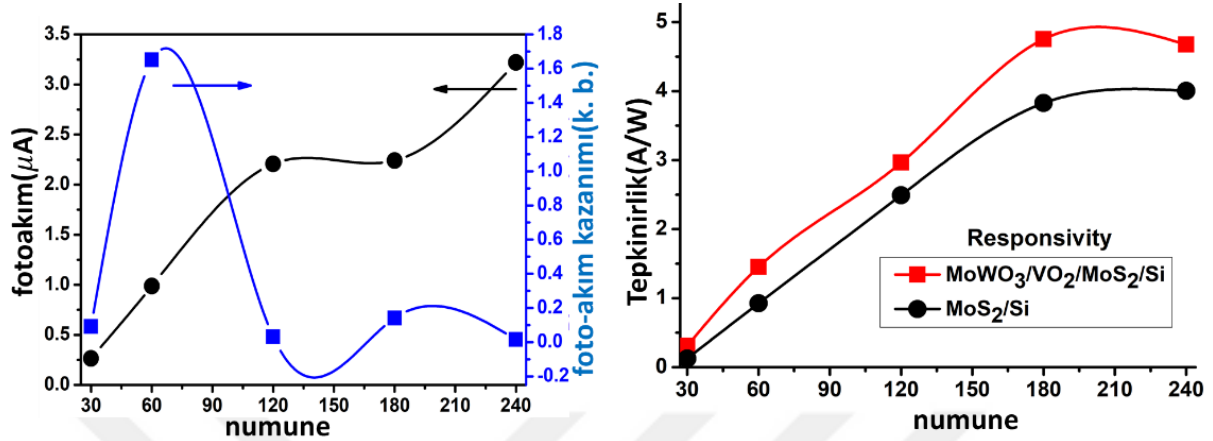


Şekil 5.9 (a) MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si (30 saniye Mo-O büyütme) UV foto-detektör için tek bir akım-zaman foto-tepki döngüsü (b) İlk AÇMA/KAPAMA sonucu hesaplanan tepki ve geri dönüş süreleri

5.2.5 Foto-akım kazancı (P_g) ve foto-tepki (R_λ)

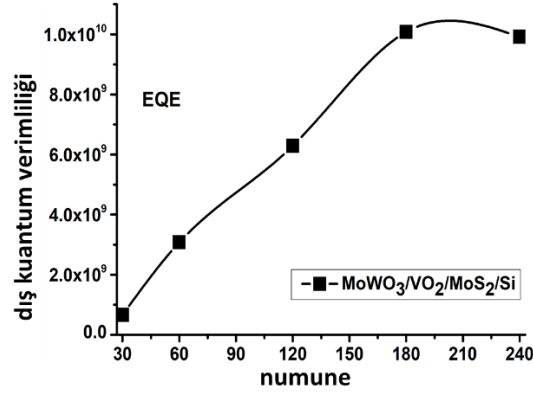
MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si aygıtlarının aydınlatma altında serbest yük taşıyıcılarının etkisiyle foto-akım (I_{ph}) ve foto-akım kazancı (P_g) değerleri daha sonra foto-tepki ve detektivite performansları belirlenmiştir. Ölçümler 1V ve 365 nm ışık kaynağı ile gerçekleştirilmiştir. Aygıtların içerdiği MoS₂ kalınlıklarının artışıyla birlikte foto-akım (I_{ph}) ölçümü aydınlatma (I_{light}) ve karanlık (I_{dark}) ortamdaki ölçümler arasındaki fark olarak belirlenmiştir ($I_{ph} = I_{light} - I_{dark}$). Foto-akım değerleri kalınlıkla birlikte 0,3 ila 3.4 μ A arasında artış göstermiştir (Şekil 5.10). Foto-akım gelişimi doğrusal olmayıp ara kalınlıklarda plato sunmaktadır, ayrıca tespit

edilen değerler uygulanan gerilim ve ışık gücüyle artabilmektedir [220]. Foto-akımın karanlık ortamdaki akıma oranı sayesinde foto-akım kazancı (P_g) hesaplanmaktadır ($P_g = I_{ph} / I_{dark}$) [215]. En yüksek foto-akım kazancını 60 saniye büyütülen Mo-O ile hazırlanan aygıt 1.7 oranı ile göstermektedir.



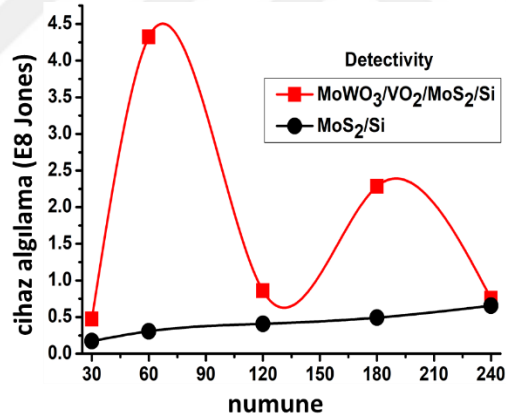
Şekil 5.10 Farklı kalınlıklarda MoS₂ içeren yapının foto-akım ve foto-akım kazancının etkisi

Foto-akım değeri sayesinde yapının foto-tepkisi ($R_\lambda = I_{ph}/(A.P)$, A: aydınlatma alanı, P: UV ışık gücü) ve bununla birlikte Dış Kuantum Verimliliği ($EQE = (h.c.R_\lambda)/(e.\lambda)$, h: Planck sabiti, e: elektron yükü, c: ışığın boşluktaki hızı, λ : uyaran ışık dalga boyu) hesaplanabilmektedir [222] (Şekil 5.11). Aygıtlarda MoS₂ kalınlığı arttıkça foto-tepki değeri 0.3 ila 4.7 A/W değerleri arasında neredeyse doğrusal olarak artmaktadır. Ancak en kalın MoS₂ katmanları (Mo-O büyütme süresi 180 ve 240 saniye) için değerler neredeyse eşittir. Elde edilen foto-tepki değerleri yayınlanmış bazı çalışmalardan daha yüksek (MoS₂/GaN için 187 mA/W [221]). EQE değeri R_λ ile benzer gelişme profili göstererek değerleri 6.10^8 ila 1.10^{10} arası değişmektedir. Bu değer mezoskopik çok katmanlı MoS₂ yapılardan daha yüksek ($\sim 10^4$ [223]). Üretim süresince ısıl işlemlerin katmanlar arası etkileşimleri özellikle VO₂ etkisiyle kristal yapı değişikliklerin ve yapı içinde oluşan stresin performansları iyileştirdiği düşünülmektedir. Aygıt içinde daha verimli ışık emilimine yol açan elektron-deşik üretimi daha yüksek taşıyıcı hareketliliğine ve daha yüksek kapasite ile sonuçlanmaktadır.



Şekil 5.11 Farklı kalınlıklarda MoS₂ içeren yapının EQE ve yanıt verme hızına etkisi

Son olarak foto-detektör aygıtlarının etkinliğini gösteren parametre Jones veya $\text{cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$ ile ifade edilen detektivitedir ($D = ((A.B)^{1/2}.R_{\lambda}) / I_n$), A: etkin alan, B: bant aralığı, I_n : gürültü akımı) (Şekil 5.12). Eğer ana gürültü karanlık akım gürültüsünde kaynaklanırsa spesifik detektivite $D = (R_{\lambda}.A^{1/2}) / (2.e.I_{\text{dark}})^{1/2}$ olarak sadeleştirilebilir [224]. Üretilen aygıtların detektivitesi film kalınlığı ile dalgalanarak değişmektedir. Foto-akım kazanımının foto-tepkiye oranı kilit rol oynamaktadır. 60 saniye Mo-O büyütme ile hazırlanan MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si aygıt $D \approx 4.3 \times 10^8$ Jones ile en yüksek detektivite değeri göstermektedir.



Şekil 5.12 Farklı kalınlıklarda MoS₂ içeren yapının foto-detektör detektivitesi

5.3 Mekanizma

VO₂/MoS₂/Si hetero-eklem foto-tepki özellikleri enerji-bant diyagramları ile açıklanabilmektedir. MoS₂ film yüzeylerinin serbest bağları nedeniyle MoS₂/Si hetero-eklem örgü uyumundan etkilenmektedir. VO₂ katmanının UV MoS₂/Si yapı üzerinde büyütülmesi Raman sinyal/şiddetini, PL şiddetini, elektriksel ve opto-elektronik performansların gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. Gerilim olmadığı durumda taşıyıcıların hareketlerini kısıtlayan n-p (MoS₂/Si) eklemi yüksek boşaltılmış bölge katmanından dolayı ihmal edilebilecek akım göstermektedir. VO₂ arayüzü altında hem pozitif hem de negatif akım önemli miktarda artmaktadır ve VO₂/MoS₂/Si filmin foto-akımı I_{ph} MoS₂/Si içinde olduğundan çok

daha yüksektir ve bu $\text{MoWO}_3/\text{VO}_2$ katmanının üstünde daha fazla foton absorpsiyonu olması ve yüksek taşıyıcı mobilitesinden büyük foto-akım-kazancına atfedilebilir [225,226]. MoS_2 kalınlığının (30, 60, 120, 180, ve 240 sn Mo-O büyütme süreleri) artışıyla UV ışığı absorpsiyonu ile daha fazla elektron-deşik çifti oluşumu nedeniyle indüklenen akım artmaktadır ve uygulanan voltaj negatif değerlere doğru kayma göstermektedir. Bu sonuç, logaritmik ölçek akımında görüldüğü gibi dikey VO_2/MoS_2 kanalında sürekli elektron birikmektedir. Pozitif voltaj bölgesinde MoS_2/Si n-p yapısı, Fermi seviyesini iletim bandının yakınına kaydıran MoS_2 bandında sayısız elektron birikmektedir. 1V gerilimin boşaltılmış bölge genişliğini ve bariyer yüksekliğini azaltabilmesi sayesinde elektronlar termiyonik emisyon yoluyla bariyer yüksekliğini aşabilir ve bunun sonucunda yüksek ve daha verimli foto-akım ekstraksiyonu oluşur. Düşük MoS_2 kalınlıklarında, daha önce MoS_2/Si yapılarında gözlemlenmeyen yüksek foto-akım değerleri ölçülmüştür [193,227].

6. Sonuç

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri sayesinde yapısal özellikleri kontrol edilebilir ve üretimi tekrarlanabilir ince filmler veya 2 boyutlu malzemeler büyütülebilmektedir. Ancak üretim maliyetlerinin tolere edilebilmesi nihai ürünlerin üstün performans gösterebilmesine bağlı. Klasik üstün optik özellikleri sunan ince filmlerin günümüz teknolojik uygulamalar için yetersiz kalmaktadır ve artık çok fonksiyonlu akıllı sistemlere entegrasyonu şarttır. Bu kapsamda VO_2 gibi yüksek korelasyonlu malzemelerin tek veya çok katmanlı yapılarda kullanılarak optik özelliklerinin yanı sıra elektrik, manyetik vb. özelliklerinin de değerlendirilmesi söz konusudur.

Mevcut çalışmanın ilk bölümünde VO_2 katman özelliklerinin molibden ve tungsten esaslı oksit ince filmleri sayesinde nasıl değiştirilebileceği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar VO_2 termokromik özelliklerinin akıllı camların ticarileşme yolunda ciddi katkı sunabileceğini göstermiştir. Ancak birtakım eksiklikler ve zaman kısıtlamaları nedeniyle arzu edilen bütün ölçümler tamamlanamamıştır. Buna rağmen $\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{O}_3/\text{VO}_2+\text{W}/\text{MoO}_3$ yapının optik özellik değişim sıcaklığı 36°C 'ye kadar düşürülmüştür. Bu noktada hem W katkılmasının hem de oksit katmanlarından kaynaklanan arayüzey gerilimi VO_2 film özelliklerine yön verip hedeflenen performanslara yakınlaştırmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında literatürde bilinen ve üzerinde yoğun bir şekilde araştırmaların devam ettiği MoS_2 iki boyutlu malzemenin foto-lüminesans performansları ve bu vesileyle foto-detektör performanslarına yoğunlaşmıştır. MoS_2 yapılarının özelliklerini değiştirmek üzere genel itibariyle farklı alttaşlar veya alt katmanlar kullanılmaktadır. Mevcut çalışmada ise yüksek korelasyonlu VO_2 üst katman katkısı yapılmıştır ve farklı MoS_2

kalınlıklarına göre foto-deteksiyon performansları takip edilmiştir. Sonuç olarak arayüzey gerilmelerinin aktif katmanın altından olduğu gibi üstünden de etkin olduğu gözlemlenmiştir. Ancak etkileşimlerin performanslara yansıması sadece arayüzeyin oluşmasından kaynaklanmayıp, film kalınlık optimizasyonu gerektiği de ortaya çıkmıştır. Böylece 60 saniye Mo-O büyütmesi ile kalınlığı belirlenen MoS₂ katmanını içeren MoWO₃/VO₂/MoS₂/Si aygıtı en yüksek foto-detektör performansı göstermiştir.

Sonuç olarak çok katmanlı yapılar da arayüzey etkileşimler ve özellikle sebep oldukları hassas yapısal gerilmeler 2B malzemelerin özelliklerini iyileştirmek yönünde kilit rol oynamaktadır. Arayüzey gerilmelerinin kontrolü gelecekteki teknolojik ürünlerin yüksek performans göstermesi yönünde kilit rol oynaması beklenilmektedir.



7. Referanslar

- [1] J.A. Leech, W.C. Nelson, R.T. Burnett, S. Aaron, M.E. Raizenne, It's about time: A comparison of Canadian and American time-activity patterns, *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 12 (2002) 427–432. doi:10.1038/sj.jea.7500244.
- [2] D. Loschke, D. Easthope, Rethinking Housing Solutions: Adaptive Redesign Approaches For Ageing Apartment Buildings, Sro.Library.Usyd.Edu.Au. (N.D.). <https://Sro.Library.Usyd.Edu.Au/Bitstream/10765/143239/2/Pub945215140201732015179.Pdf> (Accessed August 29, 2019).
- [3] P. Saieg, Energy efficiency in the built environment, in: *State World 2013 Is Sustain. Still Possible?*, American Institute of Physics, 2014: pp. 184–189. doi:10.5822/978-1-61091-458-1_16.
- [4] C.G.G. Granqvist, S. Green, G.A.A. Niklasson, N.R.R. Mlyuka, S. von Kræmer, P. Georén, Advances in chromogenic materials and devices, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 3046–3053. doi:10.1016/j.tsf.2009.08.058.
- [5] C.C. Shih, C.M. Shih, K.Y. Chou, S.J. Lin, Y.Y. Su, R.A. Gerhardt, Mechanism of degradation of AgCl coating on biopotential sensors, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 82 (2007) 872–883. doi:10.1002/jbm.a.31140.
- [6] C. Ma, M. Taya, C. Xu, Smart sunglasses based on electrochromic polymers, *Polym. Eng. Sci.* 48 (2008) 2224–2228. doi:10.1002/pen.21169.
- [7] G. Seo, B.J. Kim, Y. Wook Lee, H.T. Kim, Photo-assisted bistable switching using Mott transition in two-terminal VO₂ device, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 011908. doi:10.1063/1.3672812.
- [8] W.A. Vitale, C.F. Moldovan, A. Paone, A. Schüller, A.M. Ionescu, CMOS-compatible abrupt switches based on VO₂metal-insulator transition, in: *EUROSOI-ULIS 2015 - 2015 Jt. Int. EUROSOI Work. Int. Conf. Ultim. Integr. Silicon, IEEE*, 2015: pp. 53–56. doi:10.1109/ULIS.2015.7063771.
- [9] P. Kiria, G. Hyett, R. Binionsa, Solid state thermochromic materials, *Adv. Mater. Lett.* 1 (2010) 86–105. doi:10.5185/amlett.2010.8147.
- [10] L. Meng, Y. Zhang, S. Hu, X. Wang, C. Liu, Y. Guo, X. Wang, X. Yan, Two dimensional WS₂lateral heterojunctions by strain modulation, *Appl. Phys. Lett.* 108

- (2016) 263104. doi:10.1063/1.4954991.
- [11] Y.Y. Hui, X. Liu, W. Jie, N.Y. Chan, J. Hao, Y. Te Hsu, L.J. Li, W. Guo, S.P. Lau, Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer MoS₂ sheet, *ACS Nano*. 7 (2013) 7126–7131. doi:10.1021/nn4024834.
- [12] M. Panagopoulou, E. Gagaoudakis, E. Aperathitis, I. Michail, G. Kiriakidis, D. Tsoukalas, Y.S. Raptis, The effect of buffer layer on the thermochromic properties of undoped radio frequency sputtered VO₂ thin films, in: *Thin Solid Films*, 2015: pp. 310–315. doi:10.1016/j.tsf.2015.06.010.
- [13] H. Koo, L. Xu, K.E. Ko, S. Ahn, S.H. Chang, C. Park, Effect of oxide buffer layer on the thermochromic properties of VO₂ thin films, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2013) 3967–3973. doi:10.1007/s11665-013-0696-7.
- [14] J.B. Goodenough, The two components of the crystallographic transition in VO₂, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 490–500. doi:10.1016/0022-4596(71)90091-0.
- [15] J.D. Budai, A. Tselev, J.Z. Tischler, E. Strelcov, A. Kolmakov, W.J. Liu, A. Gupta, J. Narayan, In situ X-ray microdiffraction studies inside individual VO₂ microcrystals, *Acta Mater.* 61 (2013) 2751–2762. doi:10.1016/j.actamat.2012.09.074.
- [16] R. Enjalbert, J. Galy, A refinement of the structure of V₂O₅, *Acta Crystallogr.* C42 (1986) 1467–1469. doi:10.3891/acta.chem.scand.24-0420.
- [17] J. Longo, P.K.-A.C. Scand, U. 1970, *Acta_Vol_24_P0420-0426.Pdf*, Actachemscand.Org. (n.d.). http://actachemscand.org/pdf/acta_vol_24_p0420-0426.pdf (accessed August 27, 2019).
- [18] D.B. McWhan, M. Marezio, J.P. Remeika, P.D. Dernier, X-ray diffraction study of metallic VO₂, *Phys. Rev. B.* 10 (1974) 490–495. doi:10.1103/PhysRevB.10.490.
- [19] V. Eyert, The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach, *Ann. Der Phys.* 11 (2002) 650–702. doi:10.1002/1521-3889(200210)11:9<650::AID-ANDP650>3.0.CO;2-K.
- [20] N. Bahlawane, D. Lenoble, Vanadium oxide compounds: Structure, properties, and growth from the gas phase, *Chem. Vap. Depos.* 20 (2014) 299–311. doi:10.1002/cvde.201400057.
- [21] T.M.-A. international, U. 1992, Binary Alloy Phase Diagrams, in: *Alloy Phase*

- Diagrams, 2018: pp. 89–89. doi:10.31399/asm.hb.v03.a0006247.
- [22] H.A. Wriedt, The O-V (Oxygen-Vanadium) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 10 (1989) 271–277. doi:10.1007/BF02877512.
- [23] J.H. Perlstein, A dislocation model for two-level electron-hopping conductivity in V₂O₅: Implications for catalysis, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 217–226. doi:10.1016/0022-4596(71)90031-4.
- [24] M. Harth, M. Kraume, Investigation of Oxygen Defect Formation in Supported Vanadium Oxide Catalysts by Impedance Spectroscopy, (2013). <https://www.depositonce.tu-berlin.de/handle/11303/3799> (accessed August 27, 2019).
- [25] C. Julien, G.A. Nazri, O. Bergström, Raman Scattering Studies of Microcrystalline V₆O₁₃, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 201 (1997) 319–326. doi:10.1002/1521-3951(199705)201:1<319::AID-PSSB319>3.0.CO;2-T.
- [26] N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillon, M.S. Whittingham, Layered vanadium and molybdenum oxides: Batteries and electrochromics, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2526–2552. doi:10.1039/b819629j.
- [27] K. Karsli, Vanadium oxide (vo, (2012). <https://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12614078/index.pdf> (accessed December 19, 2018).
- [28] Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, C. Cao, Nanoceramic VO₂thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing, *Nano Energy.* 1 (2012) 221–246. doi:10.1016/j.nanoen.2011.12.002.
- [29] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson, Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method, *Thin Solid Films.* 436 (2003) 269–272. doi:10.1016/S0040-6090(03)00602-3.
- [30] E. Strelcov, A. Tselev, I. Ivanov, J.D. Budai, J. Zhang, J.Z. Tischler, I. Kravchenko, S. V. Kalinin, A. Kolmakov, Doping-based stabilization of the M₂ phase in free-standing VO₂ nanostructures at room temperature, *Nano Lett.* 12 (2012) 6198–6205. doi:10.1021/nl303065h.
- [31] T. Phillips, R. Murphy, T.P.-M. research bulletin, undefined 1987, Electrical studies of reactively sputtered Fe-doped VO₂ thin films, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540887902418> (accessed

August 27, 2019).

- [32] J.B. MacChesney, H.J. Guggenheim, Growth and electrical properties of vanadium dioxide single crystals containing selected impurity ions, *J. Phys. Chem. Solids*. 30 (1969) 225–234. doi:10.1016/0022-3697(69)90303-5.
- [33] J.W. Pierce, J.B. Goodenough, Structure of orthorhombic $\text{V}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$, *Phys. Rev. B*. 5 (1972) 4104–4111. doi:10.1103/PhysRevB.5.4104.
- [34] T. Chang, X. Cao, N. Li, S. Long, X. Gao, L.R. Dedon, G. Sun, H. Luo, P. Jin, Facile and Low-Temperature Fabrication of Thermo-chromic $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{VO}_2$ Smart Coatings: Enhanced Solar Modulation Ability, High Luminous Transmittance and UV-Shielding Function, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 26029–26037. doi:10.1021/acsami.7b07137.
- [35] Y. Chen, X. Zeng, J. Zhu, R. Li, H. Yao, X. Cao, S. Ji, P. Jin, High Performance and Enhanced Durability of Thermo-chromic Films Using $\text{VO}_2@ZnO$ Core-Shell Nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 27784–27791. doi:10.1021/acsami.7b08889.
- [36] S. Long, H. Zhou, S. Bao, Y. Xin, X. Cao, P. Jin, Thermo-chromic multilayer films of $\text{WO}_3/\text{VO}_2/\text{WO}_3$ sandwich structure with enhanced luminous transmittance and durability, *RSC Adv*. 6 (2016) 106435–106442. doi:10.1039/c6ra23504b.
- [37] E. Hutter, J.H. Fendler, Exploitation of localized surface plasmon resonance, *Adv. Mater*. 16 (2004) 1685–1706. doi:10.1002/adma.200400271.
- [38] H.A. Atwater, A. Polman, Plasmonics for improved photovoltaic devices, in: *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr., Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010: pp. 3–11.* doi:10.1142/9789814317665_0001.
- [39] S. Linic, P. Christopher, D.B. Ingram, Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy, *Nat. Mater*. 10 (2011) 911–921. doi:10.1038/nmat3151.
- [40] J.R. Cole, N.A. Mirin, M.W. Knight, G.P. Goodrich, N.J. Halas, Photothermal efficiencies of nanoshells and nanorods for clinical therapeutic applications, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 12090–12094. doi:10.1021/jp9003592.

- [41] G. Baffou, R. Quidant, F.J. García De Abajo, Nanoscale control of optical heating in complex plasmonic systems, in: *ACS Nano*, 2010: pp. 709–716.
doi:10.1021/nn901144d.
- [42] U. Guler, J.C. Ndukaife, G. V. Naik, A.G.A. Nnanna, A. V. Kildishev, V.M. Shalaev, A. Boltasseva, Local heating with lithographically fabricated plasmonic titanium nitride nanoparticles, *Nano Lett.* 13 (2013) 6078–6083. doi:10.1021/nl4033457.
- [43] G. V. Naik, J. Kim, A. Boltasseva, Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range [Invited], *Opt. Mater. Express*. 1 (2011) 1090.
doi:10.1364/ome.1.001090.
- [44] A. Comin, L. Manna, New materials for tunable plasmonic colloidal nanocrystals, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3957–3975. doi:10.1039/c3cs60265f.
- [45] L. Gui, S. Bagheri, N. Strohfeldt, M. Hentschel, C.M. Zgrabik, B. Metzger, H. Linnenbank, E.L. Hu, H. Giessen, Nonlinear Refractory Plasmonics with Titanium Nitride Nanoantennas, *Nano Lett.* 16 (2016) 5708–5713.
doi:10.1021/acs.nanolett.6b02376.
- [46] Q. Hao, W. Li, H. Xu, J. Wang, Y. Yin, H. Wang, L. Ma, F. Ma, X. Jiang, O.G. Schmidt, P.K. Chu, VO₂/TiN Plasmonic Thermo-chromic Smart Coatings for Room-Temperature Applications, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1705421.
doi:10.1002/adma.201705421.
- [47] S. Mann, Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions, *Nat. Mater.* 8 (2009) 781–792.
doi:10.1038/nmat2496.
- [48] N. Vogel, M. Retsch, C.A. Fustin, A. Del Campo, U. Jonas, Advances in Colloidal Assembly: The Design of Structure and Hierarchy in Two and Three Dimensions, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6265–6311. doi:10.1021/cr400081d.
- [49] Y. Ke, X. Wen, D. Zhao, R. Che, Q. Xiong, Y. Long, Controllable Fabrication of Two-Dimensional Patterned VO₂ Nanoparticle, Nanodome, and Nanonet Arrays with Tunable Temperature-Dependent Localized Surface Plasmon Resonance, *ACS Nano*. 11 (2017) 7542–7551. doi:10.1021/acsnano.7b02232.
- [50] G.A. Niklasson, P.C. Lansåker, S.Y. Li, C.G. Granqvist, Plasmonic thin films for application in improved chromogenic windows, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, 2016: p.

012003. doi:10.1088/1742-6596/682/1/012003.

- [51] G. Zhang, H. Ma, C. Lan, R. Gao, J. Zhou, Microwave Tunable Metamaterial Based on Semiconductor-To-Metal Phase Transition, *Sci. Rep.* 7 (2017). doi:10.1038/s41598-017-06230-y.
- [52] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges, *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007) 219–270. doi:10.1016/j.surfrep.2007.03.002.
- [53] A.J. Bergerudm, Phase Stability and Transformations in Vanadium Oxide Nanocrystals, 2016. <https://escholarship.org/uc/item/9wh940jx> (accessed August 28, 2019).
- [54] S. Singh, T.A. Abtew, G. Horrocks, C. Kilcoyne, P.M. Marley, A.A. Stabile, S. Banerjee, P. Zhang, G. Sambandamurthy, Selective electrochemical reactivity of rutile VO₂ towards the suppression of metal-insulator transition, *Phys. Rev. B.* 93 (2016) 125132. doi:10.1103/PhysRevB.93.125132.
- [55] H.W. Liu, L.M. Wong, S.J. Wang, S.H. Tang, X.H. Zhang, Effect of oxygen stoichiometry on the insulator-metal phase transition in vanadium oxide thin films studied using optical pump-terahertz probe spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 151908. doi:10.1063/1.4824834.
- [56] J. Zhang, Z. Zhao, J. Li, H. Jin, F. Rehman, P. Chen, Y. Jiang, C. Chen, M. Cao, Y. Zhao, Evolution of Structural and Electrical Properties of Oxygen-Deficient VO₂ under Low Temperature Heating Process, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 27135–27141. doi:10.1021/acsami.7b05792.
- [57] P. Zhang, K. Jiang, Q. Deng, Q. You, J. Zhang, J. Wu, Z. Hu, J. Chu, Manipulations from oxygen partial pressure on the higher energy electronic transition and dielectric function of VO₂ films during a metal-insulator transition process, *J. Mater. Chem. C.* 3 (2015) 5033–5040. doi:10.1039/c5tc00002e.
- [58] R. Chen, L. Miao, C. Liu, J. Zhou, H. Cheng, T. Asaka, Y. Iwamoto, S. Tanemura, Shape-controlled synthesis and influence of W doping and oxygen nonstoichiometry on the phase transition of VO₂, *Sci. Rep.* 5 (2015). doi:10.1038/srep14087.
- [59] K. Appavoo, D.Y. Lei, Y. Sonnefraud, B. Wang, S.T. Pantelides, S.A. Maier, R.F. Haglund, Role of defects in the phase transition of VO₂ nanoparticles probed by

- plasmon resonance spectroscopy, *Nano Lett.* 12 (2012) 780–786.
doi:10.1021/nl203782y.
- [60] L. Chen, Y. Cui, S. Shi, B. Liu, H. Luo, Y. Gao, First-principles study of the effect of oxygen vacancy and strain on the phase transition temperature of VO₂, *RSC Adv.* 6 (2016) 86872–86879. doi:10.1039/c6ra19121e.
- [61] H. Kim, N. Charipar, M. Osofsky, S.B. Qadri, A. Piqué, Optimization of the semiconductor-metal transition in VO₂ epitaxial thin films as a function of oxygen growth pressure, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 081913. doi:10.1063/1.4866806.
- [62] Q. Yu, W. Li, J. Liang, Z. Duan, Z. Hu, J. Liu, H. Chen, J. Chu, Oxygen pressure manipulations on the metal-insulator transition characteristics of highly (0 1 1)-oriented vanadium dioxide films grown by magnetron sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 055310. doi:10.1088/0022-3727/46/5/055310.
- [63] C. Wagner, Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 21B (2017). doi:10.1515/zpch-1933-2105.
- [64] A. Atkinson, Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature, *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985) 437–470. doi:10.1103/RevModPhys.57.437.
- [65] S. Fan, L. Fan, Q. Li, J. Liu, B. Ye, The identification of defect structures for oxygen pressure dependent VO₂ crystal films, *Appl. Surf. Sci.* 321 (2014) 464–468. doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.057.
- [66] H.T. Yuan, K.C. Feng, X.J. Wang, C. Li, C.J. He, Y.X. Nie, Effect of nonstoichiometry on Raman scattering of VO₂ films, *Chinese Phys.* 13 (2004) 82–84. doi:10.1088/1009-1963/13/1/015.
- [67] M.A. Lahmer, The effect of oxygen vacancies on the stability, electronic and optical properties of the ZnAl₂O₄(100) surface; A first-principles study, *Surf. Sci.* 669 (2018) 189–197. doi:10.1016/j.susc.2017.12.006.
- [68] L. Wang, S. Dash, L. Chang, L. You, Y. Feng, X. He, K. Jin, Y. Zhou, H.G. Ong, P. Ren, S. Wang, L. Chen, J. Wang, Oxygen Vacancy Induced Room-Temperature Metal–Insulator Transition in Nickelate Films and Its Potential Application in Photovoltaics, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 9769–9776. doi:10.1021/acsami.6b00650.

- [69] K. Fu, R. Wang, T. Katase, H. Ohta, N. Koch, S. Duhm, Stoichiometric and Oxygen-Deficient VO₂ as Versatile Hole Injection Electrode for Organic Semiconductors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 10552–10559. doi:10.1021/acsami.8b00026.
- [70] B.W. Veal, S.K. Kim, P. Zapol, H. Iddir, P.M. Baldo, J.A. Eastman, Interfacial control of oxygen vacancy doping and electrical conduction in thin film oxide heterostructures, *Nat. Commun.* 7 (2016). doi:10.1038/ncomms11892.
- [71] A. Pergament, G. Stefanovich, A. Velichko, Oxide Electronics and Vanadium Dioxide Perspective: A Review, *J. Sel. Top. Nano Electron. Comput.* 1 (2013) 24–43. doi:10.15393/j8.art.2013.3002.
- [72] Q. Jia, J. Grenzer, H. He, W. Anwand, Y. Ji, Y. Yuan, K. Huang, T. You, W. Yu, W. Ren, X. Chen, M. Liu, S. Facsko, X. Wang, X. Ou, 3D Local Manipulation of the Metal–Insulator Transition Behavior in VO₂ Thin Film by Defect-Induced Lattice Engineering, *Adv. Mater. Interfaces*. 5 (2018) 1701268. doi:10.1002/admi.201701268.
- [73] N. Sato, K. Takahashi, Evaluation of Fracture Strength of Ceramics Containing Small Surface Defects Introduced by Focused Ion Beam, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 457. doi:10.3390/ma11030457.
- [74] R.P. Babu, S. Irukuvarghula, A. Harte, M. Preuss, Nature of gallium focused ion beam induced phase transformation in 316L austenitic stainless steel, *Acta Mater.* 120 (2016) 391–402. doi:10.1016/j.actamat.2016.08.008.
- [75] V. Iberi, L. Liang, A. V. Ievlev, M.G. Stanford, M.W. Lin, X. Li, M. Mahjouri-Samani, S. Jesse, B.G. Sumpter, S. V. Kalinin, D.C. Joy, K. Xiao, A. Belianinov, O.S. Ovchinnikova, Nanoforging Single Layer MoSe₂ Through Defect Engineering with Focused Helium Ion Beams, *Sci. Rep.* 6 (2016). doi:10.1038/srep30481.
- [76] L.J. McGilly, C.S. Sandu, L. Feigl, D. Damjanovic, N. Setter, Nanoscale Defect Engineering and the Resulting Effects on Domain Wall Dynamics in Ferroelectric Thin Films, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1605196. doi:10.1002/adfm.201605196.
- [77] S.R. Burns, J.M. Gregg, V. Nagarajan, Nanostructuring Ferroelectrics via Focused Ion Beam Methodologies, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 8367–8381. doi:10.1002/adfm.201603812.
- [78] M.U. Rothmann, W. Li, Y. Zhu, A. Liu, Z. Ku, U. Bach, J. Etheridge, Y.B. Cheng, Structural and Chemical Changes to CH₃NH₃PbI₃ Induced by Electron and Gallium

- Ion Beams, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1800629. doi:10.1002/adma.201800629.
- [79] C. Sanz, C. Guillén, M.T. Gutiérrez, Influence of the synthesis conditions on gallium sulfide thin films prepared by modulated flux deposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 085108. doi:10.1088/0022-3727/42/8/085108.
- [80] C. Gong, H. Zhang, W. Wang, L. Colombo, R.M. Wallace, K. Cho, Band alignment of two-dimensional transition metal dichalcogenides: Application in tunnel field effect transistors, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 053513. doi:10.1063/1.4817409.
- [81] A.K. Geim, Van der Waals heterostructures, *Nature.* 499 (2014) 419–425. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1307/1307.6718.pdf> (accessed February 6, 2019).
- [82] J. Pu, Y. Yomogida, K.K. Liu, L.J. Li, Y. Iwasa, T. Takenobu, Highly flexible MoS₂ thin-film transistors with ion gel dielectrics, *Nano Lett.* 12 (2012) 4013–4017. doi:10.1021/nl301335q.
- [83] D. Jariwala, V.K. Sangwan, L.J. Lauhon, T.J. Marks, M.C. Hersam, Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides, *ACS Nano.* 8 (2014) 1102–1120. doi:10.1021/nn500064s.
- [84] I.V.G. and A.A.F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Scienceopen.Com.* 312 (2017) 1537–1540. doi:10.1126/science.1102896.
- [85] B. Wu, D. Geng, Y. Guo, L. Huang, Y. Xue, J. Zheng, J. Chen, G. Yu, Y. Liu, L. Jiang, W. Hu, Equiangular hexagon-shape-controlled synthesis of graphene on copper surface, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3522–3525. doi:10.1002/adma.201101746.
- [86] M.H. Rummeli, S. Gorantla, A. Bachmatiuk, J. Phieler, N. Geißler, I. Ibrahim, J. Pang, J. Eckert, On the role of vapor trapping for chemical vapor deposition (CVD) grown graphene over copper, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4861–4866. doi:10.1021/cm401669k.
- [87] J.W. Suk, A. Kitt, C.W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A.K. Swan, B.B. Goldberg, R.S. Ruoff, Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates, *ACS Nano.* 5 (2011) 6916–6924. doi:10.1021/nn201207c.
- [88] B. Wang, Y. Zhang, H. Zhang, Z. Chen, X. Xie, Y. Sui, X. Li, G. Yu, L. Hu, Z. Jin, X. Liu, Wrinkle-dependent hydrogen etching of chemical vapor deposition-grown graphene domains, *Carbon N. Y.* 70 (2014) 75–80. doi:10.1016/j.carbon.2013.12.074.

- [89] K. Yan, H. Peng, Y. Zhou, H. Li, Z. Liu, Formation of bilayer bernal graphene: Layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 11 (2011) 1106–1110. doi:10.1021/nl104000b.
- [90] Y. Shi, W. Zhou, A.Y. Lu, W. Fang, Y.H. Lee, A.L. Hsu, S.M. Kim, K.K. Kim, H.Y. Yang, L.J. Li, J.C. Idrobo, J. Kong, Van der Waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates, *Nano Lett.* 12 (2012) 2784–2791. doi:10.1021/nl204562j.
- [91] Y.C. Lin, N. Lu, N. Perea-Lopez, J. Li, Z. Lin, X. Peng, C.H. Lee, C. Sun, L. Calderin, P.N. Browning, M.S. Bresnehan, M.J. Kim, T.S. Mayer, M. Terrones, J.A. Robinson, Direct synthesis of van der Waals solids, *ACS Nano.* 8 (2014) 3715–3723. doi:10.1021/nn5003858.
- [92] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, A. Kis, Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 497–501. doi:10.1038/nnano.2013.100.
- [93] W. Zhang, J.K. Huang, C.H. Chen, Y.H. Chang, Y.J. Cheng, L.J. Li, High-gain phototransistors based on a CVD MoS₂ monolayer, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3456–3461. doi:10.1002/adma.201301244.
- [94] M.M. Furchi, A. Pospischil, F. Libisch, J. Burgdörfer, T. Mueller, Photovoltaic effect in an electrically tunable Van der Waals heterojunction, *Nano Lett.* 14 (2014) 4785–4791. doi:10.1021/nl501962c.
- [95] M. Zhao, P. Song, J. Teng, Electrically and optically tunable responses in graphene/transition metal dichalcogenide heterostructures, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) acsami.8b12588. doi:10.1021/acsami.8b12588.
- [96] N. Oliva, E.A. Casu, C. Yan, A. Krammer, T. Rosca, A. Magrez, I. Stolichnov, A. Schueler, O.J.F. Martin, A.M. Ionescu, Van der Waals MoS₂/VO₂ heterostructure junction with tunable rectifier behavior and efficient photoresponse, *Sci. Rep.* 7 (2017) 14250. doi:10.1038/s41598-017-12950-y.
- [97] M.L. Sushko, V. Alexandrov, D.K. Schreiber, K.M. Rosso, S.M. Bruemmer, Multiscale model of metal alloy oxidation at grain boundaries, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 214114. doi:10.1063/1.4921940.
- [98] A.H. Heuer, T. Nakagawa, M.Z. Azar, D.B. Hovis, J.L. Smialek, B. Gleeson, N.D.M.

- Hine, H. Guhl, H.S. Lee, P. Tangney, W.M.C. Foulkes, M.W. Finnis, On the growth of Al₂O₃ scales, *Acta Mater.* 61 (2013) 6670–6683. doi:10.1016/j.actamat.2013.07.024.
- [99] A.H. Heuer, Oxygen and aluminum diffusion in α -Al₂O₃: How much do we really understand?, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1495–1507. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.020.
- [100] A.H. Heuer, M. Zahiri Azar, H. Guhl, M. Foulkes, B. Gleeson, T. Nakagawa, Y. Ikuhara, M.W. Finnis, The Band Structure of Polycrystalline Al₂O₃ and Its Influence on Transport Phenomena, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 733–747. doi:10.1111/jace.14149.
- [101] M.P. Tautschnig, N.M. Harrison, M.W. Finnis, A model for time-dependent grain boundary diffusion of ions and electrons through a film or scale, with an application to alumina, *Acta Mater.* 132 (2017) 503–516. doi:10.1016/j.actamat.2017.04.059.
- [102] N.C. Saha, H.G. Tompkins, Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 3072–3079. doi:10.1063/1.351465.
- [103] M. Mändl, H. Hoffmann, P. Kücher, Diffusion barrier properties of Ti/TiN investigated by transmission electron microscopy, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 2127–2132. doi:10.1063/1.346568.
- [104] H.G. Tompkins, Oxidation of titanium nitride in room air and in dry O₂, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 3876–3880. doi:10.1063/1.349194.
- [105] E. Cartier, A. Kerber, Stress-induced leakage current and defect generation in nFETs with HfO₂/TiN gate stacks during positive-bias temperature stress, in: *IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. Proc.*, 2009: pp. 486–492. doi:10.1109/IRPS.2009.5173301.
- [106] M. Jo, H. Park, M. Chang, H.S. Jung, J.H. Lee, H. Hwang, Oxygen vacancy induced charge trapping and positive bias temperature instability in HfO₂nMOSFET, *Microelectron. Eng.* 84 (2007) 1934–1937. doi:10.1016/j.mee.2007.04.025.
- [107] K.P. McKenna, Structure, electronic properties, and oxygen incorporation/diffusion characteristics of the Σ 5 TiN(310)[001] tilt grain boundary, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 075301. doi:10.1063/1.5016626.
- [108] J. Jian, A. Chen, Y. Chen, X. Zhang, H. Wang, Roles of strain and domain boundaries

- on the phase transition stability of VO₂ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017) 153102. doi:10.1063/1.4991882.
- [109] J. Narayan, V.M. Bhosle, Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 103524. doi:10.1063/1.2384798.
- [110] V. Balakrishnan, C. Ko, S. Ramanathan, In situ studies on twinning and cracking proximal to insulator-metal transition in self-supported VO₂/Si₃N₄ membranes, *J. Mater. Res.* 27 (2012) 1476–1481. doi:10.1557/jmr.2012.93.
- [111] A. Sohn, T. Kanki, H. Tanaka, D.W. Kim, Visualization of local phase transition behaviors near dislocations in epitaxial VO₂/TiO₂ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 171603. doi:10.1063/1.4934943.
- [112] Y. Zhou, S. Ramanathan, Mott Memory and Neuromorphic Devices, *Proc. IEEE.* 103 (2015) 1289–1310. doi:10.1109/JPROC.2015.2431914.
- [113] A.M. Makarevich, I.I. Sadykov, D.I. Sharovarov, V.A. Amelichev, A.A. Adamenkov, D.M. Tsymbarenko, A. V. Plokhii, M.N. Esaulkov, P.M. Solyankin, A.R. Kaul, Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties, *J. Mater. Chem. C.* 3 (2015) 9197–9205. doi:10.1039/c5tc01811k.
- [114] J. Paier, T. Kropp, C. Penschke, J. Sauer, Stability and migration barriers of small vanadium oxide clusters on the CeO₂(111) surface studied by density functional theory, *Faraday Discuss.* 162 (2013) 233–245. doi:10.1039/c3fd00012e.
- [115] Y. Hirotsu, H. Sato, Periodic microsyntaxy in V_nO_{2n-1}, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 41–44. doi:10.1016/0025-5408(80)90157-9.
- [116] H. Katzke, P. Tolédano, W. Depmeier, Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 68 (2003) 024109. doi:10.1103/PhysRevB.68.024109.
- [117] Y.J. Chang, J.S. Yang, Y.S. Kim, D.H. Kim, T.W. Noh, D.W. Kim, E. Oh, B. Kahng, J.S. Chung, Surface versus bulk characterizations of electronic inhomogeneity in a VO₂ thin film, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 075118. doi:10.1103/PhysRevB.76.075118.

- [118] H. Koo, S. Yoon, O.J. Kwon, K.E. Ko, D. Shin, S.H. Bae, S.H. Chang, C. Park, Effect of lattice misfit on the transition temperature of VO₂ thin film, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 6397–6401. doi:10.1007/s10853-012-6565-1.
- [119] T.H. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R.J. Narayan, J. Narayan, Semiconductor-metal transition characteristics of VO₂ thin films grown on c- and r-sapphire substrates, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 053514. doi:10.1063/1.3327241.
- [120] G. Garry, O. Durand, A. Lordereau, Structural, electrical and optical properties of pulsed laser deposited VO₂ thin films on R- and C-sapphire planes, in: *Thin Solid Films*, 2004: pp. 427–430. doi:10.1016/j.tsf.2003.11.118.
- [121] H. Paik, J.A. Moyer, T. Spila, J.W. Tashman, J.A. Mundy, E. Freeman, N. Shukla, J.M. Lapano, R. Engel-Herbert, W. Zander, J. Schubert, D.A. Muller, S. Datta, P. Schiffer, D.G. Schlom, Transport properties of ultra-thin VO₂ films on (001) TiO₂ grown by reactive molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 163101. doi:10.1063/1.4932123.
- [122] L.L. Fan, S. Chen, Y.F. Wu, F.H. Chen, W.S. Chu, X. Chen, C.W. Zou, Z.Y. Wu, Growth and phase transition characteristics of pure M-phase VO₂ epitaxial film prepared by oxide molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 131914. doi:10.1063/1.4823511.
- [123] H.T. Zhang, L. Zhang, D. Mukherjee, Y.X. Zheng, R.C. Haislmaier, N. Alem, R. Engel-Herbert, Wafer-scale growth of VO₂ thin films using a combinatorial approach, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8475. doi:10.1038/ncomms9475.
- [124] Y. Cui, S. Ramanathan, Substrate effects on metal-insulator transition characteristics of rf-sputtered epitaxial VO₂ thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 29 (2011) 041502. doi:10.1116/1.3584817.
- [125] A. Dey, M.K. Nayak, A.C.M. Esther, M.S. Pradeepkumar, D. Porwal, A.K. Gupta, P. Bera, H.C. Barshilia, A.K. Mukhopadhyay, A.K. Pandey, K. Khan, M. Bhattacharya, D.R. Kumar, N. Sridhara, A.K. Sharma, Nanocolumnar Crystalline Vanadium Oxide-Molybdenum Oxide Antireflective Smart Thin Films with Superior Nanomechanical Properties, *Sci. Rep.* 6 (2016) 36811. doi:10.1038/srep36811.
- [126] Y. Zhao, J. Hwan Lee, Y. Zhu, M. Nazari, C. Chen, H. Wang, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan, Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO₂ thin films

- grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 053533.
doi:10.1063/1.3692391.
- [127] A. Zimmers, L. Aigouy, M. Mortier, A. Sharoni, S. Wang, K.G. West, J.G. Ramirez, I.K. Schuller, Role of thermal heating on the voltage induced insulator-metal transition in VO₂, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 056601. doi:10.1103/PhysRevLett.110.056601.
- [128] P.J. Hood, J.F. Denatale, Millimeter-wave dielectric properties of epitaxial vanadium dioxide thin films, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 376–381. doi:10.1063/1.350285.
- [129] K.G. West, J. Lu, J. Yu, D. Kirkwood, W. Chen, Y. Pei, J. Claassen, S.A. Wolf, Growth and characterization of vanadium dioxide thin films prepared by reactive-biased target ion beam deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 26 (2008) 133–139. doi:10.1116/1.2819268.
- [130] H.K. Kim, H. You, R.P. Chiarello, H.L.M. Chang, T.J. Zhang, D.J. Lam, Finite-size effect on the first-order metal-insulator transition in VO₂ films grown by metal-organic chemical-vapor deposition, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 12900–12907. doi:10.1103/PhysRevB.47.12900.
- [131] T. Maruyama, Y. Ikuta, Vanadium dioxide thin films prepared by chemical vapour deposition from vanadium(III) acetylacetonate, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 5073–5078. doi:10.1007/BF00361182.
- [132] P. Dagur, A.U. Mane, S.A. Shivashankar, Thin films of VO₂ on glass by atomic layer deposition: Microstructure and electrical properties, in: *J. Cryst. Growth*, 2005. doi:10.1016/j.jcrysgr.2004.11.144.
- [133] G. Rampelberg, M. Schaekers, K. Martens, Q. Xie, D. Deduytsche, B. De Schutter, N. Blasco, J. Kittl, C. Detavernier, Semiconductor-metal transition in thin VO₂ films grown by ozone based atomic layer deposition, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011). doi:10.1063/1.3579195.
- [134] J. Kim, J. Seo, H.K. Jung, S.H. Kim, H.W. Lee, The effect of various parameters for few-layered graphene synthesis using methane and acetylene, *J. Ceram. Process. Res.* 13 (2012).
https://www.researchgate.net/profile/Ji_Seo/publication/263426278_The_effect_of_various_parameters_for_few-layered_graphene_synthesis_using_methane_and_acetylene/links/0deec53acdea419c1c000000/The-effect-of-various-

parameters-for-few-layered-graphene-sy (accessed February 7, 2019).

- [135] H. Kim, C. Mattevi, M.R. Calvo, J.C. Oberg, L. Artiglia, S. Agnoli, C.F. Hirjibehedin, M. Chhowalla, E. Saiz, Activation energy paths for graphene nucleation and growth on Cu, *ACS Nano*. 6 (2012) 3614–3623. doi:10.1021/nn3008965.
- [136] H.H. Kim, Y. Chung, E. Lee, S.K. Lee, K. Cho, Water-free transfer method for CVD-grown graphene and its application to flexible air-stable graphene transistors, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3213–3217. doi:10.1002/adma.201305940.
- [137] C.M. Seah, S.P. Chai, A.R. Mohamed, Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals, *Carbon N. Y.* 70 (2014) 1–21. doi:10.1016/j.carbon.2013.12.073.
- [138] M. Batzill, The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects, *Surf. Sci. Rep.* 67 (2012) 83–115. doi:10.1016/j.surfrep.2011.12.001.
- [139] A. Moreno-Bárceñas, J.F. Perez-Robles, Y. V. Vorobiev, N. Ornelas-Soto, A. Mexicano, A.G. García, Graphene Synthesis Using a CVD Reactor and a Discontinuous Feed of Gas Precursor at Atmospheric Pressure, *J. Nanomater.* 2018 (2018) 1–11. doi:10.1155/2018/3457263.
- [140] Y.H. Lee, X.Q. Zhang, W. Zhang, M.T. Chang, C. Te Lin, K. Di Chang, Y.C. Yu, J.T.W. Wang, C.S. Chang, L.J. Li, T.W. Lin, Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2320–2325. doi:10.1002/adma.201104798.
- [141] M. O'Brien, N. McEvoy, T. Hallam, H.Y. Kim, N.C. Berner, D. Hanlon, K. Lee, J.N. Coleman, G.S. Duesberg, Transition metal dichalcogenide growth via close proximity precursor supply, *Sci. Rep.* 4 (2014) 7374. doi:10.1038/srep07374.
- [142] A.M. Van Der Zande, P.Y. Huang, D.A. Chenet, T.C. Berkelbach, Y. You, G.H. Lee, T.F. Heinz, D.R. Reichman, D.A. Muller, J.C. Hone, Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide, *Nat. Mater.* 12 (2013) 554–561. doi:10.1038/nmat3633.
- [143] J.K. Huang, J. Pu, C.L. Hsu, M.H. Chiu, Z.Y. Juang, Y.H. Chang, W.H. Chang, Y. Iwasa, T. Takenobu, L.J. Li, Large-area synthesis of highly crystalline WSe₂ monolayers and device applications, *ACS Nano*. 8 (2014) 923–930.

doi:10.1021/nn405719x.

- [144] A. Berkdemir, H.R. Gutiérrez, A.R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A.L. Elías, C.I. Chia, B. Wang, V.H. Crespi, F. López-Urías, J.C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones, Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman Spectroscopy, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1755. doi:10.1038/srep01755.
- [145] Y.-C. Lin, J.-K. Zhang, Wenjing Huang, K.-K. Liu, Y.-H. Lee, C.-T. Liang, C.-W. Chu, L.J. Li, Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization, *Nanoscale.* 4 (2012) 6637. doi:10.1039/c2nr31833d.
- [146] K. Lee, R. Gatensby, N. McEvoy, T. Hallam, G.S. Duesberg, High-performance sensors based on molybdenum disulfide thin films, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6699–6702. doi:10.1002/adma.201303230.
- [147] D. Kong, H. Wang, J.J. Cha, M. Pasta, K.J. Koski, J. Yao, Y. Cui, Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers, *Nano Lett.* 13 (2013) 1341–1347. doi:10.1021/nl400258t.
- [148] M. O'Brien, N. McEvoy, D. Hanlon, T. Hallam, J.N. Coleman, G.S. Duesberg, Mapping of Low-Frequency Raman Modes in CVD-Grown Transition Metal Dichalcogenides: Layer Number, Stacking Orientation and Resonant Effects, *Sci. Rep.* 6 (2016) 19476. doi:10.1038/srep19476.
- [149] G. Turrell, J. Corset, Raman microscopy: developments and applications, 1996. https://www.google.com/books?hl=en&lr=&id=N3FA1xib8rEC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Turrell+and+Corset+1996&ots=A8ubVC_Rat&sig=eLX8LptKlSk5IImQicemCfYr-hk (accessed July 3, 2019).
- [150] G. Binnig, H. Rohrer, SCANNING TUNNELING MICROSCOPY G. BINNIG and H. ROHRER, *Surf. Sci.* 126 (1983) 236–244. doi:10.1016/0039-6028(83)90716-1.
- [151] Riccardo Giacconi et al., Evidence of X ray from sources outside the solar system, *Phys. Rev. Lett.* 1 (1972) 9. doi:10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [152] F.W. Billmeyer, Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae (só sumário), *Color Res. Appl.* 8 (1983) 262–263. doi:10.1002/col.5080080421.
- [153] G. Martínez, K. Tsuno, Design of Wien filters with high resolution, *Ultramicroscopy.*

- 100 (2004) 105–114. doi:10.1016/j.ultramic.2004.03.001.
- [154] L.H. SCHWARTZ, J.B. COHEN, The Nature of Diffraction, in: *Diffraction from Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1977: pp. 80–117. doi:10.1016/b978-0-12-632550-8.50009-3.
- [155] K. Liu, C. Cheng, J. Suh, R. Tang-Kong, D. Fu, S. Lee, J. Zhou, L.O. Chua, J. Wu, Powerful, multifunctional torsional micromuscles activated by phase transition, *Adv. Mater.* 26 (2014) 1746–1750. doi:10.1002/adma.201304064.
- [156] M.A. Basyooni, S.E. Zaki, S. Ertugrul, M. Yilmaz, Y.R. Eker, Fast response of CO₂ room temperature gas sensor based on Mixed-Valence Phases in Molybdenum and Tungsten Oxide nanostructured thin films, *Ceram. Int.* (2020). doi:10.1016/j.ceramint.2019.12.259.
- [157] J. Zhang, Z. Zhao, J. Li, H. Jin, F. Rehman, P. Chen, Y. Jiang, C. Chen, M. Cao, Y. Zhao, Evolution of Structural and Electrical Properties of Oxygen-Deficient VO₂ under Low Temperature Heating Process, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 27135–27141. doi:10.1021/acsami.7b05792.
- [158] X. Wang, Z. Wang, G. Zhang, J. Jiang, Insight into Electronic and Structural Reorganizations for Defect-Induced VO₂ Metal-Insulator Transition, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 3129–3132. doi:10.1021/acs.jpcclett.7b01300.
- [159] L. Chen, Y. Cui, S. Shi, B. Liu, H. Luo, Y. Gao, First-principles study of the effect of oxygen vacancy and strain on the phase transition temperature of VO₂, *RSC Adv.* 6 (2016) 86872–86879. doi:10.1039/c6ra19121e.
- [160] R.R. Kharade, S.S. Mali, S.S. Mohite, V. V. Kondalkar, P.S. Patil, P.N. Bhosale, Hybrid Physicochemical Synthesis and Electrochromic Performance of WO₃/MoO₃ Thin Films, *Electroanalysis.* 26 (2014) 2388–2397. doi:10.1002/elan.201400239.
- [161] P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, W. Taweepreda, S. Stoenescu, S. Badilescu, V. Van Truong, Electrochromic properties of MoO₃-WO₃ thin films prepared by a sol-gel method, in the presence of a triblock copolymer template, *Surf. Coatings Technol.* 327 (2017) 66–74. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.08.012.
- [162] Y. Liu, B.R. Patterson, Stereological analysis of Zener pinning, *Acta Mater.* 44 (1996) 4327–4335. doi:10.1016/1359-6454(96)00107-3.

- [163] L. Dougan, K.M. Tych, M.L. Hughes, ARTICLE TYPE A single molecule approach to investigate the role of hydrogen bond strength on protein mechanical compliance and unfolding history, (n.d.) 8–10. doi:10.1039/b000000x.
- [164] L. Wang, G.H. Zhang, K.C. Chou, Study on oxidation mechanism and kinetics of MoO₂ to MoO₃ in air atmosphere, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 57 (2016) 115–124. doi:10.1016/j.ijrmhm.2016.03.001.
- [165] T. Lüdtkke, D. Wiedemann, I. Efthimiopoulos, N. Becker, S. Seidel, O. Janka, R. Pöttgen, R. Dronskowski, M. Koch-Müller, M. Lerch, HP-MoO₂: A High-Pressure Polymorph of Molybdenum Dioxide, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 2321–2327. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b03067.
- [166] G.A. and A. Magnéli, On the crystal Structure os Molybdenum Trioxide_1950.pdf, *Actachemscand.Org.* (1950) 793–797. http://actachemscand.org/pdf/acta_vol_04_p0793-0797.pdf (accessed July 12, 2019).
- [167] E. Strelcov, A. Ievlev, A. Belianinov, A. Tselev, A. Kolmakov, S. V. Kalinin, Local coexistence of VO₂ phases revealed by deep data analysis, *Sci. Rep.* 6 (2016). doi:10.1038/srep29216.
- [168] R.K. Sharma, G.B. Reddy, Synthesis and characterization of -MoO₃ microspheres packed with nanoflakes, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47 (2014) 065305. doi:10.1088/0022-3727/47/6/065305.
- [169] B. Ingham, S. V. Chong, J.L. Tallon, Layered tungsten oxide-based organic - Inorganic hybrid materials: An infrared and raman study, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 4936–4940. doi:10.1021/jp045066l.
- [170] K.A. Gesheva, T. Ivanova, A low-temperature atmospheric pressure CVD process for growing thin films of MoO₃ and MoO₃-WO₃ for electrochromic device applications, *Chem. Vap. Depos.* 12 (2006) 231–238. doi:10.1002/cvde.200506404.
- [171] T. Ivanova, K.A. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, E. Tzvetkova, Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO₃ and MoO₃-WO₃ films and their application in electrochromic devices, in: *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, Elsevier, 2005: pp. 232–239. doi:10.1016/j.mseb.2004.12.084.
- [172] T. Ivanova, K.A. Gesheva, M. Kalitzova, F. Hamelmann, F. Luekermann, U. Heinzmann, Electrochromic mixed films based on WO₃ and MoO₃, obtained by an

- APCVD method, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 11 (2009) 1513–1516. <https://pub.uni-bielefeld.de/record/1589799> (accessed March 16, 2019).
- [173] M. Pan, J. Liu, H. Zhong, S. Wang, Z.F. Li, X. Chen, W. Lu, Raman study of the phase transition in VO₂ thin films, *J. Cryst. Growth.* 268 (2004) 178–183. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.05.005.
- [174] F. Ureña-Begara, A. Crunteanu, J.P. Raskin, Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature, *Appl. Surf. Sci.* 403 (2017) 717–727. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.160.
- [175] C. Marini, E. Arcangeletti, D. Di Castro, L. Baldassare, A. Perucchi, S. Lupi, L. Malavasi, L. Boeri, E. Pomjakushina, K. Conder, P. Postorino, Optical properties of V_{1-x}Cr_xO₂ compounds under high pressure, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 235111. doi:10.1103/PhysRevB.77.235111.
- [176] M.S. Abdel-Wahab, A. Jilani, I.S. Yahia, A.A. Al-Ghamdi, Enhanced the photocatalytic activity of Ni-doped ZnO thin films: Morphological, optical and XPS analysis, *Superlattices Microstruct.* 94 (2016) 108–118. doi:10.1016/j.spmi.2016.03.043.
- [177] O.F. Schirmer, Dependence of WO₃ Electrochromic Absorption on Crystallinity, *J. Electrochem. Soc.* 124 (2006) 749. doi:10.1149/1.2133399.
- [178] Y.C. Lin, K. Delello, H.T. Zhang, K. Zhang, Z. Lin, M. Terrones, R. Engel-Herbert, J.A. Robinson, Photoluminescence of monolayer transition metal dichalcogenides integrated with VO₂, *J. Phys. Condens. Matter.* 28 (2016) 504001. doi:10.1088/0953-8984/28/50/504001.
- [179] R. Basu, P. Magudapathy, M. Sardar, R. Pandian, S. Dhara, VO₂ microcrystals as an advanced smart window material at semiconductor to metal transition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 50 (2017) 465602. doi:10.1088/1361-6463/aa8e87.
- [180] S.N. Kuznetsov, A.B. Cheremisin, G.B. Stefanovich, Photoluminescence response of colloidal quantum dots on VO₂ film across metal to insulator transition, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 612. doi:10.1186/1556-276X-9-612.
- [181] N. Illyaskutty, S. Sreedhar, G. Sanal Kumar, H. Kohler, M. Schwotzer, C. Natzeck, V.P.M. Pillai, Alteration of architecture of MoO₃ nanostructures on arbitrary substrates: Growth kinetics, spectroscopic and gas sensing properties, *Nanoscale.* 6

- (2014) 13882–13894. doi:10.1039/c4nr04529g.
- [182] Z. Yuan, J. Hou, K. Liu, Interfacing 2D semiconductors with functional oxides: Fundamentals, properties, and applications, *Crystals*. 7 (2017). doi:10.3390/cryst7090265.
- [183] X. Zhang, X.F. Qiao, W. Shi, J. Bin Wu, D.S. Jiang, P.H. Tan, Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2757–2785. doi:10.1039/c4cs00282b.
- [184] Y.C. Lin, K. Delello, H.T. Zhang, K. Zhang, Z. Lin, M. Terrones, R. Engel-Herbert, J.A. Robinson, Photoluminescence of monolayer transition metal dichalcogenides integrated with VO₂, *J. Phys. Condens. Matter*. 28 (2016). doi:10.1088/0953-8984/28/50/504001.
- [185] S. Manzeli, A. Allain, A. Ghadimi, A. Kis, Piezoresistivity and Strain-induced Band Gap Tuning in Atomically Thin MoS₂, *Nano Lett.* 15 (2015) 5330–5335. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01689.
- [186] Y.Y. Hui, X. Liu, W. Jie, N.Y. Chan, J. Hao, Y. Te Hsu, L.J. Li, W. Guo, S.P. Lau, Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer MoS₂ sheet, *ACS Nano*. 7 (2013) 7126–7131. doi:10.1021/nn4024834.
- [187] A.P. Kotula, C.R. Snyder, K.B. Migler, Determining conformational order and crystallinity in polycaprolactone via Raman spectroscopy, *Polymer (Guildf)*. 117 (2017) 1–10. doi:10.1016/j.polymer.2017.04.006.
- [188] G.Y. Nikolaeva, E.A. Sagitova, K.A. Prokhorov, P.P. Pashinin, P.M. Nedorezova, A.N. Klyamkina, M.A. Guseva, V.A. Gerasin, Using Raman spectroscopy to determine the structure of copolymers and polymer blends, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, 2017. doi:10.1088/1742-6596/826/1/012002.
- [189] A.Z. Samuel, Direct estimation of polymer crystallinity with Raman spectroscopy using ratio of scattering cross-sections estimated from variable temperature measurements, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 224 (2020) 117431. doi:10.1016/j.saa.2019.117431.
- [190] R.S. Sundaram, M. Engel, A. Lombardo, R. Krupke, A.C. Ferrari, P. Avouris, M. Steiner, Electroluminescence in single layer MoS₂, *Nano Lett.* 13 (2013) 1416–1421.

doi:10.1021/nl400516a.

- [191] S.A. Ghopry, M.A. Alamri, R. Goul, R. Sakidja, J.Z. Wu, Extraordinary Sensitivity of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Molecules on MoS₂ (WS₂) Nanodomes/Graphene van der Waals Heterostructure Substrates, *Adv. Opt. Mater.* 7 (2019) 1801249. doi:10.1002/adom.201801249.
- [192] E. Er, H.L. Hou, A. Criado, J. Langer, M. Möller, N. Erk, L.M. Liz-Marzán, M. Prato, High-Yield Preparation of Exfoliated 1T-MoS₂ with SERS Activity, *Chem. Mater.* 31 (2019) 5725–5734. doi:10.1021/acs.chemmater.9b01698.
- [193] B.P. Majee, S. Mishra, R.K. Pandey, R. Prakash, A.K. Mishra, Multifunctional Few-Layer MoS₂ for Photodetection and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Application with Ultrasensitive and Repeatable Detectability, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 18071–18078. doi:10.1021/acs.jpcc.9b04279.
- [194] H.Y. Jeong, U.J. Kim, H. Kim, G.H. Han, H. Lee, M.S. Kim, Y. Jin, T.H. Ly, S.Y. Lee, Y.G. Roh, W.J. Joo, S.W. Hwang, Y. Park, Y.H. Lee, Optical Gain in MoS₂ via Coupling with Nanostructured Substrate: Fabry-Perot Interference and Plasmonic Excitation, *ACS Nano.* 10 (2016) 8192–8198. doi:10.1021/acsnano.6b03237.
- [195] J.Q. Hu, X.H. Shi, S.Q. Wu, K.M. Ho, Z.Z. Zhu, Dependence of Electronic and Optical Properties of MoS₂ Multilayers on the Interlayer Coupling and Van Hove Singularity, *Nanoscale Res. Lett.* 14 (2019). doi:10.1186/s11671-019-3105-9.
- [196] S. Mouri, Y. Miyauchi, K. Matsuda, Tunable photoluminescence of monolayer MoS₂ via chemical doping, *Nano Lett.* 13 (2013) 5944–5948. doi:10.1021/nl403036h.
- [197] G. Plechinger, P. Nagler, J. Kraus, N. Paradiso, C. Strunk, C. Schüller, T. Korn, Identification of excitons, trions and biexcitons in single-layer WS₂, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 9 (2015) 457–461. doi:10.1002/pssr.201510224.
- [198] H. Kwon, M. Kim, M. Nutz, N.F. Hartmann, V. Perrin, B. Meany, M.S. Hofmann, C.W. Clark, H. Htoon, S.K. Doorn, A. Högele, Y. Wang, Probing Trions at Chemically Tailored Trapping Defects, *ACS Cent. Sci.* 5 (2019) 1786–1794. doi:10.1021/acscentsci.9b00707.
- [199] Z.Y. Zhu, Y.C. Cheng, U. Schwingenschlögl, Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011). doi:10.1103/PhysRevB.84.153402.

- [200] J.W. Christopher, B.B. Goldberg, A.K. Swan, Long tailed trions in monolayer MoS₂: Temperature dependent asymmetry and resulting red-shift of trion photoluminescence spectra, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–8. doi:10.1038/s41598-017-14378-w.
- [201] Z. Lin, Y. Zhao, C. Zhou, R. Zhong, X. Wang, Y.H. Tsang, Y. Chai, Controllable Growth of Large-Size Crystalline MoS₂ and Resist-Free Transfer Assisted with a Cu Thin Film, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–10. doi:10.1038/srep18596.
- [202] H. Liu, D. Chi, Dispersive growth and laser-induced rippling of large-Area singlelayer MoS₂ nanosheets by CVD on c-plane sapphire substrate, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–8. doi:10.1038/srep11756.
- [203] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂, (2010). doi:10.1021/nl903868w.
- [204] A. Bano, N.K. Gaur, Interfacial Coupling Effect on Electron Transport in MoS₂/SrTiO₃ Heterostructure: An Ab-initio Study, *Sci. Rep.* 8 (2018). doi:10.1038/s41598-017-18984-6.
- [205] J. Zhang, J.H. Wang, P. Chen, Y. Sun, S. Wu, Z.Y. Jia, X.B. Lu, H. Yu, W. Chen, J.Q. Zhu, G.B. Xie, R. Yang, D.X. Shi, X.L. Xu, J.Y. Xiang, K.H. Liu, G.Y. Zhang, Observation of Strong Interlayer Coupling in MoS₂/WS₂ Heterostructures, *Adv. Mater.* 28 (2016) 1950–1956. doi:10.1002/adma.201504631.
- [206] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T.S. Matthews, J. Li, J.C. Grossman, J. Wu, Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D Semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂, *Nano Lett.* 12 (2012) 5576–5580. doi:10.1021/nl302584w.
- [207] K.F. Mak, K. He, C. Lee, G.H. Lee, J. Hone, T.F. Heinz, J. Shan, Tightly bound trions in monolayer MoS₂, *Nat. Mater.* 12 (2013) 207–211. doi:10.1038/nmat3505.
- [208] N. Peimyoo, W. Yang, J. Shang, X. Shen, Y. Wang, T. Yu, Chemically driven tunable light emission of charged and neutral excitons in monolayer WS₂, *ACS Nano.* 8 (2014) 11320–11329. doi:10.1021/nn504196n.
- [209] J. Choi, H. Zhang, J.H. Choi, Modulating optoelectronic properties of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors by photoinduced charge transfer, *ACS Nano.* 10 (2016) 1671–1680. doi:10.1021/acsnano.5b07457.

- [210] S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, V. V. Moshchalkov, Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 174–178. doi:10.1038/nnano.2008.7.
- [211] H.Y. Xu, Y.H. Huang, S. Liu, K.W. Xu, F. Ma, P.K. Chu, Effects of annealing ambient on oxygen vacancies and phase transition temperature of VO₂ thin films, *RSC Adv.* 6 (2016) 79383–79388. doi:10.1039/c6ra13189a.
- [212] L. Wang, S. Dash, L. Chang, L. You, Y. Feng, X. He, K.J. Jin, Y. Zhou, H.G. Ong, P. Ren, S. Wang, L. Chen, J. Wang, Oxygen Vacancy Induced Room-Temperature Metal-Insulator Transition in Nickelate Films and Its Potential Application in Photovoltaics, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 9769–9776. doi:10.1021/acsami.6b00650.
- [213] S.E. Zaki, M.A. Basyooni, M. Shaban, M. Rabia, Y.R. Eker, G.F. Attia, M. Yilmaz, A.M. Ahmed, Role of oxygen vacancies in vanadium oxide and oxygen functional groups in graphene oxide for room temperature CO₂ gas sensors, *Sensors Actuators, A Phys.* 294 (2019) 17–24. doi:10.1016/j.sna.2019.04.037.
- [214] M.S.P. Reddy, B.-J. Kim, J.-S. Jang, Dual detection of ultraviolet and visible lights using a DNA-CTMA/GaN photodiode with electrically different polarity, *Opt. Express.* 22 (2014) 908. doi:10.1364/oe.22.000908.
- [215] C.-H. Chao, W.-J. Weng, D.-H. Wei, Enhanced UV photodetector response and recovery times using a nonpolar ZnO sensing layer, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 34 (2016) 02D106. doi:10.1116/1.4939751.
- [216] Z.P. Ling, R. Yang, J.W. Chai, S.J. Wang, W.S. Leong, Y. Tong, D. Lei, Q. Zhou, X. Gong, D.Z. Chi, K.-W. Ang, Large-scale two-dimensional MoS₂ photodetectors by magnetron sputtering, *Opt. Express.* 23 (2015) 13580. doi:10.1364/oe.23.013580.
- [217] V. Dhyani, S. Das, High-Speed Scalable Silicon-MoS₂ P-N Heterojunction Photodetectors, *Sci. Rep.* 7 (2017). doi:10.1038/srep44243.
- [218] S. Das, H.Y. Chen, A.V. Penumatcha, J. Appenzeller, High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts, *Nano Lett.* 13 (2013) 100–105. doi:10.1021/nl303583v.
- [219] Y. Yang, N. Huo, J. Li, Sensitized monolayer MoS₂ phototransistors with ultrahigh

- responsivity, *J. Mater. Chem. C*. 5 (2017) 11614–11619. doi:10.1039/c7tc03476h.
- [220] P.J. Ko, A. Abderrahmane, N.H. Kim, A. Sandhu, High-performance near-infrared photodetector based on nano-layered MoSe₂, *Semicond. Sci. Technol.* 32 (2017) 065015. doi:10.1088/1361-6641/aa6819.
- [221] R. Zhuo, Y. Wang, D. Wu, Z. Lou, Z. Shi, T. Xu, J. Xu, Y. Tian, X. Li, High-performance self-powered deep ultraviolet photodetector based on MoS₂/GaN p-n heterojunction, *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 299–303. doi:10.1039/c7tc04754a.
- [222] J.M. Wu, W.E. Chang, Ultrahigh responsivity and external quantum efficiency of an ultraviolet-light photodetector based on a single VO₂ microwire, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 14286–14292. doi:10.1021/am503598g.
- [223] G.A. Saenz, G. Karapetrov, J. Curtis, A.B. Kaul, Ultra-high photoresponsivity in suspended metal-semiconductor-metal mesoscopic multilayer MoS₂ broadband detector from UV-to-IR with low schottky barrier contacts, *Sci. Rep.* 8 (2018). doi:10.1038/s41598-018-19367-1.
- [224] X. Liu, L. Gu, Q. Zhang, J. Wu, Y. Long, Z. Fan, All-printable band-edge modulated ZnO nanowire photodetectors with ultra-high detectivity, *Nat. Commun.* 5 (2014). doi:10.1038/ncomms5007.
- [225] W. Choi, M.Y. Cho, A. Konar, J.H. Lee, G.B. Cha, S.C. Hong, S. Kim, J. Kim, D. Jena, J. Joo, S. Kim, High-detectivity multilayer MoS₂ phototransistors with spectral response from ultraviolet to infrared, *Adv. Mater.* 24 (2012) 5832–5836. doi:10.1002/adma.201201909.
- [226] K.P. Dhakal, D.L. Duong, J. Lee, H. Nam, M. Kim, M. Kan, Y.H. Lee, J. Kim, Confocal absorption spectral imaging of MoS₂: Optical transitions depending on the atomic thickness of intrinsic and chemically doped MoS₂, *Nanoscale*. 6 (2014) 13028–13035. doi:10.1039/c4nr03703k.
- [227] O. Lopez-Sanchez, E. Alarcon Llado, V. Koman, A. Fontcuberta I Morral, A. Radenovic, A. Kis, Light generation and harvesting in a van der waals heterostructure, *ACS Nano*. 8 (2014) 3042–3048. doi:10.1021/nn500480u.

Özgeçmiş

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mohamed Ali BASYOONI Mohamed
Uyruğu : Mısır
Doğum Yeri ve Tarihi : Fayoum 01.03.1989
Telefon : 05393811857
Faks : -
e-mail : Mohamed.basyooni@yahoo.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Gamal Abdel Naser, Fayoum, MISIR.	2006
Üniversite	: Fizik, yüksek onur öğrencisi, Fen Fakültesi, Fayoum Üniveritesi, Fayoum, MISIR.	2010
Yüksek Lisans	: Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik, MERAM KONYA	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012-2013	Nano-Fotonik ve Uygulama Laboratuvarı, Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Beni-Suef Üniversitesi, Mısır	Araştırma Görevlisi
2014-2017	Uzay Araştırma, Güneş ve Uzay Araştırmaları Bölümü, Ulusal Astronomi ve Jeofizik Araştırma Enstitüsü (NRIAG), Kahire – Mısır.	Araştırma Görevlisi

UZMANLIK ALANI: Fizik

YABANCI DİLLER: İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

- Arife Efe Görmez, **Mohamed A.Basyooni**, Shrouk E.Zaki, Yasin Ramazan Eker, Erdal Sönmez, Mucahit Yılmaz, “Effect of in-/ex-situ annealing temperature on the optical, structural and gas sensing dynamics of CdS nanostructured thin films” **Superlattices and Microstructures**, Volume 142, June 2020, 106536.
- **Mohamed A. Basyooni**, Yasin Ramazan Eker and Mucahit Yılmaz, “Structural, Optical, Electrical and Room Temperature Gas Sensing Characterizations of Spin Coated Multilayer Cobalt-Doped Tin Oxide Thin Films” **Superlattices and Microstructures**, Volume 140, April 2020, 106465.
- **Mohamed A. Basyooni**, Shrouk E. Zaki, Sezin Ertugrul, Mucahit Yılmaz, “Fast Response of CO₂ Room Temperature Gas Sensor Based on Mixed-Valence Phases in Molybdenum and Tungsten Oxide Nanostructured Thin Films”- doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.259 in **Ceramics International**, 31.12.2019.
- Mohamed Rabia, **Mohamed A. Basyooni**, Sodky H. AboLaila, Huaping Zhou, Mohamed Shaban, Yong Lei, Ashour M. Ahmed, “The Synthesis of TiO₂/TiO_xN_y Mushrooms-Like Nanocomposites Based on Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Template for Hydrogen Generation”, ACCEPTED to published through my oral participation in 9th Uluslararası Yüzdeyüz Yenilenebilir Enerji Konferansı (IRENEC) 24-26 April 2019 – Istanbul-Turkey. Paper will get published in Springer Publishing Company in US in a book titled "Towards 100% Renewable Energy (Techniques, Costs and Regional Case-Studies)"
- **Mohamed A. Basyooni**, Shrouk E. Zaki, Mohamed Shaban, Mohamed Rabia, Yasin Ramazan Eker, Gamal F. Attia, Mucahit Yılmaz and Ashour M. Ahmed, “Role of Oxygen Vacancies in Vanadium Oxide and Oxygen Functional Groups in Graphene Oxide for Room Temperature CO₂ Gas Sensors”, **Sensors and Actuators A: Physical**, Volume 294, Pages 17-24 (2019).

- **Mohamed A. Basyooni**, Ashour M. Ahmed, Mohamed Shaban, “*Plasmonic hybridization between two metallic nanorods*”, **Optik**, (2018).
- **Mohamed A. Basyooni**, Mohamed Shaban, Adel M. El Sayed, “*Enhanced Gas Sensing Properties of Spin-coated Na-doped ZnO Nanostructured Films*”. **NATURE Scientific Reports** 7, 41716, (2017), doi: 10.1038/srep41716.
- Mohamed Shaban, G. F. Attia, **Mohamed A. Basyooni**, Hany Hamdy, “*Morphological and Structural Properties of spin coated Tin Oxide thin films*”, **International Journal of Engineering and Advanced Research Technology**, (2015) 11-14.
- Mohamed Shaban, G. F. Attia, **Mohamed A. Basyooni**, Hany Hamdy, “Synthesis and characterization of Tin oxide thin film, effect of annealing on multilayer film”, **Journal of Modern Trends in Physics Research**, Vol. 14, P. 90-99 (2014), DOI: 10.19138/mtpr/(14)90-99. The 5th international conference on modern Trends in Physics Research (MTPR-014), Cairo University, Egypt.
- ❖ **Mohamed A. Basyooni**, Shrouk E.Zaki, Mohamed Shaban, Yasin Ramazan Eker “*Nanostructure Monoclinic VO₂ Surface Coupling and Strain-Induced Optical Modulation through Large-Area Van der Waals MoS₂-Si Homojunction*”. **Submitted and under review** , **Nature Scientific Reports**, 27.05.2020.
- ❖ **Mohamed A. Basyooni**, Mustafa Buyukharman, Shrouk. E. Zaki, Arife Efe Görmez, Mucahit Yilmaz, Yasin Ramazan Eker, “Phase modulation of MoO₂ and MoO₃ Nanostructure thin films through W doping: UV photodetector and Gas Nanosensors”. **Materials Science in Semiconductor Processing**
- ❖ **Mohamed A. Basyooni**, Shrouk. E. Zaki, Yasin Ramazan Eker, Mucahit Yilmaz, “Effect of Oxygen Vacancies on the Physical Interface of Multi-Layer Thermo-chromic Nanostructured Thin Film Based on Monoclinic Vanadium Oxide”.