

**NANO ÖLÇEKLİ VANANYUM OKSİT İNCE
FİLMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL
KARAKTERİZASYONU**

Ogeday Çapar
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı
Ağustos-2010

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1001F02**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ogeday Çapar'ın “**Nano Ölçekli Vananyum Oksit İnce Filmlerin Yapısal Ve Elektriksel Karakterizasyonu**” başlıklı **İleri Teknolojier** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 11.08.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. R. MUSTAFA ÖKSÜZOĞLU

Üye : Doç. Dr. ENGİN TIRAŞ

Üye : Yard. Doç. Dr. EMRAH DÖLEKÇEKİÇ

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.**

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANO ÖLÇEKLİ VANANYUM OKSİT İNCE FİMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Ogeday ÇAPAR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. R. Mustafa ÖKSÜZOĞLU
2010, 106 sayfa

Bu çalışmada, VO_x ince filmler, farklı O₂/Ar (%) oranlarda ve 20 - 80 nm kalınlık aralığında DC magnetron reaktif sıçratma tekniği kullanılarak Si/SiO₂ altlık üzerine üretilmişlerdir. Üretilen VO_x ince filmlerin TCR, ROS ve öz dirençlerinin tespiti için FPP tekniği kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda, en yüksek TCR değeri - 3,32 %.C⁻¹ ve yaprak direnci 5414 kΩ/□ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, belirlenen TCR değerinin literatürdeki değerlerden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buna rağmen VO_x ince filmlerin uygulamalar için sınır değer çok üzerinde ROS değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçlarında, filmlerin TCR değerlerinin O₂/Ar (%) oranının artışıyla arttığı tespit edilmiştir; fakat kalınlığın değişimi için benzer ilişki tespit edilememiştir. Üretilen VO_x ince filmlerde yarıiletken fazdan metalik faza geçiş özelliği tespit edilememiştir. Yapısal özelliklerinin tespiti için kullanılan XRD ve GIXRD teknikleriyle yapılan ölçüm sonuçlarından üretilen VO_x ince filmlerin amorf olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Optoelektronik, Elektriksel Direncin Sıcaklık Sabiti, Yarıiletken Fazdan Metalik Faza Geçiş, DC Reaktif Magnetron Sıçratma, Dört Nokta İğne

ABSTRACT

Master of Science Thesis

STRUCTURAL AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF NANOSCALE VANADIUM OXIDE THIN FILMS

Ogeday ÇAPAR

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Department of Advanced Technologies**

**Supervisor: Doç. Dr. R. Mustafa ÖKSÜZOĞLU
2010, 106 sayfa**

In this study, VO_x thin films were deposited at different O₂/Ar (%) and 20–80 nm thickness intervals on Si/SiO₂ substrate by DC magnetron reactive sputtering technique. The results of measurements with using FPP technique for determination TCR, ROS and resistivity of deposited VO_x thin films, the best TCR value was found to be -3,32 %/°C and ROS value is 5414 kΩ/□. According to these results, determined TCR value was found to be higher than literature values. However the ROS value is also higher than application limits. Measurement results obtained in, TCR values of VO_x thin films was found to increase with increasing O₂/Ar (%) ratio; but a similar relationship wasn't detected for the change of thickness. The semiconductor to metal transition feature has not been detected for deposited VO_x thin films. Used to determine the structural characteristics of the measurement results of XRD and GIXRD techniques of deposited VO_x thin films was found to be amorphous.

Keywords: Optoelectronic, Temperature Coefficient of Resistance, Semiconductor to Metal Phase Transition, DC Reactive Magnetron Sputtering, Four Point Probe

TEŞEKKÜR

Bu çalışma sırasında beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve tecrübelerini benimle paylaşan sayın hocam Doç. Dr. R. Mustafa Öksüzoğlu'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışma sırasında X-ışınları yansıma tekniği ile yapılan analizler için yardımcı olan çalışma arkadaşım Mustafa Yıldırım'a, şu ana kadar çalışma fırsatı bulduğum diğer çalışma arkadaşlarım Hakan Çınar, Barış Çeltikçi, Melih Şenel, Şeref Dinçer, Okan Deniz ve Pınar Bilgiç'e yaptıkları katkı ve yardımlardan ötürü teşekkür ederim.

Ogeday ÇAPAR

Ağustos 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Vanadyum Oksit (VO_x) ile Yapılan Önceki Çalışmalar	1
1.1.1. Bilinen VO_x ’ ler ve Özellikleri.....	3
1.1.2. Vanadyum Dioksit (VO_2)’in Karakteristik Özellikleri.....	5
1.1.2.1. Faz Geçiş Sırasındaki Yapısal Değişimleri.....	5
1.1.2.2. Faz Geçiş Sırasındaki Elektriksel Özelliklerin Değişimi... ..	6
1.1.2.3. Faz Geçiş Sırasındaki Optik Değişimler.....	7
1.1.2.4. Faz Geçişini Etkileyen Faktörler.....	8
1.2. VO_x İnce Filmlerin Üretiminde Kullanılan Teknikler.....	8
1.3. VO_x İnce Filmler İçin Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri.....	11
1.3.1. VO_x İnce Filmlerin Kristal Yapısının Karakterizasyonu.....	12
1.3.2. Vanadyumun Değerlilik Durumu Karakterizasyonu.....	12
1.3.3. VO_x İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerin Karakterizasyonu....	12
1.4. Yapılan Tez Çalışmasının Amacı.....	13
2. TEMEL BİLGİLER	14
2.1. İnce Film Üretim Teknikleri.....	14
2.1.1. Sıçratma Tekniği ile Biriktirme.....	15
2.1.1.1. Reaktif Sıçratma Tekniği.....	17
2.2. İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	18
2.2.1. Özdirenç ve Direnç.....	18
2.2.2. Elektriksel Direncin Sıcaklık Sabiti.....	20
2.3. Dört Nokta İğne Tekniği.....	21

2.4. X-Işını Temelli Teknikler.....	25
2.4.1. X-Işını Kırınımı (XRD).....	26
2.4.1.1. Sıyırma Açısında X-Işını Kırınımı (GIXRD).....	31
2.4.2. X-Işını Yansıma (XRR).....	33
3. DENEYSEL YÖNTEMLER	37
3.1. Altlık seçimi.....	37
3.2. Numune Hazırlama ve Temizleme İşlemi.....	38
3.3. VO _x İnce Filmlerin Üretimi.....	39
3.3.1. Reaktif Magnetron Sıçratma Sistemi.....	39
3.3.2. Üretim Süreci.....	40
3.4. VO _x İnce Filmlerin X-Işını Ölçümleri.....	43
3.4.1. XRR Ölçümleri.....	44
3.4.2. XRD ve GIXRD Ölçümleri.....	45
3.5. Elektriksel Ölçümler.....	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	50
4.1. VO _x İnce Filmlerin XRR Tekniği ile Belirlenen Kalınlık Değerleri.....	50
4.2. VO _x İnce Filmlerin FPP Tekniği ile Belirlenen Elektriksel Özellikleri.....	51
4.3. VO _x İnce Filmlerin XRD ve GIXRD Teknikleri ile Belirlenen Yapısal Özellikler.....	94
5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR.....	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Bazı VO _x bileşenlerinin, sıcaklığa bağlı değişen iletkenlik grafikleri.....	2
1.2. VO ₂ ve V ₂ O ₅ 'in modelleme diyagramları.....	4
1.3. VO ₂ için SMT 'nin elektriksel öz direnç ve sıcaklık grafiği.....	6
1.4. Farklı kalınlıklarda VO _x ince filmler için histeresis eğrileri.....	7
2.1. Yüksek enerjili iyonların çarpması sonucu oluşan işlemler.....	16
2.2. Magnetron Sıçratma sisteminin şematik resmi.....	17
2.3. Kare ince filmin şematik gösterimi.....	19
2.4. FPP tekniğinin düzeni.....	22
2.5. Tek, İki ve dört nokta iğne yöntemlerinin örnek geometrileri.....	23
2.6. Bragg kırınımı ve Ewald yapısının şematik gösterimi.....	27
2.7. GIXRD geometrisinin şematik gösterimi.....	32
2.8. Bragg-Bretano geometrisine sahip difraktometre konfigürasyonu.....	32
2.9. X-ışının geliş açısının kritik açısına bağlı olduğu gösterimler.....	33
2.10 Örnek XRR eğrisi.....	34
3.1. Si/SiO ₂ altlık malzemesi.....	38
3.2. Lazerle yapılan kesme işleminin ardından Si/SiO ₂ altlığın görüntüsü.....	39
3.3. DC-Magnetron Reaktif Sıçratma sisteminin şematik olarak gösterimi.....	41
3.4. Bruker D8 Advance marka X-ışını ölçüm cihazının resmi.....	43
3.5. VO _x ince filmleri için örnek XRR eğrisi.....	44
3.6. Ölçümler için kullanılan FPP sistemi.....	46
3.7. FPP sistemine entegre ısıtıcı ve sıcaklık ölçüm aparatı.....	47
3.8. Sıcaklığa bağlı olarak değişen logaritmik direnç grafiği.....	49
4.1. %10 O ₂ /Ar oranında 20 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	52
4.2. %10 O ₂ /Ar oranında 20 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	52
4.3. %10 O ₂ /Ar oranında 30 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	53
4.4. %10 O ₂ /Ar oranında 30 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	54
4.5. %10 O ₂ /Ar oranında 40 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	54
4.6. %10 O ₂ /Ar oranında 40 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	55

4.7. %10 O ₂ /Ar oranında 60 nm VO _x ince filmin	
Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	56
4.8. %10 O ₂ /Ar oranında 60 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	56
4.9. %10 O ₂ /Ar oranında 70 nm VO _x ince filmin	
Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	57
4.10. %10 O ₂ /Ar oranında 70 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	58
4.11. %10 O ₂ /Ar oranında 80 nm VO _x ince filmin	
Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	58
4.12. %10 O ₂ /Ar oranında 80 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	59
4.13. %10 O ₂ /Ar oranında değişen film kalınlılıklarına göre	
Ln(Direnç)-Sıcaklık grafikleri.....	60
4.14. %10 O ₂ /Ar oranında değişen film kalınlılıklarındaki TCR değerleri.....	60
4.15. %10 O ₂ /Ar oranında VO _x ince filmlerin ROS ve öz direnç değerleri.....	61
4.16. %15 O ₂ /Ar oranında 20 nm VO _x ince filmin	
Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	62
4.17. %15 O ₂ /Ar oranında 20 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	62
4.18. %15 O ₂ /Ar oranında 30 nm VO _x ince filmin	
Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	63
4.19. %15 O ₂ /Ar oranında 30 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	63
4.20. %15 O ₂ /Ar oranında 40 nm VO _x ince filmin	
Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	64
4.21. %15 O ₂ /Ar oranında 40 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	65
4.22. %15 O ₂ /Ar oranında 50 nm VO _x ince filmin	
Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	65
4.23. %15 O ₂ /Ar oranında 50 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	66
4.24. %15 O ₂ /Ar oranında 60 nm VO _x ince filmin	
Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	67
4.25. %15 O ₂ /Ar oranında 60 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	67
4.26. %15 O ₂ /Ar oranında 70 nm VO _x ince filmin	
Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	68
4.27. %15 O ₂ /Ar oranında 70 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	68
4.28. %15 O ₂ /Ar oranında 80 nm VO _x ince filmin	
Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	69

4.29. %15 O ₂ /Ar oranında 80 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	70
4.30. %15 O ₂ /Ar oranında değişen film kalınlılıklarına göre Ln(Direnç)-Sıcaklık grafikleri.....	70
4.31. %15 O ₂ /Ar oranında değişen film kalınlılıklarındaki TCR değerleri.....	71
4.32. %15 O ₂ /Ar oranında VO _x ince filmlerin ROS ve özdirenç değerleri.....	71
4.33. %20 O ₂ /Ar oranında 20 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	73
4.34. %20 O ₂ /Ar oranında 20 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	73
4.35. %20 O ₂ /Ar oranında 30 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	74
4.36. %20 O ₂ /Ar oranında 30 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	75
4.37. %20 O ₂ /Ar oranında 40 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	75
4.38. %20 O ₂ /Ar oranında 40 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	76
4.39. %20 O ₂ /Ar oranında 50 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	77
4.40. %20 O ₂ /Ar oranında 50 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	77
4.41. %20 O ₂ /Ar oranında 60 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	78
4.42. %20 O ₂ /Ar oranında 60 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	78
4.43. %20 O ₂ /Ar oranında 70 nm VO _x ince filmi Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	79
4.44. %20 O ₂ /Ar oranında 70 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	80
4.45. %20 O ₂ /Ar oranında 80 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	81
4.46. %20 O ₂ /Ar oranında 80 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	81
4.47. %20 O ₂ /Ar oranında değişen film kalınlılıklarına göre Ln(Direnç)-Sıcaklık grafikleri.....	82
4.48. %20 O ₂ /Ar oranında değişen film kalınlılıklarındaki TCR değerleri.....	82
4.49. %20 O ₂ /Ar oranında VO _x ince filmlerin ROS ve özdirenç değerleri.....	83
4.50. %30 O ₂ /Ar oranında 20 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	84
4.51. %30 O ₂ /Ar oranında 20 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	85

4.52. %30 O ₂ /Ar oranında 30 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	86
4.53. %30 O ₂ /Ar oranında 30 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	86
4.54. %30 O ₂ /Ar oranında 40 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	87
4.55. %30 O ₂ /Ar oranında 40 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	87
4.56. %30 O ₂ /Ar oranında 50 nm VO _x ince filmi Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	88
4.57. %30 O ₂ /Ar oranında 50 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	89
4.58. %30 O ₂ /Ar oranında 60 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	90
4.59. %30 O ₂ /Ar oranında 60 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	90
4.60. %30 O ₂ /Ar oranında 70 nm VO _x ince filmin Ln(Direnç)-Sıcaklık grafiği.....	91
4.61. %30 O ₂ /Ar oranında 70 nm VO _x ince filmin histeresis grafiği.....	91
4.62. %30 O ₂ /Ar oranında değişen film kalınlılıklarına göre Ln(Direnç)-Sıcaklık grafikleri.....	93
4.63. %30 O ₂ /Ar oranında değişen film kalınlılıklarındaki TCR değerleri.....	93
4.64. %30 O ₂ /Ar oranında VO _x ince flmlerin ROS ve öz direnç değerleri.....	94
4.65. Kaplanmamış Si/SiO ₂ altlık malzemesine ait XRD kırınım deseni.....	96
4.66. %20 O ₂ /Ar oranında üretilen VO _x filmlerin XRD grafikleri.....	96
4.67. %30 O ₂ /Ar oranında üretilen VO _x filmlerin XRD grafikleri.....	97
4.68. %20 O ₂ /Ar oranında ve 60 nm’de üretilen VO _x ince filmlerin farklı geliş açılardaki GIXRD ölçümleri.....	98
4.69. %30 O ₂ /Ar oranında ve 60 nm’de üretilen VO _x ince filmlerin farklı geliş açılardaki GIXRD ölçümleri.....	99
4.70. Kaplanmamış Si/SiO ₂ ’nin 0,35° geliş açısında GIXRD ölçümü.....	100
4.71. %20 O ₂ /Ar oranında üretilen VO _x ince filmlerin GIXRD ölçümleri.....	101
4.72. %30 O ₂ /Ar oranında üretilen VO _x ince filmlerin GIXRD ölçümleri.....	101
5.1. İstenilen ve ölçülen kalınlık değerleri arasında oluşan farklar.....	102

5.2. Değişen O ₂ /Ar (%) oranlarında	
VO _x ince filmlerin TCR değerleri.....	103
5.3. Değişen O ₂ /Ar (%) oranlarında	
VO _x ince filmlerin ROS değerleri.....	104
5.4. Değişen O ₂ /Ar (%) oranlarında	
VO _x ince filmlerin öz direnç değerleri.....	104
5.5. Isıtma işlemi öncesi ve sonrasında	
oda sıcaklığındaki ROS farklılıkları.....	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı bilinen VO _x ' lerin kristal yapılarının örgü parametreleri.....	4
1.2. VO _x ince filmlerin üretim teknikleri ve üretim sıcaklıkları.....	11
3.1. VO _x ince filmlerin üretim planı.....	43
4.1. Büyüme hızı ve ölçülen kalınlıkların sonuçları.....	51
5.1. %20 O ₂ /Ar oranında 20 nm hedef film kalınlığında üretilen VO _x ince filmlerin, üretim sonrası ve tekrar edilen ölçümleri.....	105
5.2. %20 O ₂ /Ar oranında 30 nm hedef film kalınlığında üretilen VO _x ince filmlerin, üretim sonrası ve tekrar edilen ölçümleri.....	106
5.3. %30 O ₂ /Ar oranında 20 nm hedef film kalınlığında üretilen VO _x ince filmlerin, üretim sonrası ve tekrar edilen ölçümleri.....	106

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

VO_x : Vanadyum Oksit

SMT : Yarıiletken fazdan metalik faza geçiş (Semiconductor to Metal Transition)

°C : Santigrat derece

VO₂ : Vanadyum Dioksit

IR : Kızılötesi ışıma (Infrared Radiation)

TCR : Elektriksel direncin sıcaklık sabiti (Temperature Coefficient of Resistance)

MMF: Mikro makine üretimi (Micro Machining Dabrication)

ROS : Yaprak direnci (Resistance of Square)

nm : Nano metre

Ω/□ : Kare başına düşen ohm mikatı

eV : Elektron volt

MRS : Magnetron reaktif sıçratma (Magnetron Reactive Sputtering)

DC- MRS : Direkt akım (Direct Current) Magnetron Reaktif Sıçratma

RF-MRS : Radyo frekansı (Radio Frequency) Magnetron Reaktif Sıçratma

CVD : Kimyasal buharlaştırma ile biriktirme (Chemical Vapor Deposition)

PLD : Darbeli Lazer Biriktirme (Pulsed Laser Deposition)

IBSD : İyon Demetiyle Sıçratma (Ion Beam Sputtering Deposition)

Å : Angstrom (10⁻¹⁰ metre)

XRD : X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction)

XPS : X-ışını fotoelektron spektroskopisi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

PES : Foto-Emisyon Spektroskopisi (Photo-Emission Spectroscopy)

EDS : Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

EELS : Elektron Enerji Kaybı Spektroskopisi (Electron Energy Loss Spectroscopy)

FTIR : Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi Işıma Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Radiation Spectroscopy)

XRR : X-ışını yansıma (X-Ray Reflectivity)

FPP : Dört nokta iğne (Four Point Probe)

PVD : Fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapor Deposition)

MBE : Molekül Işınlı Bırakım (Molecular Beam Epitaxy)

mbar : Milibar

kV : Kilo volt

cm : Santimetre

FWHM : Pikin yarı yükseklik genişliği (Full Width at Half Maximum)

GIXRD : Sıyırma açısında X-ışını kırınımı (Grazing Incidence X-Ray Diffraction)

Si : Silisyum

SiO₂ : Silisyum Oksit

mm : Milimetre

dk : Dakika

Ar: Argon gazı

O₂ : Oksijen gazı

Cu : Bakır

ω : Omega

M : Mega (10⁶)

1. GİRİŞ

Vanadyum Oksitler (VO_x) 3d geçiş metalleri ailesinin bir üyesi olarak karşımıza çıkmaktalar ve belirli sıcaklıklarda metal fazdan yarıiletken faza geçiş (Semiconductor to Metal Transition, SMT¹) özelliği göstermektedirler [1, 2]. VO_x bileşenleri genel olarak iki gruba ayrılarak incelenebilir. Bunlar; V_nO_{2n+1} tipi VO_2 - V_2O_5 aralığında olanlar diğeri ise, V_nO_{2n-1} tipi VO_2 - V_2O_3 aralığında olan bileşiklerdir. Yine de VO_x 'in SMT araştırmalarının büyük bir çoğunluğu tek kristal malzemeleri üzerine odaklanmıştır [3] ve sıcaklığa bağlı olarak görülen faz geçişiyle değişen bant aralığı ve histerisis değerleri sadece VO_2 tek kristalinde ortaya çıkmaktadır. VO_2 'nin birinci derece SMT sıcaklığı, oda sıcaklığına yakın olan 67°C 'de ortaya çıkarak, faz geçişi sırasında, belirgin, ani ve tersine çevrilebilir değişiklikler belirlenmektedir. Bu değişiklikler, yapısal değişimleri [4], yapısal değişimlerle ortaya çıkan özdirencindeki belirgin değişimleri ve optik geçirgenliğin kızılötesi bölgedeki keskin değişimlerini içermektedir. VO_2 sahip olduğu bu benzersiz optik [4-8] ve elektriksel özellikleriyle [9, 10], optik ve elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalar, pencereler için termokromik kaplamalar, hızlı optik ve elektronik anahtarlar, katalitik, elektronik bilgi ekranları, renkli hafıza aygıtları, güneş enerjisi için küçük paneller, yüksek kapasiteli Li-İyon pilleri için katot kaplamaları ve termal algılayıcılar [11-14] olarak örneklendirilebilir.

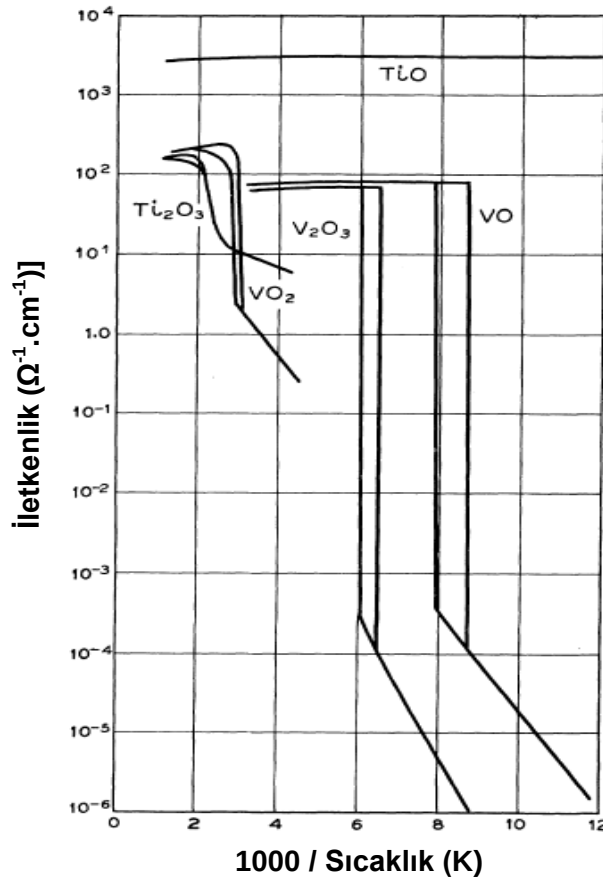
1.1. Vanadyum Oksit İle İlgili Olarak Yapılan Önceki Çalışmalar

Geçiş metal oksitlerinden olan VO_x 'ler, gösterdikleri ilginç fiziksel fenomenler nedeniyle bilimsel araştırma ve uygulamalarda geniş alana sahiptirler. Bu metal oksitlerin bazıları faz geçişleri ve beraberinde farklı elektriksel davranışlar göstermektedirler [1, 15]. Vanadyumun oksit bileşenleri de karakteristik sıcaklıklarında bu tip metal-yalıtkan geçiş özelliklerine sahip metal oksitlerdir [1, 2, 16].

¹ Metal fazdan yalıtkan faza geçiş (Metal-to-Insulator Transition, MIT) olarak da adlandırılmaktadır.

1959 yılında F. Morin'in keşfettiği bu faz geçiş özelliğinden beri VO_x ince filmlere olan ilgi yoğunudur [1]. Morin'in makalesinde, VO , VO_2 , V_2O_3 ve farklı bazı metal oksitlerin faz geçiş ve iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Yalıtkan fazdan metalik faza olan geçiş süresince, VO ve V_2O_3 'ün VO_2 'ye göre çok hızlı ve fazla oranda iletkenliklerinde değişim gözlenmektedir; fakat VO_2 'nin en önemli özelliği oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda bu geçiş özelliğini göstermesidir. Oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleşen bu faz geçişi birçok karakterizasyon tekniğinin de kullanımına olanak sağlamaktadır.

Bazı metal oksitlerde görülen bu geçiş özellikleri modellenmiş ve bunların 3d elektron orbitallerinin neden olduğu dar iletim bandından kaynaklandığı belirlenmiştir [1].



Şekil 1.1. Bazı VO_x bileşenlerinin, etki eden sıcaklığa bağlı olarak değişim gösteren iletkenlik grafikleri [1]

1.1.1. Bilinen Vanadyum Oksitler ve Özellikleri

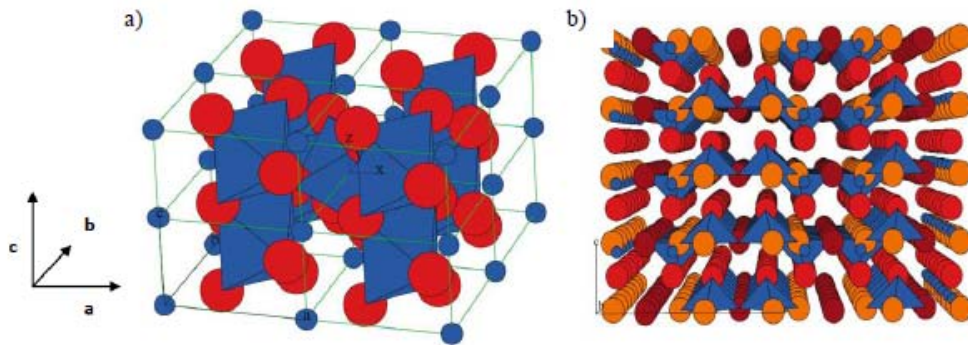
Vanadyum birçok değerlik durumuna sahiptir. Kendisinin elektronik dizilimi olan $3d^3 4s^2$ 'deki yarı dolu d kabuğundan kaynaklı olarak birçok oksit değerliliğine sahiptir ve hepsinin birbirinden farklı özellikleri bulunmaktadır [15]. Vanadyumun bu çok değerlikli karakteri (+2, +3, +4, +5) nedeniyle oluşan bu bağlar, kristal yapısında, kusur oluşumunda ve dışarıdan elektron transferini etkilemektedir [17]. Vanadyum sahip olduğu birçok oksit değerliliğine rağmen, VO, VO₂, V₂O₃, V₂O₅ ve VO₃ gibi tek fazda bulunabildiği gibi, karışık fazda da bulunabilmektedir [15, 16]. Bununla beraber, Vanadyum-Oksijen oranına bağlı olarak kristal yapısı ve malzemenin özellikleri tamamen değişmektedir. Örneğin, C. H'ebert'in yaptığı çalışmada [15], VO kaya-tuzu yapısında, V₂O₃ 165 K'in üstündeki sıcaklıklarda korundum yapısında ve paramanyetik metalik fazda bulunurken, 165 K'in altındaki sıcaklıklarda monoklinik yapıda ve antiferromanyetik yalıtkan fazda bulunmaktadır. VO₂ 340 K'de diamagnetik yalıtkan fazından paramanyetik metalik faza geçiş gözlenmektedir. V₂O₅ ise oda sıcaklığında diamanyetik yalıtkan ortorombik yapıda bulunmaktadır [15]. İletkenlikteki değişim çalışmaları, ilk olarak farklı malzemelerin faz geçişi üzerine gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, çeşitli VO_x bileşiklerinin iletkenlik çalışmaları Morin'in (1959) gerçekleştirdiği çalışmadan beri devam etmektedir [1]. Bu çalışmada, Vanadyum-Oksijen oranındaki değişimin malzemenin yapısını ve özelliklerini tamamen değiştirdiği belirtilmektedir. Morin'in çalışmasına ek olarak Sujeki Kachi 1963 yılında, Vanadyum'un farklı oksijen oranlarındaki stokiyometrilere olan V₂O₃, V₃O₅, V₄O₇, V₅O₉, V₆O₁₁, V₇O₁₃, V₂O₄, V₆O₁₃ ve V₂O₅ ile elektriksel iletkenlikleri üzerine çalışmasını yapmıştır [16]. Bütün bu stokiyometrilere farklı Vanadyum-Oksijen oranından kaynaklandığını ve elektriksel özelliklerinin birbirinden tamamen farklı olduğunu belirtmiştir [16].

VO_x ile ilgili olarak bildirilen bütün stokiyometrilere, 2:2 Vanadyum Oksijen oranı (VO) ile 2:5 Vanadyum Oksijen oranı (V₂O₅) arasında değiştiği bildirilmiştir [1, 16]. Faz geçiş özelliği ancak VO, V₂O₃ ve VO₂'de gözlenmektedir. VO₂'nin Vanadyum'un oksitli bileşenlerindeki farklılıklar, sadece malzemenin elektriksel iletkenliğinde değil, yapısal, manyetik ve SMT özelliklerinde de farklılar göstermektedir [16, 18-20].

Elektriksel özelliklerinde olduğu gibi, farklı stokiyometrilerdeki VO_x ince filmlerin kristal yapısı da birbirlerinden farklıdır. Aşağıda yer alan Çizelge 1,1’de, yapısal özellikleri bilinen, birbirinden farklı stokiyometrilere bulunan bazı vanadyum oksit yapıları gösterilmektedir. Bu yapılar içinde Robert B. Darling ’in yaptığı çalışma sonucunda [17], belirlenebilmiş olan bazı VO_x ’lerin kristal yapılarının modelleme sonucu oluşturulan diyagramları aşağıda bulunan Şekil 1,2’de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. İnorganik malzemelerin yapılarının verildiği veritabanına göre, bazı bilinen VO_x ’lerin kristal yapılarının örgü parametreleri. VO_2 ile gösterilen vanadyum dioksitin oda sıcaklığında monoklinik yapıda olduğu bilinmektedir [21].

Malzeme	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
VO	4,120	4,120	4,120	90,0	90,0	90,0
V_2O_3	13,965	4,978	4,978	90,0	90,0	120,0
VO_2	5,384	4,526	5,574	90,0	122,6	90,0
V_2O_5	4,368	3,564	10,011	90,0	90,0	90,0



Şekil 1.2. Robert B Darling’in çalışmasında [17], oksijen oranı değişiminin kristal yapılarına olan etkisini gösteren modelleme sonucu a) VO_2 b) V_2O_5 için oluşturulan diyagramlar.

VO_x'lere en yakın stokiyometriye sahip VO₂'nin üretimi, üretim sırasında ve üretim sonrasında başka birçok oksidin oluşabilme ihtimali yüzünden oldukça zordur. Buna rağmen, VO₂'nin sahip olduğu benzersiz yapısal ve elektriksel özellikler, özel işlemlerle üretebilen bu malzemenin oda sıcaklığında gösterdiği SMT özelliği ile değişen birçok özelliğinin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu özellikler bu bölümün devamında ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

1.1.2. VO₂'in Karakteristik Özellikleri

Bir önceki bölümde de anlatıldığı gibi VO₂ üretimi, Vanadyum'un oksit değerliliğinden ötürü çok zordur. Bununla beraber, yüksek kalitede VO₂ film üretimi için farklı üretim metotları² kullanılmaktadır [21]. Üretilen filmlerin kaliteleri, VO₂ karakteristik özelliklerinden, iletkenlik, Kızılötesi Işıma (Infrared Radiation, IR) geçirgenlik/yansıtma, kristal yapısı, geçiş sıcaklığı³ gibi özelliklere bağlı olarak belirlenmektedir [1, 5, 6, 10, 22-26].

1.1.2.1. Faz Geçiş Sırasındaki Yapısal Değişimleri

VO₂ 68°C'ye yakın sıcaklıklarda yapısal olarak faz geçişi göstermektedir. Yapısal olarak VO₂, düşük sıcaklıklarda düşük simetriye sahip monoklinik yapıdan, yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldığında yüksek simetriye sahip tetragonal yapıda değişime uğramaktadır [15, 22-24].

Malzemenin elektronik bant yapısı kristal yapıya bağlı olduğundan, kristal yapıdaki değişim nedeniyle bant yapısı da değişmektedir. Değişen kristal yapıları, faz geçişinin doğasını anlamak için modellemeler ve çalışmalar halen devam etmektedir [4, 27, 28]. Faz geçişine bağlı, hesaplanarak yapılan bazı modellemeler sonucunda, VO₂'nin bant yapısının da değiştiği anlaşılmıştır⁴. Bu geçişin doğasına bağlı olarak, malzemenin teorik çalışmalarının büyük çoğunluğu, bant

² Daha detaylı bilgi Bölüm 1.2 'de yer almaktadır.

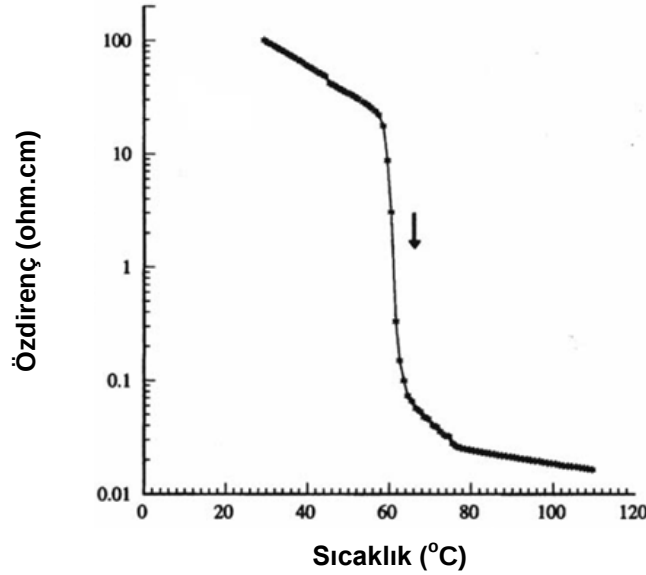
³ SMT özelliğinin gözlendiği sıcaklık değeri ya da yakın değerler VO₂'nin kalitesinin belirlenmesinde sık kullanılan bir parametredir. Bununla beraber VO₂'nin kristal yapısının tespiti de kalite tespiti için kullanılabilir.

⁴ Buna rağmen, monoklinik yapıda VO₂'nin, Fermi seviyesine bağlı bant yapısı, yapılan modellemeler sonucunda ortaya çıkarılamamıştır [28].

yapısı, Fermi seviyeleri, yasak enerji aralıkları ve elektriksel özellikleri üzerine yoğunlaşmaktadır [3, 27, 28].

1.1.2.2. Faz Geçiş Sırasındaki Elektriksel Özelliklerin Değişimi

VO₂'nin SMT özelliği aslında elektriksel öz dirence bağlı olarak açıklanmaktadır [1]. Jarominek ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaların [29] sonucunda, Şekil 1.4'de 68°C'nin altındaki sıcaklıklarda, 20 Ω.cm öz dirence sahip yarıiletken fazda olan VO₂, sıcaklığın artışıyla beraber metal faz olan 8x10⁻² Ω.cm'ye kadar düşerek SMT özelliği gösterdiği belirtilmiştir.

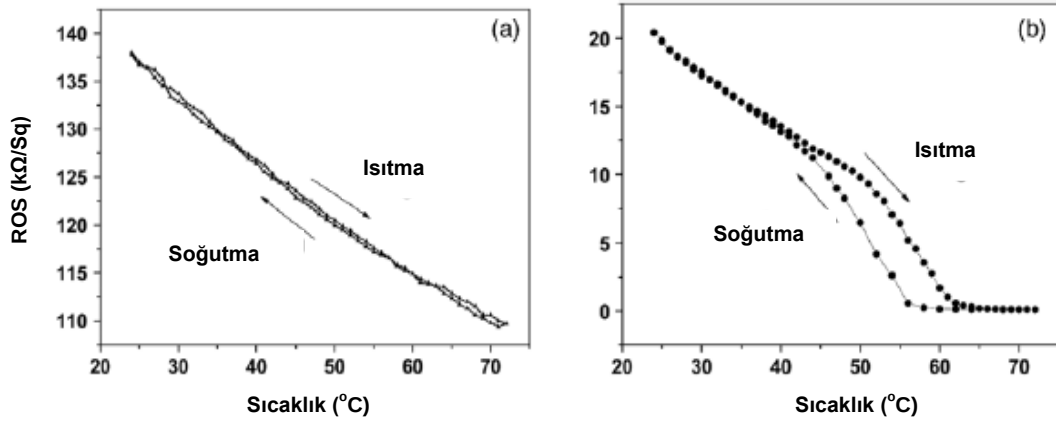


Şekil 1.3. Jarominek ve arkadaşlarının çalışmasında VO₂ için SMT 'nin sıcaklığa bağlı elektriksel öz direnç değişimlerinin gözlenmesi [29].

SMT sırasındaki elektriksel değişimin büyüklüğünü göstermek için ise, Elektriksel Direncin Sıcaklık Sabiti (Temperature Coefficient of Resistance, TCR) kullanılmaktadır. Malzemenin elektriksel özelliklerindeki değişimler ile belirlenen TCR değeri üstün nitelikteki algılayıcılar, ısı detektörler ve benzeri elektronik cihazların üretimi için en önemli parametredir [30, 31]. Mikro makine üretimi (Micro Machining Fabrication, MMF) ve elektronik uygulamalarda, yüksek yüzey direnci (Resistance of Square, ROS) değeriyle beraber gelen 1/f gürültü oranı

cihazların performanslarını ve hassasiyetlerine doğrudan etkisi olup kısıtlamaktadır. Bu nedenle ideal ROS değeri $\sim 20 \text{ k}\Omega/\square$ sınırlandırılmış, istenilen TCR değeri ise birim sıcaklık başına $-\% 2$ 'nin altında olması beklenmektedir [32,33].

VO_x ince filmlerin elektriksel özellikleri incelenirken kullanılan elektriksel direnç-sıcaklık bağımlılığında ısıtma ve soğutma ile belirlenen Şekil 1.4'de gösterilen ısıtma ve soğutma sonucu oluşan histerisis eğrisi, genel olarak elektriksel özellik ile yapısal özellikler arasındaki bağlantıyı içermektedir. Bu çalışmaya göre 80 nm'de amorf yapıya bağlı olarak histerisis eğrileri, 440 nm'de polikristal yapıda VO_2 fazındaki filmlerde belirlenebilmektedir [34].



Şekil 1.4. Xiong-Bang ve arkadaşlarının (2008) yaptığı çalışmada, a) 80 nm 'de b) 440 nm 'de üretilen VO_x ince filmlerin ROS sıcaklık ilişkisinin ısıtma ve soğutmaya bağlı oluşan histerisis eğrileri [34].

1.1.2.3. Faz Geçiş Sırasındaki Optik Değişimler

Morin'in 1959 yılında yayımladığı makalenin ardından VO_2 'nin optik özellikleri de incelenmeye başlanmıştır. Verleur'in 1968 yayımladığı 100 nm VO_2 polikristal ince filmlerin optik geçirgenliği [5] çalışmasında, foton enerjilerinin 25 eV ile 5 eV aralığında değiştiğini belirlemiştir. VO_2 ince filmlerin optik geçirgenliğinin kızılötesi bölgede olduğunun belirlenmesiyle [6-9, 35-37] histerisis ve geçiş hızı bağlantılı çalışmalar için başlangıç teşkil etmektedir. Bu noktadaki en önemli ayrıntı, VO_2 'nin faz geçiş sırasındaki optik değişimin piko saniyenin de altındaki mertebelerde gerçekleşmesidir [35-37].

1.1.2.4. Faz Geçişini Etkileyen Faktörler

VO₂'nin faz geçişinin gözlemlendiği sıcaklık 68°C olsa da, faz geçişine sıcaklıktan başka etki eden faktörler de bulunmaktadır. Bu faktörler, stokiyometri, parçacık boyutu, stres, tanecikler (grain) arasındaki yönelim bozuklukları, kalınlık, morfolojik hatalar, katkılardır. Bu faktörler geçiş sıcaklığını, hatta gidiş dönüş arasında oluşan farkı ve geçişin keskinliğini etkiler [8, 25, 30, 35].

1.2. VO_x İnce Filmlerin Üretiminde Kullanılan Teknikler

İnce film üretimi, entegre edilecek malzemeye göre pahalı olmayan bir metottur. Çünkü üretilmek istenilen büyük ve geniş örnekler değil, kaplanmak istenilen alttaş malzemeye göre kolayca biriktirme işlemi yapılabilen bir metod olarak kabul görmektedir. Bununla beraber, VO_x geniş tek kristalleri faz geçişi sırasında oraya çıkan mekanik gerilimden dolayı teknik olarak kullanılamamaktadır; fakat ince filmlerde bu tip bir problem gözlenmemiştir [26]. Önceki bölümlerde belirtildiği gibi, Vanadyum'un yarı dolu d kabuğundan kaynaklı olarak sahip olduğu birçok oksitli değerliği nedeniyle VO_x'in yüksek kalitede üretilmesi önemlidir. Dolayısıyla, farklı üretim metodları ve birbirinden farklı alttaş malzemelerin üzerine üretimi denenerek daha kaliteli VO_x'lerin üretim çalışmaları halen yapılmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda üretim metodlarına örnek olarak, Direkt Akım (Direct Current ,DC) ve Radyo Frekansı Magnetron Reaktif Sıçratma (Radio Frequency Magnetron Reactive Sputtering, RF-MRS) teknikleri [38], Kimyasal Buhar ile Biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) tekniği [39], Darbeli Lazer ile Biriktirme (Pulsed Laser Deposition, PLD) tekniği [12], İyon Demeti ile Sıçratma (Ion Beam Sputtering Deposition, IBSD) tekniği [40] gibi teknikler gösterilebilir. Kullanılan üretim metodları ile stokiyometrik VO₂ üretimi, üretim sonrası tavlama işlemi yapılmadan çok zor olduğu H.J. Schlag ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [26]. Üretilen filmlerin kalitesi optik ve elektriksel ölçümlerle belirlenebilir. Yüksek kalitede farklı üretim metodları kullanılarak üretilen VO₂ ince film üretim sürecindeki yüksek sıcaklıkların, MMF sıcaklık sınırları (<400 °C) üzerinde olması üretilebilirliği kısıtlamaktadır ve IR bölgesinde algılama hassasiyetini olumsuz etkiler [40, 41]. Bu nedenle oda sıcaklığında üretilebilen

karışık fazdaki VO_x ince filmleri, uygulama için alternatif malzeme olarak önerilmiş ve incelenmiştir [30, 42, 43]. Ancak, elde edilen uygun TCR ve ROS değerlerine rağmen üretilebilirlik açısından karışık fazın kontrolünün zorluğu dikkati çekmektedir [30, 38, 41, 43-45, 46]. Yapılan literatür analizi sonucunda, VO_x ince film üretimi için kullanılan üretim teknikleri ve beraberinde incelenen özellikleri Çizelge 1.2’de verildi. Çizelgede yer alan literatür analizi sonucu, MMF üretimi için belirtilen yüksek TCR değerine sahip VO_x ince filmlerin üretim metotları belirlendi. Yine aynı çizelgede, elde edilen yüksek TCR değerlerine sahip ince filmlerin üretim sıcaklıkları ve üretilen VO_x ince filmlerin stokiyometrilere gösterildi.

Yapılan literatür analizi sonuçlarına bakıldığında, en yüksek TCR birim sıcaklık başına $-\% 7$ ile S. Chen ve arkadaşlarının çalışması sonucu elde edilmiştir. Bu çalışmada VO_2 üretimi sonrası $400-475^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında tavlama işlemi yapılarak elde edilmiş ve SMT özelliği $60-70^\circ\text{C}$ aralığında gözlenmiştir [47]. S.Chen’in yaptığı daha önceki çalışmasında, Si_3N_4 alttaş üzerine, 200°C üretim sıcaklığında büyütülen karışık fazdaki VO_x ince filmler için TCR değeri birim sıcaklık başına $-\% 2,0$ olarak belirlenmiş ve $25\text{ k}\Omega/\square$ olan ROS değeri MMF üretimi belirlenen seviyede bulunduğu tespit edilmiştir [38]. H. C. Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [40], kararlı VO_2 fazında ince filmler IBSD tekniği ile uygun TCR değerinde üretilebilmektedir, ancak, IBSD sisteminin yüksek maliyetleri ve ek olarak bu teknikle üretilen filmlerin istenen VO_2 kararlı fazına dönüşmesi için gerekli ikincil oksitleme işlemi (O_2 atmosferinde $200^\circ\text{C}-450^\circ\text{C}$) MMF üretimine kısıtlamalar getirmektedir. Brassard ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [48], RF-MRS tekniği ile 500°C süreç sıcaklıklarında VO_2 ince filmlerinin büyütülebildiği ve 69°C ’de SMT özelliği göstererek, birim sıcaklık başına $-\% 3,2$ TCR değeri rapor edilmiştir. Ancak yukarıda da sıkça vurgulandığı gibi 500°C süreç sıcaklığı günümüz MMF limitlerinin ($<400^\circ\text{C}$) üstünde bulunmaktadır. Kumar ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada [12] ise, PLD tekniği kullanılarak oda sıcaklığında üretilen VO_x ince filmlerin TCR değerinin birim sıcaklık başına $-\% 2,8$ olduğu belirlenmiş; fakat SMT özelliği gözlenememiştir. RF-MRS tekniği kullanılarak yapılan başka

bir çalışmada, Y.J. Park ve arkadaşları oda sıcaklığında V_2O_5 tek kristal fazında üretim yapabilmiş fakat TCR değeri ve SMT özelliklerini incelememişlerdir [48].

Literatürde, uygulama ve üretim kriterlerinin dikkate alındığı, VO_x film kalınlığı etkisi üzerine oldukça az sayıda çalışma mevcuttur. DC-MRS tekniği ile düşük üretim sıcaklıklarında ($200^{\circ}C-210^{\circ}C$) Si_3N_4 kaplı Si alttaşlar (Si/Si_3N_4) üzerine büyütülen karışık fazdaki VO_x ince filmlerin kalınlık bağımlılığı Jun Dai ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [32]. Bu çalışmada farklı kalınlıklardaki filmler DC güç kaynağı kullanılarak üretilmiştir. Çalışmada, artan güç ile film kalınlığının arttığı ($25 - 85$ nm) ve bu artışa paralel filmlerin fazının değiştiğini gözlemlenmiş, ancak DC güç kaynağı ile artan kalınlığın TCR üzerindeki etkisi üzerine bilgi verilmemiştir. Buna karşın aynı çalışmada, sabit bir üretim süresi ve DC güç kaynağı için film üretim sıcaklığı arttıkça film kalınlığının azaldığı, TCR etkisinin ise arttığı, ilginç bir sonuç olarak bildirilmektedir [32]. Xiong-Bang ve arkadaşlarının çalışmasında [34], $300^{\circ}C$ 'de DC-MRS tekniği ile 80 nm, 440 nm ve 1000 nm lik VO_x ince filmleri üretilmiş ve büyüme ve tercihli yönelim (texture) özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada, üretilen VO_x ince filmlerde, sıcaklık ile değişen ROS değerlerinin ısıtma ve soğutmaya bağlı olarak oluşan histerisis eğrileri verilmiştir. Üretilen VO_x ince filmlerden, 1000 nm ve 440 nm kalınlık değerlerine sahip filmlerin VO_2 fazında polikristal yapıya sahip olduğu; fakat 80 nm'de üretilen ince filmlerin amorf yapıya sahip olduğu belirlenmiştir [34]. Bu sonuçla birlikte, VO_2 ince filmlerin kristal yapısının kalınlığa bağlı olduğu, Brassard'ın yaptığı çalışmada [48] kalınlığın, tanecik boyutu ve tanecik kristalizasyonu ile doğrudan ilişkisi olduğu gözlemlenmiştir. Brassard ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışma sonucundan yola çıkarak Xiong-Bang ve arkadaşları, 80 nm'de tanecik boyutunun küçük olmasıyla beraber polikristal yapının gözlenemediği rapor edilmiştir [34]. Aynı çalışmada, kalınlık ile sıcaklığa bağlı elektriksel özellikler arasındaki ilişkiler araştırılmış, TCR değerinin kalınlık ile arttığı, direnç-sıcaklık grafiklerinde ısıtma ve soğutma histerisis eğrilerinde $80nm$ 'de aralık gözlenemezken, kalınlığın artmasıyla eğriler arasındaki mesafenin arttığı belirlenmiştir [34].

Çizelge 1.2. Literatür analizi sonucunda oluşturulan, yüksek TCR değerine sahip VO_x ince filmlerin üretim teknikleri ve üretim sıcaklıklarının gösterildiği çizelge [12, 30, 38, 40, 41, 46-48]

Üretim Tekniği	Malzeme	Üretim Sıcaklığı (°C)	TCR (%/K)	Referans
DC-MRS	VO _x	400	- 2,0	[38]
PLD	VO _x	27	- 2,8	[12]
IBSD	VO ₂	200	- 2,6	[40]
RF-MRS	V ₂ O ₅	200	-	[46]
DC-MRS	VO ₂	400	- 4,4	[41]
Reaktif Elektron Demeti ile Buharlaştırma	VO ₂ + V ₂ O ₅	200	- 3,2	[30]
DC-MRS	VO ₂	200-250	- 7	[47]
RF-MRS	VO ₂	400	-3,2	[48]
DC-MRS	VO ₂	27-700	-3,53	[34]

1.3. Vanadyum İnce Filmler İçin Karakterizasyon Teknikleri

Üretilen VO_x ince filmlerin kalitesini belirlemek için de farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler, üç ana gruba ayrılabilirler: 1) VO_x 'in yapısal özelliklerini incelemek için kullanılan yöntemler; 2) VO_x 'in değerlilik durumunu belirlemek için kullanılan yöntemler; 3) SMT özelliğini belirlemek için kullanılan yöntemler.

1.3.1. VO_x Kristal Yapısının Karakterizasyonu

Oda sıcaklığında SMT özelliği gösteren ve karışık fazda amorf yapıdaki VO_x ince filmlere stokiometrik olarak en yakın tek kristal olan VO₂ tek kristal ince filmi, daha önce Bölüm 1.1.2'de bahsedildiği gibi oda sıcaklığında monoklinik yapıda bulunur. Monoklinik yapıda $a = 5,384 \text{ Å}$ ve $c = 5,574 \text{ Å}$ örgü parametrelerine sahipken, geçiş sonrasında $a = 4,54 \text{ Å}$ ve $c = 2,88 \text{ Å}$ örgü

parametrelerine sahip tetragonal yapıda olduğu belirtilmiştir. Kristal yapısı hakkındaki bilgiler kullanılarak, oluşturulan ince filmlerin kalitesi kırınım deneyleriyle belirlenebilmektedir. Bu deneysel yöntemler, XRD, Nötron Kırınımı, Elektron Kırınımı olarak örneklendirilebilir.

1.3.2. Vanadyumun Değerlilik Durumunun Karakterizasyonu

Filmlerin kimyasal bileşimleri farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak açıklanabilir. Vanadyum ile Oksijen atomlarının oranlarının bilinmesi, üretilen filmlerin kalitesinin bir başka göstergesidir. Spektroskopik teknikler genel olarak kimyasal bileşimlerin belirlenmesi için kullanılsa da, bazı durumlarda, bazı atomların değerlilik durumları hakkında bilgi vermektedirler. Bölüm 1.1.1’de bahsedildiği gibi VO_2 oluşabilecek birçok VO_x bileşiklerinden sadece biridir. Oksidasyon durumu hakkındaki bilgiler, VO_2 ve farklı stokiyometrilere VO_x ince filmleri birbirinden ayırmak için kullanılmaktadır. VO_x ince filmler ile ilgili olarak bu tip bilgileri verebilecek teknikler, XPS, PES, Raman Spektroskopisi (Raman Spectroscopy), EDS, EELS, FTIR olarak sıralanabilir.

1.3.3. VO_x Elektriksel Özelliklerin Karakterizasyonu

Sıcaklığa bağlı elektriksel özelliklerin karakterizasyonu sadece SMT özelliği gösteren malzemelerde kullanılmaktadır. Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi, SMT geçişi hem optik hem de elektronik olarak belirlenebilir. Optik yöntemlere örnek olarak, Kızılötesi Lazer Spektroskopisi (Infrared Laser Spectroscopy), darbeli iğne teknikleri ve IR geçirgenlik ile soğurma ve yansıtma gibi özelliklerin ölçülmesiyle SMT geçişi ve üretilen VO_x ince filmin kalitesi belirlenebilir. Benzer olarak öz direnç ve ROS gibi elektriksel özelliklerin değişimi de SMT özelliğini belirlemek için kullanılır. Farklı stokiyometrilere VO_x ’lerin SMT özelliğine sahip olduğunun ilk tespiti öz direnç ölçümleriyle belirlenmiştir ve günümüzde de halen kullanılmakta olan bir yöntemdir.

1.4. Tez Çalışmasının Amacı

Üstün nitelikli VO_x temelli ince film sistemlerinin geliştirilmesi bu tez çalışmasının amacıdır. Yeni tip nano ölçekli filmlerinin oda sıcaklığında, DC-MRS tekniği kullanılarak, SMT özelliğine bağlı yüksek TCR etkisi yanında düşük ROS değerleri özelliklerinde nano ölçekli VO_x ince filmlerin üretimi amaçlandı. Özellikle film kalınlığı, Oksijen/Argon oranına (O_2/Ar) bağımlı özellik ilişkisi, oda sıcaklığında üretim sürecinin geliştirilmesi, elektriksel özellikler (TCR etkisi ve ROS) ile yapısal karakterizasyonlarını kapsamaktadır. Bu çerçevede, mevcut VO_2 ince film sistemlerini DC Magnetron Reaktif Sıçratma tekniği ile teknolojik uygulamalar için önemli kalınlık aralığında geliştirerek yüksek TCR etkisi yanında daha düşük ROS değerine sahip ince filmlerin oda sıcaklığında üretilip üretilmeyeceğinin araştırılması bu tez çalışmasının amacıdır.

2. TEMEL BİLGİLER

VO_x ince filmlerin uygulama için geliştirilmesi amacıyla yapılan daha önce gerçekleştirilen çalışmaların yer aldığı detaylı literatür özeti ile VO_x ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu için kullanılan metotlar 1. bölümde detaylı olarak belirtildi. Bu bölümde ise, reaktif ortamda üretilen VO_x ince filmlerin üretim tekniğinin ve filmlerin karakterizasyonu için kullanılan yöntemlerin teorik temelleri verildi. VO_x ince filmlerin, kalınlıklarını ve kristal yapılarını belirlemek için, X-Işını temelli teknikler olan X-Işını Yansıma (X-Ray Reflectivity, XRR) ve X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) yöntemlerinin teorik bilgileri ile elektriksel özellikler olan ROS, özdirenç, TCR ve bu bilgilerin elde edilmesinde kullanılan Dört Nokta İğne (Four Point Probe, FPP) yönteminin teorik bilgileri ayrıntılı olarak bu bölümde açıklandı.

2.1. Sıçratma Tekniği ile Biriktirme

Atomik film biriktirme işlemi, malzemeyi atom atom tabaka halinde biriktirme işlemidir. Film, tek kristal ya da amorf, yoğun ya da az yoğun, saf yada alaşım, ince yada kalın aralıklarında üretilebilir. Genel olarak kullanılan ince film kavramı, üretilen tabakanın birkaç mikron ya da daha az kalınlıklarda üretilen filmler için kullanılmaktadır. Genelde ince filmlerin özellikleri kullanılan alttaş malzemeye ve filmin kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. Kalın tabakalar ise kaplamalar olarak bilinmektedir. Atomik seviyede biriktirme işlemi, vakum altında, plazma, gazlı ya da elektrolitik ortamda gerçekleştirilebilir [49].

İnce filmlerin hazırlanma yöntemleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki başlık altında incelenebilir. Bu iki yöntem, Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition, PVD) yöntemi ve Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) yöntemi olarak adlandırılırlar. Özellikle PVD yönteminin diğerlerine oranla daha düşük işlem sıcaklıklarında yapılabilmesi ve geniş kalınlık aralıklarında kaplamaların elde edilebilmesi, PVD yöntemine daha geniş kullanım alanları sunmaktadır [49]. PVD yöntemi de, gaz fazın elde edilmiş prensibine göre Buharlaştırma (Evaporation) ve Sıçratma (Sputtering) olmak üzere iki grup altında incelenebilir [50]. Buharlaştırma yöntemine örnek olarak, Termal Buharlaştırma (Evaporation), Elektron Demeti ile Buharlaştırma (e-Beam

Evaporation), PLD, Molekül Demeti Buharlaştırma (Molecular Beam Epitaxy, MBE) verilebilir [51].

Bölüm 1.2’de belirtildiği gibi VO_x ince filmleri birçok teknik kullanılarak üretilir [12, 30, 38, 41, 46-48]. Yukarıda belirtilen teknikler arasında yer alan sıçratma tekniği, üretim maliyetlerinin az olması, düşük sıcaklıklarda üretime izin vermesi, belirlenen parametrelerle kolayca üretim yapılabilmesi, biriktirme işlemi yapılacak olan geniş alanları homojen olarak kaplamasıyla diğer tekniklere oranla daha avantajlı bir tekniktir.

Enerjiye sahip parçacıklarla, çıkarma işlemi yapılmak istenen malzemenin dövülmesi işlemine sıçratma adı verilir. Eğer bu sıçratma işlemi pozitif iyonlarla yapılıyorsa, bu işlem Katodik Sıçratma (Cathodic Sputtering) olarak da adlandırılır [51].

Sıçratma sistemi, DC potansiyeli uygulamalı bir hedef malzeme ile alttaş malzeme tutucusunun bulunduğu bir vakum odasından oluşur. Alttaş malzeme tutucusu hedef malzeme ile karşılıklıdır ve topraklanabilir, negatif potansiyel uygulanabilir veya kendi haline bırakılabilir. Aynı zamanda ısıtılabilir ya da soğutulabilir. Serbest yolu arttırmak ve ortamda bulunan gazları vakum odacığının dışına çıkararak sistem basıncı⁵ 10⁻³ – 10⁻² mbar aralığında tutulur ve plazmanın başlatıldığı bir ortam sağlamak için sıçratma gazı olan Argon⁶ soy (inert) gazı ile doludur. Sıçratma işleminde, iyonun yüzeyden atom koparması için kütlelerin oldukça büyük olması gerekir [49, 51, 52].

Hedef malzemeye 2 – 3 kV’luk negatif potansiyel uygulanarak oluşturulan pozitif iyonlar, hedefe çarparak momentum değişim mekanizması ile yüzeyde bulunan hedef atomlarını sıçratırlar. Sıçratma işlemini gerçekleştiren, bu hızlandırılmış iyonların ortalama enerjisi,

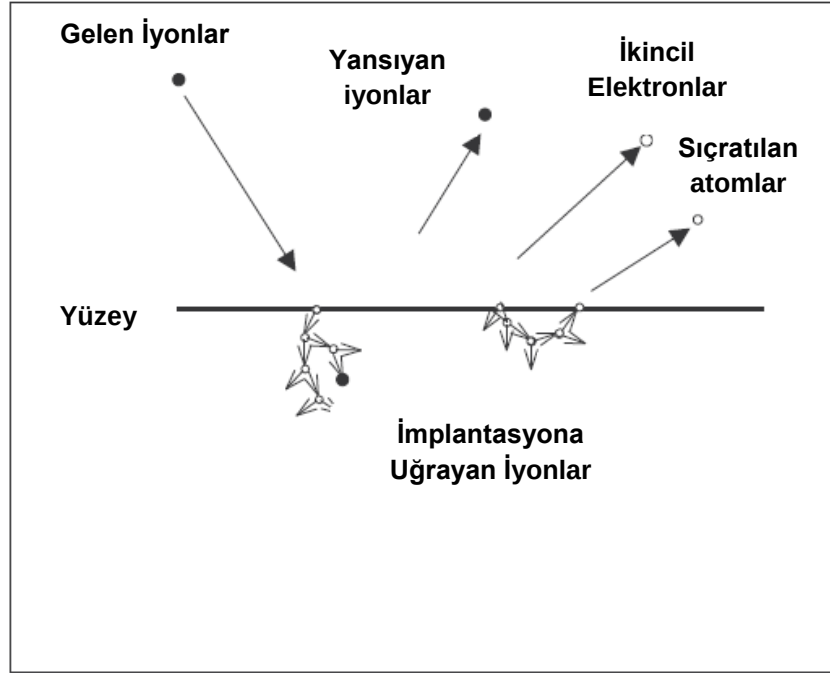
$$E = \frac{2\lambda_{fp}}{L} \cdot eV_c \quad (2.1)$$

ile hesaplanır. Bu eşitlikte yer alan, L anot ve katot arasındaki mesafe, λ_{fp} iyonların ortalama serbest yolu (mean free path), V_c katoda uygulanan potansiyel (cathode

⁵ Safsızlık ve biriktirme oranının artışı için basıncın düşük olması istenmektedir [49, 51, 52].

⁶ Sıçratma işleminin Argon ile yapılması diğer soy gazlara (He, Ne) göre daha verimli, Xenon gibi daha büyük kütleli gazlara göre ucuz olduğu için tercih sebebidir.

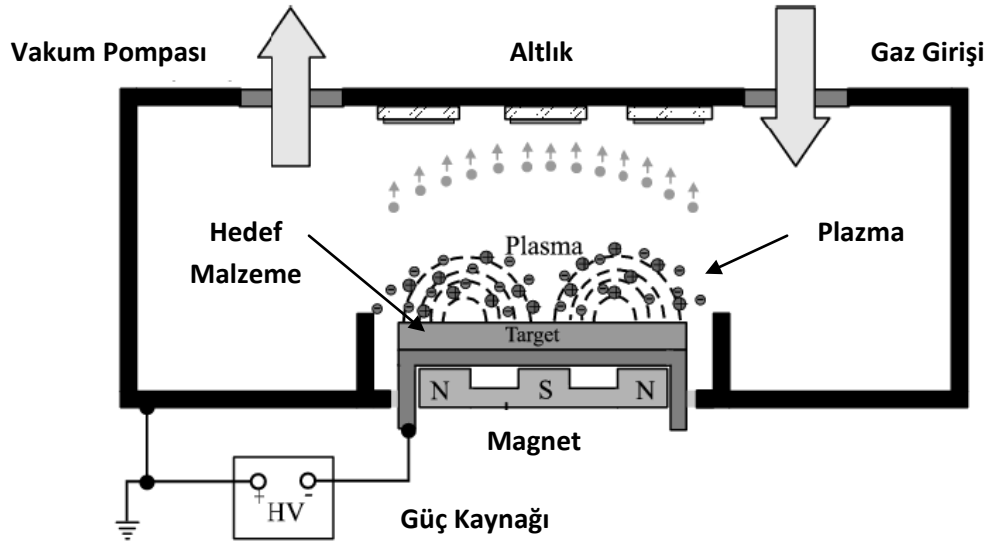
potential) ve e ise elektronun yükünü belirtir. Sıçratma sırasında hedef yüzeyine pozitif yüklü iyonların çarpması ile aşağıda yer alan Şekil 2.1 'de görülebileceği gibi başka işlemler de meydana gelebilir. Bu işlemler: a) ikincil elektronlar; b) hedef malzeme üzerinden yansıyan iyonlar; c) hedef malzemenin içine doğru gömülmesiyle oluşan iyon implantasyonu; d) X-Işını ışıması ve fotonlar olarak sıralanabilir.



Şekil 2.1. Yüksek enerjili iyonların malzeme yüzeyini dövmesiyle oluşan diğer işlemler [53].

Sıçratma ile birçok malzeme başarılı bir şekilde biriktirilebilmesine rağmen, oluşan ikincil elektronlar nedeniyle birikme hızının ve plazma içindeki iyonlaşma etkisinin düşük olması, altlığın sıcaklığının yükselmesi sistemin kullanımını sınırlamıştır. Bu problemi çözebilmek için, son yıllarda sıçratma teknolojisindeki gelişmelerin çoğu manyetik alanda yapılmıştır. Manyetik alanda yapılan sıçratma işlemine magnetron sıçratma adı verilir. Magnetron sıçratma sistemindeki manyetik alan, plazma yoğunluğunu artırarak katot üzerindeki akımı, beraberinde ise hedef üzerinden yapılan sıçratma oranını da artırır. Manyetik alan altında yük boşalımındaki elektronlar dairesel hareket yaparlar ve yörüngelerinin merkezi olan $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ yönünde E/B hızında sürüklenirler. Buradaki E yük boşalımı sırasındaki elektrik alan ve B ise katot üzerinde yer alan etkin

manyetik alanı, $\mathbf{ExB}$ elektromanyetik enerjinin iletiminin yönünü ve E/B ise birim yüzeyden birim zamanda iletilen enerjiyi (Enerji Akısı) belirtir. Manyetik alan elektronları kapalı bir yörüngede sürüklenerek şekilde yönlendirir. Bu elektron tuzağı, elektronlar ve sıçratma gazı moleküllerinin çarpışma oranını artırır [51].



Şekil 2.2. Magnetron Sıçratma sisteminin şematik resmi.

Magnetron Sıçratma işleminin içine eklenen reaktif gaz ile hedef metal atomları arasında işlem sırasında bağ oluşumu gerçekleşmesi mümkündür. Bu yolla oksitlerin, nitrürlerin, borürlerin ve karbürlerin oluşması mümkün olur. Reaktif gazın argon sıçratma işlemi sırasında eklenmesiyle yapılan bu işleme “reaktif sıçratma işlemi” adı verilir [51]. Reaktif gaz, boşalım sırasında eklendiği zaman, bileşik malzemelerin biriktirilebilmesine olanak sağlar. İlk bakışta bu işlem normal Argon sıçratma işleminde olduğu gibi basit görünebilir, fakat bu şekilde gerçekleşmez. Reaktif sıçratmayı normal sıçratma işleminden ayıran en büyük özellik çok karmaşık yapıda olmasıdır. Bu üretim tekniğini anlamak ve tanımlayabilmek için, sıçratma işleminin tamamının karakterizasyonu ve tanımlaması gereklidir. Daha detaylı olarak anlatmak gerekirse, hedef üzerinde, plazmanın oluşumunda, sıçratma işleminde ve çarpışma sonrası sıçratılan parçacıkların gaz faza geçişi ve bütün alttaş üzerinde meydana gelen oluşumların hepsi birbiriyle bağlantılıdır. Bu bağlantılar, Kayikawa ve Mahieu’nun ayrı ayrı

yapmış olduğu çalışmaların sonucunda plazma kimyasının, üretilen ince filmlerin yapısına, kristalografik yönelimine ve oluşabilecek yapıların çeşitliliğine etkileri olduğu gösterilmiştir [54, 55]. Basit malzemeler için bu ilişkilerin çoğu açıklanmış olsa da, VO_x ince filmler gibi halen araştırılan ve teknolojik olarak ilgi çeken malzemelerin karmaşık kimyaları bulunması nedeniyle birçok etki açıklanamamıştır.

Reaktif gazın eklenmesiyle normal sıçratma işleminin davranışı belirgin ölçüde değişir. Dolayısıyla film kompozisyonundaki biriktirme oranı reaktif gazın akışından ağır şekilde etkilenir [51]. Berg ve Sproul yapmış oldukları çalışmalarda bu biriktirme işlemi ayrıntılı olarak incelemişlerdir. İki makalede de reaktif sıçratma işleminin zorluklarından ve istikrar probleminden detaylı olarak bahsedilmiştir. Reaktif gazın eklenmesiyle oluşan sonuçlar sadece alttaş üzerine büyütülen bileşik üzerine değil, aynı zamanda hedef malzeme ya da katot yüzeyi üzerine de etkisi bulunur. Bu nedenle, biriktirme oranında ani düşüşler ya da başka bir değişle malzemenin zehirlenmesi gibi sonuçlar gözlenir [56,57].

2.2. İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

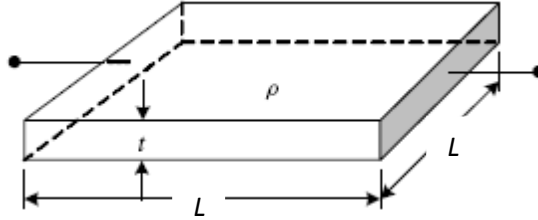
2.2.1. Özdirenç ve Yüzey Direnci

Elektriksel özellikler metaller, yarıiletken ve yalıtkanlar (dielektrik) için birbirinden farklıdır. Malzemeler için, numunenin temel elektriksel özellikleri, malzeme ile ters yüzeyi arasındaki 1 cm küpünde elektriksel direnci (R) üzerinden belirlenebilmektedir ve

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (2.2)$$

eşitliği kullanılarak ifade edilirler. Bu eşitlikte, ρ özdirenci, L uzunluğu ve A kesit alanını belirtir. İnce filmlerde ise direnci, karenin ters kenarları arasında ki yüzeyin direnci olarak belirlenir. Bu direnç ROS olarak tanımlanır ve kare başına düşen ohm miktarı ($\Omega/\square$) olarak gösterilir. Aşağıda yer alan Şekil 2.3'te görüleceği gibi, kare şeklindeki ince film için kalınlık t ve kenar uzunluğu L kabul

edildiğinde, bir kenardan diğer kenara aynı kalacak şekilde kesit alan, $L \times t$ haline gelir [49, 58].



Şekil 2.3. ρ öz direncine sahip, L uzunluğunda ve t kalınlığında belirlenen kare ince filmin şematik gösterimi [55].

Özdirenç (ρ), malzemeleri birbirinden ayıran niceliklerden biri olarak ön plana çıkar. Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkan (dielektrik) malzemelerin öz dirençleri ya da iletkenlikleri ($1/\rho$) birbirlerinden farklı olduğu gibi analitik ve ölçüm teknikleri de birbirlerinden farklıdır [58]. VO_x gibi yarıiletken malzemelerin öz dirençleri, yarıiletken cihazlara başlangıç için en önemli özelliktir. Çünkü öz direncin, cihazın direncine, kapasitansına, eşik (threshold) gerilimine, bütünleyici metal oksit (Complementary Metal-Oxide System, CMOS) devrelerine etkisi bulunur [59].

İnce filmlerin belirlenen ROS değerine bağlı olarak yukarıda belirtilen eşitlik (2.2) kare ince filmin öz direnci için düzenlendiğinde

$$\rho = R \cdot t \quad (2.3)$$

olarak belirlenir. Bu eşitlikte (2.3) ρ öz direnci, R yüzey direncini, t ise kalınlığı belirtir. Öz direnci belirlenmek istenilen ince filmler için en önemli parametre olan kalınlık değerinin belirlenmesi gerekir [49, 58].

2.2.2. Elektriksel Direncin Sıcaklık Sabiti

Malzemeler için, TCR, direncin sıcaklık ile beraber değişimini belirtir ve simgesel olarak α ile gösterilir [49]. Oda sıcaklığında, metallerin öz dirençleri 10^{-8} - $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ arasında, yarıiletkenlerin öz dirençleri 10^{-2} - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ arasında yalıtkanların öz dirençleri ise 10^9 - $10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ arasında değişir. Bu sınırlar kesin olmamakla beraber öz dirençleri $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 'den büyük olan maddelere yalıtkan denilirse mutlak sıfırda saf yarıiletkenlerin çoğu yalıtkan⁷ olurlar [60]. Metaller için TCR değeri, sıcaklığa bağlı olarak artış göstermesi nedeniyle pozitif değerde, dielektrik ve yarıiletken malzemeler için sıcaklığa bağlı olarak azalma gösterdiği için negatif değerde tanımlanır [49]. Yarıiletken malzemelerde görülen TCR değeri, yasak enerji aralığının sahip olduğu değere bağlı olarak, ısı uyarılma ile elektriksel iletkenlik göstermelerinden kaynaklı olarak negatiftir. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça elektronlar valans bandından iletim bandına ısı uyarılma yoluyla geçerler. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar hem de elektronların valans bandında bıraktıkları boşluklar (holler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Sıcaklığın yükselmesiyle öz dirençlerinin azalması yarıiletkenleri metallerden ayıran en önemli özelliklerden biridir [60].

TCR ölçümü için, direnç ölçüm cihazıyla beraber cihaza entegre edilmiş sıcaklık kontrollü ortam yeterlidir [50]. Malzemeler için belirlenmek istenen TCR değerleri,

$$\alpha (TCR) = - \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} \quad (2.4)$$

$$\alpha (TCR) = - \frac{d(\ln R)}{dT} \quad (2.5)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanabilir [30]. Yukarıda görülen denklemler yer alan R yüzey direncini, T ise sıcaklığı belirtir. Genel olarak yukarıdaki denklemler sıcaklık aralığı yüksek olan ölçümler için kullanılır. Kısa aralıktaki sıcaklık değerlerinde gerçekleşen ölçümler için belirlenmek istenen TCR değeri,

⁷ Yarıiletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında kısmen dolu bandı bulunmadığı için mükemmel yalıtkandırlar [60].

$$\alpha (TCR) = \frac{R_s - R_i}{R_i(T_s - T_i)} \quad (2.6)$$

eşitliği kullanılarak da hesaplanabilir [61]. Bu eşitlikte, R_i oda sıcaklığındaki yüzey direncini, R_s son okunan sıcaklık değerindeki yüzey direncini ve T_s son sıcaklığı T_i ise ilk sıcaklığı belirtir. Ayrıca belirtilen eşitliklerde öz direnç-ROS ilişkisine bağlı olarak TCR değerinin belirlenmesinde kullanılan ROS özellik ilişkisi öz direnç için de geçerlidir [62]. Eşitlik (2.5) ve (2.6),

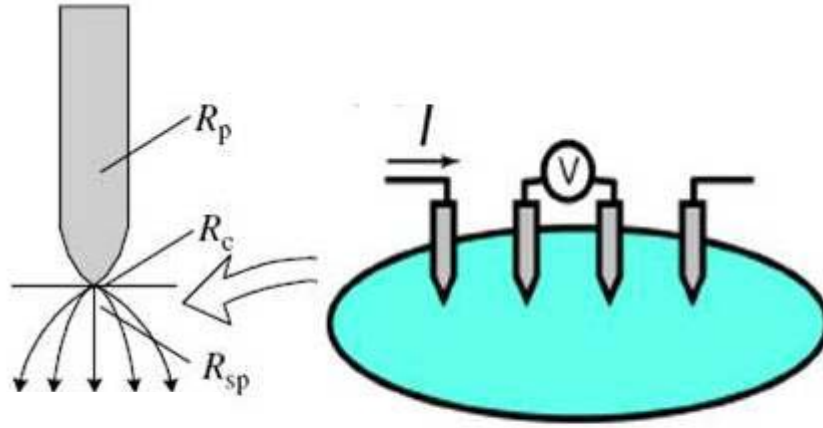
$$\alpha (TCR) = - \frac{d(\ln \rho)}{dT} \quad (2.7)$$

$$\alpha (TCR) = \frac{\rho_s - \rho_i}{\rho_i(T_s - T_i)} \quad (2.8)$$

şeklinde de yazılabilir.

2.3. Dört Nokta İğne Tekniği

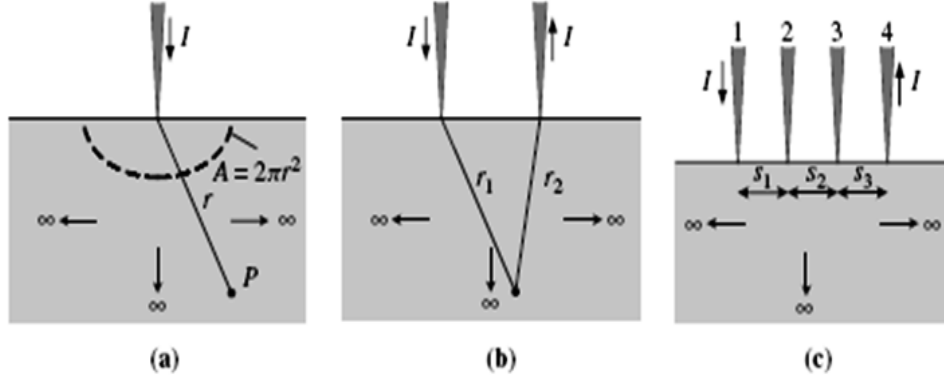
FPP tekniği genel olarak ince filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için kullanılır. Bu yöntem, her ölçüm için özel kalibrasyona ihtiyaç duymamakta ve bazen diğer elektriksel ölçümler için kalibrasyon standartlarını belirlemek için kullanılır. FPP tekniği aşağıda yer alan Şekil 2.4’de şematik olarak gösterilir [59].



Akım Yayılımı

Şekil 2.4. FPP tekniğinin düzeni ve iğnenin (probe) kendi direnci R_p , kontak direnci R_c , yayılım direnci olan R_{sp} 'nin şematik olarak gösterimi [56].

Şekil 2.4'te görülebileceği gibi, iğnelerin (probe) kendi malzemesinden gelen direnci R_p ile temsil edilir. Bu direnç değeri iğnenin direnci ölçülerek belirlenebilir. İğnenin ucu ile ince film arasındaki ara yüzeyde, kontak direnci oluşmakta ve R_c ile temsil edilir. İğnenin ucundan filme doğru akan akım, filmin içine doğru yayılması ile burada direnç oluşur ve R_{sp} ile temsil edilir. Son olarak ise, filmin kendisinin sahip olduğu ROS değeri bulunur. FPP yönteminde bulunan, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi dışarıdaki iki iğne akımı taşıırken, diğer iki iğne ise gerilimi algılar. Her iğnenin kendinden direnci olan R_p 'si bulunmaktadır. FPP sisteminde, iki nokta iğne yöntemine nazaran bu dirençlerden kaynaklı olarak oluşan parazit direnç değerleri belirlenemeyecek kadar küçüktür. Dolayısıyla voltmetreden okunan gerilim, filmin yaprak direncinden okunan gerilimle denk olur [59].



Şekil 2.5. Akım ve gerilim ölçümlerinin gerçekleştirilmesi istenen a) Tek nokta iğne b) İki nokta iğne c) Dört nokta iğne yöntemlerinin örnek geometrileri [59].

İnce filmlerin ROS değerlerinin belirlenmesi için öncelikle Şekil 2.5'te gösterilen örnek geometrilerinden başlanması daha doğru olur. Buna göre, Şekil 2.5 (a)'da gösterilen, P noktasındaki gerilim değeri V ,

$$V = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad (2.11)$$

olarak belirlenir. Bu eşitlikte, r P noktası ile iğne arasındaki mesafe, ρ öz direnci belirtir [56]. Bu eşitlik Şekil 2.5 (b)'ye göre uyarlandığı zaman,

$$V = \frac{I\rho}{2\pi r_1} - \frac{I\rho}{2\pi r_2} = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.12)$$

haline dönüşür. Bu eşitlik (2.12), Şekil 2.5 (c)'ye uyarlandığında, ikinci iğnedeki gerilim V_2 ve üçüncü iğnedeki V_3 için,

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 - s_3} \right) \quad (2.13)$$

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \quad (2.14)$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu eşitliklerde yer alan s_1 birinci iğne ile ikinci iğne arasındaki mesafe, s_2 ikinci iğne ile üçüncü iğne arasındaki mesafe, s_3 ise üçüncü iğne ile dördüncü iğne arasındaki mesafeyi gösterir. Buradan toplam ölçülen değer $V = V_{23} = V_2 - V_3$ olur [59]. Yukarda verilen eşitlik (2.13) ve (2.14) yerlerine yazıldığında,

$$V = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \quad (2.15)$$

eşitliği halini alır. Bu eşitlik ile öz direnç hesabı yapılmak istenirse,

$$\rho = \frac{2\pi}{(1/s_1 - 1/(s_1 + s_2) - 1/(s_1 + s_2) + 1/s_3)} \frac{V}{I} \quad (2.16)$$

şeklinde dönüşüm yapılabilir. Genel olarak FPP sistemlerindeki iğne mesafeleri aynıdır, dolayısıyla $s_1=s_2=s_3=s$ olarak kabul edilir [59]. Bu bilgiye dayanarak, eşitlik (2.16) düzeltme katsayısının da eklenmesiyle,

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (2.17)$$

haline dönüşür. Eşitlik (2.17) için ρ öz direnci, s iğneler arasındaki mesafeyi, F düzeltme katsayısını, V ikinci ve üçüncü iğneler arasındaki gerilim değerini ve I ise akımı belirtir. Eşitlik (2.17)'de yer alan F düzeltme katsayısı; iğnelerin örneğin kenarlarına olan uzaklığını, örnek kalınlığını, örnek çapını, iğnelerin yerleşimini ve örneğin sıcaklığını düzeltmek için kullanılır [59]. F düzeltme katsayısı,

$$F = F_1 F_2 F_3 \quad (2.18)$$

eşitliği ile belirlenebilir. Eşitlikte bulunan F_1 film kalınlığının düzeltilmesi, F_2 yanal örnek boyutu, F_3 ise örnek kenarının iğnelere olan uzaklığı olarak belirtilir [59]. Çok ince filmler için F_1 ve F_2 düzeltme katsayıları 1.0 olarak kabul edilir ve ince filmler için düzeltme katsayısı,

$$F_1 = \frac{t/s}{2\ln(2)} \quad (2.19)$$

olarak yazılır. Eşitlik (2.19)'de yer alan, t film kalınlığı ve s iğne mesafesini belirtir [59]. Eşitlik (2.19), (2.17)'de yerine yazıldığında ise öz direnç,

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \frac{V}{I} = 4.532 t \frac{V}{I} \quad (2.20)$$

eşitliği olarak yazılır. ROS değerinin belirlenebilmesi için eşitlik (2.20), daha önce belirtilen eşitlik (2.3)'de yerine yazılarak bulunur.

$$R = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = 4.532 \frac{V}{I} \quad (2.21)$$

Eşitlik (2.21)'de görülebileceği gibi ROS ölçümü kalınlıktan bağımsız olarak FPP cihazının kullanımıyla, doğrudan ölçüme olanak sağlamaktadır [59]. Tespit edilen ROS değeri üzerinden, belirlenen kalınlık değerine göre filmlerin öz direnç tespiti yapılır.

FPP yönteminin tek dezavantajı yüzeyi zedelemesidir; ancak bu zedeleme çok şiddetli olmamasına rağmen, aygıt üretimi için yeterli değildir. Bununla beraber, ölçüm öncesi sürekli tekrar edilen kalibrasyonlara ihtiyaç duymaması ile yarıiletken endüstrisinde uzun zamandır kullanılan ölçüm tekniklerinden biridir. FPP yöntemi, örneklerin haritalanması işlemini gerçekleştirmesi ile işlem kontrol cihazı olarak da ön plana çıkar.

2.4. X-Işını Temelli Teknikler

X-ışınları, kısa dalga boyuna sahip yüksek enerjili elektromanyetik ışımalardır. Bir dalga olarak düşünüldüklerinde, sinüs osilasyonu yapan elektrik alan olarak tanımlanabilir ve doğru açılarda ise zamana bağlı olarak değişen benzer manyetik çeşitliliğe sahiplerdir. Bir başka tanım ise, foton olarak anılan enerji parçacıklarıdır. Bu tanımlamadan, X-ışını foton enerjisi, dalga boyuyla ilişkili olarak,

$$\lambda = \frac{12.4}{E} \quad (2.22)$$

ile hesaplanır [63]. Eşitlik (2.22)'de yer alan, E X-ışını foton enerjisini keV biriminde ve λ ise dalga boyunu Angstrom (Å) biriminde temsil eder. X-ışınları, metal hedefin içinde elektronların uyarılmasıyla ortaya çıkmaktadırlar. Bakır hedef malzemesi 1,54 Å ile güçlü dalga boyuna sahiptir. Buna ek olarak, yüksek erime noktası ve ısı iletimi ile bakır iyi bir hedef malzeme olarak günümüz X-

ışını cihazlarında kullanılır. X-ışını kırılması genel olarak iki farklı işlemle adlandırılır: a) ara yüzeyde gerçekleşen kırılma ya da X-ışını yansıması; b) kristal örgülerinde gerçekleşen kırılma. Bu bölümün devamında, bu yöntemlerin teorilerinden ayrıntılı olarak bahsedildi [63-65].

2.4.1. X-Işını Kırınımı (XRD) ve Sıyırma Açısında X-Işını Kırınımı (GIXRD)

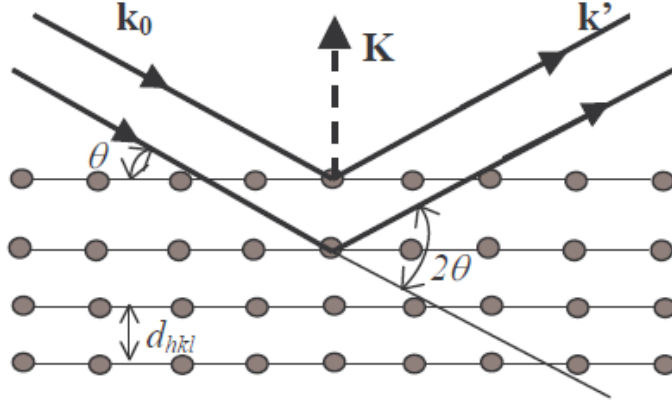
Bu yöntemde, aralarında bulunan faz farkı nedeniyle örgü düzlemlerinden saçılan X-ışını fotonlarından yararlanılarak, örneklerin kristal yapıları belirlenebilir. Yansıyan piklerin keskinliği, şiddeti ve pozisyonu sayesinde, atomik ölçüde örnek hakkında detaylı bilgi edinilir. Aşağıda yer alan Şekil 2.6 (a) için iki paralel ışının yaptığı yapıcı girişimin, kalınlığı d_{hkl} olan paralel kristal düzleminde elastik kırınımına uğraması gösterilmektedir. d_{hkl} kalınlığı,

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2.23)$$

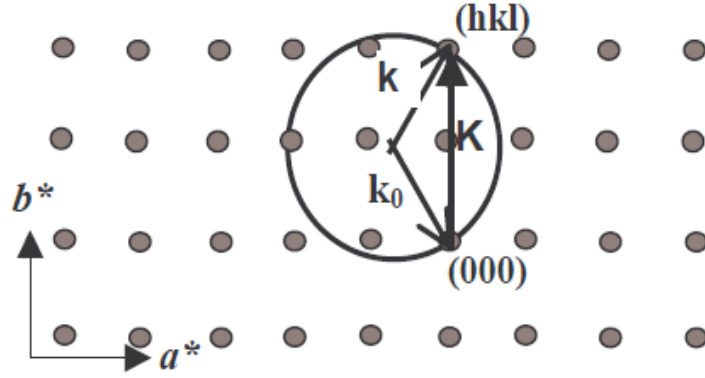
olarak belirlenir. Bu denklemde, λ dalga boyuna sahip X-ışınının örgü düzlemiyle yaptığı açı θ olarak belirtilmiştir. Bu denklem (2.23) Bragg yasası olarak adlandırılır [63]. Kristal kendini tekrarlayan birimlerden oluştuğu için yapılacak incelemeler için sadece tek bir birim hücreyi incelemek yeterli olur. Birim hücre $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ olmak üzere 3 birim vektörden oluşur. Bu vektörler kristal içinde kendini tekrar eden vektörler olarak tanımlanabilir. Buna bağlı olarak üç boyutlu periyodik yapı, bu birim hücrelerden oluşturularak Bravis örgüleri olarak adlandırılırlar [66]. R durum vektörü olarak tanımlanarak, $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ formunda gösterilirler. R durum vektöründe gösterilen, u , v ve w tam sayılar olup, örgü içinde yer alan bir birim hücre ile belirlenen başka bir birim hücre arasını tanımlar [63].

Yapılan X-ışını deneyleriyle, malzeme yapısı hakkındaki doğrudan bilgiler karışık (reciprocal) uzaydan doğrudan çıkarılabilmektedir. Bu noktada önemli olan, karışık uzay ile gerçek uzay arasında bağlantı kurulabilmesidir.

a)



b)



Şekil 2.6. a) Kristal düzlemindeki Bragg kırınımının şematik gösterimi; b) Bragg koşulunu sağlayan karışık uzaydaki Ewald yapısı [67].

$$\vec{a}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{b}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})} \quad \vec{c}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})} \quad (2.24)$$

Karışık uzay örgü yapısı, h , k ve l Miller indisleri olmak üzere, $\vec{G}$ pozisyon vektörü $\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ ile tanımlanır. Bu noktada karışık uzay gerçek uzayla aynı özellikleri taşıması gerektiğinden, her karışık uzay vektörü, gerçek uzayda sonsuz sayıda paralel örgü düzlemine karşılık gelir. Gerçek uzay vektörü, karışık uzay vektörü $\vec{G}$ ile aynı yönde karşılık bularak, örgü düzlem boşluğu

$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$ olarak tanımlanır. K saçılma vektörünün G karşıt uzay vektörüne denk olduğunda, Bragg kırınımı için istenen ara yüzey tanımlanmış olur. Karşıt örgü yapısı Ewald tarafından tanıtılmıştır ve Bragg'ın koşullarını görsel hale getirir [63, 65, 67, 68]. Yukarıda yer alan Şekil 2.6 (b)'de görüldüğü gibi, 2θ açısı gelen ışın ve kırılan ışın olarak bölündüğünde,

$$2|k_o| \sin \theta = |\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.25)$$

denklemini elde edilir. Denklem (2.25) Bragg yasasına uyumludur.

Atom pozisyonlarını ve Bragg şiddetini belirlemek için, tek bir elektrondan gerçekleşen X-ışını saçılımı ve sonucunda birim hücredeki bütün atomlar göz önüne alınmalıdır. J.J. Thompson'a göre, elektrondan saçılan ışımının şiddeti (I),

$$I = \frac{I_0 \cdot e^4}{m_e^2 \cdot r^2 \cdot c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.26)$$

denklemini ile verilir [63]. Denklem (2.26)'da, I_0 etki eden ışının şiddetini, e elektron yükünü, m_e elektronun kütlesini, c ışık hızını ve r ise sıçratılan elektrondan uzaklığını simgeler. Bununla birlikte, atomdan saçılan X-ışınlarının belirlenmesi için, atomik form faktörünün (f_o) tanımlanması gereklidir. Bu faktör, atomun içindeki elektron yoğunluk (ρ_e) dağılımının Fourier dönüşümü ve tek elektrondan saçılan normalize dalgaların büyüklüğü ile belirlenir. Atomik faktör f_o ,

$$f_o = \int_{V_{atom}} \rho_e e^{i\vec{K}\vec{r}} \cdot d^3r \quad (2.27)$$

ile ifade edilir. Bununla beraber radyal simetrik dağılım için f_o açısal olarak,

$$f_o = \int_0^{V_{Atom}} \rho_e(r) r^2 \frac{\sin(Kr)}{Kr} dr \quad (2.28)$$

denklemleri ile belirlenir. Bu denklemde (2.28), $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$ olarak verilir. Denklem (2.28)'de, $r \rightarrow 0$ için $\sin(Kr)/Kr = 1$ ve f_0 atom içinde yer alan elektronların sayılarına eşit olacaktır ve faz farklılıkları haricindeki saçılmaları ifade eder. Yukarıda yer alan kabul, $K \rightarrow 0$ için de geçerlidir. Saçılma vektörü K 'nin artışı ile düşük f_0 değerleri elde edilir. Bu nedenle, saçılan ışının şiddeti, geliş açısının artmasına bağlı olarak azalır. Atomik form faktöründeki aykırılıkların düzeltilmesi için etkin saçılma faktörü,

$$|f|^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2 \quad (2.29)$$

olarak yazılır. Bu denklemde (2.29), $\Delta f'$ gerçel, $\Delta f''$ sanal ise terimleri ifade eder.

Atomdan sonra gelen en büyük saçılma birimi, birim hücredir. Hücre içindeki her atomdan ve pozisyonundan dolayı fazdan saçılma gerçekleşir. Birim hücreden, faz farklılıkları sonucunda saçılan dalgalar için yapı faktörü (F) tanımlanır. Yapı faktörü F ,

$$F(\vec{K}) = \sum_j f_j e^{i\vec{K}\vec{r}_j} \quad (2.30)$$

denklemleri ile tanımlanır. Bu denklemde, f_j , $\vec{r}_j$ pozisyonundaki atomun atomik form faktörüdür. Böylelikle düzlemde kırınım için yapı faktörü

$$F_{hkl} = \sum_j^n f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.31)$$

olarak belirtilir. Bu denklemde n birim hücredeki atom sayısını vermektedir. $|F_{hkl}|^2$, Bragg yasasıyla tanımlanmış yönde bulunan birim hücredeki bütün atomlardan gerçekleşen kırınım şiddetiyle orantılıdır. Yukarıdaki denklem (2.31) ile, beklenen ve koordinatı belli olup atomların yer değiştirmesinden kaynaklı yasaklı piklerin belirlenmesi daha kolay hale gelir. Bir diğer sonuçta, atomların

pozisyonlarının sadece şiddeti etkilemesi ve kırınımına uğrayan ışının yönünün değişmemesidir [63, 65, 67, 68].

Bu faktörlere ek olarak başka faktörler de şiddeti etkilemektedir. Bu faktörler, termal titreşimler, çarpım, Lorentz polarizasyon ve soğurma faktörleridir. Örneğin Debye ve Waller, atomik saçılma faktörü içinde sıcaklığın etken olduğu B parametresini tanımlamışlardır. Bu şekliyle atomik saçılma faktörü f ,

$$f = f_o \exp\left(-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.32)$$

şeklinde yazılır. Bu denklem (2.32)'de $B = 8\pi^2 u^2$ olarak tanımlanır ve u titreşim büyüklüğünü belirtir. Polikristal yapıdaki malzemeden kırınımına uğrayan ışının bütün bu faktörleri kapsayan toplam şiddeti I_{tot} ,

$$I_{tot} = \int [I(\theta) - I_B] d\theta = I_o \cdot C \cdot LP \cdot B \cdot A \cdot A_a \cdot F_{hkl}^2 \cdot n_{hkl} \cdot p_{hkl} \quad (2.33)$$

denklemini ile tanımlanır. Bu denklem (2.33)'de, I_o gelen X-ışınının şiddeti, tek elektron için saçılım sabiti, LP Lorentz-polarizasyon faktörü, B sıcaklık faktörü, A saçılım hacmine ve soğurmaya bağlı faktör, A_a detektör ve kaynak arasındaki örnek yüzeyi için doğurma faktörü, F_{hkl} yapı faktörü, n_{hkl} kristal örgüdeki eşdeğer düzlemlerin sayısı ve p_{hkl} kristal kesrinde karşıt örgünün saçılım vektörüne paralelliğinin karşılaştırma faktörüdür [63, 65, 67, 68].

X-ışını kırınım spektrumundan çıkarılabilen nicelikler, açısal pik pozisyonu, FWHM ve toplam şiddet olarak sıralanabilir. Bu niceliklerle örnek hakkında yapısal bilgiler belirlenebilir. Bu bilgilerle, atomlar arası mesafe, tanecik büyüklükleri, yönelim ve stres tespiti yapılabilir.

Örgü sabitleri, simetrinin karakteristik özellikleri ve birim hücrenin boyutları, ölçülen açısal pozisyon θ 'nın Bragg denkleminde yerine konulmasıyla belirlenebilir. d boşlukları, fazlar, daha önce yapılan çalışmalarda toz kırınım dosyaları yardımıyla, bilgisayar programları kullanılarak belirlenebilir.

Yansımalar dizini Miller indisleri kullanılarak oluşturulmakta ve bu tip programlar yardımıyla, yapısal özelliklerin belirlenmesi sağlanır.

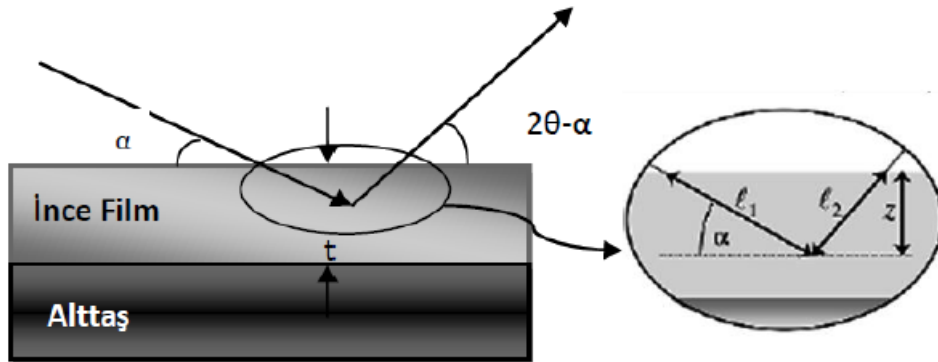
Tanecik büyüklükleri ise, X-ışınlarının pik genişliklerine bağlı olarak hesaplanabilir. FWHM için pik açısı θ kullanılarak Scherrer denklemi,

$$FWHM = \frac{0,89 \lambda}{L_{hkl} \cos \theta} \quad (2.34)$$

ile verilir. Bu denklem (2.34)'de yer alan L_{hkl} tanecik boyutudur. Tek kristal ince filmlerde L_{hkl} film kalınlığına eşit olur.

Belli yönde (texture) tercihli film büyümesi, olağan XRD taramasıyla ve daha önce belirlenmiş toz numunelerinin pik şiddetleriyle kıyaslanması ile belirlenir. Buna rağmen, tercihli yönelimin tam belirlenebilmesi için “Pole Figure” ölçüm yönteminin kullanılmasına ihtiyaç vardır. Bu yöntemle, Bragg reflekslerine göre tanecik yöneliminin dağılımını ve seçilen Bragg yansımalarının görüntülenmesiyle yer değişikliklerini, kaymaları ve dönmeleri ölçülebilir [63, 65, 67, 68].

GIXRD tekniği, Marra, Eisenberger and Cho tarafından 1979 yılında geliştirilmiştir. Gelen ışın yüzeyle yaptığı kritik tam yansıma açısından daha düşük açılarda, sadece birkaç nanometrelik derinliğe nüfuz eder (Şekil 2.7) ve böylelikle düşük açılarda gelen ışın ile kırınım demeti elde edilir.

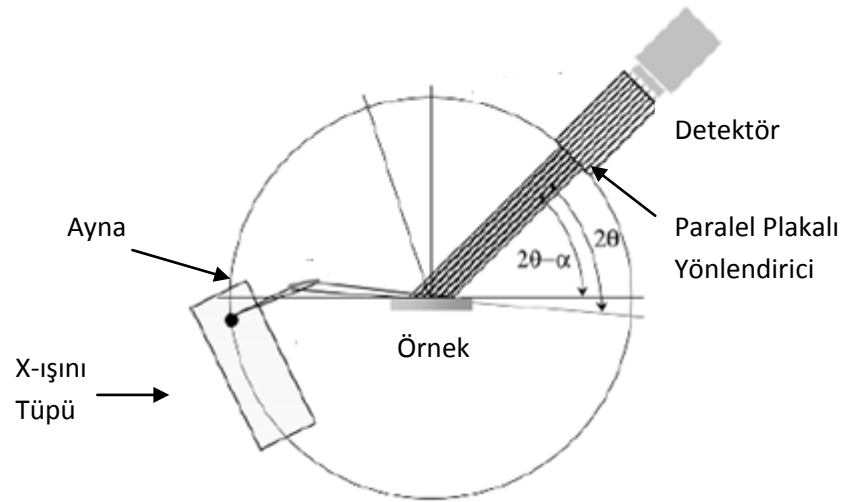


Şekil 2.7. GIXRD geometrisinin şematik gösterimi [69].

GIXRD deneyleri, Şekil 2.8’de gösterilen deneysel kurulumu ile gelen X-ışını demetinin film yüzeyi ile 1° ya da daha düşük açılarda olması ve detektörün film yüzeyine yatay ve paralel olarak örgü düzleminden gelen kırınım demetini toplaması ile gerçekleşir. Çok düşük açılarda gelen ışının ancak birkaç nanometrelik derinliğe inmesiyle, alttaştan gelebilecek yüksek şiddetteki yansılardan kaçınılmış olur. Dolayısıyla, küçük hacimli rastgele yönelmiş polikristal yapıda tanecikler daha hassas şekilde yüksek şiddet elde edilerek ölçülür [69]. İnce filmlerde, GIXRD yöntemi ile yapı hakkında bilgilerin elde edildiği kalınlık t_α ,

$$t_\alpha = \frac{1}{\mu k_\alpha} + \frac{t}{1 - \exp(\mu t k_\alpha)} \quad 2.35$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte yer alan k_α GIXRD için kurulum faktörü, μ azalma faktörü ve t ise filmin kalınlığını belirtir [69].



Şekil 2.8. GIXRD yöntemi için en sık kullanılan Bragg-Bretano geometrisine sahip difraktometre konfigürasyonu [69].

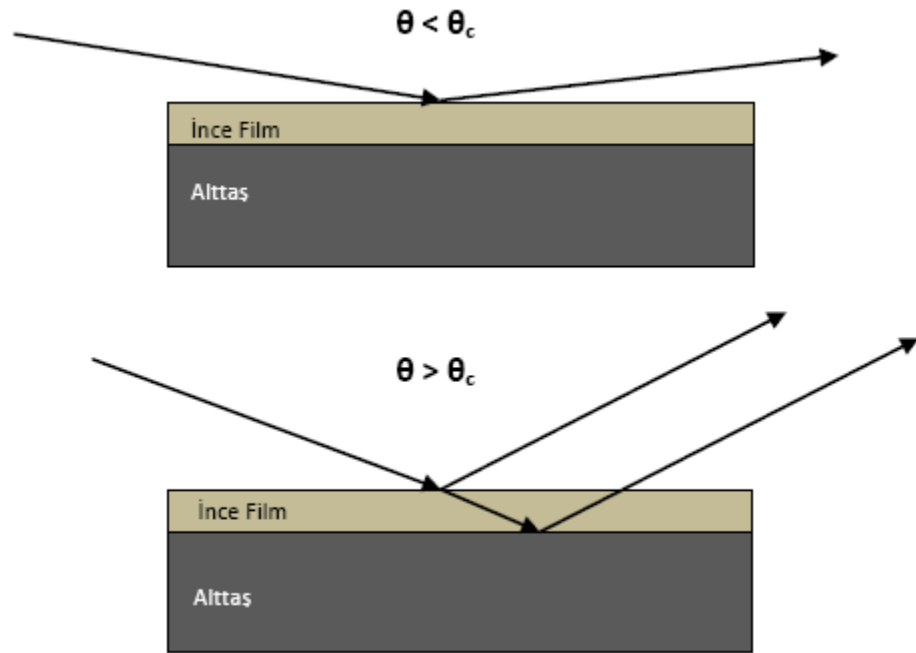
2.4.2. X-Işını Yansıma

X-ışını temelli tekniklerden biride X-ışını yansıma (X-Ray Reflectivity, XRR) tekniğidir ve X-ışını kırınımından bağımsızdır. Aksine XRR kullanımı, optik Elipsometriye benzer olarak, örneklerin kompleks indislerinden kırılan,

sanal ve gerçek kısımların belirlenmesi ile kullanılabilir. Her iki yöntem arasındaki en büyük fark, ışınının sahip olduğu dalga boyunun büyüklüğüdür. Bu nedenle, istenilen detaylı bilgiler ancak düşük açılarda gelen X-ışınlarının uygulanmasıyla rahatlıkla elde edilir [69].

XRR tekniği, tek ve çoklu tabakaların, elektron yoğunluğunu, kalınlığını ve pürüzlülüğünü belirlemek için kullanılan, temassız ve yüzeye zarar vermeyen bir teknik olarak uzun zamandır kullanılır. XRR tekniğini ince tabakaların yüzey ve ara yüzey üzerine yapılan çalışmalarda, hangi kristal yapısına sahip olursa olsun atomik boyutlu çözünürlüklerde uygulamak mümkündür [70].

XRR tekniği, X-ışınının karşıt örgüde (000) noktası ile aynı düzlemde saçılması prensibi üzerine geliştirilmiştir. XRR tekniği için deneysel kurulum Şekil 2.9’da şematik olarak gösterilir [70].



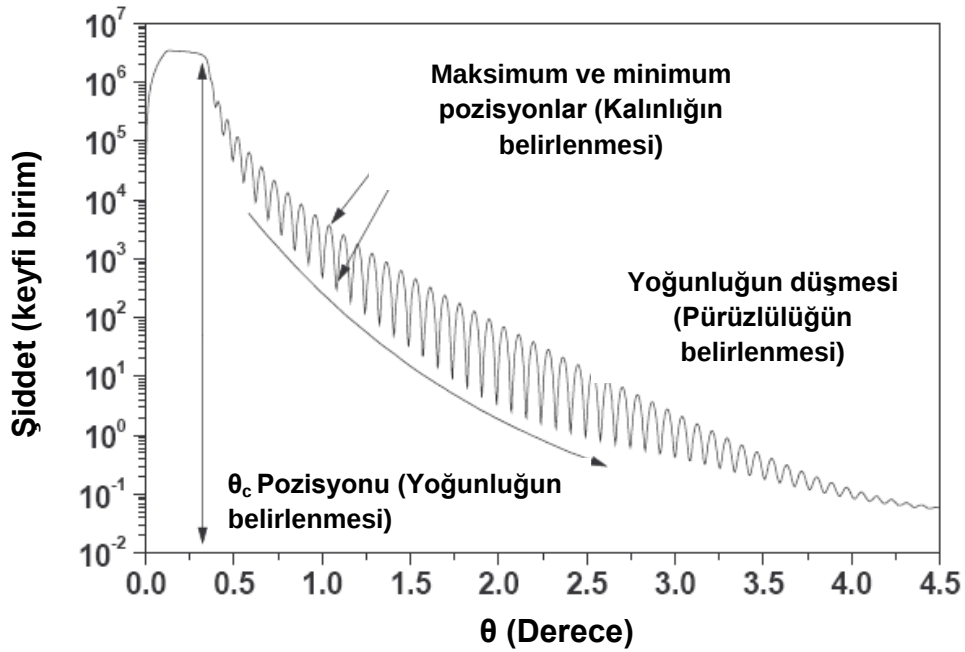
Şekil 2.9. X-ışının geliş açısının kritik açıdan küçük ve büyük olduğu durumların şematik gösterimi [70].

X-ışınları için, numunenin kırılma indisi havanın kırılma indisinden daha düşüktür. Böylece ışının bütününün ortamdan yansımaları için, kritik açıdan (θ_c) daha düşük geliş açısına sahip olmalıdır. Kritik açı θ_c ,

$$\frac{\theta_c^2}{\rho} = \frac{r_e \lambda^2}{\pi} \quad (2.36)$$

ifadesiyle belirlenir. Denklem (2.36)'da yer alan r_e klasik elektron yarıçapı ($2,82 \times 10^{-15}$ m) ve λ ise X-ışınının dalga boyunu ifade eder. Geliş açısının kritik açıdan büyük olduğu durumlarda, farklı iki ortam için ışığın kırılma ve yansımısını belirten Fresnel yasası⁸ geçerlidir ve yansıma şiddeti düşer [70].

X-ışını yansıdığı, düz alttaş üzerinde yer alan, farklı ara yüzey, tekli tabakalar ve çoklu tabakalardan gelen farklı elektron yoğunluklarına göre Şekil 2.10'da görülebileceği gibi osilasyonlar (Kiesing saçakları) oluşur. Saçak büyüklükleri, yüzey ya da ara yüzey pürüzlülüğüne ve malzemenin elektron yoğunluğuna göre değişim gösterir [70].



Şekil 2.10. Alttaş üzerine büyütülmüş ince filmler için tipik XRR eğrisi. Filmlerin, yoğunluk, kalınlık ve yüzey pürüzlülükleri, kritik açı, osilasyonların periyodu ve şiddete bağlı olarak hesaplanmaktadır [61].

Tekli tabakalar ya da periyodik çoklu tabakaların kalınlıkları, Bragg yasasının yeniden düzenlenmesiyle belirlenir. Buna göre

⁸ Fresnel yasasıyla ilgili olarak daha detaylı bilgi L.G. Parrat 'ın "Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays" çalışmasında bulunabilir [71].

$$m\lambda = 2t(n^2 - \cos^2\theta_m)^{1/2} \quad (2.37)$$

ifadesiyle yazılır. Denklem (2.37)'de yer alan, m kırınım mertebesini, t film kalınlığını ya da çoklu tabakanın periyodunu, n filmin kırılma indisini ve θ_m geliş açısını temsil eder. XRR tekniği ile basit sistemlerde doğrudan yapılan işlemlerle modellemeye gerek kalmadan istenilen bilgilerin elde edilmesi mümkündür. Örneğin film kalınlığının (t) belirlenmesi, saçakların maksimum noktasındaki açıya bağlı olarak aşağıda yer alan denklem (2.29) ile bu tespitin yapılması mümkün olur [70].

$$t = \frac{\lambda}{2(\theta_m^2 - \theta_{CL}^2)^{1/2}} \cdot m \quad (2.38)$$

Bu denklemde (2.38) yer alan θ_c malzeme için kritik açıyı temsil eder. Ayrıca kalınlığın belirlenmesi için gerçekleştirilen diğer bir uygulamada Fourier dönüşüm (transform) yöntemidir. Kinematik olarak yapılan tahminle, saçılan yoğunluk toplam saçılma büyüklüğünün karesi olarak ifade edilir [70]. Yansıma R ,

$$R = \frac{4\pi r_e^2}{q_z^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) \exp(-iq_z z) dz \right|^2 \quad (2.39)$$

ile belirlenir. Denklem (2.39)'da yer alan, r_e elektronun yarıçapı ve q_z momentum transferi $(4\pi/\lambda)\sin\theta$ 'yı simgeler. Yansıma, Fourier dönüşüm ile elektron yoğunluğu ile ilişkilendirilir [70]. Böylece bu dönüşüm sonrası yansıma,

$$R = R_F \left| \frac{1}{\rho_s} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho(z)}{dz} \exp(-iq_z z) dz \right|^2 \quad (2.40)$$

denklemini ile ifade edilir. Denklem (2.40)'da yer alan $R_F = (4\pi r_e \rho_s)^2 / q_z^2$ Fresnel yansıması ve ρ_s elektron yoğunluğudur. R/R_F ise, elektron yoğunluğunun düzeltme katsayısıdır.

Böylece, yansıma eğrisine uygulanan Fourier dönüşümü ile tabakanın ya da çoklu tabakaların kalınlıkları hesaplanabilir. Fakat, kompleks yapılar söz

konusu olduğunda bu yöntemler kullanışlı değildir ve modelleme yapılmasına ihtiyaç duyulur [70].

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde, VO_x ince film üretimi ve karakterizasyonu için kullanılan deneysel yöntemler ele alındı. VO_x ince filmler, Si/SiO₂ alttaş malzemesi üzerine DC-MRS tekniği kullanılarak üretildi. Karakterizasyon yöntemleri olarak, yapısal özellikleri ve filmlerin kalınlığının belirlenmesi için X-ışını temelli teknikler olan XRD, GIXRD ve XRR teknikleri, elektriksel özelliklerin belirlenmesi içinse FPP yöntemi kullanıldı. Bu bölüm içinde detaylarıyla, alttaş malzeme seçimi, numune temizlik işlemleri, üretim ve karakterizasyon cihazlarının etkin şekilde kullanılması için gerekli özelliklerin anlatıldığı bilgilere yer verildi.

3.1. Alttaş Seçimi

İnce filmler nadiren serbest halde olarak kullanılır, çoğunlukla biriktirildiği alttaş malzemeye birbirlerine çok kuvvetli bağlıdırlar. Bu şekilde, filmin kendisi ve alttaştan meydana gelen gerçek bir sistemdir. Alttaş malzemenin filmde oluşan birçok stresin kaynağı olduğu bilinir. Alttaşın aynı şekilde, filmdeki birçok özelliği etkilemesi de mümkündür. Örneğin, alttaşın dielektrik sabiti filmde geçen elektriksel sinyallerin hızını etkiler. Dolayısıyla, alttaş malzemenin seçimi gelişmiş güzel olamaz. Örneğin termal stres düşük tutulmak istenebilir ya da malzemenin yüzey özelliklerinin geliştirilmesine ihtiyaç olabilir. Bunlar alttaş seçiminin birçok gerekli şartlarından sadece ikisidir. Bununla beraber, son zamanlarda mikroişlemci ve aygıtlarda, yaygın ve etkin olarak Si temelli alttaş malzemeler kullanılır [72].

Günümüzde mikro elektronik cihazlarda Si temelli teknolojinin kullanılmasının nedenlerinden biri, Si üstündeki verimli yalıtkan oksit tabakanın yonga bileşenli devre elemanlarındaki yeteneğinden kaynaklıdır [72]. Si n tipi ya da p tipi yarıiletken tabakasının üzerine büyütülen tabakalar elektriksel olarak alttaştan izole olurlar [59]. Si üzerine büyütülen SiO₂ tabakası ise yalıtkan özelliğinin yanı sıra stressiz olarak filmin büyümesine yardımcı olur. Genel olarak, SiO₂ tabakası kontrollü ortamlarda termal oksidasyon metodu kullanılarak üretilmektedir. Bu oksidasyon şekli 850-1050°C ye kadar yükseltilebilir ocaklarda biriktirilerek oluşturulur. Isıl olarak üretilen oksitler için kontrol edilebilir yeni metotlar ise halen denenmektedir. Çünkü bu oluşturulan oksit filmler amorf

yapıdadır ve birçok karmaşık hasar yapıları bulunur. Bu kusurların çoğunluğu tanımlanmış olmasına karşın, birçoğu da tanımlanamamıştır [66].

Bu tez çalışmasında ince film üretimi için kullanılan Si/SiO₂ alttaş malzeme temsili gösterimi Şekil 3.1’de verildi. 3 inç (76,2 mm) çapında, n tipi, fosfor katkılı, <100> yönelimine sahip, 1-30 ohm.cm öz direnç aralığında, ön tek yönü 1000 nm’lik termal oksitle kaplı, oksitli yüzeyi parlatılmış, arka yüzeyi ise dağlanmış ve toplam kalınlığı $381 \pm 0,25$ µm olacak şekilde tercih edildi.

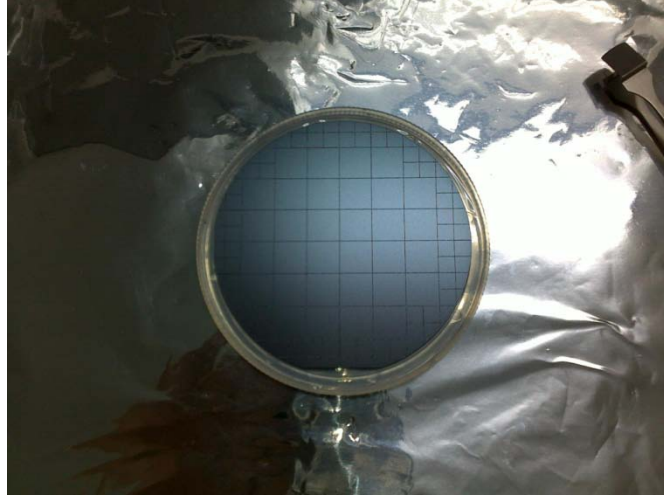


Şekil 3.1. Si/SiO₂ alttaş malzemesi

3.2. Numune Hazırlama ve Temizleme İşlemi

Si/SiO₂ alttaş malzemesi, temizleme işlemine alınmadan önce 10x10 mm² ve 5x5 mm² boyutlarında Şekil 3.2’deki gibi lazerle kesilerek, üretim sayısının arttırılması, maliyet azaltılmasının yanı sıra, kullanılan analiz metotları için uygun geometrisi ile hızlı ve etkin analizlerin yapılabilmesi sağlandı.

Bu boyutlarda kesilen numunelerin temizleme işlemi düzgün ve sistematik olarak gerçekleştirildi. Çünkü elde edilecek filmlerde oluşabilecek kusur ya da pürüzlülükler için alttaş malzeme üzerindeki kir ve tozların etkisi film üretimini etkileyen en önemli unsurdur. Bu kusur ve pürüzlülükler filmin bütün özelliklerini etkiler. Bu nedenle alttaş malzemesi, organik kirler ve ortamdan gelen tozların giderilmesi için, 10 dakika boyunca önce % 99,5 saflıkta Sigma Aldrich marka aseton ile ardından da 10 dakika boyunca % 99,8 saflıkta Reidel marka etil alkolle ultrasonik banyoda temizlendi. Ultrasonik banyoda temizlenen numuneler saf suyla temizlenerek ve % 99,999 saflıkta nitrojen gazı ile kurutulduktan sonra özel olarak tasarlanan tutuculara yerleştirildi.



Resim 3.1. Lazerle yapılan kesme işleminin ardından Si/SiO₂ alttaşının arka yüzeyinin görüntüsü.

3.3. VO_x İnce Filmlerin Üretimi

Bu tezde yer alan VO_x ince filmlerin üretimi için kullanılan sıçratma sistemi, sistemin özellikleri ve üretim süreci bu bölümün devamında, Magnetron Reaktif Sıçratma Sistemi ve Üretim Süreci başlıkları altında detaylı olarak anlatıldı.

3.3.1. Magnetron Reaktif Sıçratma Sistemi

Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülen VO_x ince filmlerin üretimi için, Doç.Dr. R. Mustafa Öksüzoğlu tarafından tasarımı yapılan Bestec GmbH, Berlin, Almanya üretimi sıçratma sistemi kullanıldı. Sıçratma işleminin gerçekleştiği vakum odacığına entegre olarak araları vana sistemiyle ayrılmıştır. Bu şekliyle, yükleme odacığı ile vakum ortamı bozulmadan 12 adet film üretim imkânına sahiptir. Sistem içinde 4 adet katot bulunarak, tek tabaka filmlerin yanı sıra çoklu tabakalarında üretimi mümkün olur. Katotların üzerinde yer alan hedefler, 50,8 mm çapında ve 3,175 mm kalınlık boyutlarına sahiptir. Sıçratma sisteminde yer alan magnetler su soğutmalı Cu blok içinde konumlandırılmıştır. Sıçratma sisteminin içinde bulunduğu odacığın içinde vakum ortamının sağlanması için kullanılan vakum sistemi, normal dönüş hızı 5000 dk⁻¹ ile Pfeiffer marka TMU 521 model turbo moleküler pompa ve ön vakumlama işlemi için ise, dönüş hızı

1725 dk⁻¹ Varian marka SH-110 model sarmal (scroll) pompa kullanıldı. Vakum odacığının üretim öncesi basıncı, 3×10^{-8} mTorr olarak, Pfeiffer marka PKR 261 model ölçüm aygıtı (gauge) ile belirlendi. DC sıçratma işlemi ve plazma oluşumu için güç kaynağı olarak, Maris marka güç kaynağı sistemi tercih edildi. Kullanılan sıçratma sisteminin, sıcaklık, gaz akışı, hedef-alttaş yükseklik mesafesi, basınç, güç ve akım gibi bütün parametrelerinin kontrolü bilgisayar üzerinden yapıldı.

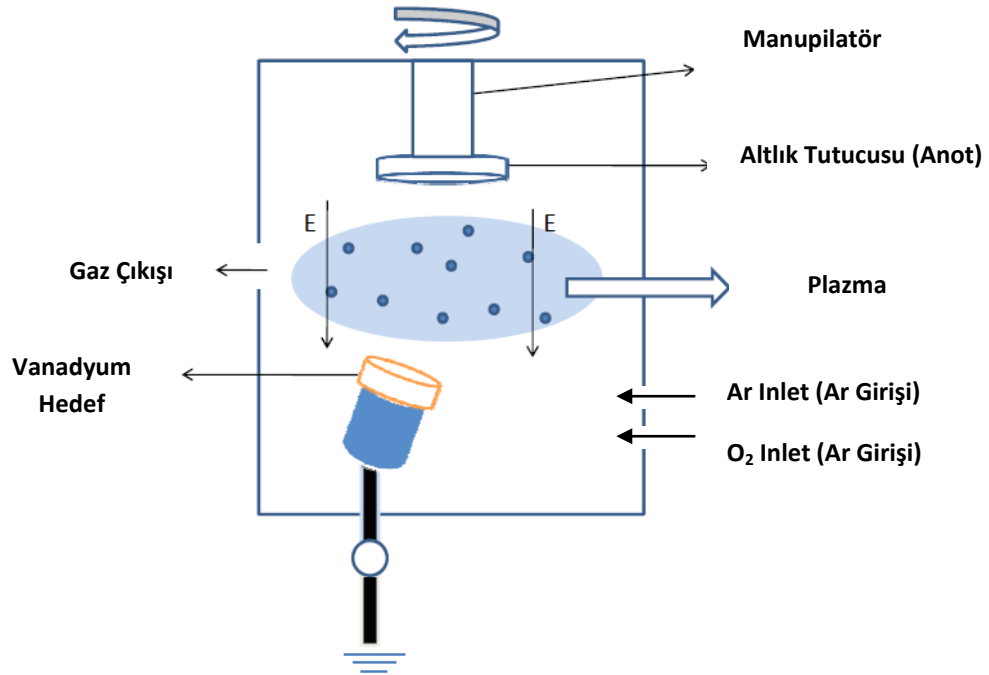
3.3.2. Üretim Süreci

Üretim işlemi yapılmadan önce, sistemin içinde bulunduğu vakum odacığı kapatılıp vakum altına alınarak, 12 saat boyunca dışarıdan ısıtma işlemine maruz bırakıldı. Bölüm 2’de bahsedildiği gibi üretim öncesi sıçratma sisteminin yer aldığı ortamın basıncının, sıçratma işlemine doğrudan etkisi bulunur. Dolayısıyla istenen sistemin basıncının çok düşük seviyelerde olmasıdır. Sisteme entegre yükleme odacığı, sıçratma işleminin gerçekleştiği vakum odacığını her işlem için açılmasına gerek kalmadan hızlı ve seri üretim yapılmasına imkan sunar. Yükleme odacığına, alttaş malzemelerin yer aldığı tutucuların yüklenmesinin ardından, vakum altına alınmış ve sıçratma işleminin gerçekleştiği vakum odacığı ile aynı basınç değerlerine gelmesiyle aradaki vana açılarak, alttaş tutucusu sıçratma sistemine aktarıldı. Arada bulunan vananın tekrar kapanması ve altlığın sisteme yüklenmesiyle, sıçratma işlemi için sistem hazır hale getirildi.

Kullanılan sıçratma sisteminin içinde, bir sonraki sayfada yer alan sistemin şematik gösterimi Şekil 3.3’de görüldüğü gibi katotta bulunan %99,99 saflıkta Kurt-Lester marka Vanadyum hedef malzeme açılı olarak alttaş malzemeye yönlendirilmiştir. Açılı yönlendirme ile filmi düzgün biçimde üretebilmek için sistemde bulunan manipilatör yardımıyla alttaş malzeme sabit hızla döndürülerek film üretimi gerçekleştirildi.

Sistem basıncı istenilen $2,8 \times 10^{-8}$ mTorr seviyelerine gelmesinin ardından, sıçratma gazı olarak %99,9999 saflıkta Air Products marka Argon gazı tercih edildi. Filmler büyütülmeden önce, vakum odacığındaki su buharını azaltmak ve biriktirme işleminden önce hedef malzeme yüzeyini temizlemek için, hedef malzeme 15 dakika boyunca iyon sıçratma işlemiyle temizlendi. Reaktif

sıçratma işleminde sık sık karşılaşılan bu problemin nedeni hedef, plazma içindeki gazların reaksiyonları sonucunda iletken olmayan hale gelmesi ve yüzeydeki şarjlanma sonucunda yüzey üzerinde arklar oluşabilmesidir. Oluşan arklar nedeniyle hedef işlevini yitirebilir ve işlem gerçekleşemeyebilir. Yapılan hedef temizleme işleminin ardından, sistem basıncının istenilen değerlere ulaşmasından sonra, reaktif ortamın sağlanmasında %99,9999 saflıkta Air Products marka Oksijen gazı kullanıldı.



Şekil 3.2. DC-Magnetron Reaktif Sıçratma sisteminin şematik olarak gösterimi.

VO_x ince filmlerin DC-MRS sistemi ile üretimi için, bir sonraki sayfada Çizelge 3.1’de görülebileceği gibi, reaktif gazın sıçratma gazına oranı %10 ve %40 O₂/Ar aralığında ve hedef film kalınlığı 20 nm ve 80 nm aralığında değiştirilerek gerçekleştirildi

Çizelge 3.1. % 10 ve % 40 O₂/Ar aralığında ve hedef film kalınlığı 20 nm ve 80 nm aralığında değiştirilen VO_x ince filmlerin üretim planı.

VO _x Kaplama İçin Üretim Planı		
Film No	O ₂ /Ar (%) Oranı	Hedef Kalınlık
1	10%	20
2		30
3		40
4		50
5		60
6		70
7		80
8	15%	20
9		30
10		40
11		50
12		60
13		70
14		80
15	20%	20
16		30
17		40
18		50
19		60
20		70
21		80
22	30%	20
23		30
24		40
25		50
26		60
27		70
28		80
29	40%	20
30		30
31		40
32		50
33		60
34		70
35		80

3.4. VO_x İnce Filmlerin X-Işını Ölçümleri

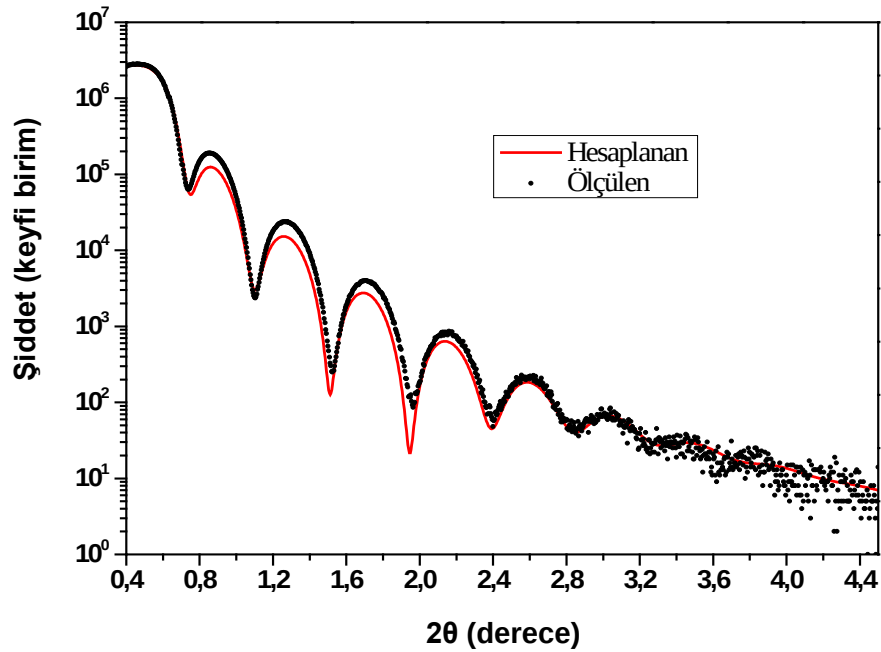
X-ışını deneyleri için, Şekil 3.4’de görülen Bruker D8 Advance marka X-ışını ölçüm cihazı kullanıldı. Sistem bütünüyle bilgisayarla kontrol edilir ve istenilen ölçüm tipine (moduna) bağlı olarak farklı yapılandırmalar kullanılabilir. Sistem Cu-K α tüpüne, Bragg-Bretano ve sıyırma açısı geometrisine sahiptir. X-ışını demeti, örnek üzerine çizgisel ya da nokta odaklı olarak gelebilir. Cihazda program kontrollü ve elle değiştirilebilen yarıklar (slit) bulunur. XRD ve GIXRD teknikleri filmlerin faz ve yapılarını belirlemek için uygulanırken, sisteme sonradan eklenen vakumlu tutucu ile uygulanabilen XRR tekniği filmlerin kalınlığını belirlemek için kullanıldı. Devam bölümlerinde, bu tekniklerin uygulamalarıyla ilgili detaylı bilgilere yer verildi.



Resim 3.2. Bruker D8 Advance marka X-ışını ölçüm cihazı.

3.4.1. XRR Ölçümleri

İnce filmlerin, yoğunluk, pürüzlülük ve kalınlık gibi özelliklerin belirlenebildiği bu tekniğin en büyük zorluğu örnek hizalama sürecidir. Bragg-Brentano geometrisine sahip X-ışını cihazında, yatay olarak vakumlu tutucu üzerinde hizalanan örnek için X-ışını sabit tutularak goniometre boyunca sadece örneğin z ekseninde hareketine izin verilerek, kaynak-örnek-detektör düzleminde, ışının örneğin tam ortasına gelmesi için, örnek yükseklik taraması yapılmıştır. Ardından Omega (ω) taramasının gerçekleştirilmesi gerekir. Yapılan bu tarama sırasında, detektör sabit tutularak $2\theta = 0,4^\circ$ olacak şekilde, kritik açığa yakın tarama yapılmalıdır. Bu tarama sonucunda ortaya çıkan eğri, Rocking-Curve eğrisi olarak bilinir ve örnek hizalanmasının doğruluğu hakkında bilgi alınır. Bu doğruluk sağlanana kadar işlem tekrar edilir. Ayrıca bu eğri ile örnek yüzeyindeki eğim de belirlenir. İstenilen Rocking-Curve eğrisinin tespit edilmesinin ardından yapılan yansıma taraması ile Şekil 3.5’ de görülen VO_x ince filmlerin örnek XRR eğrisi üzerinde, Leptos programı kullanılarak modelleme yapılabilir.



Şekil 3.3. VO_x ince filmleri için örnek XRR eğrisi. Kalınlık, yoğunluk, yüzey ve ara-yüzey pürüzlülükleri modellenerek hesaplanabildiği gibi, Fourier dönüşüm metodu yardımıyla kalınlık gibi niceliklerin doğrudan tespiti yapılır.

Leptos programı yardımıyla ayrıca, Bölüm 2.4.2’de detaylı olarak bahsedilen Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak kalınlık, tahmini ölçeklerde ve hızlı olarak belirlenir. Bu tez çalışmasında, üretilen VO_x ince filmlerin kalınlıkları Fourier dönüşüm yöntemiyle belirlendi.

3.42. XRD ve GIXRD Ölçümleri

XRD ölçümleri için, XRR ölçümlerinde olduğu gibi ışının örneğin tam ortasına gelmesi için, örnek yükseklik taraması yapıldı. Kırınım için, Cu-K α kaynağından çıkan $\lambda = 1,54$ Å dalga boyu kullanılmış, X-ışını güç kaynağı için akım ve gerilim değerleri, 40 mA ve 40 kV’da sabit tutuldu. Faz analizi için, locked-coupled ($\theta - 2\theta$ geometrisi) modu kullanıldı. Bu modda, 10° ve 70° arasında, 0,05 °/adım ve 7 s/adım sinyal zamanıyla 2 saat 20 dakikalık ölçümler gerçekleştirildi.

GIXRD ölçümleri için, örnek sıyırma açısında sabitlenerek filmler için uygun ω değerinin belirlenebilmesi için, $\omega < 1^\circ$ olmak üzere tarama yapıldı. Bu geometri ile yapılan ölçümlerde, yüzeye paralel düzlemlerden başka farklı düzlemlerden gelen Bragg yansımaları ortaya çıkar ve alttaştan bir kırınım şiddeti gelmediği için sadece filmin yapısı analiz edilir. Bu duruma ek olarak, sinyal gürültü oranını azaltmak için sıyırma açısıyla gelen ışın, örneğe daha az etki ederek, elde edilen kırınım deseni yüzeye yakın bölgeden alınır. Bununla beraber, gelen farklı açılara bağlı olarak örneğe nüfuz eden ışının etki ettiği derinliğin değişebilme imkânı bulunur. Sıyırma açısıyla gelen X-ışını geniş hacme etki ederek, detektöre gelen ışının şiddetin yüksek olması sağlanır. Dolayısıyla beklenen bütün pikler bu şekilde kolayca belirlenir.

Bragg-Bretano geometrisinde gerçekleştirilen GIXRD ölçümleri için, XRR ve XRD ölçümlerinde olduğu gibi öncelikle örnek yükseklik taraması yapılarak, ışın filmin tam ortasına gelecek şekilde ayarlandı. Ardından, sabit tutulmuş ω açısında detektör taraması (detector scan) modu kullanıldı. Bu modda X-ışını güç kaynağı akım ve gerilim değerleri, 40 kV ve 40 mA, 10° ve 70° arasında, 0,05 °/adım ve 6 s/adım sinyal zamanıyla tarama yapıldı.

Yapısal ölçümlerden elde edilen veriler ile yapısal özelliklerin belirlenmesi için Bruker D8 Advance X-ışını cihazı için üretici firma tarafından geliştirilen Topas yazılımı kullanıldı.

3.4. Elektriksel Ölçümler

Üretilen VO_x ince filmlerin elektriksel karakterizasyonu, Şekil 3.6'da görülen Lucas Labs marka Pro4-4000 model FPP cihazıyla gerçekleştirildi. Cihaza bağlı, Keitley 2400 marka güç kaynağı ve bilgisayar bulunmaktadır. Sistemin minimum ve maksimum direnç aralığı $1\text{ m}\Omega$ ve $1\text{ M}\Omega$ 'dir. Kullanılan iğneler Osmiyum Karbür ve Tungsten malzemesinden üretilmişlerdir. İğneler arası mesafe 1,016 mm'dir. İğneler Osmiyum'dan yapılmış olup filmin üzerine uyguladığı en yüksek kuvvet 85 gram'dır.

Ölçümler için öncelikle FPP düzeneğinin altına yerleştirilen numuneye FPP'nin yaklaştırılması ile iğnelerle filmin yüzeyine temasının sağlanır. Ardından öz direnç ölçümü için yazılıma girilen kalınlık değeriyle beraber, bilgisayar güç kaynağını otomatik olarak kontrol ederek belirli adımlarda farklı akım değerlerini girmesiyle örnek için en uygun akım değerini belirlemeye çalışılır. Böylece belirlenen akım değerine karşılık bulunan gerilim değeriyle, V/I ölçümü alınır.



Resim 3.3. VO_x ince filmlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan FPP sistemi.

VO_x ince filmlerin XRR eğrilerine Fourier dönüşüm metodu uygulanarak belirlenen kalınlık değerlerinin sistemin yazılımına girilmesi ve sonrasında başlatılan ölçüm sonucunda ROS ve öz direnç değerleri nitel (quantitativ) elde edildi.

İnce filmlerin sıcaklığa bağlı direnç değişiminin belirlenebilmesi için, Şekil 3.7’da görülebilen sisteme entegre edilen soğutmasız ısıtıcı ile filmin yüzeyindeki sıcaklığı ölçmek için sıcaklık ölçüm aparatı kullanıldı.



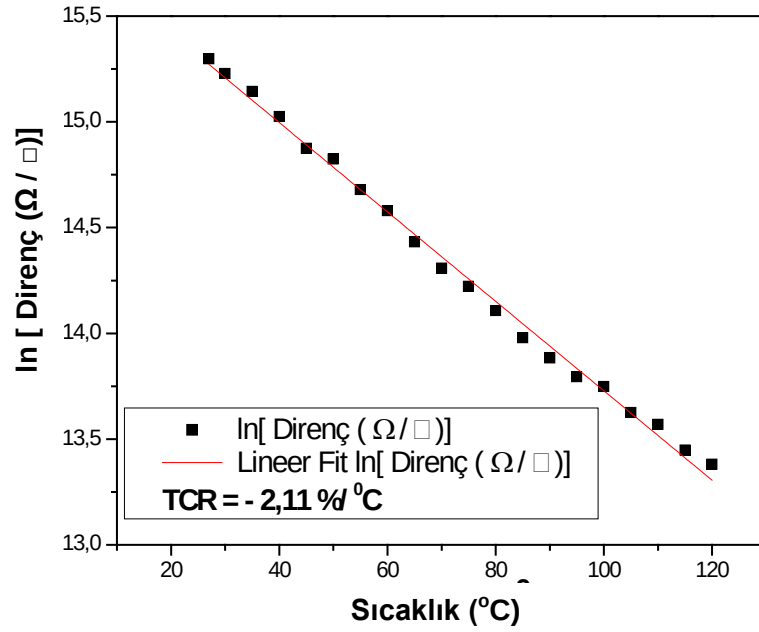
Resim 3.4. FPP sistemi, sisteme entegre edilen ısıtıcı ve filmin yüzeyindeki sıcaklığı ölçmek için kullanılan sıcaklık ölçüm aparatı

Sıcaklığın artırılmasıyla beraber, ısıtıcının güç kaynağında yer alan sıcaklık değerine bağlı olarak elektriksel ölçümler gerçekleştirildi. Oda sıcaklığından itibaren, artan her 5 °C için gerilim değerleri ve örnek yüzeyinden alınan ölçümler için kullanılan sıcaklık testo marka K tipi Nikel (N) malzemesinden üretilmiş tel ölçüm aparatından okunan sıcaklık değerleri kaydedildi. Bu ölçümler, en yüksek 130°C’ye kadar gerçekleştirildi. Bazı örneklerde ise voltaj değişiminin sabit değerlere ulaşmasının ardından belli bir sıcaklık değerinde ölçümler sona erdirilmiş ve soğumaya bırakıldı. Örneklerin soğuması sırasında, aynı ısıtma sırasında olduğu gibi ısıtıcının güç kaynağından

okunan değere bağlı olarak her 5 °C’de ısıtma işleminde gerçekleştirildiği gibi veri kaydı yapıldı.

Bölüm 2.3’te teorik temelleri ayrıntılı olarak yer alan elektriksel özelliklere bağlı olarak ölçülen gerilim değerleri ile ilk olarak, ROS arasında bağlantı kurulması gerekir. Daha önce verilen denklem (2.2)’de görülebileceği gibi, gerilim ve ROS arasında doğrusal bir bağlantı söz konusudur. Artan gerilim değerine karşılık ROS değeri de artar. ROS ve gerilim değeri aralarında yer alan, kalınlığa bağlı düzeltme katsayısının akıma olan oranı ile tanımlanabilecek bir katsayıyla verilir. Dolayısıyla oda sıcaklığında yazılım kullanılarak tespit edilen ROS değeri ve gerilim değeri arasındaki ilişkiyi veren katsayı, değişen sıcaklıklara bağlı gerilim değerleri içinde geçerli olur. Bu sebeple, sıcaklık değerine karşılık gelen gerilim değeri ile belirlenen sabit katsayının çarpılması sonucu aynı sıcaklık değerindeki ROS değerinin hesaplanması mümkün olur.

Denklem (2.5)’de TCR değeri eksi yönde direncin sıcaklığa bağlı türevi olarak tanımlanır. Türevin tanımı ise, kabaca bir fonksiyonun grafiğine çizilen teğetin eğimini hesaplama tekniği ile yapılır. Dolayısıyla bu tanımdan yola çıkarak, sıcaklığa bağlı logaritmik direnç değerinin doğrusal değişimi üzerinden fit işlemi yapılarak hesaplanan eğitim TCR değerini verir. Şekil 3.7 de bu işlem örnek olarak gösterildi. Sıcaklığa bağlı logaritmik direnç değişimine doğrusal fit işlemi gerçekleştirildi ve eğimden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 2,11 olarak belirlendi.



Şekil 3.4. Sıcaklığa bağlı olarak değişen logaritmik direnç grafiği ve doğrusal uyum eğrisi işlemi gerçekleştirilerek hesaplanan TCR değeri.

Ölçüm sırasında yukarıda da belirtildiği gibi iki sıcaklık değeri kaydedildi. Birincisi ısıtıcının güç kaynağındaki ekranda yer alan ısıtıcının sıcaklık değeri, diğeri de ince filmin yüzeyindeki sıcaklığı ölçen ölçüm cihazından alınan sonuçlardır. Sıcaklık-direnç grafiklerinde yer alan değerler için, ölçüm sırasında ısıtıcının sahip olduğu sıcaklık değeri baz alındı. Her 5 °C 'lık değişimde, hem filmin yüzeyindeki sıcaklık hem de FPP cihazının güç kaynağından okunan gerilim değerinin kaydı yapıldı. Sıcaklık-direnç grafikleri ise, ısıtıcıdan ölçülen 5 °C değişimlere karşılık gelen, filmin yüzeyindeki sıcaklık ve direnç değişimlerine göre yapıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde Çizelge 3.1'deki deney planına göre üretilen VO_x ince filmlerin, XRR tekniği kullanılarak elde edilen kalınlık değerleri, FPP tekniği kullanılarak belirlenen elektriksel özellikleri, XRD ve GIXRD teknikleri ile kullanılarak belirlenen yapısal özelliklere yer verildi.

4.1. VO_x İnce Filmlerin XRR Tekniği ile Belirlenen Kalınlık Değerleri

Bu tez çalışmasında, Çizelge 3.1'de görülen deney planına uygun olarak 28 adet örnek üretimi yapıldı.

Çizelge 4.1. VO_x ince filmlerin O₂/Ar (%) oranlarının, büyüme hızlarının, hedef ve ölçülen kalınlıklarının yer aldığı üretim çizelgesi.

Örnek İsmi	Oksijen/ Argon Oranı (%)	Büyüme Hızı (nm/s)	Hedef Kalınlık (nm)	Ölçülen Kalınlık (nm)
1	10	0.011	20	23,0
2			30	41,0
3			40	57,0
4			50	50,0
5			60	96,0
6			70	136,0
7			80	150,0
8	15	0.016	20	14,5
9			30	26,5
10			40	36,5
11			50	50,0
12			60	73,0
13			70	78,0
14			80	81,0
15	20	0,018	20	20,5
16			30	34,5
17			40	40,3
18			50	53,0
19			60	64,0
20			70	75,0
21			80	87,0
22	30	0.017	20	24,0
23			30	35,0
24			40	44,0
25			50	54,0
26			60	64,0
27			70	75,05
28			80	-

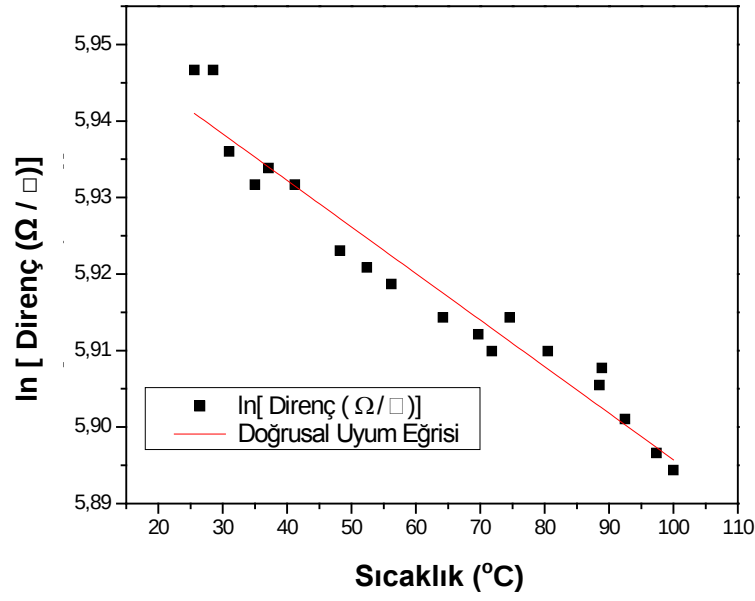
Bölüm 3'te belirtildiği gibi, %10 ve %30 arasında belirlenen her O₂/Ar oranı için 20 nm ve 80 nm aralığında VO_x ince filmlerin üretimi gerçekleştirildi. VO_x ince filmlerin istenilen ve belirlenen kalınlık değerlerinin gösterildiği sonuçlar Çizelge 4.1'de gösterildi.

Üretilen filmlerin kalınlıkları, XRR tekniği ile elde edilen eğrilerin Leptos yazılımında Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak belirlendi. Çizelge 4.1'de görülebileceği gibi, istenilen ve ölçülen kalınlık değerleriyle beraber, VO_x ince filmlerin büyüme hızlarına da yer verildi. Bu çizelgede (Çizelge 4.1) görülebileceği gibi, %30 O₂/Ar oranına kadar artan O₂/Ar (%) oranına bağlı olarak büyüme hızı artarken, %30 O₂/Ar oranında azaldığı belirlendi. Bununla beraber, istenilen ve ölçülen kalınlık değerlerinin % 10 O₂/Ar oranında üretilen ince filmler haricinde uyumlu olduğu ve kontrollü olarak üretilebildiği; fakat %10 O₂/Ar oranına sahip VO_x ince filmlerin üretim kontrolünün yapılamadığı tespit edildi.

4.2. VO_x İnce Filmlerin FPP Tekniği ile Belirlenen Elektriksel Özellikleri

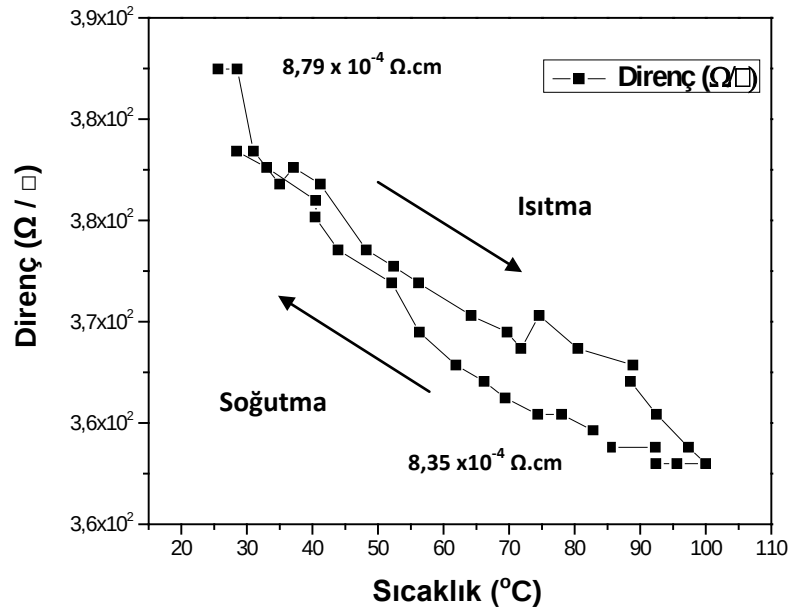
Üretilen VO_x ince filmlerin kalitesini belirlemek için kullanılan yöntemlerden olan elektriksel özellikleri ve SMT geçiş sıcaklığının tespitinin önemi Bölüm 1'de ayrıntılı olarak anlatıldı. Bu bölümde, üretilen VO_x ince filmlerin FPP sistemiyle gerçekleşen elektriksel ölçümler olan direnç, özdirenç, TCR değerleri, SMT geçiş sıcaklıklarının tespiti ve histerisis eğrileri ayrıntılı olarak verildi.

Üretim özelliklerinin gösterildiği Çizelge 4.1'de VO_x ince filmlerinin üretim sistematığına bağlı olarak sabit %10 O₂/Ar oranında değişen kalınlık değerlerinde, Bölüm 3.5'te ayrıntılarıyla anlatılan TCR değerlerinin elde edildiği direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi, direnç, özdirenç ve sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı olarak oluşturulan histerisis eğrileri verildi.



Şekil 4.1. %10 O₂/Ar oranında üretilen 20 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

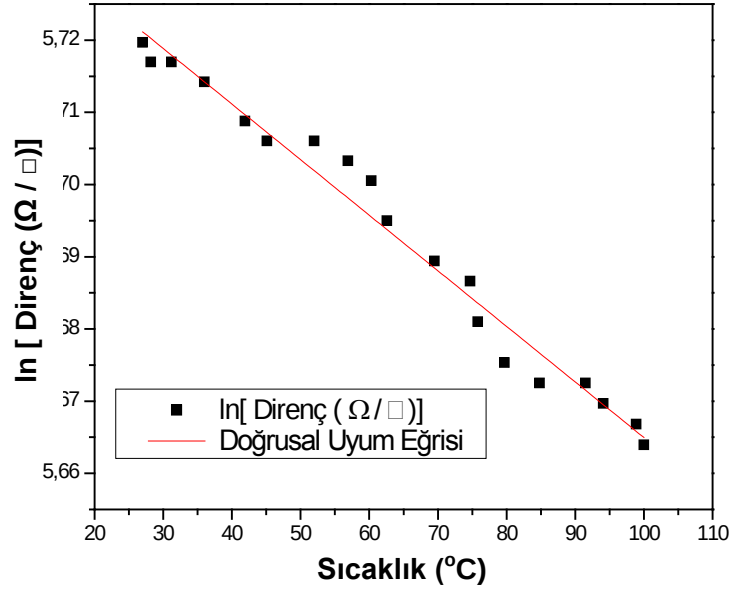
%10 O₂/Ar oranında üretilen 20 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.1’de direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimine bağlı olarak belirlenen TCR değeri birim sıcaklık başına -% 0,06 olarak belirlendi.



Şekil 4.2. %10 O₂/Ar oranında üretilen 20 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

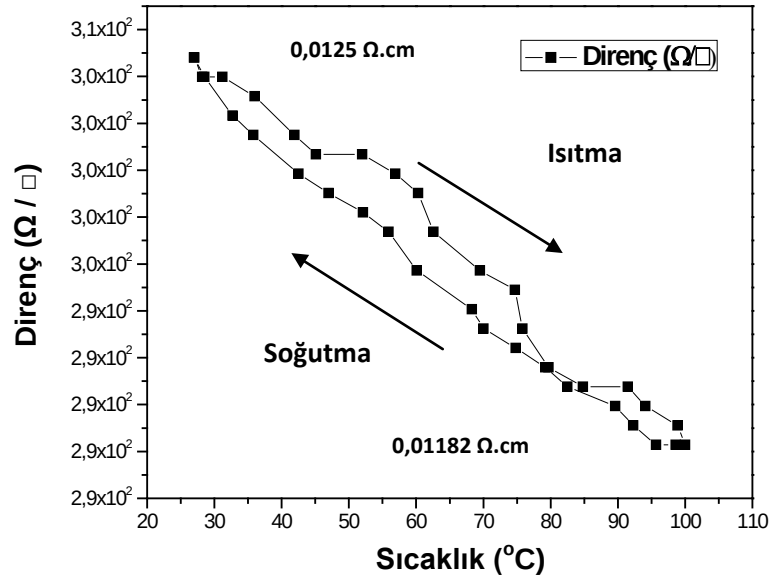
Şekil 4.2'deki histerisis grafiğinden oda sıcaklığında, ROS değeri $382,47 \Omega/\square$, öz direnç değeri ise $8,79 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ olarak tespit edildi; fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği belirlenemedi ve sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.

%10 O_2/Ar oranında 30 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.3'te direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi verildi.



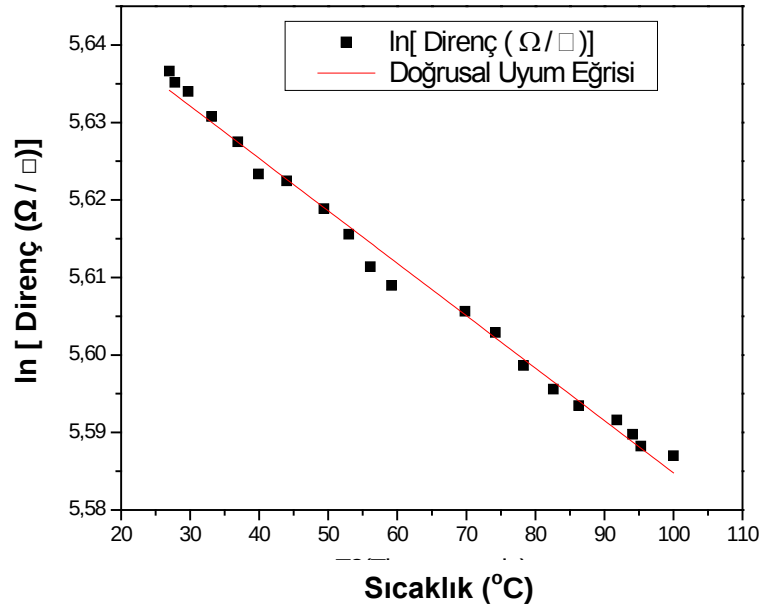
Şekil 4.3. %10 O_2/Ar oranında üretilen 30 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

Direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişiminin grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına $-\% 0,076$ olarak belirlendi. Şekil 4.4'teki histerisis grafiğinden görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $304,80 \Omega/\square$, öz direnç değeri ise $0,013 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği belirlenemedi ve sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.



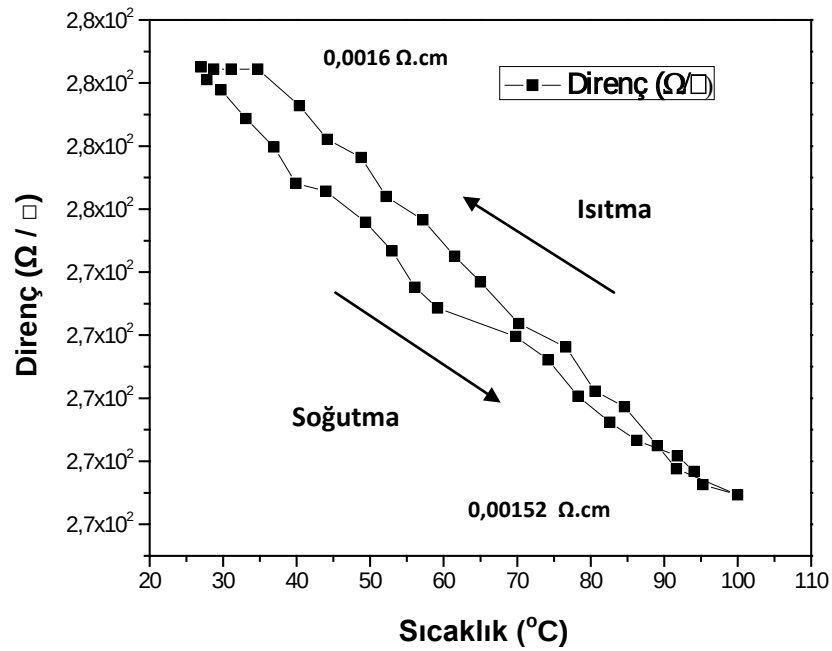
Şekil 4.4. %10 O₂/Ar oranında üretilen 30 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%10 O₂/Ar oranında üretilen 40 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.5'te direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişiminin grafiği verildi.



Şekil 4.5. %10 O₂/Ar oranında üretilen 40 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

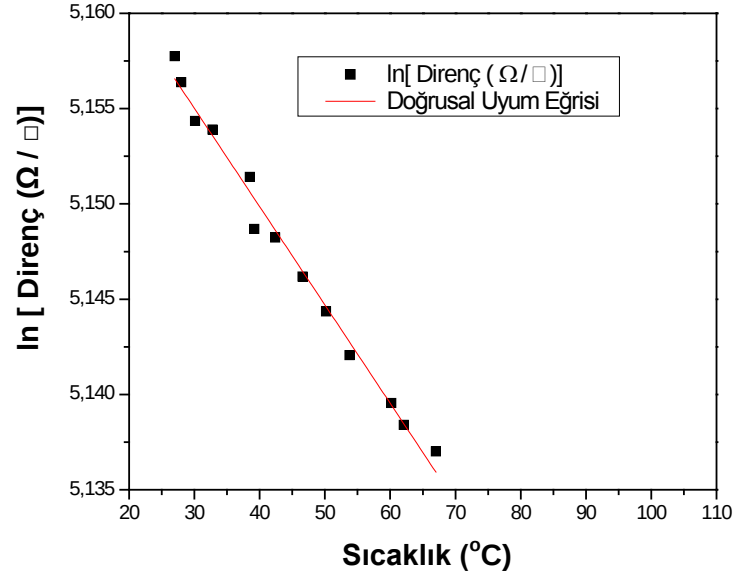
Direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimine bağlı olarak TCR değeri $-0,067 \text{ } ^\circ\text{C}$ olarak belirlendi. Şekil 4.6'daki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $280,51 \text{ } \Omega/\square$, öz direnç değeri ise $0,002 \text{ } \Omega.\text{cm}$ olarak tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği belirlenemedi ve sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi. Bununla beraber, Şekil 4.6'da görülen histerisis grafiği, %10 O_2/Ar oranında üretilen 20 ve 30 nm hedef kalınlığa sahip filmlere göre, daha belirgin histerisis aralığına sahip olduğu belirlendi.



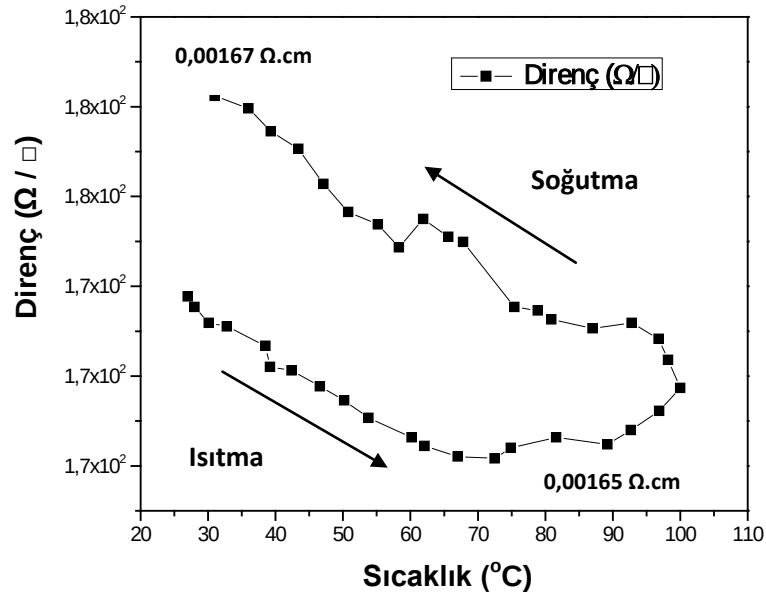
Şekil 4.6. %10 O_2/Ar oranında üretilen 40 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%10 O_2/Ar oranında 50 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, oda sıcaklığında ROS değeri $2104,24 \text{ } \Omega/\square$, öz direnç değeri ise $0,003 \text{ } \Omega.\text{cm}$ olarak tespit edilmiş, fakat sıcaklığa bağlı olarak değişim gözlenemediğinden TCR değeri ve histerisis etkileri belirlenemedi. Bunun nedeni olarak, üretimde kullanılan reaktif gazın (O_2) kontrol edilememesi nedeniyle üretimden kaynaklandığı düşünüldü.

%10 O₂/Ar oranında 60 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.7’de görülen direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 0,051 olarak belirlendi.



Şekil 4.7. %10 O₂/Ar oranında üretilen 60 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

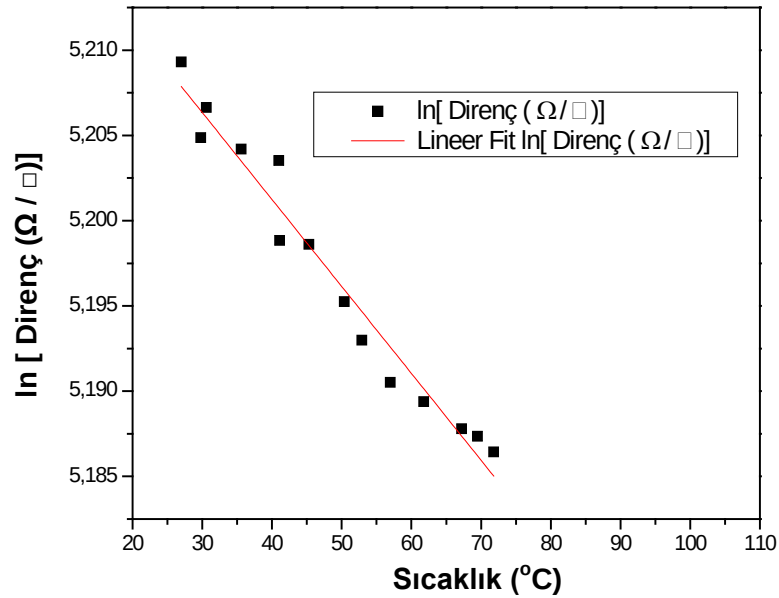


Şekil 4.8. %10 O₂/Ar oranında üretilen 60 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

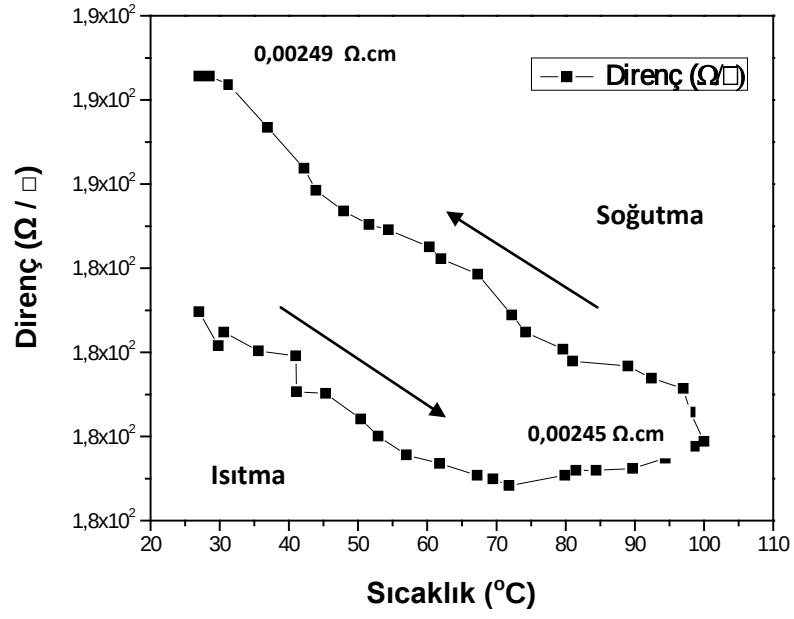
Şekil 4.8'deki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $173,77 \Omega/\square$, öz direnç değeri ise $0,002 \Omega.cm$ olarak tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği belirlenemedi ve sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.

Bununla beraber, %10 O_2/Ar oranında üretilen 60 nm VO_x ince filmi için Şekil 4.8'de yer alan histerisis grafiği, aynı O_2/Ar (%) oranında üretilen 20 nm, 30 nm ve 40 nm ince filmlerden daha yüksek histerisis aralığına sahipken, diğer filmlerden farklı olarak oda sıcaklığında ölçüm öncesi ve ısıtma sonrası ROS değerlerinde de belirgin ölçüde fark belirlendi.

%10 O_2/Ar oranında üretilen 70 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.9'da direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimine bağlı olarak TCR değeri birim sıcaklık başına $-0,051$ olarak belirlendi. Şekil 4.10'daki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $182,96 \Omega/\square$, öz direnç değeri ise $0,002 \Omega.cm$ olarak tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği belirlenemedi ve sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.

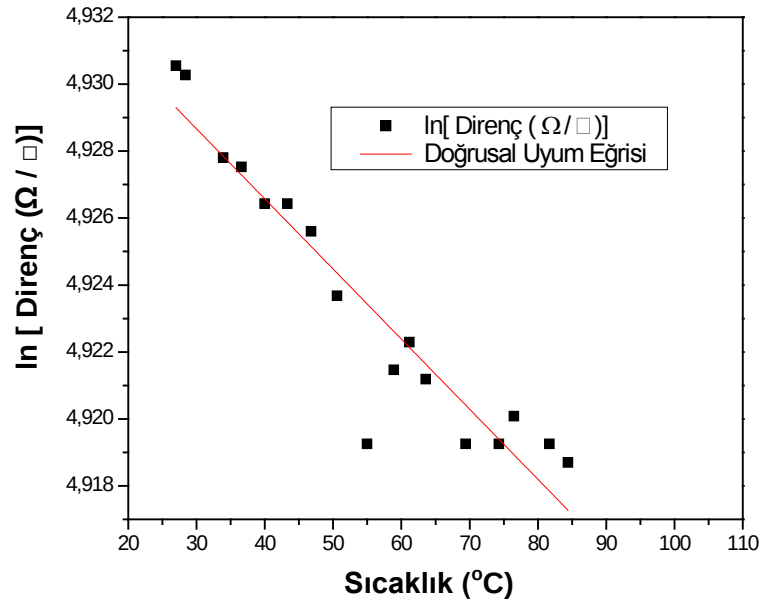


Şekil 4.9. %10 O_2/Ar oranında üretilen 70 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

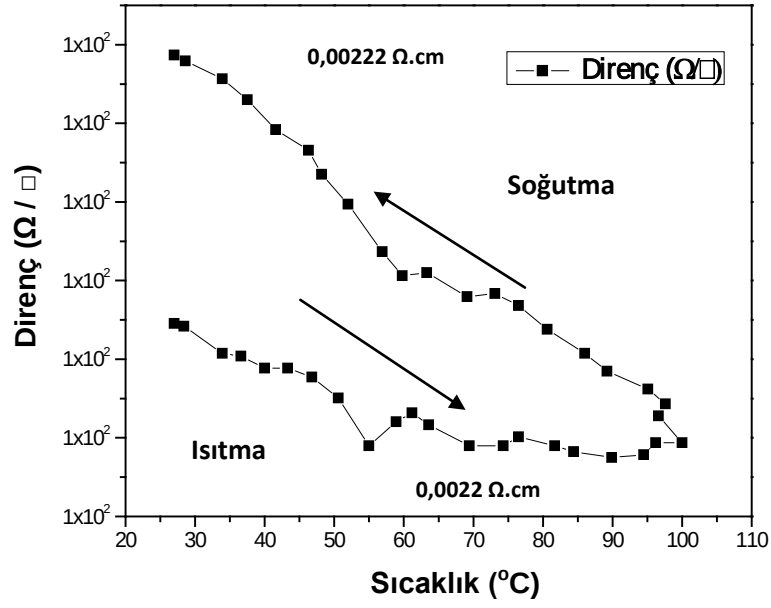


Şekil 4.10 %10 O₂/Ar oranında üretilen 70 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%10 O₂/Ar oranında üretilen 80 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.11’de görülen direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimine bağlı olarak TCR değeri birim sıcaklık başına -% 0,021 olarak belirlendi.



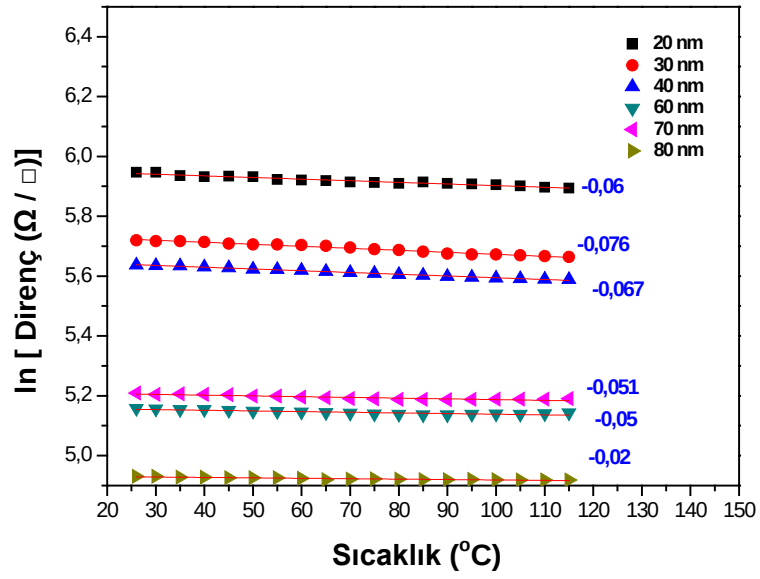
Şekil 4.11. %10 O₂/Ar oranında üretilen 80 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.12. %10 O₂/Ar oranında üretilen 80 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

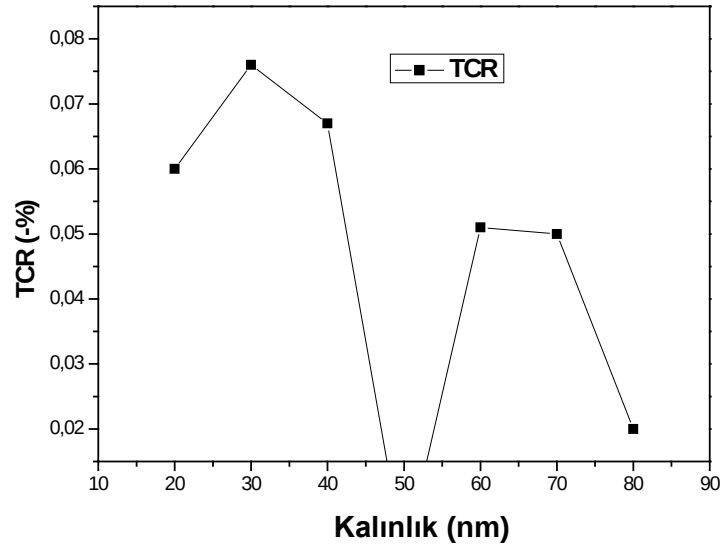
Şekil 4.12'deki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 138,45 Ω/□, öz direnç değeri ise 0,002 Ω.cm olarak tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği belirlenemedi ve sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.

%10 O₂/Ar oksijen oranında üretilen VO_x ince filmlerin 20 ve 80 nm hedef kalınlık değerine bağlı olarak tespit edilen, TCR, direnç ve öz direnç grafikleri aşağıda yer alan Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de verildi. Bu grafikler daha önce her hedef kalınlık için ayrı ayrı belirlenen özelliklerin daha kolay yorumlanmasını sağlaması açısından genel olarak verildi.



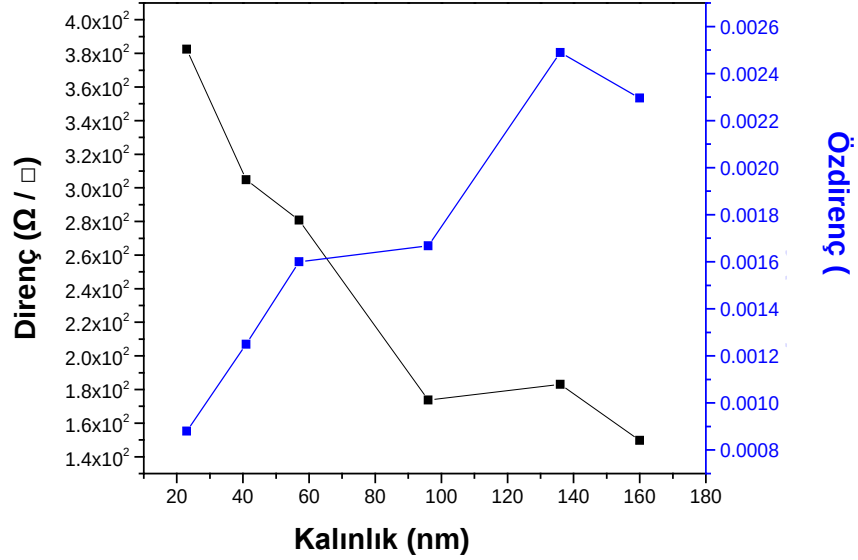
Şekil 4.13. Sabit %10 O₂/Ar oranında değişen film kalınlıklarında üretilen filmlerin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimleri ve tespit edilen TCR değerleri.

Yukarıda yer alan Şekil 4.13'te %10 O₂/Ar oranında film kalınlığına göre değişen eğriler verildi. Bu eğriler sonucunda, film kalınlığının elektriksel özellikler üzerine belirgin etkisi belirlenemedi.



Şekil 4.14. Sabit %10 O₂/Ar oranında üretilen VO_x ince filmlerin yüzeyinden ölçülen sıcaklık değerine göre belirlenen TCR değerlerinin kalınlığa göre değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%10 O₂/Ar oranında üretilen ve hedef film kalınlıkları 20 ve 80 nm aralığında değişen VO_x ince filmler için Şekil 4.14'te, TCR değerleri ve film kalınlıklarını gösteren grafik verildi. Bu grafikte, 50 nm hedef film kalınlığına sahip VO_x ince film için TCR değeri "0" olarak kabul edildi ve yine aynı grafikte kalınlığa bağlı olarak TCR değerinde belirgin değişiklik belirlenemedi.

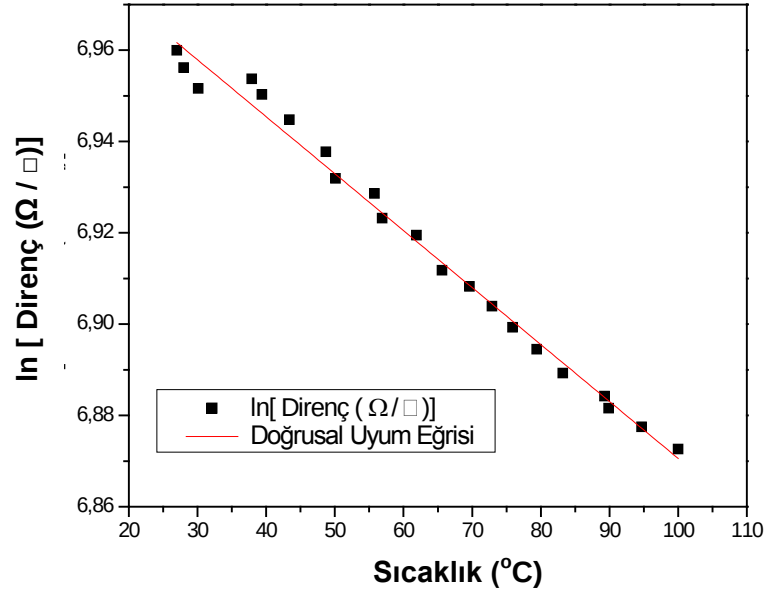


Şekil 4.15. ROS ve Özdirenç değerlerinin sabit %10 O₂/Ar oranında üretilen filmler için kalınlığa bağlı değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

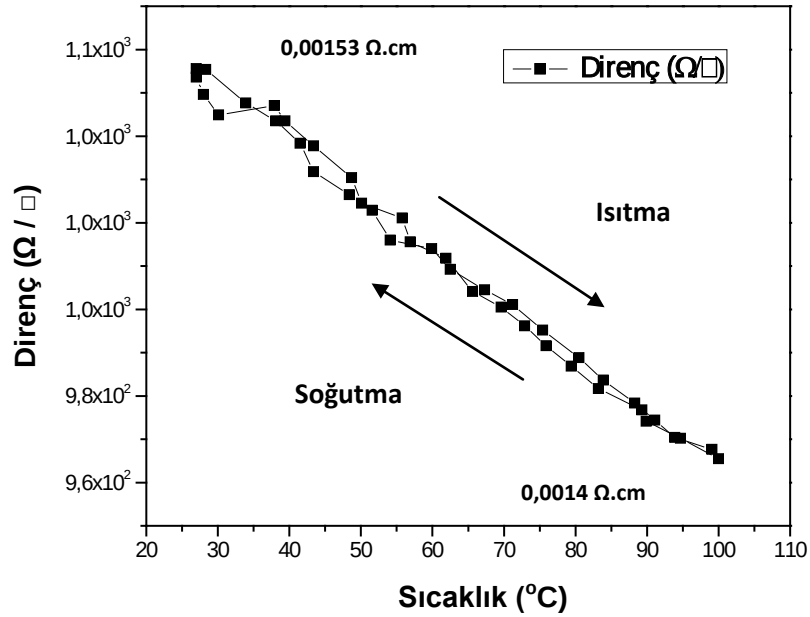
%10 O₂/Ar oranında üretilen ve 20 nm ile 80 nm arasında değişen hedef film kalınlığına bağlı direnç ve özdirenç değerleri Şekil 4.15'te verildi. Bu grafikte, artan film kalınlığına bağlı olarak ROS değerinde belirgin artış tespit edilmesinin yanı sıra özdirenç değerlerinin artan film kalınlığı ile azaldığı tespit edildi. Bu noktada beklenen, ROS değeri ile özdirenç değerlerinin birbirleriyle aynı davranışı göstermesidir; fakat %10 O₂/Ar oranına sahip ince filmler için bu beklentinin tersi belirlendi. Bu özelliği ile % 10 O₂/Ar oranında üretilen ince filmlerin üretim koşullarından kaynaklı olarak istenilen özelliklerde filmlerin üretilmediği düşünüldü.

Çizelge 4.1'de görülen VO_x ince filmlerinin üretim sistematığında yer alan, %15 O₂/Ar oranında üretilen 20 nm hedef kalınlık değerinde VO_x ince

filmlerin, Şekil 4.16'daki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 0,125 olarak belirlendi.



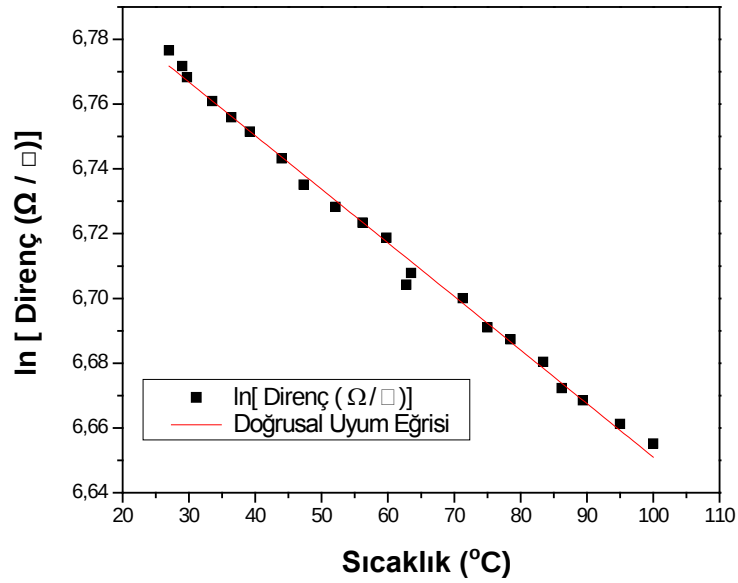
Şekil 4.16. %15 O₂/Ar oranında üretilen 20 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.17. %15 O₂/Ar oranında üretilen 20 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

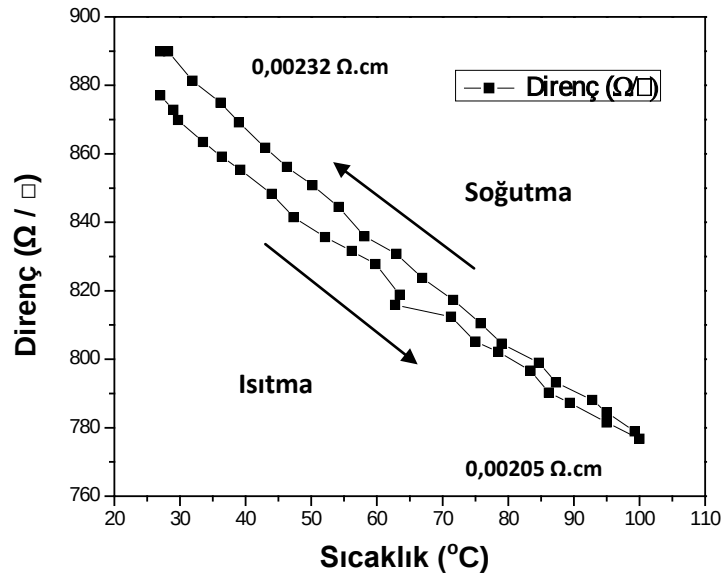
Şekil 4.17’de yer alan histerisis grafiğinde oda sıcaklığında, ROS değeri 1053,57 $\Omega/\square$, öz direnç değeri ise 0,001 $\Omega.cm$ olarak tespit edilmiş; fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenemezken, sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.

%15 O_2/Ar oranında üretilen 30 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.18’deki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 0,165 olarak belirlendi.



Şekil 4.18. %15 O_2/Ar oranında üretilen 30 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

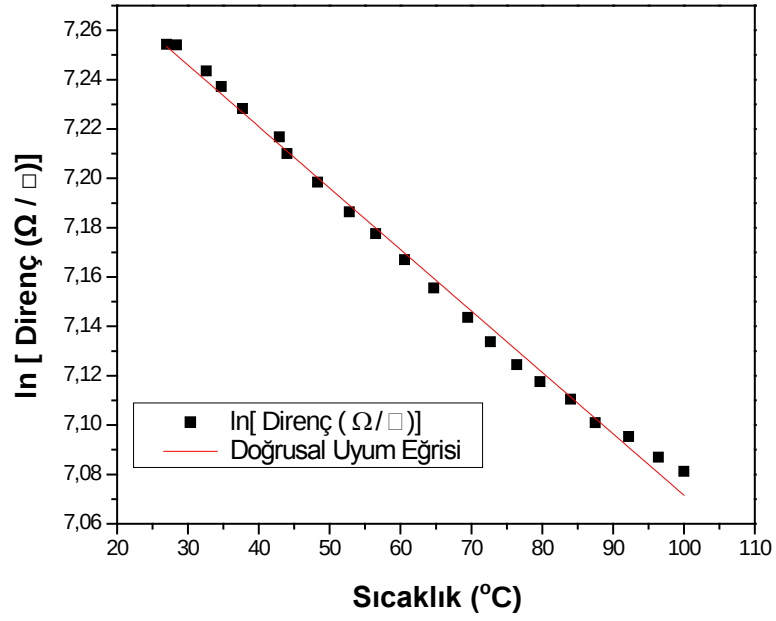
Şekil 4.19’daki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 877,07 $\Omega/\square$, öz direnç değeri ise 0,002 $\Omega.cm$ olarak tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için belirgin SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.



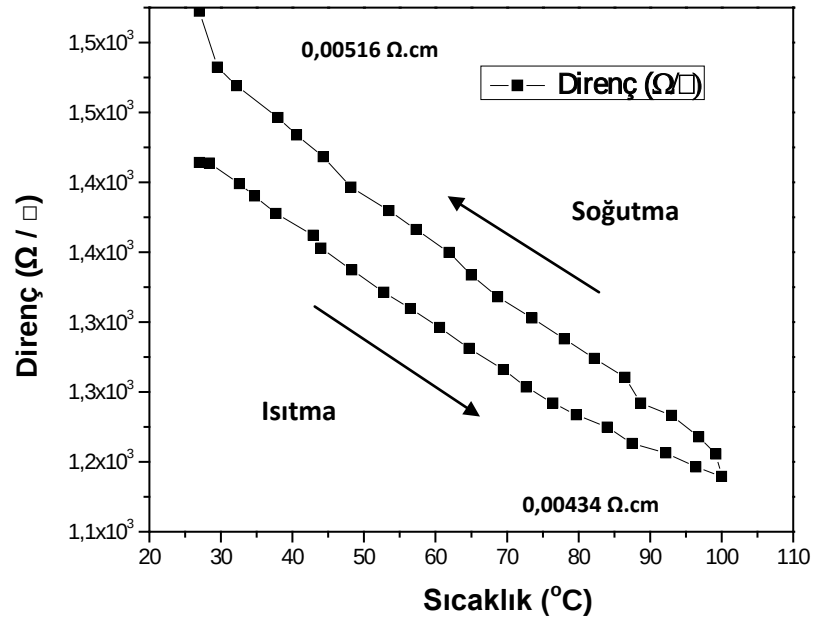
Şekil 4.19. %15 O₂/Ar oranında üretilen 30 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%15 O₂/Ar oranında üretilen 30 nm hedef kalınlık değerindeki VO_x ince filmin histerisis eğrisi Şekil 4.19’da yer almaktadır. Bu egride yer alan histerisis aralığı, aynı O₂/Ar (%) oranında üretilen 20 nm hedef kalınlık değerindeki filminden farklı olarak belirgindir (bkz Şekil 4.17). Şekil 4.17’de yer alan 20 nm hedef film kalınlığı için gösterilen grafikte, histerisis aralığı bulunmadığı tespit edildi. Ancak ölçüm öncesi oda sıcaklığındaki ve ısıtma işlemi sonrası ROS değerleri hemen hemen aynı değerlerde olduğu gözlenirken, Şekil 4.19’da görülen 30 nm hedef film kalınlığındaki VO_x ince filmin ölçüm öncesi ve ısıtma sonra ROS değerleri farklı olduğu belirlendi.

%15 O₂/Ar oranında 40 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.20’deki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 0,249 olarak belirlendi. Şekil 4.21’deki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 1414,2 Ω/□, öz direnç değeri ise 0,005 Ω.cm olarak tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için belirgin SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.

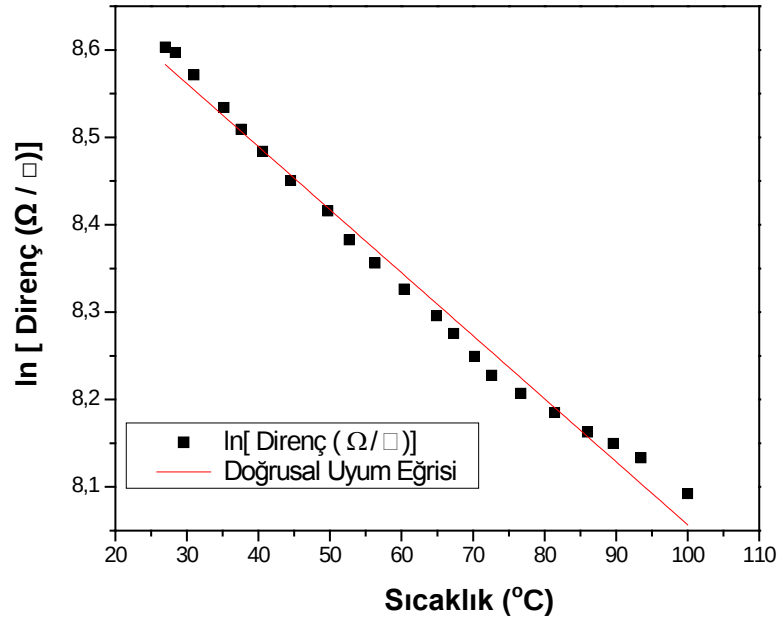


Şekil 4.20. %15 O₂/Ar oranında üretilen 40 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

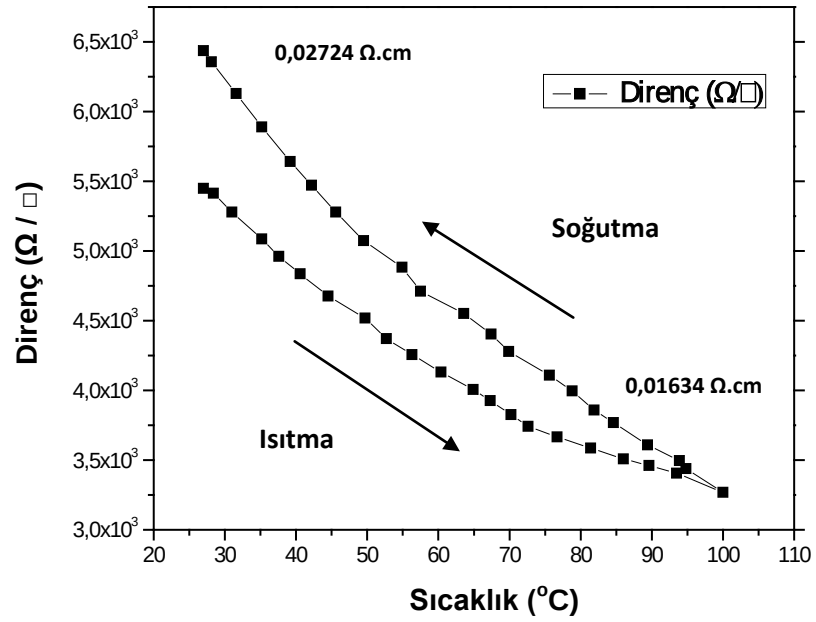


Şekil 4.21. %15 O₂/Ar oranında üretilen 40 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%15 O₂/Ar oranında üretilen 50 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.22'deki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 0,721 olarak belirlendi.



Şekil 4.22. %15 O₂/Ar oranında üretilen 50 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

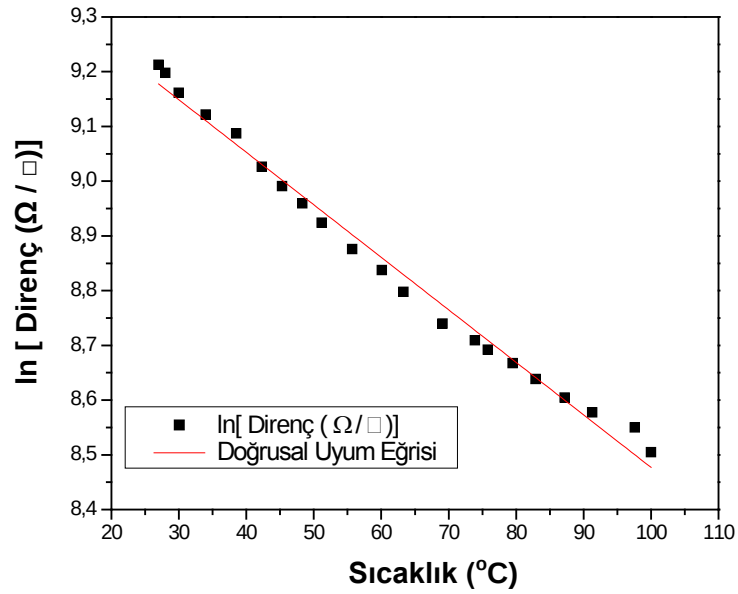


Şekil 4.23. %15 O₂/Ar oranında üretilen 40 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

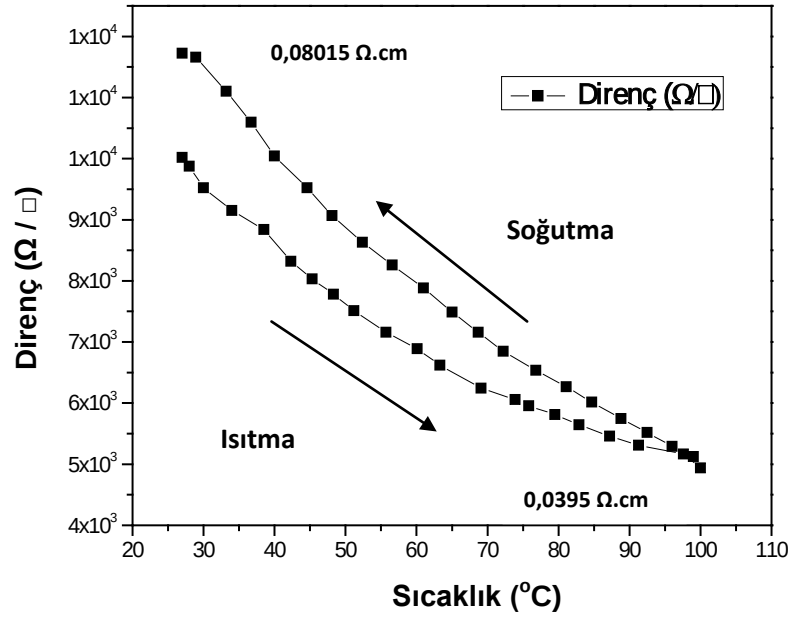
Şekil 4.23'teki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 5448,40 Ω/□, öz direnç değeri ise 0,027 Ω.cm olarak

tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için belirgin SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.

%15 O_2/Ar oranında 60 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.24'teki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 0,721 olarak belirlendi. Şekil 4.25'deki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $5448,40 \Omega/\square$, öz direnç değeri ise $0,027 \Omega.cm$ olarak tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için belirgin SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.

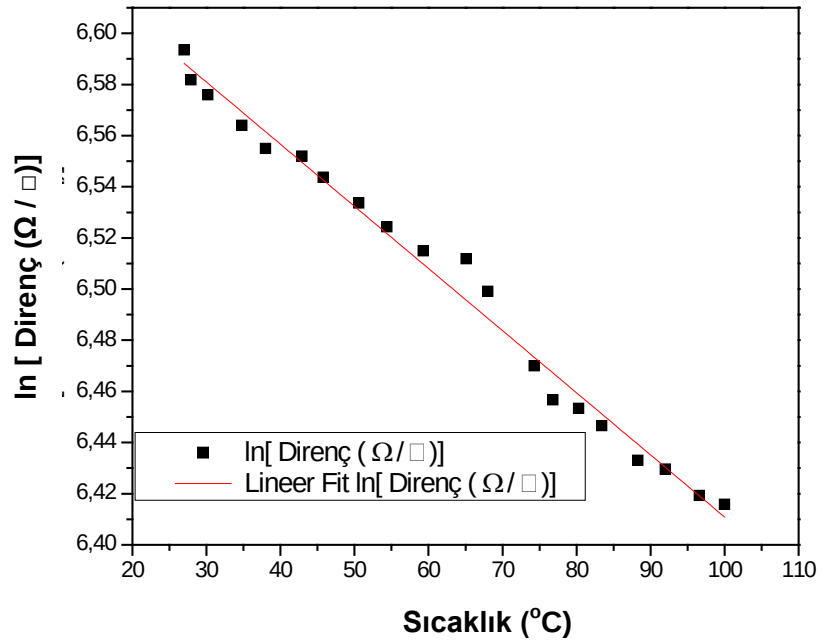


Şekil 4.24. %15 O_2/Ar oranında üretilen 60 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

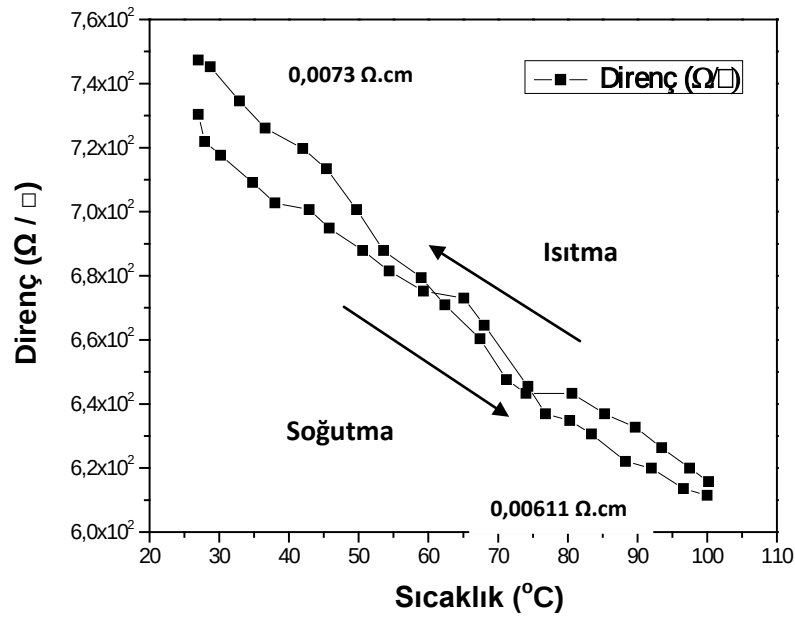


Şekil 4.25. %15 O₂/Ar oranında üretilen 60 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%15 O₂/Ar oranında 70 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.26'daki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 0,24 olarak belirlendi.



Şekil 4.26. %15 O₂/Ar oranında üretilen 70 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

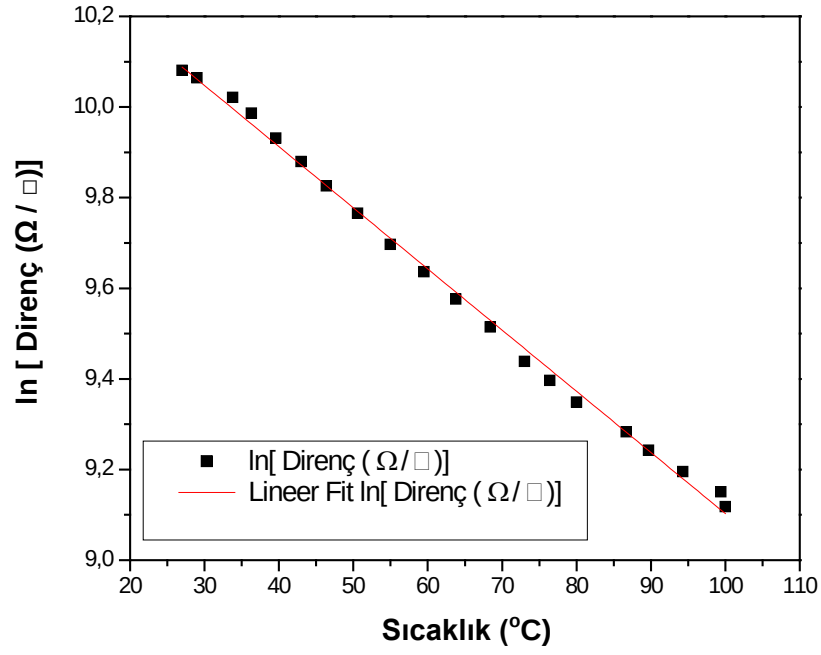


Şekil 4.27. %15 O₂/Ar oranında üretilen 70 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

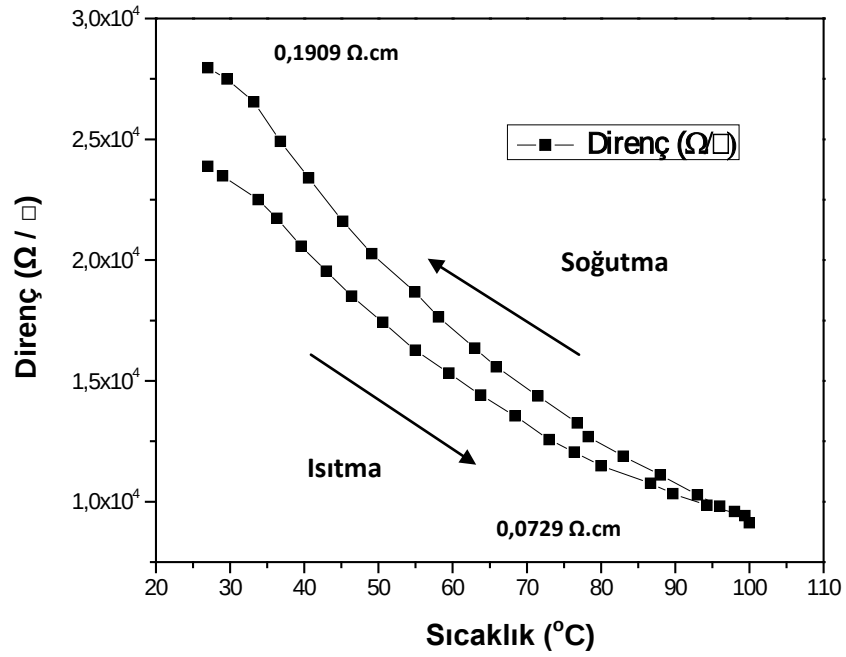
Şekil 4.27'deki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 730,34 Ω/□, öz direnç değeri ise 0,007 Ω.cm olarak tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için belirgin SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.

%15 O₂/Ar oranında üretilen 70 nm hedef kalınlık değerindeki VO_x ince filmin histerisis eğrisi Şekil 4.27'de verildi. Bu eğride yer alan histerisis aralığı, aynı O₂/Ar (%) oranında üretilen 30 nm, 40nm 50nm ve 60 nm hedef kalınlık değerindeki filminden farklı 20 nm hedef kalınlık değerinde üretilen filmle benzer olarak belirgin olmadığı anlaşıldı. (bkz Şekil 4.19, Şekil 4.21, 4.23, 4.25 ve 4.17). Şekil 4.17'de yer alan 20 nm hedef film kalınlığı için gösterilen grafikte, ölçüm öncesi ve ısıtma işlemi ardından oda sıcaklığında belirlenen ROS değerleri için benzerken, 70 nm hedef kalınlık için belirlenen ROS değerlerinin birbirlerinden farklı olduğu belirlendi.

%15 O₂/Ar oranında 80 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.28'deki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 0,14 olarak belirlendi.



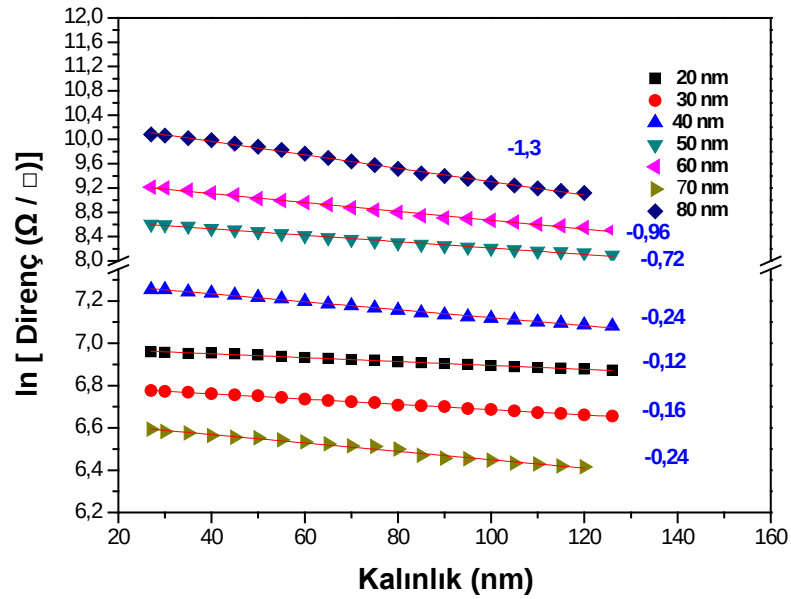
Şekil 4.28. %15 O₂/Ar oranında üretilen 80 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.29 %15 O₂/Ar oranında üretilen 80 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

Şekil 4.29'daki histerisis grafiğinden görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $23876,6 \Omega/\square$, öz direnç değeri ise $0,190 \Omega.cm$ olarak tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için belirgin SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde metalik fazda olduğu tespit edildi.

Sabit %15 O_2/Ar oksijen oranında üretilen VO_x ince filmlerin artan kalınlık değerinde değişimine bağlı olarak gözlenen, TCR, direnç ve öz direnç grafikleri aşağıda yer alan Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de özetlendi. Bu grafikler daha önce her hedef kalınlık için ayrı ayrı belirlenen özelliklerin daha kolay yorumlanmasını sağlaması açısından genel olarak verildi.

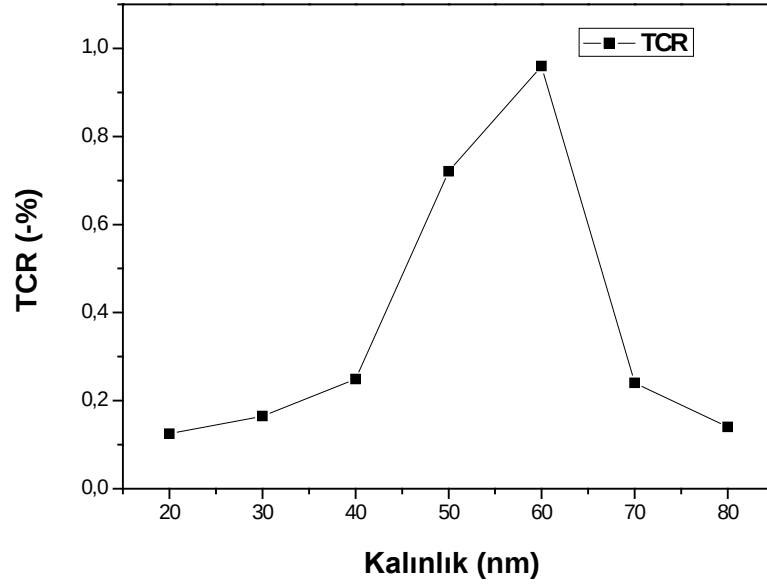


Şekil 4.30. Sabit %15 O_2/Ar oranında değişen film kalınlıklarında üretilen filmlerin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimleri ve tespit edilen TCR değerleri.

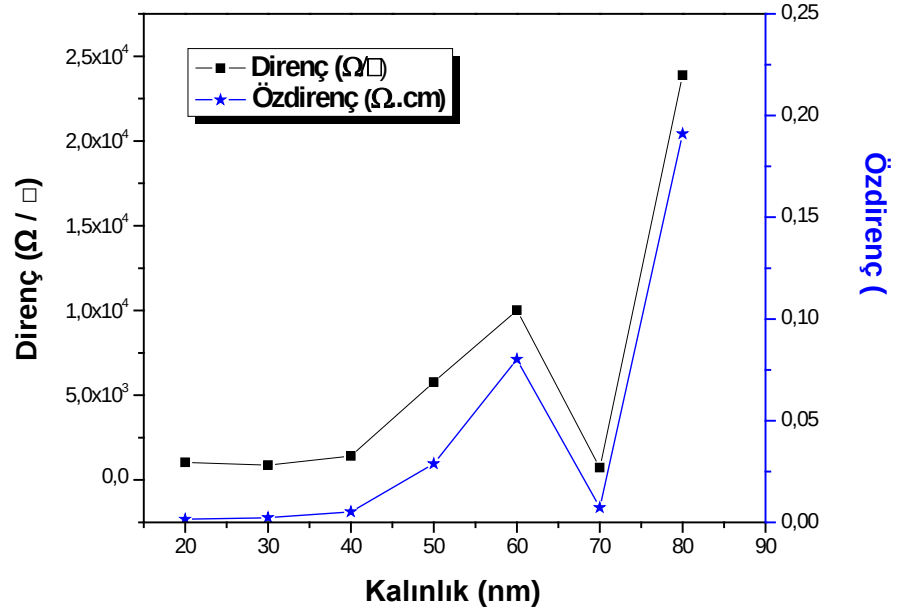
%15 O_2/Ar oranında üretilen ve hedef film kalınlıkları 20 ve 80 nm aralığında değişen VO_x ince filmler için Şekil 4.31'de, TCR değerleri ve film kalınlıklarını gösteren grafik verildi. Bu grafikte %15 O_2/Ar oranında üretilen VO_x ince filmler için, 40 nm hedef film kalınlığından 60 nm film kalınlığına kadar TCR değerlerinde artış belirlenmiş fakat 70 nm ve 80 nm hedef kalınlık değerlerinde azalma tespit edildi.

%15 O_2/Ar oranında üretilen ve 20 nm ile 80 nm arasında değişen hedef film kalınlığına bağlı ROS ve öz direnç değerleri Şekil 4.32'de verildi. Bu grafikte, artan film kalınlığına bağlı olarak ROS ve öz direnç değerlerinin birbirilerinden

farklı davranış göstermediği tespit edildi. Ancak genel olarak kalınlıkla beraber elektriksel özelliklerde artış gözlenirken, 70 nm hedef film kalınlığı değerinde farklı olarak azalma olduğu belirlendi.

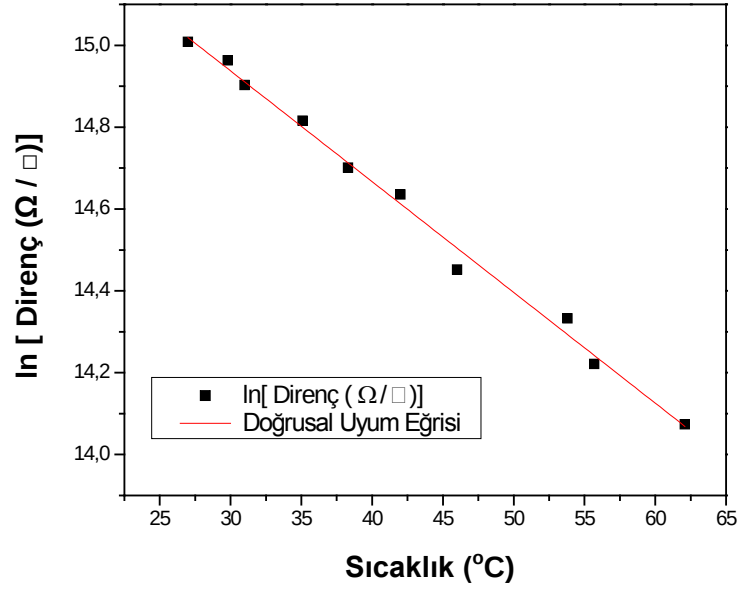


Şekil 4.31. Sabit %15 O₂/Ar oranında üretilen VO_x ince filmlerin yüzeyinden ölçülen sıcaklık değerine göre belirlenen TCR değerlerinin kalınlığa göre değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

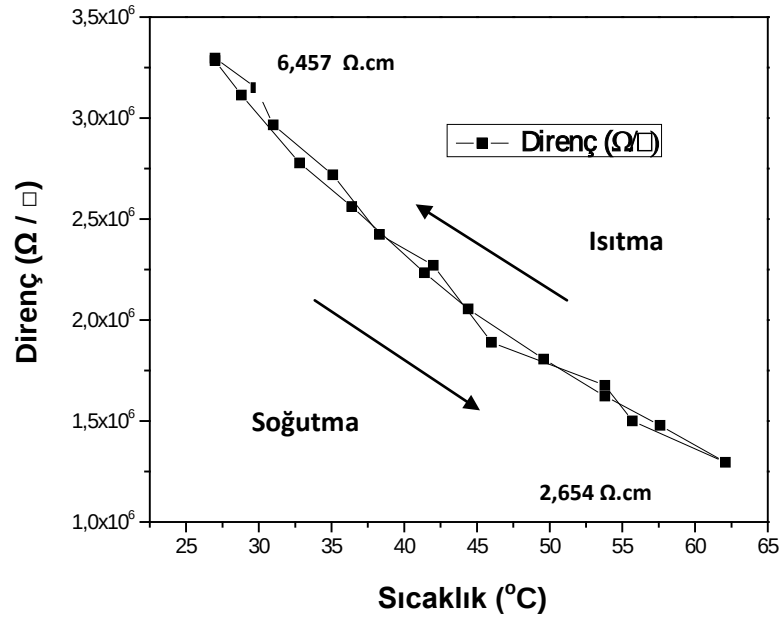


Şekil 4.32. ROS ve Özdirenç değerlerinin sabit %15 O₂/Ar oranında üretilen filmler için kalınlığa bağlı değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

Çizelge 4.1’de görülen VO_x ince filmlerinin üretim sistematığına bağlı olarak, %20 O_2/Ar oranında üretilen 20 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.33’teki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 2,7 olarak belirlendi.



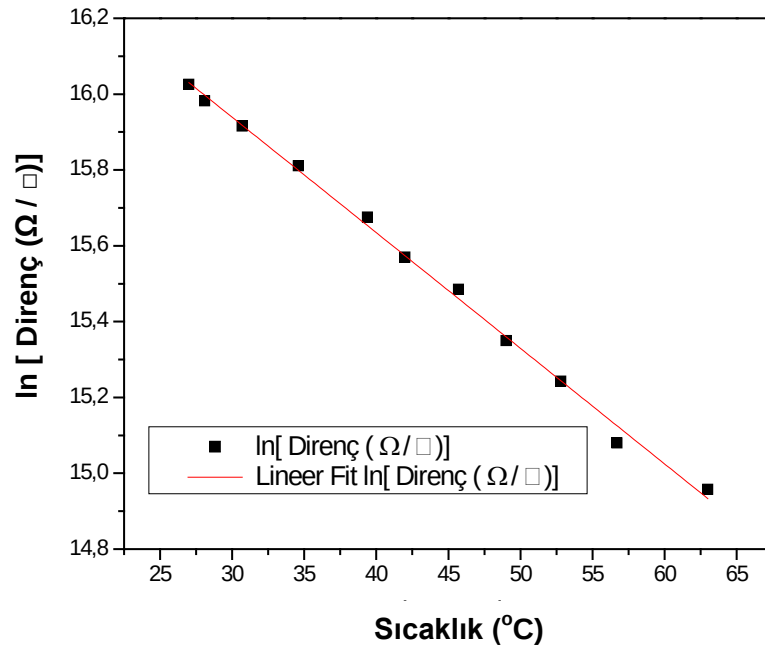
Şekil 4.33. %20 O_2/Ar oranında 20 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.



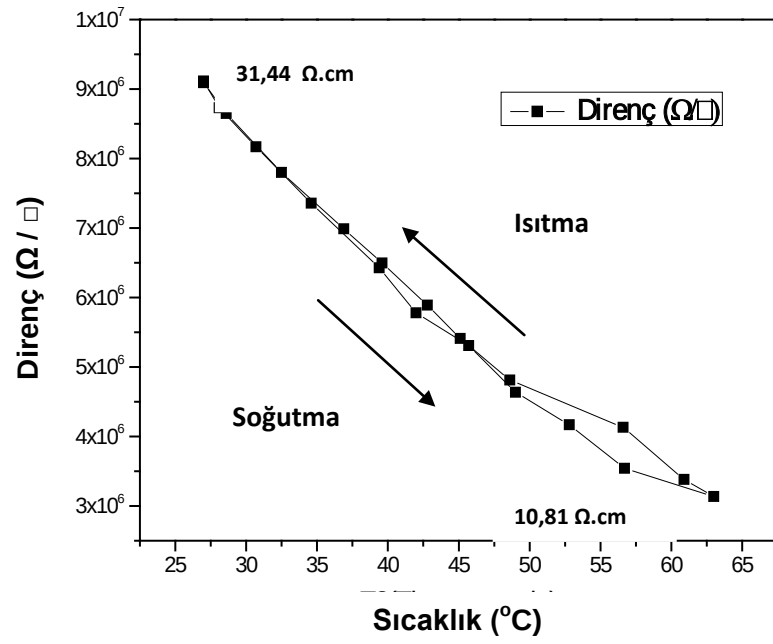
Şekil 4.34. %20 O_2/Ar oranında üretilen 20 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

Şekil 4.34'teki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 3,2967 M $\Omega/\square$ ile MMF sınırlarının üzerinde yer almaktadır, öz direnç değeri ise 6,758 Ω .cm olarak tespit edildi; fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazında olduğu tespit edildi. Bununla beraber Şekil 4.34'te ısıtma ve soğutmaya bağlı olarak histerisis aralığı tespit edilemedi.

%20 O₂/Ar oranında üretilen 30 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, TCR değerini belirlemek amacıyla Şekil 4.35'teki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiği oluşturularak TCR değeri birim sıcaklık başına -% 3,04 olarak belirlendi. Şekil 4.36'daki histerisis grafiğinden görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 9,11 M $\Omega/\square$ ile MMF sınırları üzerinde olduğu belirlendi, öz direnç değeri ise 31,44 Ω .cm olarak tespit edildi. Üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu tespit edildi. Ayrıca Şekil 4.36'daki ısıtma ve soğutmaya bağlı olarak gerçekleşen histerisis aralığı tespit edilemedi.

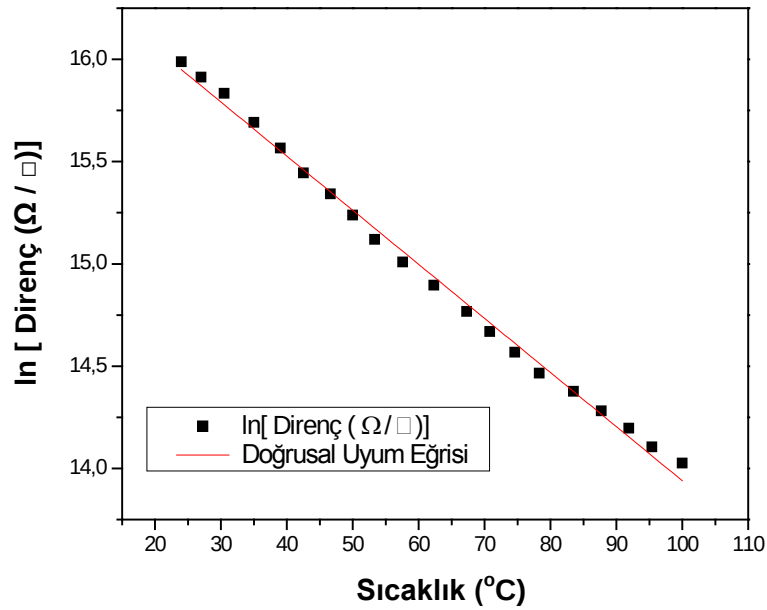


Şekil 4.35 %20 O₂/Ar oranında 30 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.



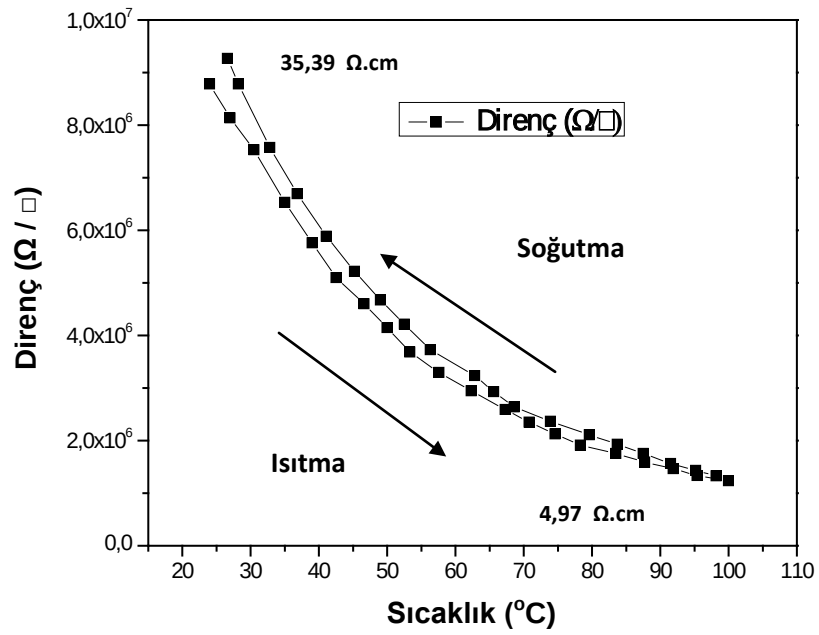
Şekil 4.36. %20 O₂/Ar oranında üretilen 30 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%20 O₂/Ar oranında üretilen 40 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.37'deki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 2,65 olarak belirlendi.



Şekil 4.37. %20 O₂/Ar oranında 40 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

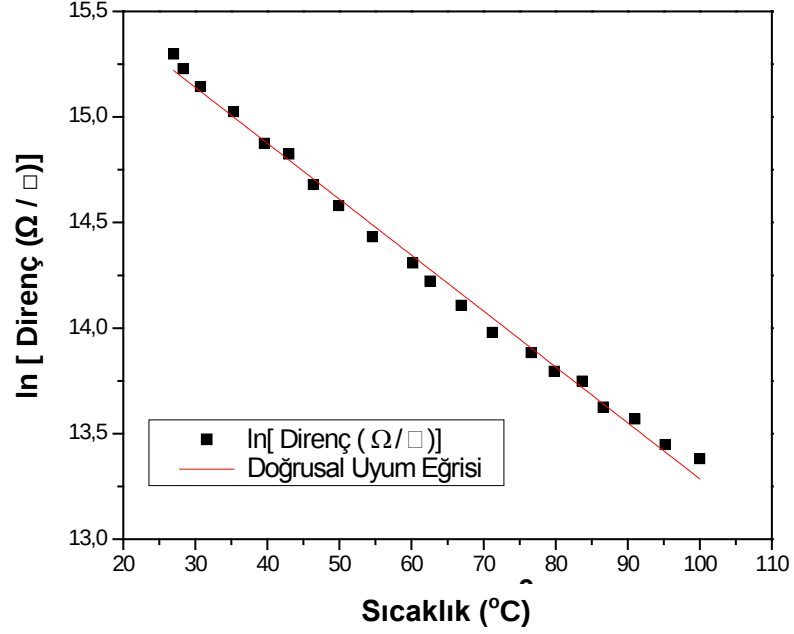
Şekil 4.38'deki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $8,76 \text{ M}\Omega/\square$ ile MMF sınırları üzerinde yer aldığı belirlendi, öz direnç değeri ise $35,390 \text{ }\Omega.\text{cm}$ olarak tespit edildi. Üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu tespit edildi. Ancak, %20 O_2/Ar oranında ve 40 nm hedef film kalınlığında üretilen VO_x ince film için ısıtma ve soğutma sırasında belirlenen histerisis aralığı bulunduğu gözlemlendi. 20 nm ve 30 nm hedef film kalınlığı için tespit edilemezken 40 nm hedef film kalınlığı için üretilen filmde bu aralık gözlenerek eksponansiyel azaldığı tespit edildi (bkz. Şekil 4.36 ve Şekil 4.34). Bu özelliği ile bu histerisis eğrileri SMT özelliğine sahip ince filmlerin eğrileriyle benzer özellikler taşıdığı belirlendi.



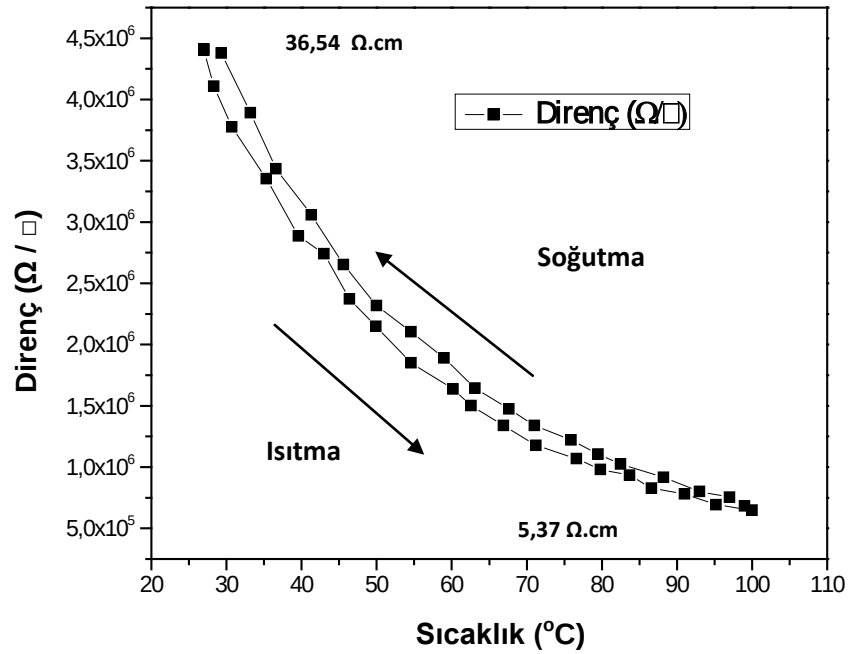
Şekil 4.38. %20 O_2/Ar oranında üretilen 40 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%20 O_2/Ar oranında üretilen 50 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmlerin, Şekil 4.39'daki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 2,64 olarak belirlendi. Şekil 4.40'daki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $4,40 \text{ M}\Omega/\square$ ile MMF sınırları üzerinde yer aldığı belirlendi, öz direnç

değeri ise $36,54 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak tespit edildi. Üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenmemiştir ve sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu tespit edildi.

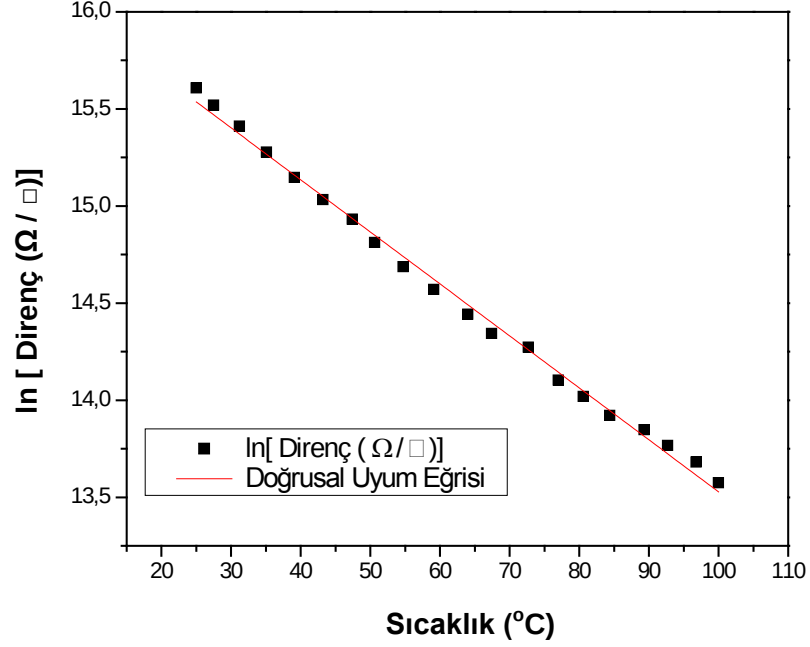


Şekil 4.39. %20 O_2/Ar oranında 50 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

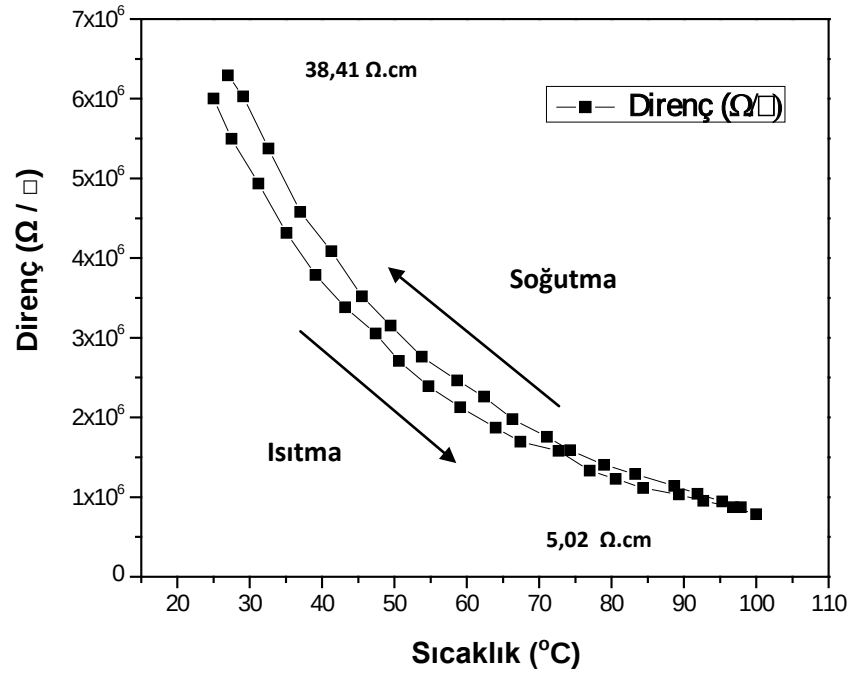


Şekil 4.40. %20 O_2/Ar oranında üretilen 50 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%20 O₂/Ar oranında üretilen 60 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.41'deki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 2,67 olarak belirlendi.



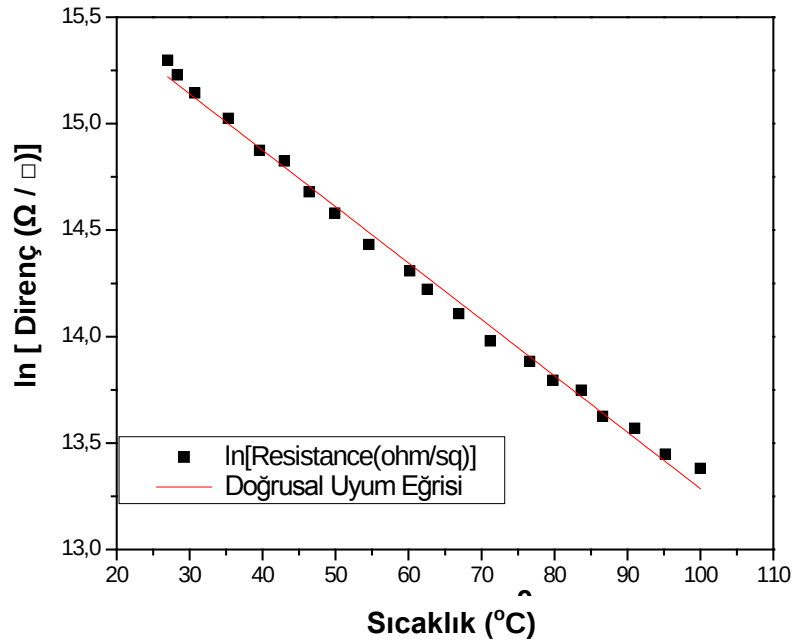
Şekil 4.41. %20 O₂/Ar oranında 60 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.



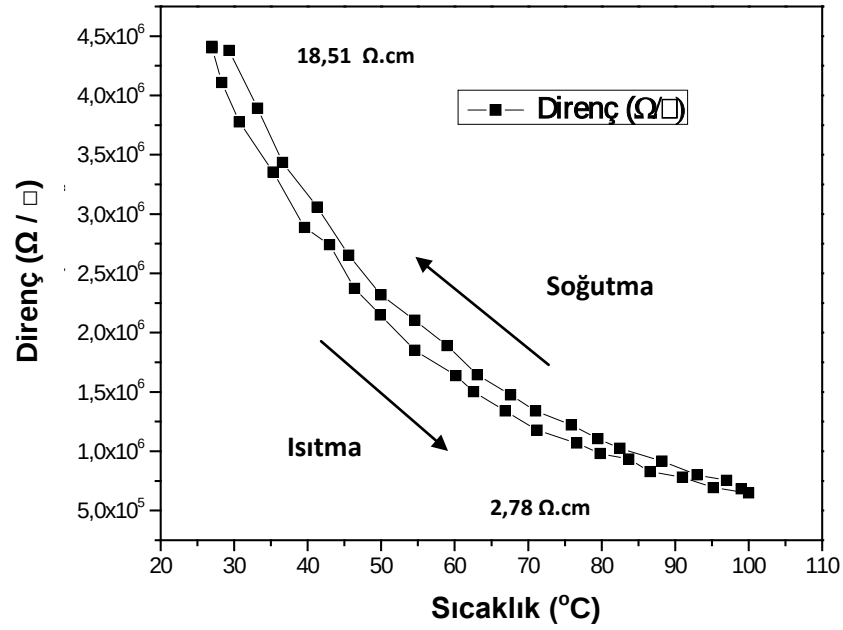
Şekil 4.42. %20 O₂/Ar oranında üretilen 60 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

Şekil 4.42'deki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $6 \text{ M}\Omega/\square$ ile MMF sınırları üzerinde yer aldığı, öz direnç değerinin ise $38,410 \text{ }\Omega.\text{cm}$ olarak tespit edildi, fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu tespit edildi.

%20 O_2/Ar oranında üretilen 70 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.43'teki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına $-\% 2,64$ olarak belirlendi. Şekil 4.44'deki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $2,46 \text{ M}\Omega/\square$ ile MMF sınırları üzerinde olduğu ve öz direnç değeri $18,510 \text{ }\Omega.\text{cm}$ olarak tespit edildi. Üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu tespit edildi.

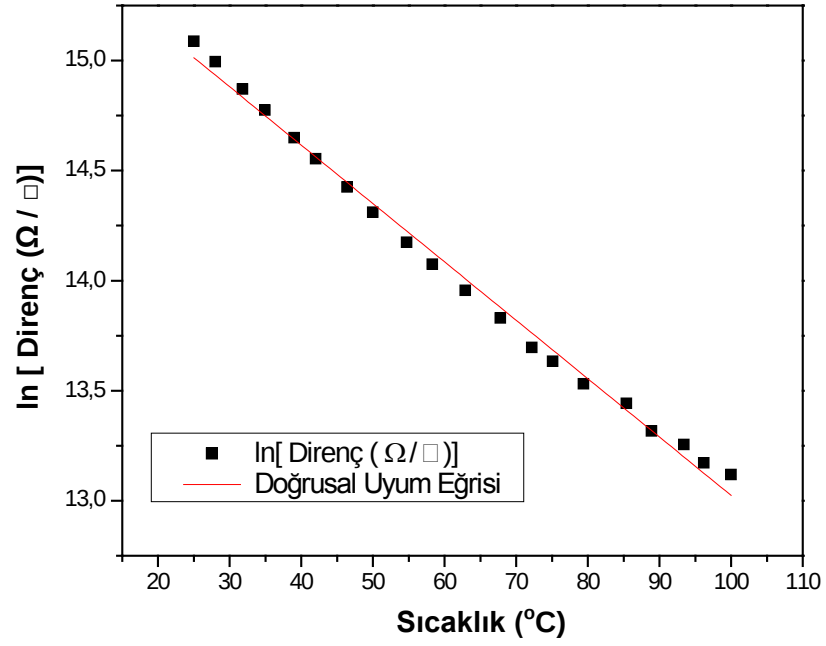


Şekil 4.43. %20 O_2/Ar oranında 70 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

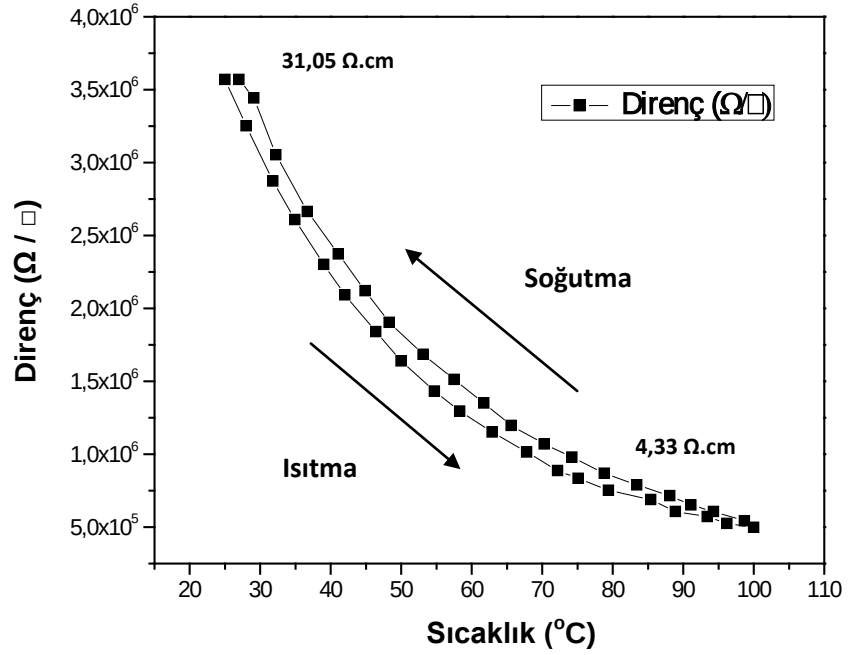


Şekil 4.44. %20 O₂/Ar oranında üretilen 70 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%20 O₂/Ar oranında üretilen 80 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.45'teki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 2,65 olarak belirlendi. Şekil 4.46'daki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 3,56 MΩ/□ ile MMF sınırları üzerinde olduğu ve öz direnç değeri 31,05 Ω.cm olarak belirlendi. Üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenmemiştir ve sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu tespit edildi. Bununla beraber, %20 O₂/Ar oranında 40 nm'den itibaren 80 nm hedef film kalınlığında üretilen VO_x ince film için ısıtma ve soğutma sırasında belirlenen histerisis aralığı tespit edildi. 20 nm ve 30 nm hedef film kalınlığından farklı olarak 40nm ve 80 nm hedef film kalınlığı aralığında üretilen filmlerde bu aralık gözlenerek eksponansiyel azaldığı tespit edildi (bkz. Şekil 4.34, Şekil 4.36, Şekil 4.38, Şekil 4.40, Şekil 4.42, Şekil 4.44). Bu özellikleri ile bu histerisis eğrileri SMT özelliğine sahip ince filmlerin eğrileriyle benzer özellikler taşıdığı tespit edildi.

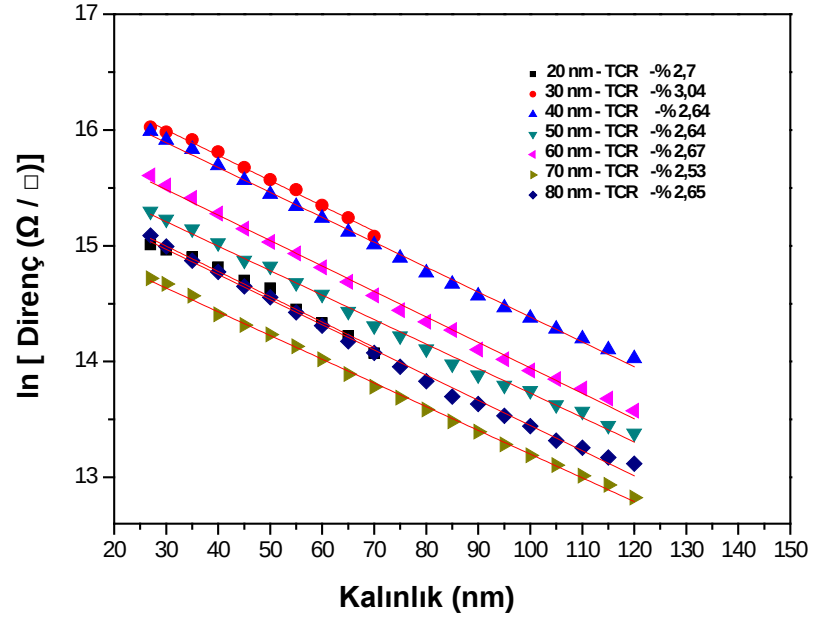


Şekil 4.45. %20 O₂/Ar oranında üretilen 80 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

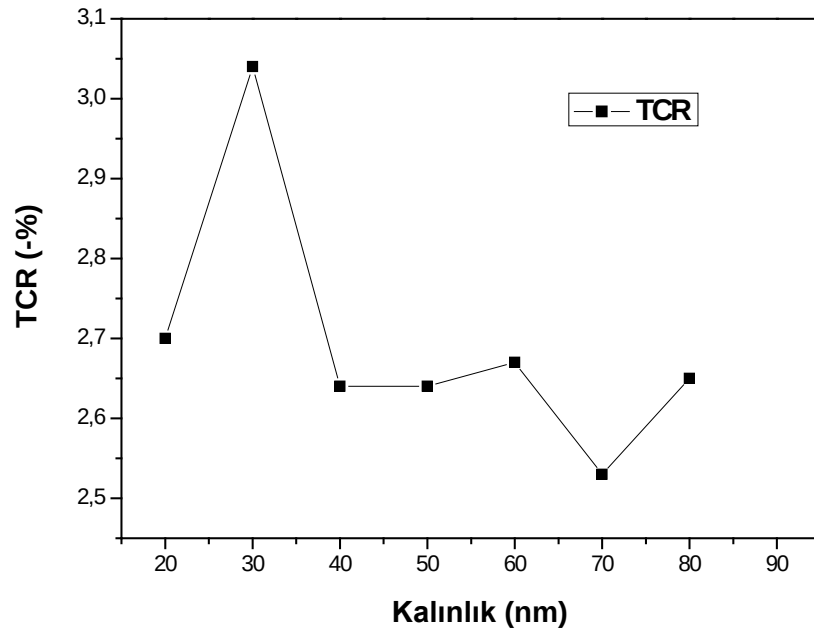


Şekil 4.46. %20 O₂/Ar oranında üretilen 80 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%20 O₂/Ar oksijen oranında üretilen VO_x ince filmlerin artan kalınlık değerinde değişimine bağlı olarak gözlenen, TCR, direnç ve öz direnç grafikleri aşağıda yer alan Şekil 4.47, Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’da özetlendi.

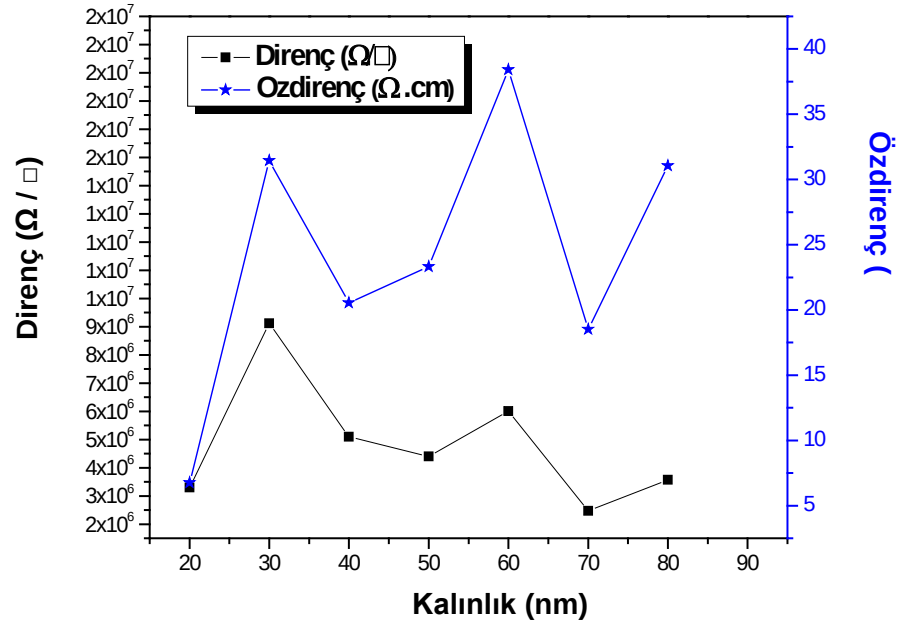


Şekil 4.47. Sabit %20 O₂/Ar oranında değişen film kalınlıklarında üretilen filmlerin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimleri ve tespit edilen TCR değerleri.



Şekil 4.48. Sabit %20 O₂/Ar oranında üretilen VO_x ince filmlerin yüzeyinden ölçülen sıcaklık değerine göre belirlenen TCR değerlerinin kalınlığa göre değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%20 O₂/Ar oranında üretilen ve hedef film kalınlıkları 20 ve 80 nm aralığında değişen VO_x ince filmler için Şekil 4.48’de, TCR değerleri ve film kalınlıklarını gösteren grafik verildi.

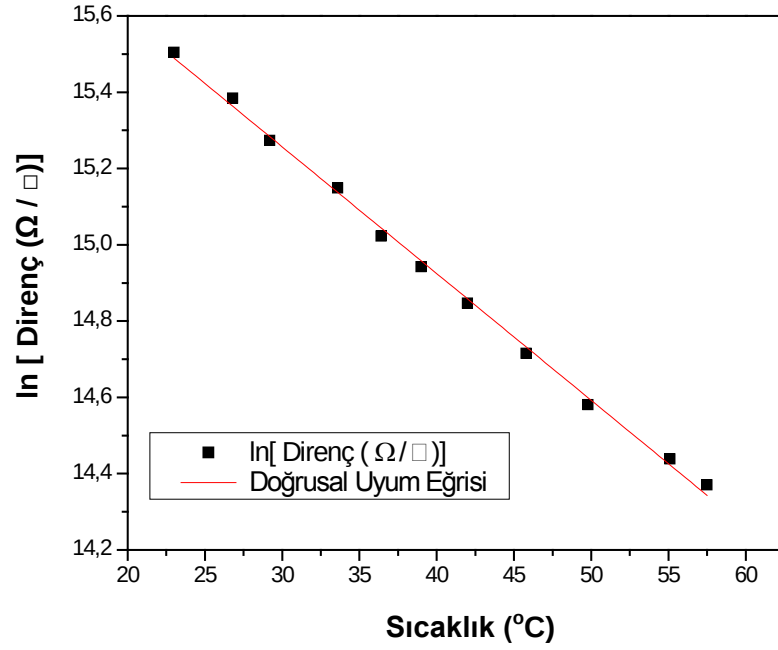


Şekil 4.49. ROS ve Özdirenç değerlerinin sabit %20 O₂/Ar oranında üretilen filmler için kalınlığa bağlı değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

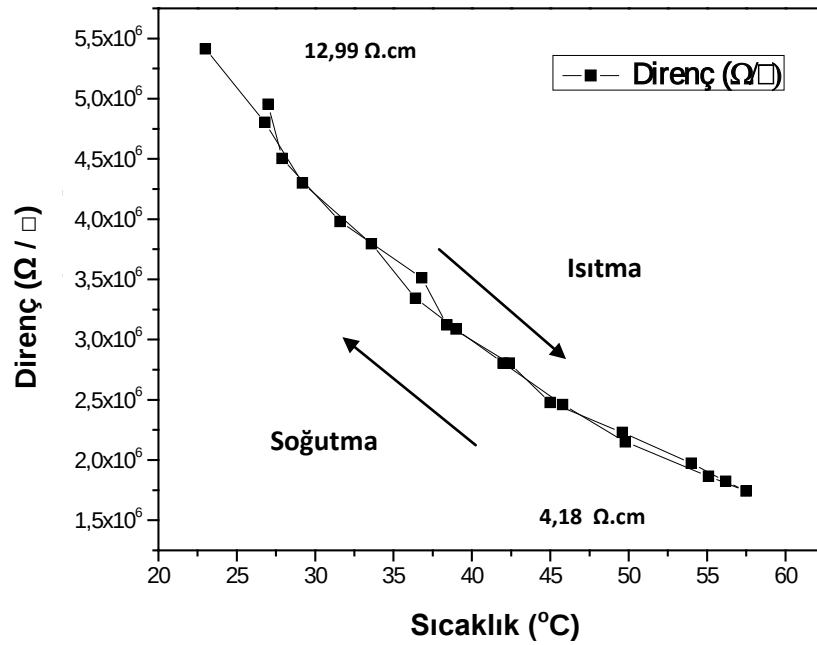
%20 O₂/Ar oranında üretilen ve 20 nm ile 80 nm arasında değişen hedef film kalınlığına bağlı ROS ve özdirenç değerleri Şekil 4.49’da verildi. Bu grafikte, artan film kalınlığına bağlı olarak ROS ve özdirenç değerlerinin birbirilerinden farklı davranış göstermediği tespit edildi. Ancak genel olarak kalınlıkla beraber elektriksel özelliklerde %15 O₂/Ar oranında üretilen filmlerden farklı olarak artış ve azalma tespit edilemedi (bkz. Şekil 4.32).

%30 O₂/Ar oranında, 20 nm ve 80 nm hedef kalınlık aralığında üretim sistematiğine (bkz Çizelge 4.1) bağlı kalınarak VO_x ince filmlerinin üretimleri gerçekleştirildi. Bu üretimler sonucunda, %30 O₂/Ar oranında üretilen 20 nm hedef film kalınlığına sahip VO_x ince filmlerin elektriksel özellikleri aşağıdaki grafiklerde (bkz. Şekil 4.50, Şekil 4.51 ve Şekil 4.52) yer verildi. %30 O₂/Ar oranında üretilen 20 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.50’deki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR

değeri birim sıcaklık başına -% 3,32 ile şu ana kadar ölçümleri yapılan VO_x ince filmler arasında en yüksek TCR değerine sahip olduğu tespit edildi.



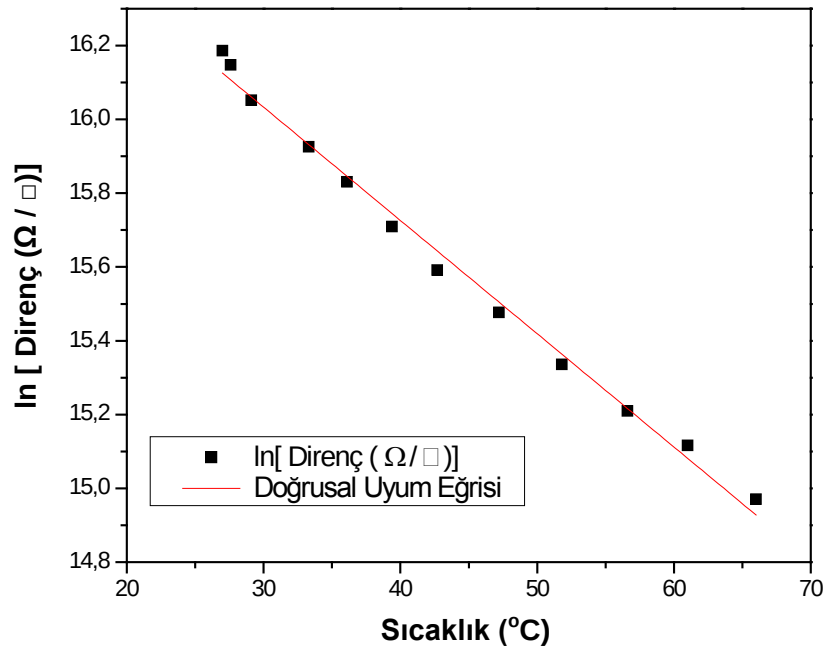
Şekil 4.50. %30 O₂/Ar oranında 20 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.



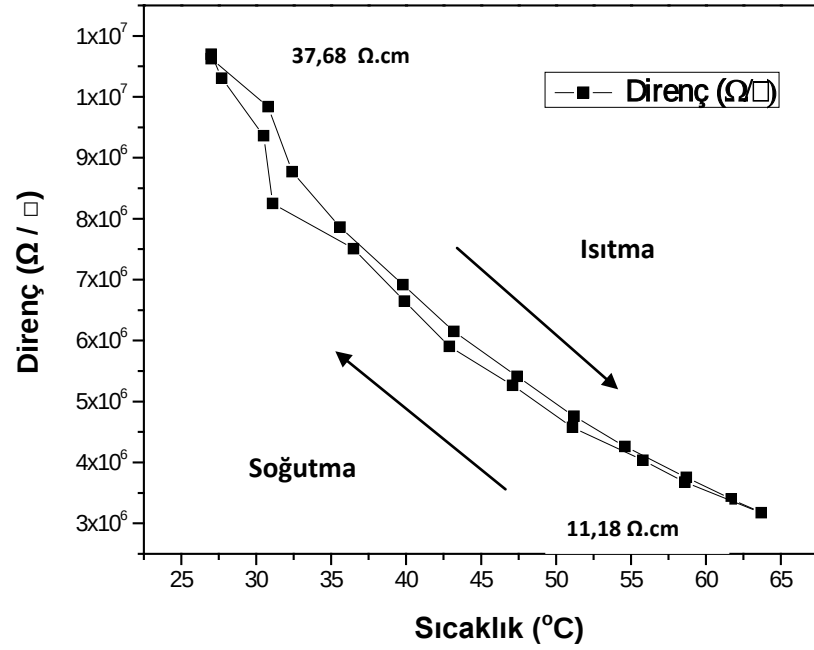
Şekil 4.51. %30 O₂/Ar oranında üretilen 20 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

Şekil 4.51'deki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $5,41 \text{ M}\Omega/\square$, öz direnç değeri ise $12,990 \Omega.\text{cm}$ olarak tespit edildi; fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu belirlendi. Bununla beraber Şekil 4.51'de ısıtma ve soğutmaya bağlı olarak değişen ROS değerlerinin yer aldığı grafikte histerisis aralığı tespit edilemedi.

%30 O_2/Ar oranında üretilen 30 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.52'deki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 3,07 olarak belirlendi. Şekil 4.53'teki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri $10,7 \text{ M}\Omega/\square$ ile MMF sınırları üzerinde olduğu ve öz direnç değeri $37,680 \Omega.\text{cm}$ olarak tespit edildi; fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu tespit edildi.

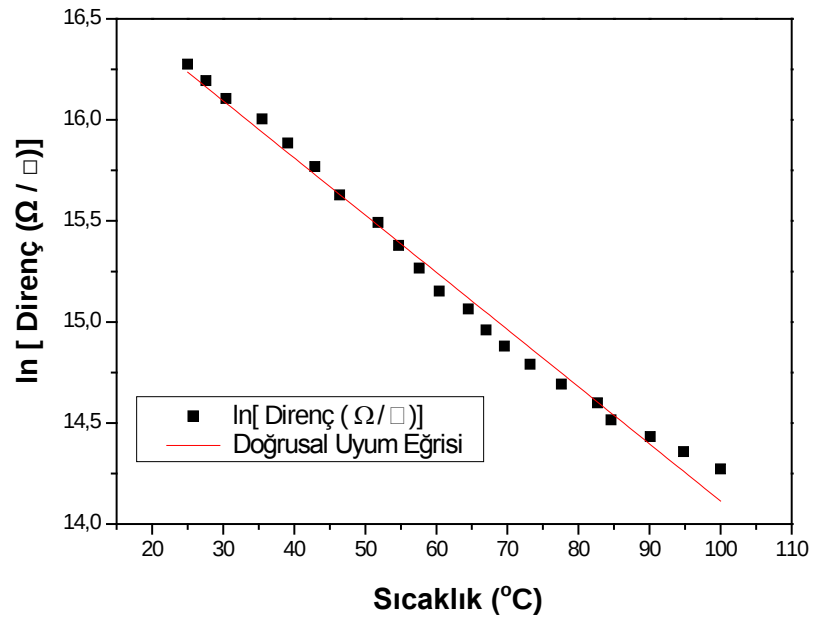


Şekil 4.52. %30 O_2/Ar oranında 30 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

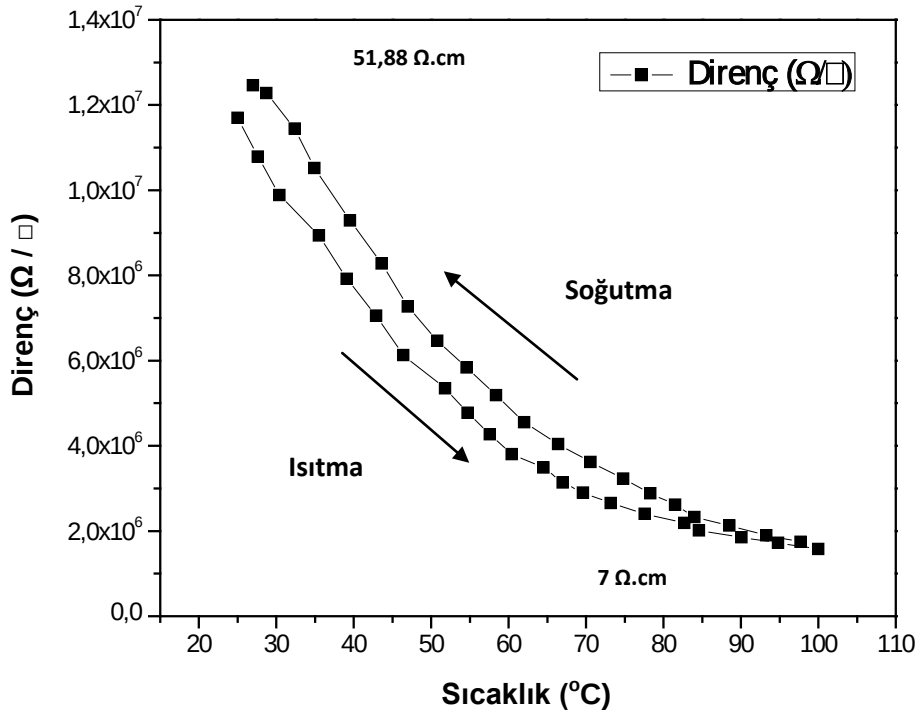


Şekil 4.53. %30 O₂/Ar oranında üretilen 30 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

%30 O₂/Ar oranında üretilen 40 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.54'deki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 2,83 olarak belirlendi.



Şekil 4.54. %30 O₂/Ar oranında 40 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

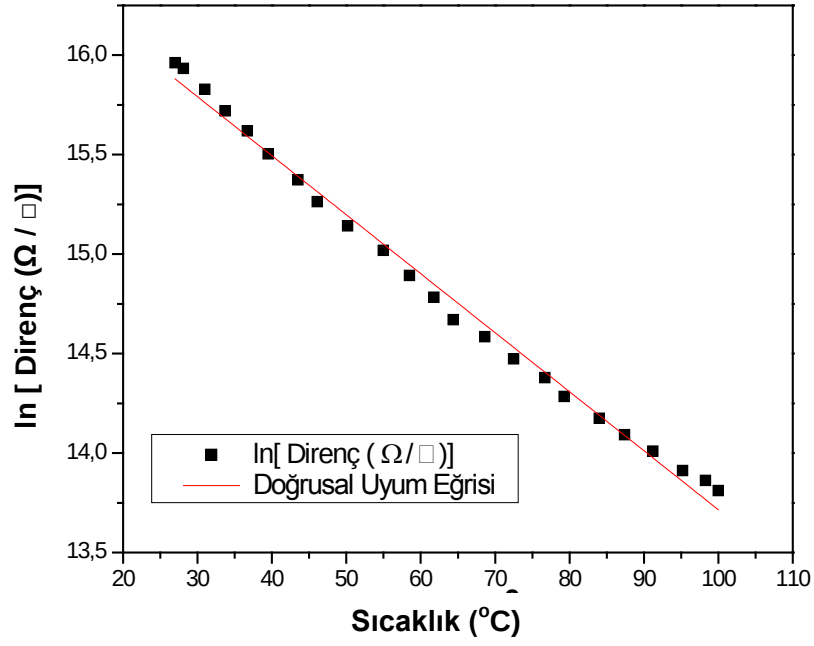


Şekil 4.55. %30 O₂/Ar oranında üretilen 40 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

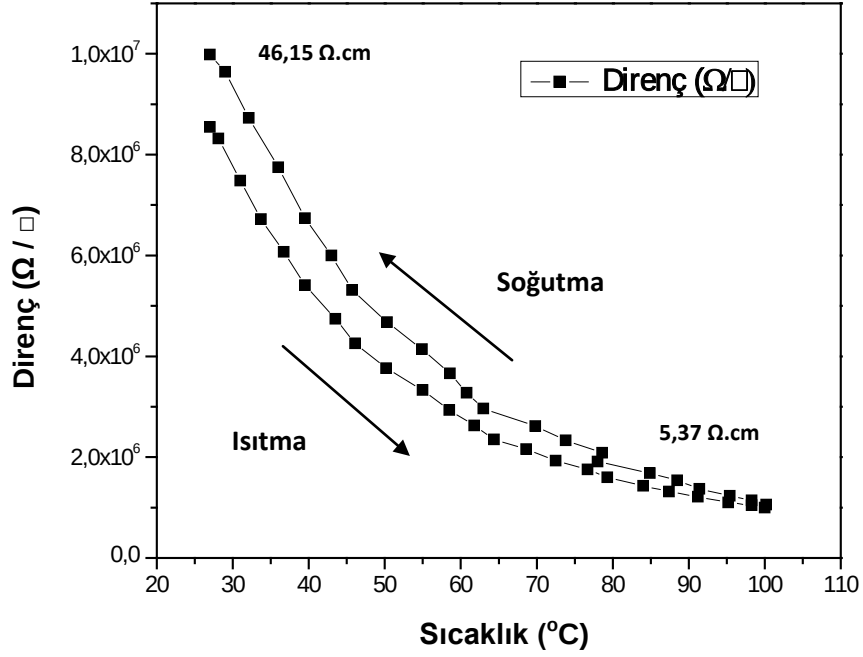
Şekil 4.55'teki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 11,7 MΩ/□ ile MMF sınırları üzerinde olduğu belirlenmiş, öz direnç değeri ise 51,880 Ω.cm olarak tespit edilmiştir. Üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenmemiştir ve sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu tespit edildi.

%30 O₂/Ar oranında ve 40 nm hedef film kalınlığında üretilen VO_x ince film için Şekil 4.55'te ısıtma ve soğutma sırasında belirlenen histerisis aralığı bulunmaktadır. 20 nm ve 30 nm hedef film kalınlığı için tespit edilemezken 40 nm hedef film kalınlığı için üretilen filmde bu aralık gözlenerek eksponansiyel azaldığı tespit edildi (bkz. Şekil 4.51 ve Şekil 4.53). Bu özelliği ile bu histerisis eğrileri SMT özelliğine sahip ince filmlerin eğrileriyle benzer özellikler taşıdığı belirlendi.

%30 O₂/Ar oranında üretilen 50 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.56'daki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 2,96 olarak belirlendi.



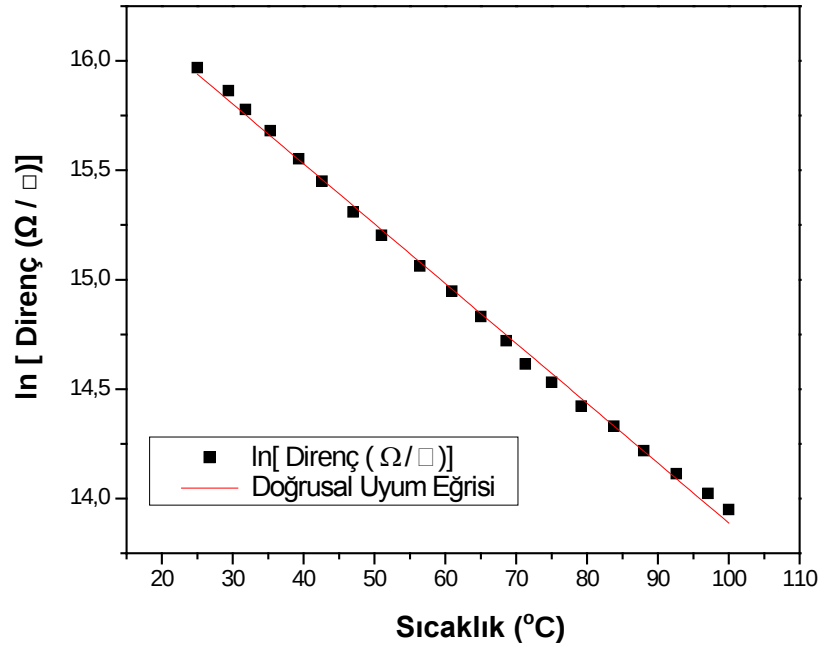
Şekil 4.56. %30 O₂/Ar oranında 50 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.



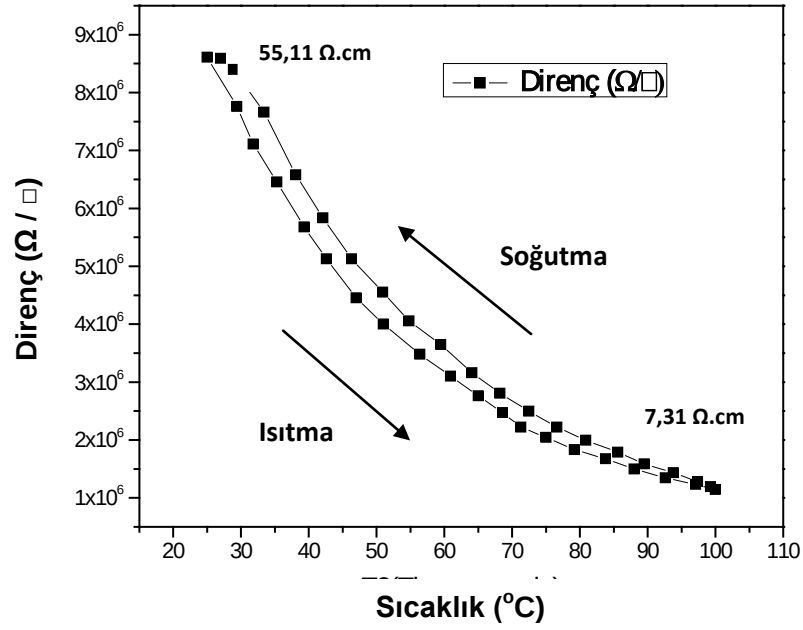
Şekil 4.57. %30 O₂/Ar oranında üretilen 50 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

Şekil 4.57'deki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 8,54 $\Omega/\square$ ile MMF sınırları üzerinde olduğu ve öz direnç değeri 46,150 $\Omega.cm$ olarak tespit edildi; fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenmemiştir ve sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu belirlendi.

%30 O₂/Ar oranında üretilen 60 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.58'deki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri -% 2,73 olarak belirlendi. Şekil 4.59'daki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 8,61 $\Omega/\square$ ile MMF sınırları üzerinde olduğu ve öz direnç değeri ise 55,110 $\Omega.cm$ olarak tespit edildi; fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu belirlendi.

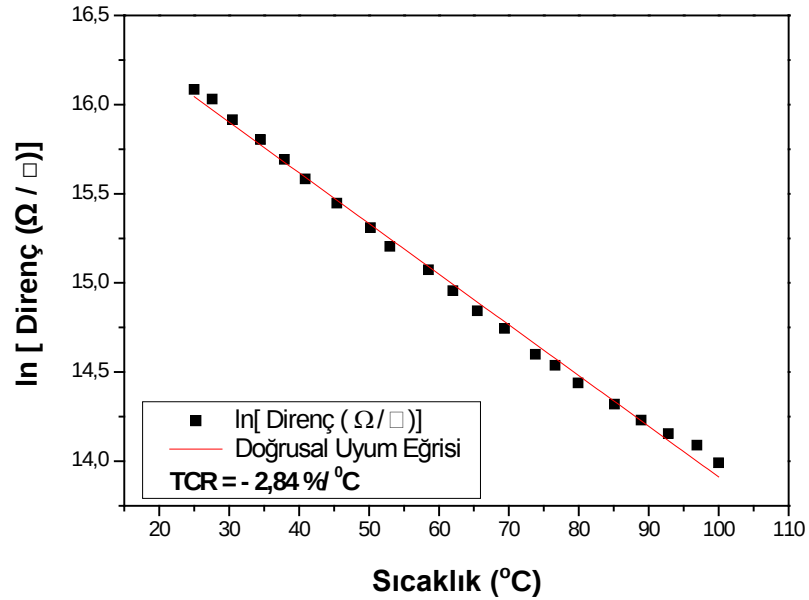


Şekil 4.58. %30 O₂/Ar oranında 60 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.

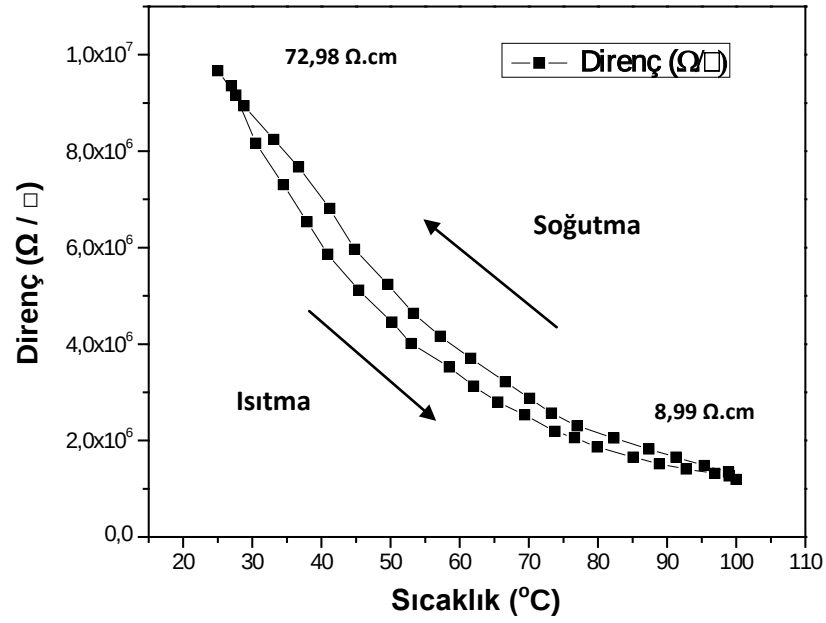


Şekil 4.59. %30 O₂/Ar oranında üretilen 60 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanılmıştır.

%30 O₂/Ar oranında üretilen 70 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, Şekil 4.60'daki direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi grafiğinden TCR değeri birim sıcaklık başına -% 2,73 olarak belirlendi.



Şekil 4.60. %30 O₂/Ar oranında 70 nm istenilen kalınlık değerinde üretilen VO_x ince filmin direncinin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.61. %30 O₂/Ar oranında üretilen 70 nm istenilen kalınlık değerindeki VO_x ince filmin sıcaklığın artması ve azalmasına bağlı ROS değerlerinin değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

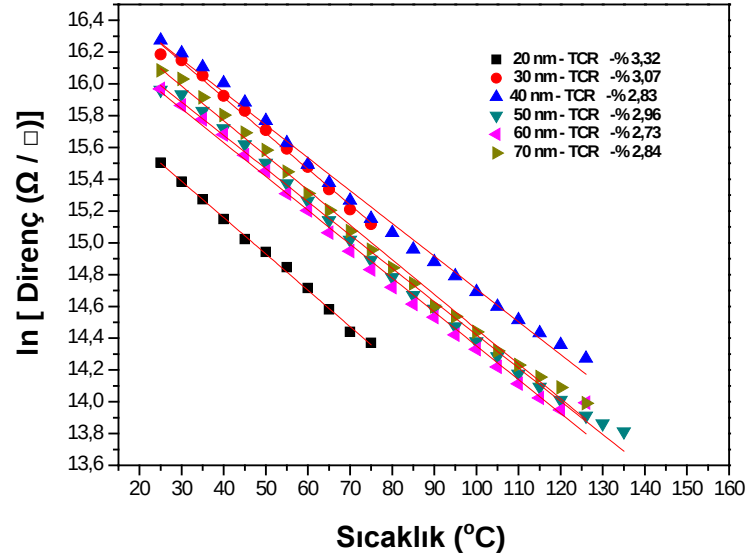
Şekil 4.61'deki histerisis grafiğinden de görülebileceği gibi, oda sıcaklığında, ROS değeri 9,66 MΩ/□ ile MMF sınırları üzerinde yer almaktadır, öz direnç değeri ise 72,98Ω.cm olarak tespit edildi; fakat üretilen VO_x ince film için SMT özelliği gözlenemezken sıcaklık değişikliklerinde yarıiletken fazda olduğu belirlendi.

%30 O₂/Ar oranında üretilen 40 nm'den itibaren 70 nm hedef film kalınlığında üretilen VO_x ince film için ısıtma ve soğutma sırasında belirlenen histerisis aralıkları tespit edildi. 20 nm ve 30 nm hedef film kalınlığından farklı olarak 40nm ve 80 nm hedef film kalınlığı aralığında üretilen filmlerde bu aralık gözlenerek eksponansiyel azaldığı tespit edildi (bkz. Şekil 4.55, Şekil4.57, Şekil 4.59, Şekil 4.61, Şekil 4.53, Şekil 4.51). Bu özellikleri ile bu histerisis eğrileri SMT özelliğine sahip ince filmlerin eğrileriyle benzer özellikler taşıdığı belirlendi.

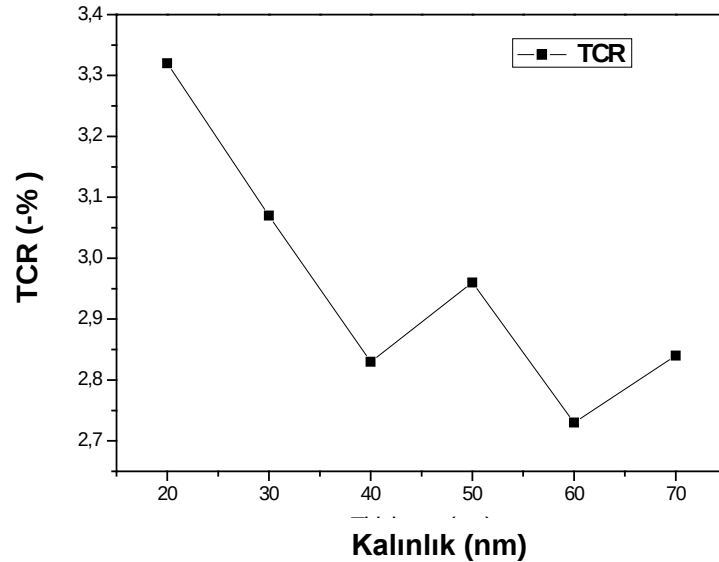
%30 O₂/Ar oranında 80 nm istenilen kalınlık değerinde VO_x ince filmlerin, üretiminin ardından elektriksel ölçüm işlemi gerçekleştirilmek istendi; fakat bu değerde ROS'in ve filmde okunan gerilim değerinin cihazın sınır değerlerinin

üzerinde olması nedeniyle, belirtilen özelliklerde üretilen VO_x ince filmin elektriksel özellik tespiti yapılamadı.

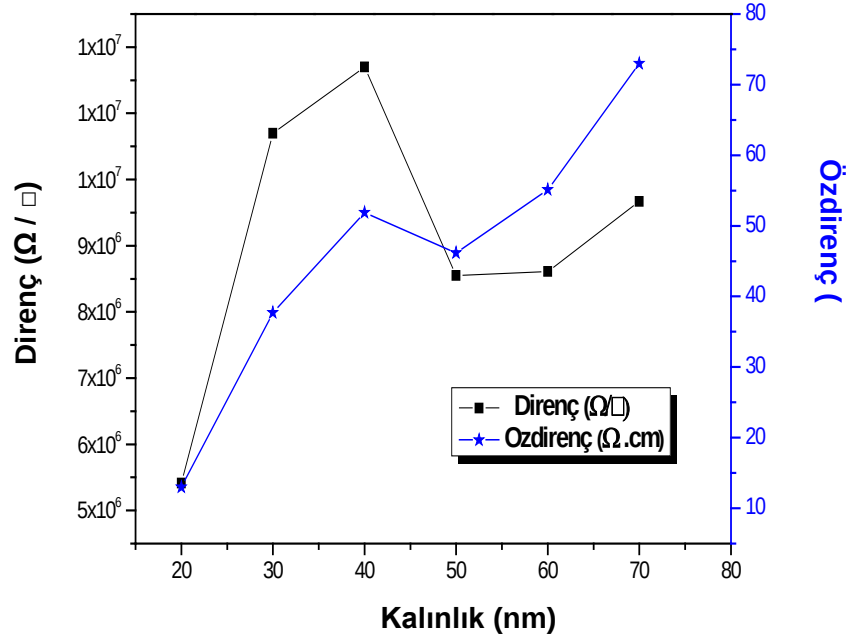
Sabit %30 O₂/Ar oksijen oranında üretilen VO_x ince filmlerin artan kalınlık değerinde değişimine bağlı olarak gözlenen, TCR, direnç ve öz direnç grafikleri aşağıda yer alan Şekil 4.62, Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'te özetlendi.



Şekil 4.62. Sabit %30 O₂/Ar oranında değişen film kalınlıklarında üretilen filmlerin direncin doğal logaritmasının sıcaklıkla değişimleri ve tespit edilen TCR değerleri.



Şekil 4.63. Sabit %30 O₂/Ar oranında üretilen VO_x ince filmlerin yüzeyinden ölçülen sıcaklık değerine göre belirlenen TCR değerlerinin kalınlığa göre değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.



Şekil 4.64. ROS ve Özdirenç değerlerinin sabit %30 O₂/Ar oranında üretilen filmler için kalınlığa bağlı değişimi. Şekilde değerlerin belirtildiği noktalar arasındaki çizgiler değişimi belirginleştirmek için kullanıldı.

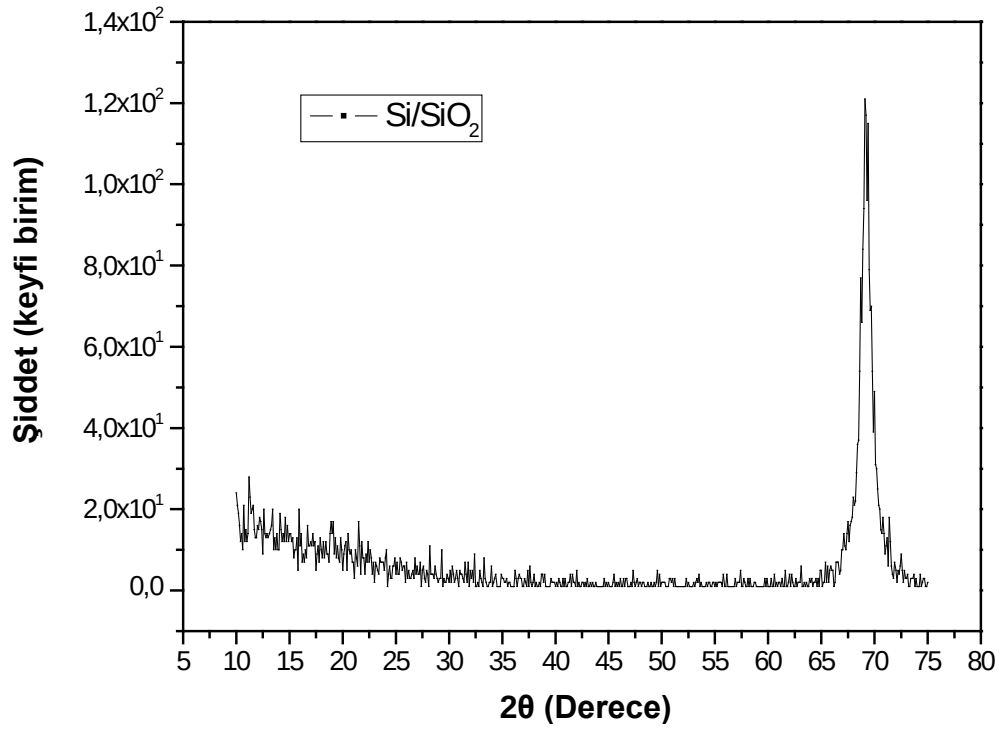
Çizelge 4.1’de görülen VO_x ince filmlerinin üretim sistematığına bağlı olarak, %40 O₂/Ar oranında 20 nm ve 80 nm aralığında VO_x ince filmlerin üretimi ve kalınlık değer ölçümleri yapılmış olmasına rağmen, üretilen filmlerin cihazın sınır değerleri üzerinde yüksek ROS ve gerilim değerlerine sahip olması nedeniyle elektriksel özellik tespiti yapılamadı. %40 O₂/Ar oranında üretilen bütün örneklerin çok ince olduğu ve elektriksel olarak yalıtkan davrandığı sonucuna varıldı.

4.3. VO_x İnce Filmlerin XRD ve GIXRD Teknikleri ile Belirlenen Yapısal Özellikler

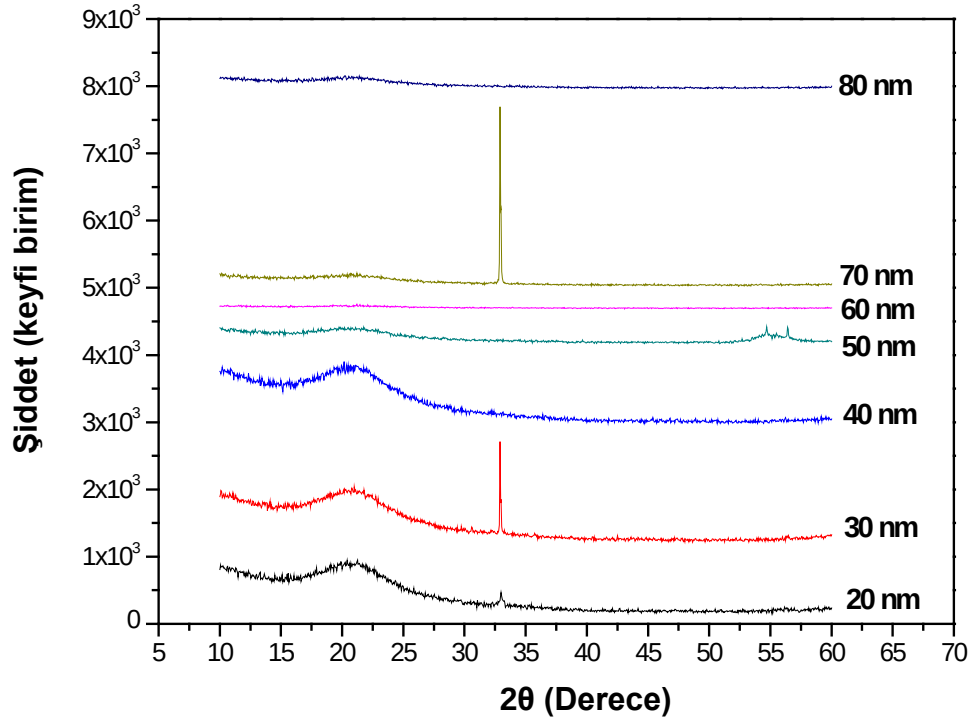
Üretilen VO_x ince filmlerin kalınlığının belirlenmesi ve sonrasında yapılan elektriksel ölçümlerin ardından, değişen O₂/Ar (%) oranı ve kalınlık etkisinin yapısal özelliklerine etkisinin belirlenmesi için Bölüm 3.4.2’de ayrıntılarıyla anlatıldığı gibi XRD ve GIXRD ölçümleri gerçekleştirildi.

Üretim özelliklerinin gösterildiği Çizelge 4.1’de VO_x ince filmlerinin üretim sistematiğine bağlı olarak, sabit O_2/Ar (%) oranında değişen kalınlıklar için yapısal özelliklerin belirlenmesi için öncelikle elektriksel özelliklere bağlı olarak Bölüm 4.1’de yüksek TCR değeri elde edilen %20 ve %30 O_2/Ar oranında üretilen örnekler seçilerek XRD ölçümleri yapıldı. %20 O_2/Ar oranında ve 20 ve 80 nm aralığında kalınlık değerine sahip örneklerin XRD ölçümleri Şekil 66’da, %30 O_2/Ar oranında ve 30 ve 70 nm aralığında kalınlık değerine sahip örneklerin XRD ölçümleri ise Şekil 67’de yer verildi.

%10 ve %40 O_2/Ar oran aralığında, 20nm ve 80 nm hedef kalınlık aralıklarında üretilen VO_x ince filmler daha önce bahsedildiği gibi Si (100) üzerine termal oksidasyon yöntemiyle büyütülen SiO_2 alttaş malzemesi üzerine büyütüldü. Yapılan literatür analizi ve kaplanmamış Si/ SiO_2 alttaş malzemesinin XRD ölçüm sonuçlarına göre, 65° ve 70° aralığında yüksek şiddete sahip pikler belirlendi. Bu piklerin daha önce yapılan çalışmalarda, belirgin olarak Si (001) altlığından gelen kırınım olduğu tespit edildi [41]. Dolayısıyla, üretilen filmin oksitli yapısı ve hedef film kalınlık aralığının nano boyutlarda olması sebebiyle oluşması beklenen fazların şiddetlerin düşük olabileceği düşünüldü. Bu nedenle, üretilen filmin yapısının belirlenebilmesi için Si (100)’dan gelen yüksek şiddetli pikin elimine edilmesi için, ölçümler 10° ve 60° aralığında yapılmıştır. Kaplanmamış Si/ SiO_2 alttaş malzemesinin XRD ölçümü Şekil 4.65’te verildi.

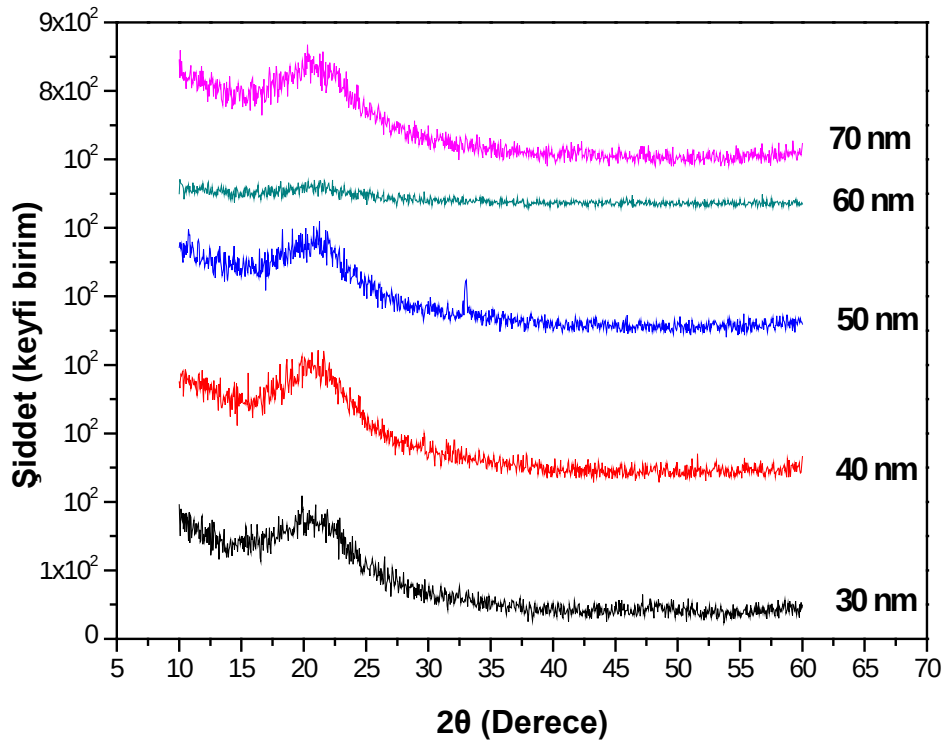


Şekil 4.65. Kaplanmamış Si/SiO₂ alttaş malzemesine ait XRD kırınım deseni.



Şekil 4.66. %20 O₂/Ar oranında, 20 ve 80nm kalınlık aralığında büyütülen VO_x filmlere ait XRD kırınım desenleri.

%20 O₂/Ar oranında, 20nm ve 80 nm hedef film kalınlığı arasında üretilen VO_x ince filmlerin XRD kırınım desenleri yukarıda Şekil 4.66'da verildi. Vanadyumun oksitli bileşenleri arasında yer alan VO₂, V₂O₅ ve VO tek kristallerinin beklenen pik değerleri 25° ve 30° aralığında oluşur, ancak belirtilen özelliklerde üretilen ince filmlerin kırınım desenlerinde istenilen stokiometrilere pikleri tespit edilemedi. Her film kalınlığı için ayrı ayrı belirlenen kırınım desenleri içinde, 20 nm, 30 nm ve 70 nm hedef film kalınlığına sahip filmlerde 30° ve 35° aralığında belirgin pikler tespit edildi. Yapılan literatür araştırması sonucu daha önce yapılan benzer çalışmalar için elde edilen XRD kırınım desenlerinde aynı aralıkta pikler belirlenmiş ve bu piklerin Si (200)'a ait olduğu belirlendi [41].

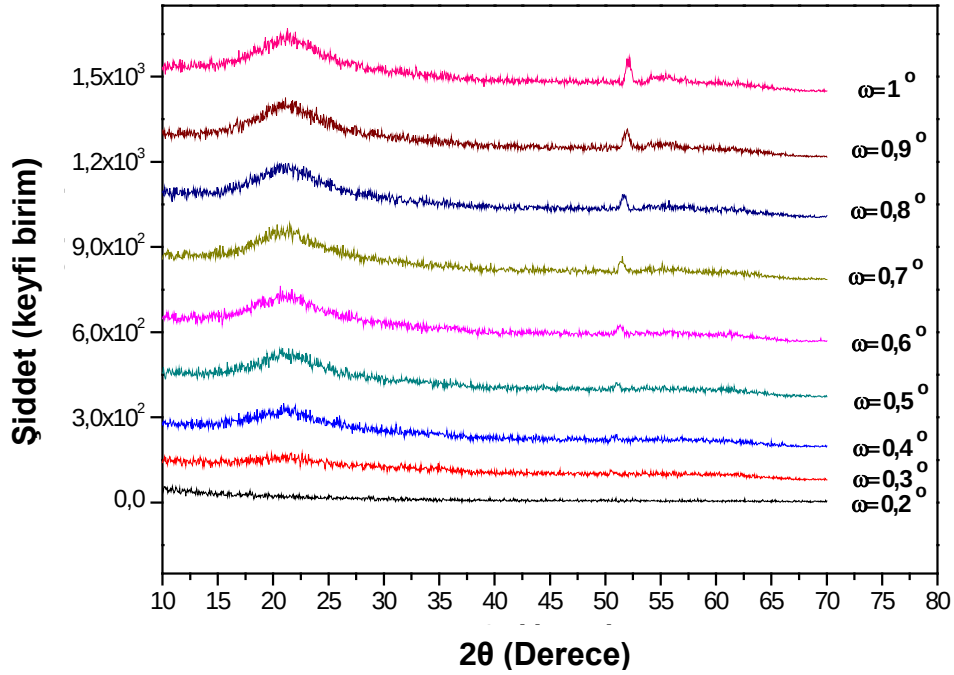


Şekil 4.67. %30 O₂/Ar oranında, 30 ve 70nm kalınlık aralığında büyütülen VO_x filmlere ait XRD kırınım desenleri.

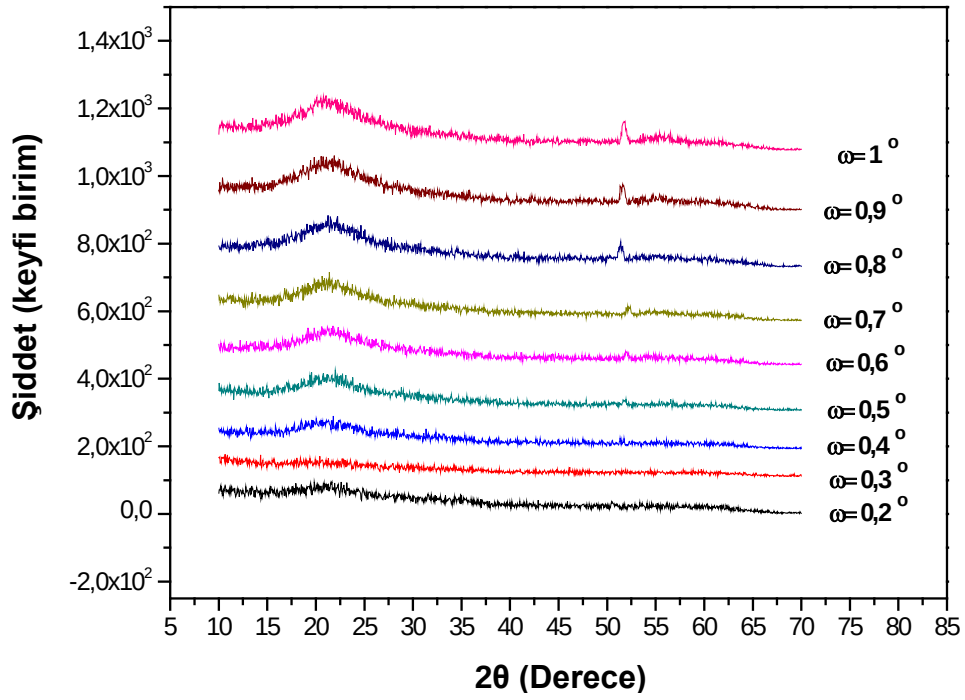
%30 O₂/Ar oranında, 20 nm ve 80 nm hedef film kalınlığı arasında üretilen VO_x ince filmlerin XRD kırınım desenleri yukarıda Şekil 4.67'de verildi. Belirtilen özelliklerde üretilen ince filmlerin kırınım desenlerinde daha öncede bahsedildiği gibi istenilen stokiometrilere pikleri gözlenemedi. Her film kalınlığı için ayrı ayrı belirlenen kırınım desenleri içinde, 50 nm hedef film

kalınlığına sahip filmlerde 30° ve 35° aralığında belirgin pik görülmektedir. %20 Ar/O₂ oranında üretilen ince filmlerin bazılarında benzer olarak belirlenen bu pikin Si (200)'a ait olduğu tespiti yapılamadı.

Daha önce Bölüm 2.4.1'de anlatıldığı gibi GIXRD yöntemi, çok düşük açılarda gelen ışın ancak birkaç nanometrelik derinliğe inmesiyle, alttaştan gelebilecek yüksek şiddetteki kırınım pikleri elenmektedir. Dolayısıyla bu yöntemle küçük hacimli rastgele yönelmiş polikristal yapıda filmlerin daha hassas ve yüksek şiddet elde edilerek ölçüm alınır. Yapılan XRD ölçüm sonuçlarında, alttaştan gelen yüksek şiddetteki piklerin bulunması ve filmlerin kalınlıklarının 100 nm altında olmasından kaynaklı olarak oluşabilecek polikristal yapıların belirlenebilmesi için GIXRD yöntemi kullanıldı. İlk olarak, %20 ve %30 O₂/Ar oranına sahip 60 nm kalınlığında üretilen VO_x ince filmleri, ölçümde kullanılacak sabit geliş açısının tespiti için kullanıldı. Geliş açısının belirlenmesi için $0,2^\circ$ ve 1° arasında ölçümler yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.68 ve Şekil 4.69'da verildi.

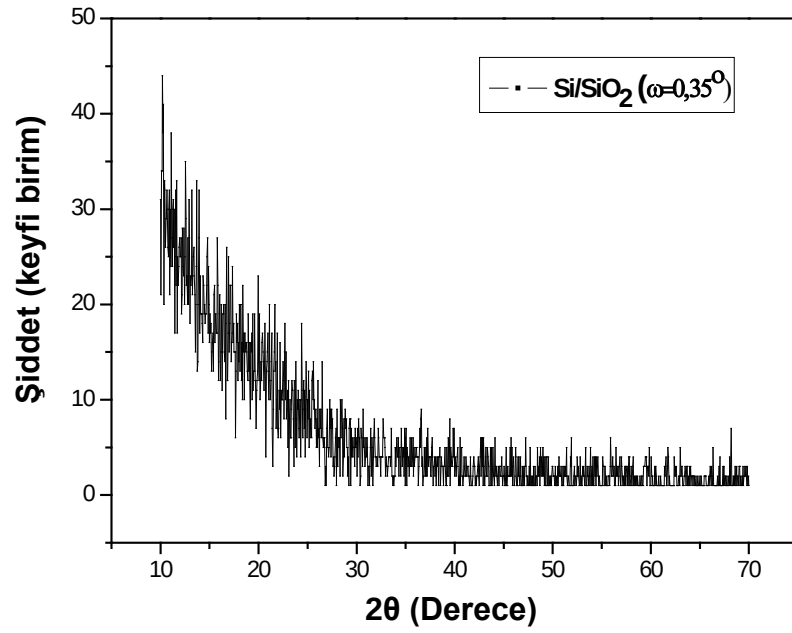


Şekil 4.68. %20 O₂/Ar oranında ve 60 nm'de büyütülen VO_x ince filmlerin farklı geliş açılardaki GIXRD ölçümleri.



Şekil 4.69. %30 O₂/Ar oranında ve 60 nm’de büyütülen VO_x ince filmlerin farklı geliş açılardaki GIXRD ölçümleri.

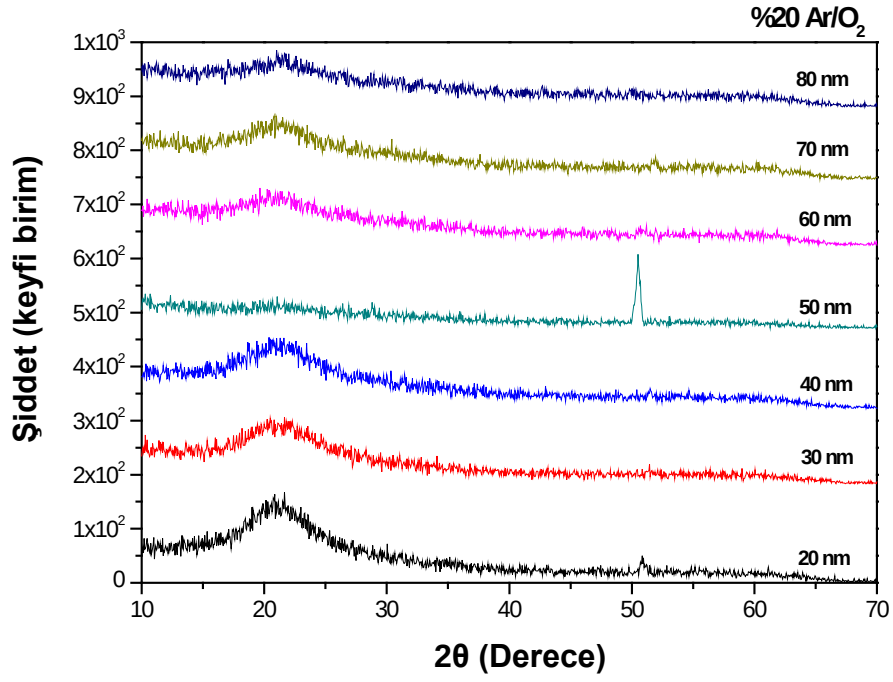
Bu ölçüm sonuçlarında da görüleceği gibi, filminden gelen yüksek şiddetin elde edildiği ve tahminen Si (100) ve Si (200)’dan gelen yansımaların en az olduğu açının 0,3° ve 0,4° aralığında olduğu tespit edilerek bütün ölçümler 0,35°’de yapıldı. Üretilen VO_x ince filmlerin GIXRD ölçümlerinden önce, geliş açısını 0,35°’de sabit tutularak kaplanmamış Si/SiO₂ alttaş malzemesinden GIXRD ölçümü alındı. Ölçüm sonucu Şekil 4.70’de verildi. Şekil 4.70’de yer alan kaplanmamış Si/SiO₂ alttaş malzemesinin ölçüm sonucu, VO_x ince filmlerin GIXRD kırınım desenlerinin Si/SiO₂’den bağımsız olduğu tespit edildi. %20 ve %30 O₂/Ar oranında, 20nm ve 80 nm hedef kalınlık aralığında üretilen VO_x ince filmlerin, 0,35° geliş açısıyla yapılan GIXRD ölçümleri sırasıyla Şekil 4.71 ve Şekil 4.72’de verildi.



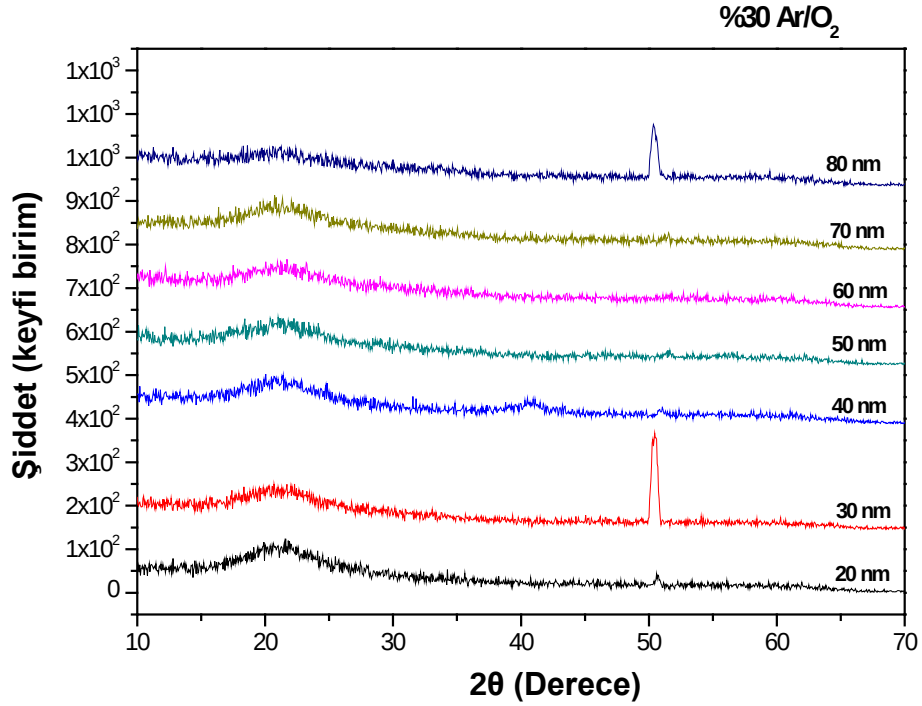
Şekil 4.70. Kaplanmamış Si/SiO₂ alttaş malzemesinin 0,35° geliş açısında GIXRD ölçümü.

Şekil 4.71’de gösterilen %20 O₂/Ar oranında üretilen VO_x ince filmlerine ait GIXRD kırınım desenlerinde, kristal yapı tespiti yapılamadı. Ancak 20nm ve 50 nm hedef film kalınlık değerlerine sahip ince filmlerde 50° ve 55° aralığında düşük şiddette pikler belirlendi (bkz. Şekil 4.71). Belirlenen piklerin filmlerin yüzeyinden gelen yansılardan kaynaklı olduğu düşünüldü. Elde edilen GIXRD sonuçlarının, daha önce belirtilen XRD sonuçlarıyla birleştirildiğinde %20 O₂/Ar oranına sahip VO_x ince filmlerin amorf yapıda oldukları sonucuna varıldı (bkz Şekil 4.66).

%30 O₂/Ar oranında, 20 ve 80 hedef kalınlık aralığında üretilen VO_x ince filmlerine ait Şekil 4.72’de gösterilen GIXRD kırınım desenlerinde, kristal yapı tespiti yapılamadı. Ancak 20nm, 30 nm ve 80 nm hedef film kalınlık değerlerine sahip ince filmlerde 50° ve 55° aralığında düşük şiddette pikler belirlendi (bkz. Şekil 4.70). Belirlenen piklerin, daha önceki ölçümler içinde belirtildiği gibi filmlerin yüzeyinden gelen yansılardan kaynaklı olduğu düşünüldü. Elde edilen GIXRD sonuçlarının, daha önce belirtilen XRD sonuçlarıyla birleştirildiğinde %30 O₂/Ar oranına sahip VO_x ince filmlerin %20 O₂/Ar oranında üretilen filmlere benzer olarak amorf yapıda oldukları sonucuna varıldı (bkz. Şekil 4.67).



Şekil 4.71. %20 O₂/Ar oranında ve farklı kalınlıklarda büyütülen VO_x ince filmlerin GIXRD ölçümleri.

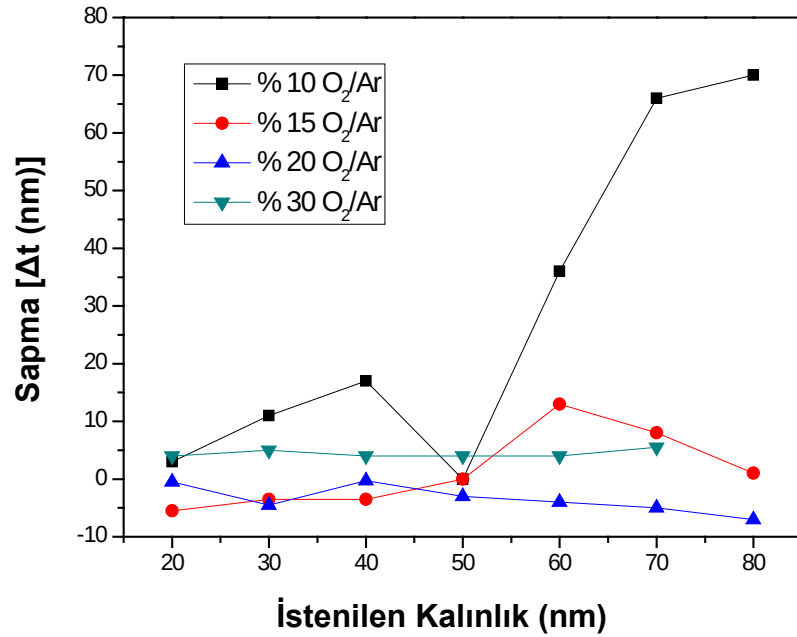


Şekil 4.72. %30 O₂/Ar oranında ve farklı kalınlıklarda büyütülen VO_x ince filmlerin GIXRD ölçümleri.

5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, DC-MRS tekniği ile oda sıcaklığında, Çizelge 3.1’de yer alan sistematik ile farklı kalınlık ve O_2/Ar (%) oranlarında, Si/SiO_2 alttaş malzeme üzerinde üretilen VO_x ince filmlerin, elektriksel ve yapısal özellikleri incelendi.

DC-MRS tekniği kullanılarak üretilen VO_x ince filmlerin değişen O_2/Ar (%) oranlarında 20 nm ve 80 nm istenilen kalınlık değerleri arasında üretimi yapılmış ve üretilen örneklerin kalınlık değerleri XRR tekniği kullanılarak belirlendi. Elde edilen ölçüm sonuçlarından, üretilen VO_x ince filmler için istenilen kalınlık değerleri ve ölçüm sonucu elde edilen kalınlık değerleri arasında farklar (Δt) bulundu. Bu farklılıkların yer aldığı grafik Şekil 5.1’de verildi.

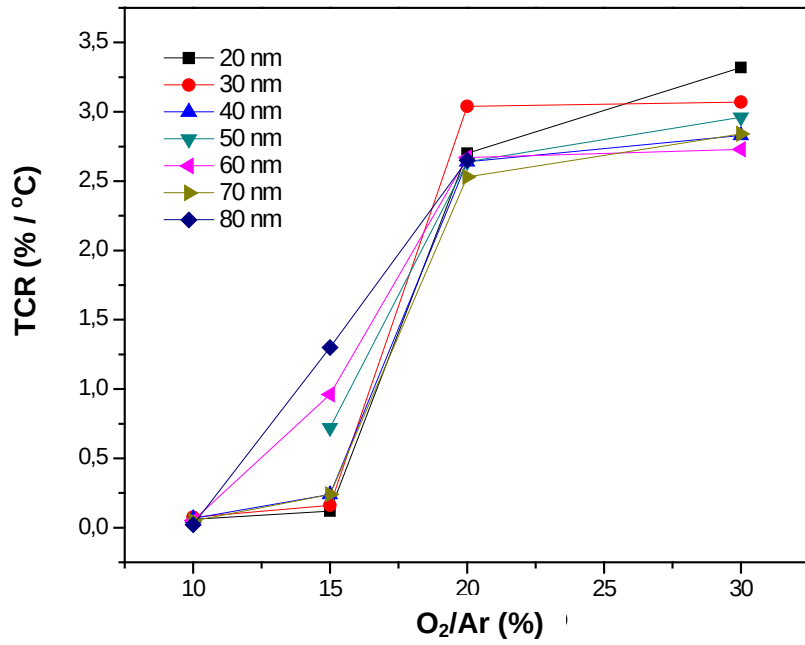


Şekil 5.1. Sabit O_2/Ar (%) oranlarında üretilen VO_x ince filmlerin, istenilen kalınlık değerleri ile ölçülen kalınlık değerleri arasında oluşan farklar.

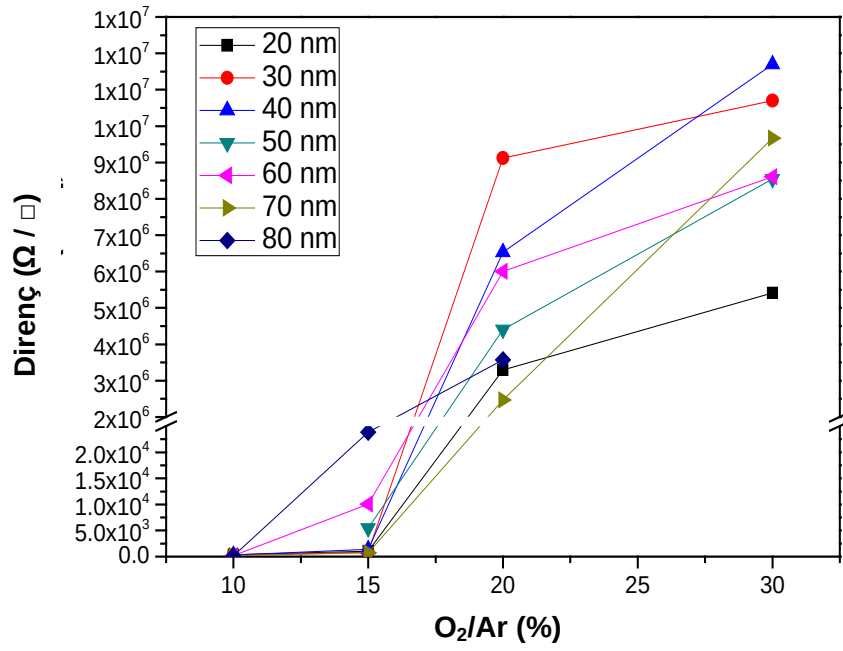
İstenilen ve ölçülen kalınlık değerleri arasındaki farkların gösterildiği Şekil 5.1’de, %10 ve %15 O_2/Ar oranlarında üretilen VO_x ince filmler için bu farklılıkların en yüksek seviyede olduğu belirlendi. %20 ve %30 O_2/Ar oranlarında üretilen VO_x ince filmler için, istenilen ve ölçülen kalınlık değerleri arasında yüksek seviyede farklılıkların olmadığı tespit edildi. Yüksek O_2/Ar (%)

oranlarında üretim süreçleri kontrol edilebilirken, düşük O_2/Ar (%) oranlarında gerçekleşen üretim süreçlerinin kontrol edilemediği sonucuna varıldı.

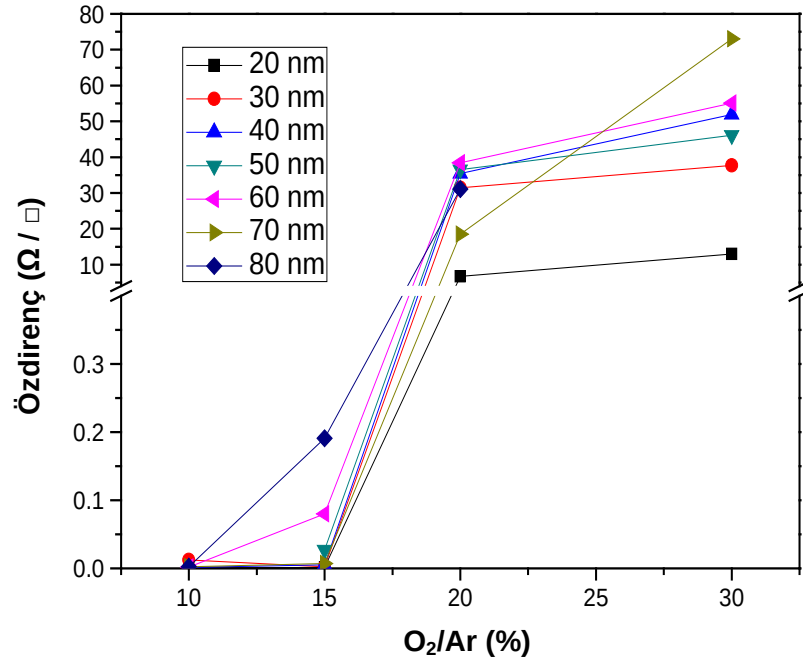
Üretimi gerçekleştirilen VO_x ince filmlerinin kalınlık değerlerinin belirlenmesinin ardından, FPP tekniği kullanılarak elektriksel özellikleri belirlendi. VO_x ince filmlerin, sabit kalınlık değerlerinde değişen O_2/Ar (%) oranlarında belirlenen elektriksel özelliklerinin özetlendiği genel sonuçlar Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te verildi.



Şekil 5.2. Sabit kalınlık değerinde, değişen O_2/Ar (%) oranlarında üretilen VO_x ince filmlerin, belirlenen TCR değerleri.



Şekil 5.3. Sabit kalınlık değerinde, değişen O₂/Ar (%) oranlarında üretilen VO_x ince filmlerin, ölçüm sonucu belirlenen ROS değerleri.



Şekil 5.4. Sabit kalınlık değerinde, değişen O₂/Ar (%) oranlarında üretilen VO_x ince filmlerin, ölçüm sonucu belirlenen öz direnç değerleri.

Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te yer alan, sabit kalınlık değerlerinde ve değişen O₂/Ar (%) oranlarında üretilen VO_x ince filmlerin, yapılan ölçümler sonucunda belirlenen direnç, öz direnç ve TCR değerlerinden, artan O₂/Ar (%) oranıyla elektriksel özelliklerde belirgin artış tespit edildi. Ayrıca, yine aynı grafiklerde görülebileceği gibi, uygulama için yüksek TCR değerlerinin elde edilmesine karşın, uygulama istenilen 20 kΩ/□ ROS ve birim sıcaklık başına -% 2 TCR değerlerinin, %15 ve %20 O₂/Ar (%) oranları arasında yapılacak ara üretim ile elde edilebileceği düşünüldü. Ancak VO_x ince filmlerin, sabit O₂/Ar (%) oranlarında ve değişen kalınlık değerlerinde belirlenen elektriksel özelliklerinde ise, kalınlık ve filmlerin elektriksel özellikleri arasında benzer bir ilişkiye rastlanmadı.

Elektriksel ölçümler sonucunda, %20 O₂/Ar oranında 20 nm ve 30 nm, %30 O₂/Ar oranında ve 20 nm hedef film kalınlığında üretilen VO_x ince filmlerde benzer özelliklerde üretilen filmlerden farklı sonuçlar elde edildi. Elde edilen sonuçlar için, ölçümler sırasında gerçekleşebilecek olası hataların olup olmadığının kontrolü için desikatörlerde saklanan filmlerin 6 ay sonrasında, elektriksel ölçümleri tekrar edildi. Yapılan elektriksel ölçümlerde, örneklerin yaprak direnci (ROS), öz direnç ve TCR özelliklerine bağlı olarak değişimler incelenerek bu amaçla yapılan karşılaştırmalı ölçüm sonuçları aşağıda yer alan Çizelge 5.1, Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verildi.

Çizelge 5.1. %20 O₂/Ar oranında 20 nm hedef film kalınlığında üretilen VO_x ince filmlerin, üretim sonrası ve 6 ay sonra tekrar edilen ölçümleri.

Üretim Sonrası Yapılan Ölçümler		Tekrar Edilen Ölçümler	
Resistance	3271416 Ω/□	Resistance	4041230 Ω/□
Resistivity	6,706402 Ω.cm	Resistivity	7,27 Ω.cm
TCR	2,70	TCR	2,53

Çizelge 5.2. %20 O₂/Ar oranında 30 nm hedef film kalınlığında üretilen VO_x ince filmlerin, üretim sonrası ve 6 ay sonra tekrar edilen ölçümleri.

Üretim Sonrası Yapılan Ölçümler		Tekrar Edilen Ölçümler	
Resistance	9115841 $\Omega/\square$	Resistance	1,49 E7 $\Omega/\square$
Resistivity	31,4495 $\Omega.cm$	Resistivity	51,62 $\Omega.cm$
TCR	3,04	TCR	2,64

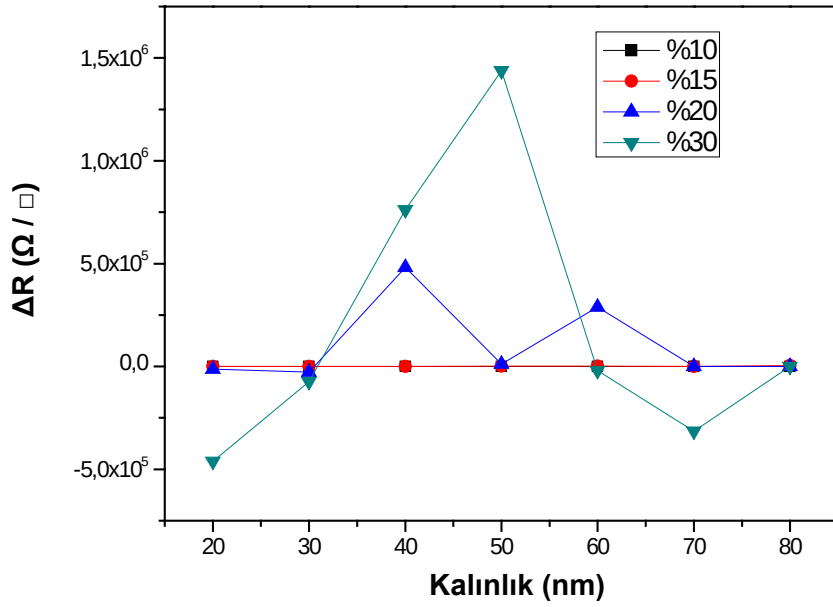
Çizelge 5.3. %30 O₂/Ar oranında 20 nm hedef film kalınlığında üretilen VO_x ince filmlerin, üretim sonrası ve 6 ay sonra tekrar edilen ölçümleri.

Üretim Sonrası Yapılan Ölçümler		Tekrar Edilen Ölçümler	
Resistance	5413871 $\Omega/\square$	Resistance	4791968 $\Omega/\square$
Resistivity	12,99329 $\Omega.cm$	Resistivity	11,5 $\Omega.cm$
TCR	3,32	TCR	2,71

Bölüm 4.2’de yer alan belirtilen özelliklerdeki ince filmlerin TCR ölçüm grafiklerinden de görülebileceği gibi, üretim sonrası yapılan ölçümler, üretim koşulları ve filmlerin yapısal özelliklerine bağlı olarak ancak 44°C ve 65°C aralığında ölçüm yapılabilir. Buna rağmen, tekrar edilen ölçümlerde 100°C’ye kadar ölçümler gerçekleştirilebilir. Bu bilgiler ve elde edilen veriler sonucunda, deneysel verilerin doğruluğu ve hataların belirlenmesi için, tekrar edilen ölçümler ve üretim sonrası yapılan ölçümlerin karşılaştırılması ile, genel olarak örneklerin direnç, öz direnç ve TCR değerlerinde belirtilen zaman zarfında değişimler tespit edildi. Bu değişimler, yüzeylerinin oksitlenmesinden kaynaklı olduğu düşünülerek, elektriksel özelliklerinde oluşan bu farkların daha detaylı olarak incelenmesi gerektiği sonucuna varıldı. Belirlenen bu değişimler sonucunda ileride üretimi yapılacak örnekler için, filmlerin yüzeylerinin oksitlenmesi engellenerek ölçümlerin uzun vadede tekrar edilebilmesinin sağlanmasının önemi ortaya çıkar. Bu noktada, uygulamalarda ve elektriksel ölçümlerde sıkça kullanılan filmlerin yüzeyinin Altın (Au) ince film kaplanması,

bu tip filmlerde oksitlenmeyi önleyici olacağı düşünülerek deneysel çalışmaların bu yönde yapılması önerilir.

Uygulamalar için önemli olan tekrar edilebilirliğin test edebilmek amacıyla, üretilen VO_x ince filmlerin histerisis eğrilerlerinden elde edilen verilerde yer alan oda sıcaklığında, ısıtma sonrası ve ısıtma öncesi ROS değerleri arasındaki farklar (ΔR) incelendi. Elde edilen verilerin, sabit O₂/Ar oranında ve değişen hedef kalınlık değerlerine bağlılığı Şekil 5.5'te verildi.



Şekil 5.5. Sabit kalınlık değerinde, değişen O₂/Ar (%) oranlarında üretilen VO_x ince filmlerin, ısıtma işlemi öncesi ve sonrasında oda sıcaklığındaki ROS farklılıkları.

Şekil 5.5'te görülen değişen O₂/Ar (%) oranı ve film kalınlıklarına bağlı olarak verilen ΔR değerlerine göre, oda sıcaklığında ısıtma öncesi ve ısıtma sonrası belirlenen en yüksek ROS farkı artan O₂/Ar oranına bağlı olarak artış gösterdiği belirlendi. En yüksek ΔR değeri %30 O₂/Ar oranında ve 50 nm hedef film kalınlığı için tespit edildi. Ölçüm sonuçlarından elde edilen ΔR değerlerinin, ölçümlerin açık ortamda yapılması, örnek yüzeyinin havayla açık teması ile ölçüm boyunca yüzeyin oksitlenerek bu tip farkların ortaya çıktığı düşünüldü. Bu sebeple, ileride üretilecek yeni VO_x filmlerin ölçümlerinin, örneğin hava ile temasının en aza indirilebileceği vakum ortamı altında yapılması önerilir.

Oda sıcaklığında üretilen VO_x filmlerinin, XRD ve GIXRD ölçümlerinden elde edilen X-Işını kırınım desenlerinden, filmlerin amorf yapıda oldukları

belirlendi. Literatürde, yapısal özellikler ve SMT geçişleri arasındaki ilişki için, SMT özelliğinin ancak VO_x 'in VO, VO_2 ve V_2O_3 tek fazlarında gözlenebildiği belirtildi. Üretilen VO_x ince filmlerin karışık stokiometride, amorf yapıda olması ve sıcaklık değişimine bağlı olarak belirlenen elektriksel ölçüm sonuçlarından üretilen filmlerde SMT geçişi gözlenememesi dışında elde edilen verilerin literatürle uyumlu olduğu belirlendi. Üretilen VO_x ince filmlerin ısıtılma tabi tutulmasıyla, uygulamaları silikon endüstrisinde yaygın olarak kullanılan katı faz kristalizasyonu (Solid Phase Crystallization, SPC)⁹ ile amorf yapıların kristal formuna dönüşümleri sağlanılarak istenilen özelliklerde filmlerin elde edilebileceği önerilir.

⁹ SPC hakkında daha detaylı bilgi için, Yue Kuo'nun "Thin film transistors: Materials and Process" adlı kitabından yararlanılabilir [73].

KAYNAKLAR

- [1] Morin, F.J., “Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel Temperature”, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 34–36, 1959.
- [2] Qazilbash, M.M., Burch, K.S., Whisler, D., Shrekenhamer, D., Chae, B.G., Kim, H.T., Basov, D.N., “Correlated metallic state of vanadium dioxide”, *Phys. Rev. B*, **74**, 205118, 2006.
- [3] Zylbersztejn, A., Mott, N.F., “Metal-insulator transition in vanadium dioxide” *Phys. Rev. B*, **11**, 4383–4395, 1975.
- [4] Golan, G., Axelevitch, A., Sigalov, B., Gorenstein, B., “Investigation of phase transition mechanism in vanadium oxide thin films”, *Journal of Optics and Advance Materials*, **6**, 189–195, 2004.
- [5] Verleur, H.W., Barker, A.S., Berglund, C.N., “Optical properties of VO₂ between 0.25 and 5 eV”, *Phys. Rev.*, **172**, 788–798, 1968.
- [6] Shin, S., Suga, S., Taniguchi, M., Fujisawa, M., Kanzaki, H., Fujimori, A., Daimon, H., Ueda, Y., Kosuge, K., Kachi, S., “Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO₂, V₆O₁₃, and V₂O₃”, *Phys. Rev. B*, **41**, 4993–5009, 1990.
- [7] Khan, K.A., Khan, M.S.R., “Preparation and properties of vanadium dioxide thermochromic thin films”, *Pramana*, **38**, 389–396, 1992.
- [8] Lee, M.H., Cho, J.S., “Better thermochromic glazing of Windows with anti-reflection coating”, *Thin Solid Films*, **365**, 5–6, 2000.
- [9] Koo, C. H., Lee, J.S., Kim, M.W., Chang, Y J., Noh, T.W., Chae, B.G., Kim, H.T. “Optical investigations on electronic structure changes related to the metal-insulator transition in VO₂ film”, Seoul National University, 151-747, 2005.
- [10] Dachuan, Y., Niankan, X., Jingyu, Z., Xiulin, Z., “Vanadium dioxide films with good electrical switching property”, *J. of Phys. D*, **29**, 1051–1057, 1996.
- [11] Kumar, R.T.R., Karunagaran, B., Mangalaraj D., “Room temperature deposited vanadium oxide thin films for uncooled infrared detectors”, *Material Research Bulletin*, **38**, 1235– 1240, 2003.

- [12] Wu, X.C., Lai, F.C., Lin L.M., “Influence of thermal cycling on structural, optical and electrical properties of vanadium oxide thin films”, *Applied Surface Science*, **255**, 2840–2844, 2008.
- [13] Meng, L.J., Silva, R.A., Cui H.N., “Optical and structural properties of vanadium pentoxide films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering” *Thin Solid Films*, **515**, 195–200, 2006.
- [14] Lim, S.P., Long, J.D., Xu S., “Nanocrystalline vanadium oxide films synthesized by plasma-assisted reactive rf sputtering deposition”, *J. of Phys. D-Applied Physics*, **40**, 1085–1090, 2007.
- [15] H’ebert, C., Willinger, M., Su, D.S., Pongratz, P., Schattschneider, P., Schlögl, R., “Oxygen K-edge in vanadium oxides: simulations and experiments”, *European Physical Journal B*, **28**, 407–414, 2002.
- [16] Kachi, K.K.S., Takada, T., “Electrical Conductivity of Vanadium Oxides,” *Journal of the Physical Society of Japan*, **18**, 1839–1840, 1963.
- [17] Darling, R.B., Iwanaga, S., “Structure, properties, MEMS and microelectronic applications of vanadium oxides”, *Sadhana*, **34**, 531–542 , 2009.
- [18] Kosuge, K., Kachi, S., Nagasaki, H., Minomura, S., “Phase Transition in V_6O_{13} ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **20**, 178, 1965.
- [19] Kosuge, H.K., Okinaka, K., “Metal insulator phase transition and magnetic properties of V_nO_{2n-1} ”, *IEEE Transition on Magnetism*, **8**, 581–583, 1972.
- [20] Horiuchi, S., Saeki, M., Matsui, Y., Nagata, F., “Transition of V_6O_{13} to VO_2 observed with a high-resolution electron microscope”, *Acta Crystallographica Section A*, **31**, 660–664, 1975.
- [21] “Inorganic Crystal Structure Database”.
- [22] McWhan, D.B., Marezio, M., Remeika, J.P., Dernier, P.D., “X-ray diffraction study of metallic VO_2 ”, *Phys. Rev. B*, **10**, 490–495, 1974.
- [23] Watanabe, D., Andersson, B., Gjønnnes, J., Terasaki, O., “Determination of structure factors of disordered vanadium monoxide crystals by the intersecting- Kikuchi-line and critical-voltage methods”, *Acta Crystallographica Section A*, **30**, 772–776, 1974.

- [24] Kucharczyk D., Niklewski, T., “Accurate X-ray determination of the lattice parameters and the thermal expansion coefficients of VO₂ near the transition temperature”, *Journal of Applied Crystallography*, **12**, 370–373, 1979.
- [25] Lopez, R., Haynes, T.E., Boatner, L.A., Feldman, L.C., Haglund, J.R.F., “Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles”, *Phys. Rev. B.*, **65**, 1–5, 2002.
- [26] Schlag, H.J., Scherber, W., “New sputter process for VO₂ thin films and examination with MIS-elements and C-V-measurements”, *Thin Solid Films*, **366**, 38–31, 2000.
- [27] Wentzcovitch, R.M., Schulz, W.W., Allen, P.B., “VO₂: Peierls or Mott-Hubbard. A view from band theory”, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3389–3392, 1994.
- [28] Eyert, V., “The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach,” *Annalen der Physik*, **11**, 650–704, 2002.
- [29] Jerominek, H., Pikard, F., Vincent, D., “Vanadium oxide films for optical switching and detection”, *Opt. Eng.*, **32**, 2092–2099, 1993.
- [30] Subrahmanyam, A., Bharat, Y., Reddy, K., Nagendra, L., “Nano-vanadium oxide thin films in mixed phase for microbolometer applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 2008.
- [31] Pan, M., “Properties of VO₂ thin film prepared with precursor VO(acac)₂”, *J. of Crys. Grow.*, **265**, 121–126, 2004.
- [32] Dai, J., Zhi, X., Wang, He, S., Huang Y., Yi, X., “ Low temperature fabrication of thin films for uncooled IR detectors by DC Reactive Magnetron Sputtering”, *Inf. Phys. Tech.*, **51**, 287, 2008.
- [33] Venkatasubramanian, C., Horn, M.W., Ashok, S., “Ion implantation studies on VO_x films prepared by pulsed dc reactive sputtering,” *Nuclear Instrument Methods Physical Research B*, **267**, 1476–1479, 2009.
- [34] Xiong B.W., Zhi M. W., Xiang D. X., Tao W., Jing J. T., Wei Z. L., Ya D. J. “Growth mode and texture study in vanadium dioxide thin films deposited by magnetron sputtering”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 055303, 2008.

- [35] Borek, V.N.M., Qian, F., “Pulsed laser deposition of oriented VO₂ thin films on R-cut sapphire substrates”, *App. Phys. Let.*, **63**, 3288–3290, 1993.
- [36] Chae, B.G., Youn, D.H., Kim, H.T., Maeng, S.Y., Kang, K.Y., “Fabrication and Electrical Properties of Pure VO₂ Phase Films,” *Arxiv Condensed Matter e-prints*, 2003.
- [37] Lopez, R., Boatner, L.A., Haynes, T. E., Feldman, L.C., Haglund, J.R.F., “Synthesis and characterization of size-controlled vanadium dioxide nanocrystals in a fused silica matrix”, *J. of App. Phys.*, **92**, 4031–4036, 2002.
- [38] Chen, S.H., Ma, H., Wang, S., Schen, N., Xiao, J., Zhou, H., Zhao, X., Li, Y., Yi, X., “Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, **497**, 267, 2006.
- [39] Deutschmann, L., Messelhauser, J., Suhr, H., Herrmann, W., Harter, P., “Plasma enhanced chemical vapor deposition of vanadium carbide Vc_{1-X} and VO_x from vanadocene Cp₂v”, *Adv. Mat.*, **6**, 392–395, 1994.
- [40] Wang, H.C., Yi, X.J., Chen, S.H., “Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors,” *Infrared Physics & Technology*, **47**, 273–277 , 2006.
- [41] Yuqiang, L., Hu, M., Wu M., “Preparation of vanadium oxide thin films with high temperature coefficient of resistance by facing targets d.c. reactive sputtering and annealing process”, *Surf. & Coat. Tech.*, **201**, 4969–4972 , 2007.
- [42] Malyarov, V.G., *Proc. SPIE*, **3819**, 136, 1999.
- [43] Han, Y.H., Choi, I.H., Kang H.K., “Fabrication of vanadium oxide thin film with high-temperature coefficient of resistance using V₂O₅/V/V₂O₅ multi-layers for uncooled microbolometers”, *Thin Soid. Films*, **425**, 260–264, 2003.
- [44] Lethy, K.J., Beena, D., Kumar, R.V., “Nanostructured tungsten oxide thin films by the reactive pulsed laser deposition technique”, *App. Phys. Mat. Sci. & Pro.*, **91**, 637–649 , 2008.

- [45] Romanyuk, A., Steiner, R., Marot L., “Temperature-induced metal-semiconductor transition in W-doped VO₂ films studied by photoelectron spectroscopy,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1831–1835, 2007.
- [46] Park, Y.J., Ryu, K.S., Park, N.G., Hong, Y. S., “Effect of film thickness on structural and electrochemical properties”, *Journal of Electrochemical Society*, **149**, 597–602, 2002. [47]
- [48] Brassard, D., Fourmaux, S., Jean-Jacques, M., “Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films”, *App. Phys. Let.*, **87**, no. 5, 2005.
- [49] Mattox, D.M., *Handbook of physical vapor deposition*, Noyes Publications, New Jersey, A.B.D, 1998.
- [50] Vancoille, E., “A material oriented approach to the wear testing of Titanium Nitride based coatings for cutting tools.”, Katholiek University Pres, 5-117, Lauen, 1993.
- [51] Wasa, K., *Thin film materials technology*, William Andrew Publishing, 2004.
- [52] Venables, J.A., *Introduction to surface and thin film process*, Cambridge University Press, New York, A.B.D., 2003.
- [53] Sigmund, P., “Theory of sputtering. I. Sputter yield of amorphous and polycrystalline targets”, *Phys. Rev.*, **184**, 383, 1978.
- [54] Kajikawa, Y., Noda, S., Komiyama, H., “Comprehensive perspective on the mechanism of preferred orientation in reactive- sputter-deposited nitrides” *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21**, 1943–1959, 2003.
- [55] Mahieu, S., Ghekiere, P., De Winter, G., Heirwegh, S., Depla, D., De Gryse, R., Lebedev, O.I., Van Tendeloo, G., “Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria- stabilized zirconia layers”, *J. Cryst. Growth*, **279**, 100–109, 2005.
- [56] Berg, S., Nyberg, T., “Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes”, *Thin Sol. Fil.*, **476**, 215–230, 2005.
- [57] Sproul, W.D., Christie, D.J., Carter, D.C., “Control of reactive sputtering processes”, *Thin Sol. Fil.*, **491**, 1–17, 2005.

- [58] Smith, D.L., *Thin film deposition: principle and practice*, McGraw-Hill Publishing, A.B.D., 1995.
- [59] Schroder, D.K., *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley and Sons Publication, New Jersey, A.B.D., 2006.
- [60] Göde F., *Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen ZnS yarıiletken filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [61] Stanglmeier, F., Lengeler, B., Weber, W., Göbel, H., Schuster, M., “Determination of the dispersive correction $f(E)$ to the atom form factor X-ray reflection”, *Acta Cryst.*, **48**, 626, 1992.
- [62] Fieldhouse, N., Pursell, S.M., Horn, M.W., Bharadwaja, S.S.N., “Electrical properties of vanadium oxide thin films for bolometer applications: processed by pulse dc sputtering”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 2009.
- [63] Lifshin, E., *X-ray characterization of materials*, Wiley-VCH Publications, 1999.
- [64] Li, J., Yuan, N., “Temperature sensitivity of resistance of VO₂ polycrystalline films formed by modified ion beam enhanced deposition”, *App.Surf. Sci.*, **233**, 252–257, 2004.
- [65] Woolfson, M.M., *An introduction to X-ray crystallography*, Cambridge University Press, New York, A.B.D, 1997.
- [66] Ashcroft, N.W., Mermin, N.D., *Solid state physics*, Harcourt Collage Publishers, 1976.
- [67] Zevin, L.S., Kimmel, G., *Quantitative X-ray diffractometry*, Edited by I. Murenik, 1995.
- [68] Cullity, B.D., *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publications, A.B.D, 1978.
- [69] Birkholz, M., *Thin film analysis by X-ray scattering*, Wiley-VCH Publications, Winheim, Almanya, 2006.
- [70] Colombi P. *et al.*, “Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment”, *J. Appl. Cryst.*, **41**, 143–152, 2008.

- [71] Parat, L.G., “ Surface study of solids by total reflection of X-rays ”, *Phys. Rev.*, **95**, 359 – 369, 1954.
- [72] Machlin, E.S., *Material science in microelectronics*, Elsevier Publications, Oxford, Birleşik Krallık, 2005.
- [73] Kuo, Y., *Thin film transistors: Materials and process*, Kluwer Academic Publishers, 2003.