

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**VANADYUM OKSİT NANOYAPILARIN DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK
ÖZELLİKLERİ**

Ulaş KÜRÜM

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2016**

Her hakkı saklıdır

ETİK

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

06.05.2016

Ulaş KÜRÜM

ÖZET

Doktora Tezi

VANADYUM OKSİT NANOYAPILARIN DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Ulaş KÜRÜM

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ELMALI

Bu tez çalışmasında, oksidasyon oranının ve nano ölçekte kristalizasyonun Vanadyum Oksit ince filmlerin doğrusal olmayan optik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Böylece teknolojik uygulamalarda kullanılabilecek parametreleri kontrol edilebilir ince filmler üretilmesi amaçlanmıştır. Amorf vanadyum oksit ince filmleri, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde reaktif magnetron sıçratma tekniği ile kaplanmıştır. Kaplanan amorf haldeki filmler farklı atmosfer koşullarında tavlansak, nanokristal vanadyum oksit yapılar elde edilmiştir. Nanokristal vanadyum oksit örneklerin, tavlama koşullarına bağlı olarak doğrusal olmayan optik özellikleri incelenmiştir. Gözlenen doğrusal olmayan optik özelliklerin kaynaklandığı metal-yarıiletken faz geçişi dinamikleri, nanokristal örnekler üzerinde yapılan optiksel ve elektriksel deneyler ile araştırılmıştır. Örneklerin yapısal özellikleri, XRD, SEM ve AFM ölçümleri ile incelenmiştir. Elektriksel, optiksel ve doğrusal olmayan optik özelliklerin araştırılması sırasında, 4 nokta sondalama, optik soğurma spektrumu, Z-tarama ve ultra hızlı pompa gözlem spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır.

Özellikle teknolojik uygulamalarında, VO_x ince filmlerin oksidasyonunun hassas ve tekrarlanabilir şekilde elde edilmesi kritiktir. Üretim sırasındaki reaktif gaz koşullarından bağımsız olarak, tavlama sırasında atmosfer kontrol edilerek arzu edilen doğrusal olmayan optik etkilerin elde edilebileceği gösterilmiştir. Literatürdeki diğer yöntemlere kıyasla daha kolay olan bu üretim parametresiyle vanadyum oksit ince filmlerin gösterdiği doğrusal olmayan optik etkinin merkez dalgaboyunun ayarlanabildiği gösterilmiştir. Bu sayede optik anahtarlama gibi uygulamalarda gereksinime özel çözüm üretilmesini mümkün kılınmaktadır.

Mayıs 2016, 71 sayfa

Anahtar Kelimeler: Vanadyum Oksit, Nano yapı, Doğrusal Olmayan Optik

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF VANADIUM OXIDE NANOSTRUCTURES

Ulaş KÜRÜM

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Ayhan ELMALI

In this thesis, the effect of oxidation ratio and nanocrystalization on the optical properties of Vanadium Oxide thin films has been investigated. The main aim of this thesis is to clarify the effect of oxidation and nanocrystalization to the nonlinear optical properties of Vanadium Oxide films, while defining an easy to control parameter for various technological applications.

Nanostructured VO_x thin films were grown in a DC magnetron sputter system under two different Ar:O₂ gas flow ratios. The films were annealed under vacuum and various ratios of O₂/N₂ atmospheres. The insulator-to-metal transition properties of the thin films were investigated by temperature dependent resistance measurement. Photo induced insulator-to-metal transition properties were investigated by Z-scan and ultrafast white light continuum pump probe spectroscopy measurements. Experiments showed that not only insulator-to-metal transition, but also wavelength dependence (from NIR to VIS) and time scale (from ns to ultrafast) of nonlinear optical response of the VO_x thin films could be fine tuned by carefully adjusting post annealing atmosphere despite different initial oxygen content in the production. Fabricated VO_2 thin films showed reflection change in the visible region due to photo induced phase transition.

The results have general implications for easy and more effective fabrication of the nanostructured oxide systems with controllable electrical, optical, and ultrafast optical responses.

May 2016, 71 pages

Key Words: Vanadium Oxide, Nano Structure, Nonlinear Optics

TEŞEKKÜR

Danışman hocam Prof. Dr. Ayhan ELMALI'ya (Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü), Tez İzleme Komitesinde yer alan Doç. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU'na (Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü) ve Doç. Dr. Akif ESENDEMİR'e (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi, Uzun Bilimleri ve Teknolojiler Bölümü), örneklerin sıçratma odasında kaplanması ve elektriksel ve yapısal özelliklerinin ortaya konması sırasında emek veren Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU (Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü) ile ekibine, başta Birhan UĞUZ ve Betül KÜÇÜKÖZ olmak üzere Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Optik Malzemeler Araştırma Grubu üyesi arkadaşlarıma ve tezimi bitirmemdeki en büyük güç kaynağı olan oğlum Deniz Ege KÜRÜM'e teşekkür ederim.

Ulaş KÜRÜM

Ankara, Mayıs 2016

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Doğrusal Olmayan Optik	5
2.1.1 Doğrusal olmayan soğurma.....	5
2.1.1.1 Doyurulabilir soğurma	5
2.1.1.2 İki-foton soğurması	6
2.1.1.3 Uyarılmış durum soğurması.....	7
2.2 Metal-Yarıiletken Faz Geçişi	7
2.2.1 Vanadyum oksit malzemelerin önemi	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
3.1 Sıçratma Tekniği	13
3.2 X-Işını Yansıma Tekniği.....	15
3.3 X-Işını Kırınımı	16
3.4 Sıcaklığa Bağlı Direnç Ölçümü	17
3.5 Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi	19
3.6 Doğrusal Olmayan Optiksel Özelliklerin Belirlenmesi	20
3.6.1 Z-tarama deney düzeneği	20
3.6.1.1 Açık Yarık Z-tarama deneyi	20
3.6.2 Z-tarama deney düzeneğinde kullanılan malzeme ve donanımlar	22
3.6.2.1 Lazer	22
3.6.2.2 Mercek.....	22
3.6.2.3 Soğurucu filtre.....	22
3.6.2.4 Germanyum algılayıcı.....	22
3.6.2.5 Güç metre.....	23

3.6.2.6 Ortalama alıcı, analog sinyalleri dijitale çevirici sistem (BOXCAR).....	23
3.6.2.7 Osiloskop.....	24
3.7 Ultra Hızlı Pompa Gözlem Spektroskopisi	25
3.8 Atomik Kuvvet Mikroskopi	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1 Vanadyum Oksit İnce Filmlerin Kalınlıklarının Belirlenmesi	31
4.1.1 Başlangıç filminin üretilmesi.....	31
4.1.2 Başlangıç filminin doğrusal olmayan optik özelliklerin araştırılması	33
4.1.3 Uygun film parametrelerinin belirlenmesi	33
4.1.4 Uygun vanadyum oksit ince filmlerin püskürtme yöntemi ile üretilmesi.....	34
4.1.5 Uygun vanadyum oksit ince filmlerin tavlama işlemleri	36
4.2 Filmlerin Doğrusal Soğurma Spektrumları	37
4.3 Filmlerin GIXD Sonuçları.....	38
4.4 Tavllanmış ve Tavlınmamış Filmlerin Elektriksel Faz Geçiş Ölçümleri.....	44
4.5 Filmlerin SEM ve AFM Görüntüleri ile Parçacık Analizleri.....	45
4.6 Filmlerin Açık Yarıklı Z-tarama Sonuçları.....	47
4.7 Filmlerin Geçirgenlik Pompa Gözlem Deney Sonuçları.....	49
4.8 Filmlerin Yansıma Pompa Gözlem Deney Sonuçları	55
5. SONUÇ	64
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ.....	68

SİMGELER DİZİNİ

$\chi^{(3)}$	Üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlık
β	İki foton soğurma katsayısı
σ	Soğurma tesir kesiti
α_0	Doğrusal soğurma katsayısı
N	Sistemdeki molekül sayısı
T	Geçirgenlik
TPA	İki foton soğurması
I_0	Odaktaki şiddet
ω_0	Odaktaki ışın yarıçapı
R_z	Işının kırınım uzunluğu (Rayleigh aralığı)
f_s	Femtosaniye
GM	Göppert-Mayer
N_A	Avagadro sayısı
I_{SAT}	Doyum eşik şiddeti

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Faz Geçişinin Elektriksel Etkisinin Temsili Gösterimi	1
Şekil 1.2 Bazı Vanadyum Oksit Bileşenlerinin Faz Geçiş Sıcaklıkları	2
Şekil 1.3.a Isısal görüntüleme algılayıcısı b. elektriksel mantık kapısı ve c.kimyasal algılayıcı uygulaması örnekleridir	3
Şekil 2.1 İki Foton Soğurma	6
Şekil 2.2 VO ₂ için yarıiletken ve metal fazlardaki yapısal ve elektronik durum gösterimi	8
Şekil 2.3 VO ₂ faz geçişinin elektriksel ve optik özelliklere etkisi, faz geçişi süresince bir histeri eğrisi olarak gözlenmektedir	8
Şekil 2.4 VO ₂ 'in 790 nm dalga boyunda 100 fs atmalarla uyarıldığında faz geçiş süresi	9
Şekil 2.5 Amorf yarıiletkenlerde iletkenlik ve değerlik bantlarındaki enerji seviye yoğunluklarının gösterimi	10
Şekil 3.1 Sıçratma tekniği	13
Şekil 3.2 Kaplama için kullanılan sıçratma odacığı. VOX film üretimi sırasında oluşan plazma (mor renkte) görülmektedir	15
Şekil 3.3 X-Işını yansıma tekniği gösterimi	16
Şekil 3.4 Örneklerin yapısal özelliklerinin incelendiği GIXRD sistemi	17
Şekil 3.5 4 Nokta direnç ölçümü gösterimi	18
Şekil 3.6 Soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800 foto 2012)	19
Şekil 3.7 Z Tarama deney düzeneği	21
Şekil 3.8 Z-tarama örnek deney grafikleri a) Doğrusal olmayan soğurma, b) doyurulabilir soğurma	21
Şekil 3.9 Osiloskop görüntüsü	25
Şekil 3.10 Pompa gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.11 Geçirgenlik pompa gözlem deney düzeneği	28
Şekil 3.12 AFM İğnesi	29
Şekil 3.13 AFM çalışma prensibi gösterimi	30
Şekil 4.1 60 nm kalınlığında hazırlanan örneklerin XRD desenleri	32
Şekil 4.2 60 nm kalınlığında hazırlanan örneklerin doğrusal soğurma spektrumu (soğurma -dalgaboyu grafiği)	32
Şekil 4.3 Sabit 60 nm hedef film kalınlığında değişen O ₂ /Ar (%) oranlarına göre değişen TCR eğrileri	34
Şekil 4.4 150 nm kalınlığında, 20% ve 30% O ₂ /Ar oranlarında üretilen filmlerin XRD desenleri	35
Şekil 4.5 150 nm kalınlığındaki VOX filmlerin doğrusal soğurma spektrumları	35
Şekil 4.6 O ₂ /Ar oranı %20 olan örneklerin doğrusal soğurma spektrumları	37
Şekil 4.7 O ₂ /Ar oranı %30 olan örneklerin doğrusal soğurma spektrumları	37

Şekil 4.8 O ₂ /Ar oranı %20 ve %30 olarak üretilmiş tavlamanmamış örneklerin GIXD ölçüm sonuçları.....	38
Şekil 4.9 O ₂ /Ar oranı %20 olarak üretilmiş ve 1 atm basınçta %50 O ₂ , %50 N ₂ atmosferinde tavllanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu	39
Şekil 4.10 O ₂ /Ar oranı %20 olarak üretilmiş ve 1 atm basınçta %100 O ₂ atmosferinde tavllanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu.....	39
Şekil 4.11 O ₂ /Ar oranı %20 olarak üretilmiş ve açık atmosferde tavllanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu.....	40
Şekil 4.12 O ₂ /Ar oranı %30 olarak üretilmiş ve 1 atm basınçta %50 O ₂ , %50 N ₂ atmosferinde tavllanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu	41
Şekil 4.13 O ₂ /Ar oranı %30 olarak üretilmiş ve 1 atm basınçta %100 O ₂ atmosferinde tavllanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu	41
Şekil 4.14 O ₂ /Ar oranı %30 olarak üretilmiş ve açık atmosferde tavllanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu.....	42
Şekil 4.15 O ₂ /Ar oranı %20 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin GIXD ölçümü	43
Şekil 4.16 O ₂ /Ar oranı %30 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin GIXD ölçümü	43
Şekil 4.17 O ₂ /Ar oranı %20 olan, vakumda (örnek 4) ve açık atmosferde (örnek 2) tavlanan örneklerin ve O ₂ /Ar oranı %30 olan, vakumda (örnek 9) ve açık atmosferde (örnek 7) tavlanan örneklerin sıcaklığa bağlı elektriksel direnç ölçümü.....	44
Şekil 4.18 O ₂ /Ar oranı %20 olan ve 1 atm basınçta %100 O ₂ atmosferinde tavlanan örneğin SEM görüntüleri	45
Şekil 4.19 O ₂ /Ar oranı %20 olan ve vakumda tavlanan örneğin SEM görüntüleri	45
Şekil 4.20 O ₂ /Ar oranı %30 olan ve açık atmosferde tavlanan örneğin SEM görüntüleri	46
Şekil 4.21 O ₂ /Ar oranı %30 olan ve vakumda tavlanan örneğin SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.22.a örnek 6 ve b. örnek 9'un AFM görüntüleri	47
Şekil 4.23 Örnek 2, 4 ve 9'un açık yarık Z-tarama deney sonuçları.....	48
Şekil 4.24 O ₂ /Ar oranı %20 olan amorf örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	49
Şekil 4.25 O ₂ /Ar oranı %20 olan ve açık atmosferde tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	50
Şekil 4.26 O ₂ /Ar oranı %20 olan ve 1 atm basınçta %100 O ₂ atmosferinde tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ)	50
Şekil 4.27 O ₂ /Ar oranı %20 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	51

Şekil 4.28 O ₂ /Ar oranı %20 olan ve 1 atm basınçta %50 O ₂ , %50 N ₂ atmosferinde tavllanmış örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	51
Şekil 4.29 O ₂ /Ar oranı %30 olan amorf örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	52
Şekil 4.30 O ₂ /Ar oranı %30 olan ve açık atmosferde tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	52
Şekil 4.31 O ₂ /Ar oranı %30 olan ve 1 atm basınçta %100 O ₂ atmosferinde tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	53
Şekil 4.32 O ₂ /Ar oranı %30 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	53
Şekil 4.33 O ₂ /Ar oranı %30 olan ve 1 atm basınçta %50 O ₂ , %50 N ₂ atmosferinde tavllanmış örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	54
Şekil 4.34 O ₂ /Ar oranı %20 olan amorf örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	55
Şekil 4.35 O ₂ /Ar oranı %20 olan ve açık atmosferde tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	56
Şekil 4.36 O ₂ /Ar oranı %20 olan ve 1 atm basınçta %100 O ₂ atmosferinde tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	56
Şekil 4.37 O ₂ /Ar oranı %20 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	57
Şekil 4.38 O ₂ /Ar oranı %20 olan ve 1 atm basınçta %50 O ₂ , %50 N ₂ atmosferinde tavllanmış örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	57
Şekil 4.39 O ₂ /Ar oranı %20 olan, amorf ve vakum ortamında tavlanan örneğin t=0 zamanındaki yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	58
Şekil 4.40 O ₂ /Ar oranı %30 olan amorf örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	58
Şekil 4.41 O ₂ /Ar oranı %30 olan ve açık atmosferde tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	59
Şekil 4.42 O ₂ /Ar oranı %30 olan ve 1 atm basınçta %100 O ₂ atmosferinde tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	59
Şekil 4.43 O ₂ /Ar oranı %30 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	60
Şekil 4.44 O ₂ /Ar oranı %30 olan ve 1 atm basınçta %50 O ₂ , %50 N ₂ atmosferinde tavllanmış örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ).....	60

Şekil 4.45 O ₂ /Ar oranı %20 olarak üretilen ve vakumda tavlanan filmin a. 0.8 mJ/cm ² , b. 4 mJ/cm ² ve c. 8 mJ/cm ² foton akıları ile yapılan geçirgenlik pompa gözlem deney verileri.....	61
Şekil 4.46 a) Örnek 9 soğurma spektrumu, b) örnek 9 için $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin foton enerjisine göre grafiği.....	62



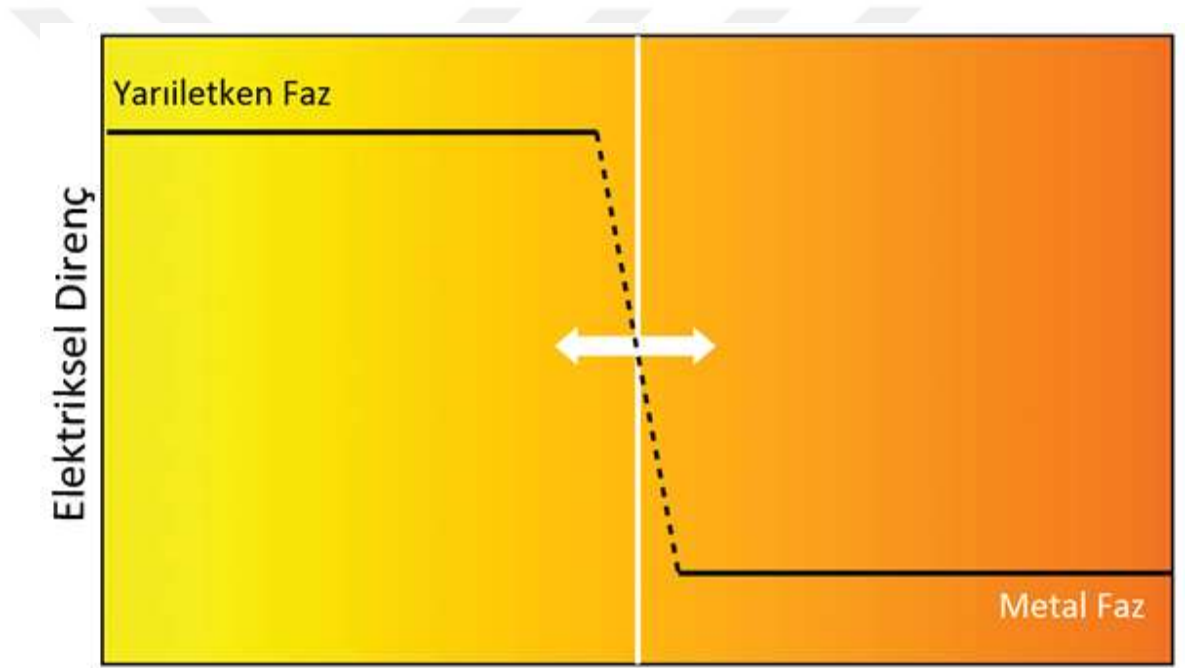
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Hazırlanan örneklerin üretim parametreleri ve tavlama koşulları	36
---	----



1. GİRİŞ

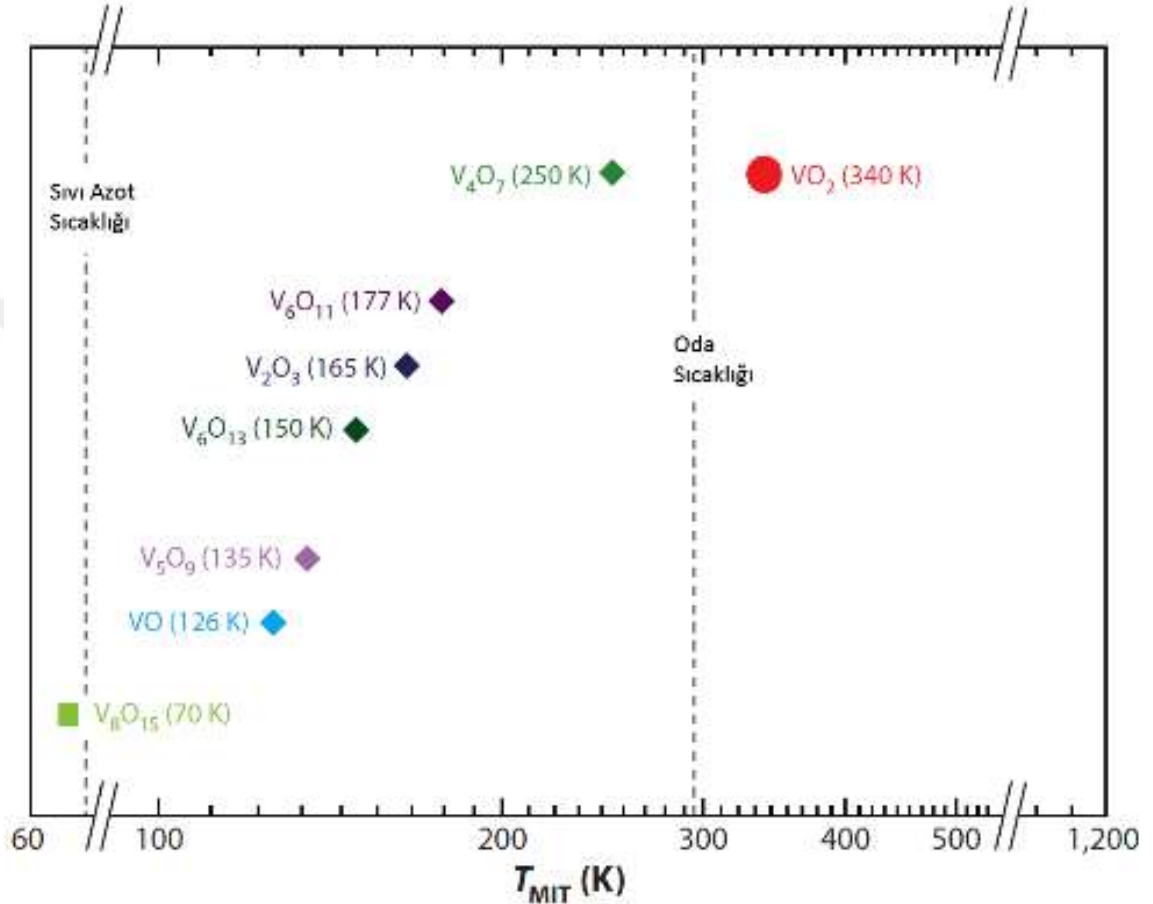
Vanadyum Oksit, ilk defa 1959'da Morin tarafından gözlenen metal-yarıiletken faz geçiş özelliği sayesinde önemli teknolojik uygulamaları olan bir geçiş metal bileşeni olarak dikkat çekmektedir (Pollack vd. 1995). Vanadyum Oksit uyarıldığında metal gibi davranmakta, uyarım kesildiğinde ise tekrar yarıiletken faza geçmektedir. (Şekil 1.1) Metaller ve yarıiletkenler, özellikle elektriksel ve optiksel tepkileri oldukça farklı iki malzeme grubudur. Dolayısıyla Vanadyum Oksit'in gösterdiği bu değişim kolaylıkla ölçülebilmektedir.



Şekil 1.1 Faz Geçişinin Elektriksel Etkisinin Temsili Gösterimi (Yang vd. 2011)

Gözlenen bu metal-yarıiletken faz geçişi davranışı farklı dış uyarımlar ile tetiklenebilmekte ve kalıcı bir değişime yol açmamaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda Vanadyum Oksit bileşenlerinin ısısal, elektriksel, manyetik, mekanik ve optik uyarımlar ile tetiklenen faz geçişi özelliği verilmiştir (Yang vd. 2011). Diğer yandan Vanadyum Oksit bileşenleri çeşitli oksidasyon oranlarına sahip olabilir. Bu farklı oksidasyon oranları elektronik ve yapısal özellikleri önemli ölçüde değiştirmekte (Danilov vd. 1999, Soltani vd. 2004) ve böylece uyarıcı dış etkiye verilen tepkinin

kontrol edilmesi mümkün olmaktadır. Külçe halindeki farklı oksidasyon oranlarına sahip Vanadyum Oksit bileşikleri ile yapılan çalışmaların çoğunda yarıiletken-metal geçişi gözlenmiştir (Roach vd. 1971, Becker vd. 1994, Cavalleri vd. 2001, Baum vd. 2007). (Şekil 1.2)

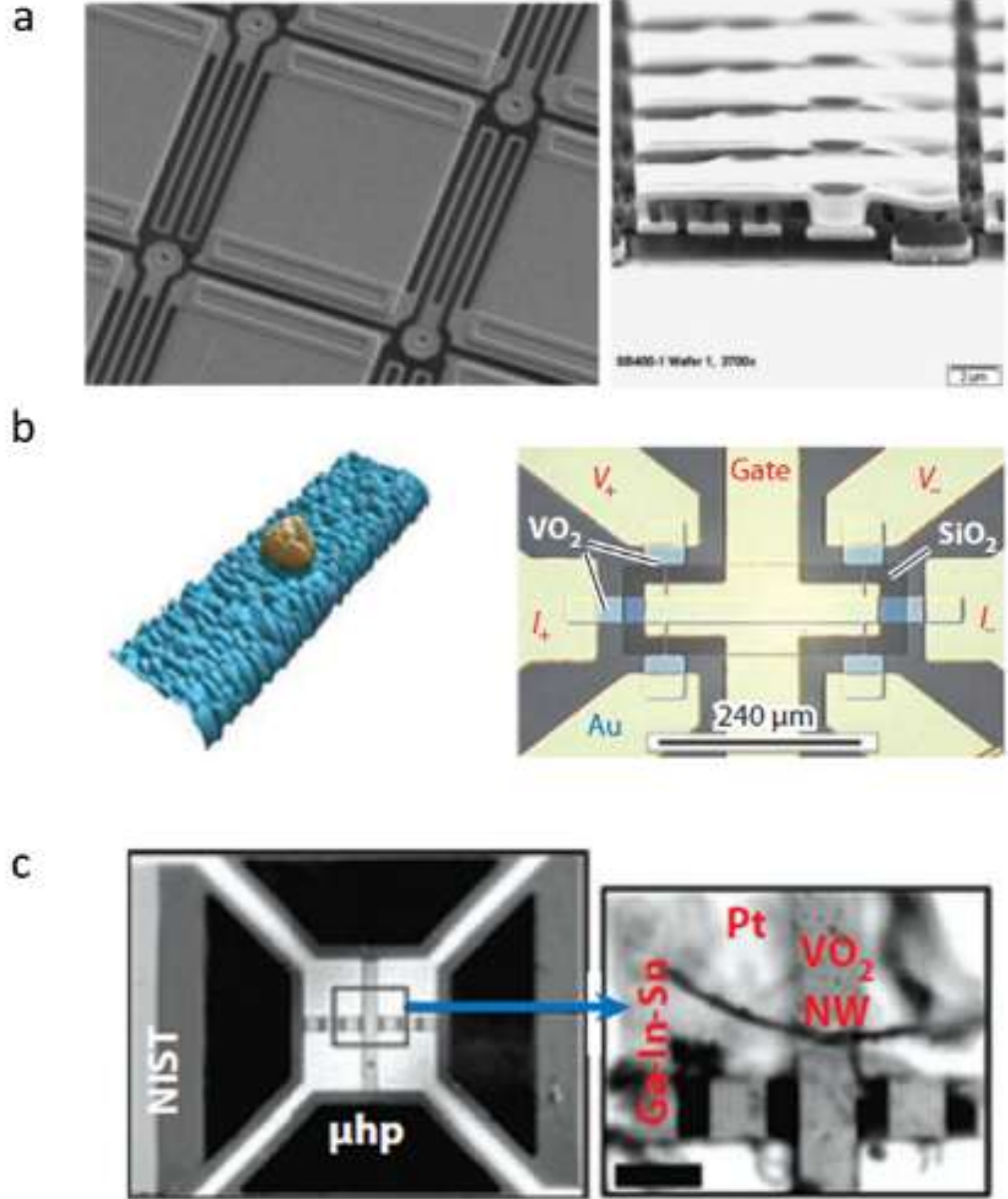


Şekil 1.2 Bazı Vanadyum Oksit Bileşenlerinin Faz Geçiş Sıcaklıkları (Yang vd. 2011)

Faz geçişi özelliği yapısal bir değişimden kaynaklandığından başlangıç durumundaki yapısal kusur ve farklılaşmalar önemli sonuçlar doğurmaktadır. Bununla birlikte, bu yapısal kusur ve farklılaşmalar, örneğin hazırlanış koşullarına bağlıdır.

Vanadyum Oksit bileşenlerin bu derece esnek ve yönlendirilebilir olmaları, farklı teknolojik uygulama alanlarını gündeme getirmiştir. Vanadyum Oksitler, savunma sanayii uygulamalarında kullanılan ısısal görüntüleyici sistemlerde detektör aktif malzemesi olarak, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör (Manning vd. 2004), kirlilik

kontrolüne algılayıcı malzeme (Cilento vd. 2010), optoelektronik aygıtlarda elektriksel ve optiksel anahtarlama elemanları (Rúa vd. 2010) olarak yer almakta ve geniş bir yelpazede özellikle ince film formunda kullanım alanı bulmaktadır. (Şekil 1.3)



Şekil 1.3.a Isısal görüntüleme algılayıcısı b. elektriksel mantık kapısı ve c. kimyasal algılayıcı uygulaması örnekleridir (Yang vd. 2011)

Bu tez çalışmasında, oksidasyon oranının ve nano ölçekte kristalizasyonun Vanadyum Oksit ince filmlerin doğrusal olmayan optik özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Böylece teknolojik uygulamalarda kullanılabilecek, parametreleri kontrol edilebilir ince filmler üretilmesi sağlanacaktır. Vanadyum Oksit örnekler, DC Magnetron saçtırma sistemi ile üretilmiştir. Üretim sonrası farklı oksidasyon oranına sahip atmosferlerde tavlanan örneklerde nanokristal yapılar oluşturulması sağlanmıştır. Bu sayede, elde edilen Vanadyum Oksit nano yapıların optik ve elektriksel özelliklerinin kontrollü bir şekilde değiştirilmesi hedeflenmiştir. Hazırlanan örnekler yapısal olarak XRD, SEM ve AFM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş ve 4 nokta sondalama tekniği ile elektriksel ölçümleri yapılarak temel özellikleri ortaya konulmuştur. Örneklerin doğrusal olmayan optik özellikleri Z-tarama ve ultra hızlı pompa gözlem spektroskopisi deneyleri ile araştırılmıştır. Çalışma, esas olarak vanadyum oksit nanoyapıların faz geçiş özelliği ve doğrusal olmayan optik özelliklerini içermektedir. Ayrıca, faz geçişi göstermeyen örneklerin de doğrusal olmayan özellikleri araştırılmıştır. Literatürde hem amorf hem kristal yapıdaki farklı stekiyometrilere Vanadyum Oksitler için faz geçişleri ve doğrusal olmayan tepkileri gösteren çalışmalar vardır (Lopez vd. 2004, Schoiswohl vd. 2005, Cilento vd. 2010, Yang vd. 2011). Fakat bu çalışmaların hiçbirinde sistematik olarak amorf yapıdaki bir malzemeden hem üretim esnasındaki oksijen oranının değişiminin hem de tavlama yolu ile farklı kristal fazlarına geçişin, yarıiletken-metal faz geçişini ve optik özellikleri nasıl etkilediği araştırılmamıştır. Tez çalışmasının bu boşluğu doldurması hedeflenmiştir. Bunun için amorf yapıdan kristallenmeye geçiş sırasında oksidasyon seviyesinin kontrolü ile farklı mekanizmalar tetiklenerek, Vanadyum Oksit stekiyometrisinin ve parçacık büyüklüğünün doğrusal olmayan optik tepkiler üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Doğrusal Olmayan Optik

Doğrusal olmayan optik, yüksek şiddetteki ışığın maddeye enerji ve momentum aktarımı ile maddenin elektronik durumuna ve hatta yapısına etkisini, maddenin optik özelliklerini ölçülebilir seviyede şiddete bağlı bir şekilde değiştirdiği durumları inceleyen bir bilim dalıdır. Yüksek şiddetli ışığın madde ile etkileşimi aşağıda açıklandığı gibi çeşitli ve karmaşık doğrusal olmayan optik etkilere neden olur.

2.1.1 Doğrusal Olmayan Soğurma

Doğrusal olmayan soğurma, malzemenin soğurmasındaki değişimin ışık şiddetine bağlılığı olarak tanımlanır. İki ya da daha çok fotonun aynı enerji seviyesinde ardışık olarak soğurulması, şiddetli uyarım sonucu enerji seviyelerinin nüfuslanmasının düzenlenmesi, serbest taşıyıcıların üretilmesi, çok büyük moleküllere sahip organik malzemelerde karmaşık enerji geçişleri sayesinde ardışık foton soğurması ve uyarılmış durumda soğurma, doğrusal olmayan soğurma mekanizmalarıdır. Temel olarak uyarım şiddetinin artmasıyla geçirgenlik artıyorsa, doyurulabilir soğurma; geçirgenlik azalıyorsa, ardışık foton soğurması, iki veya çoklu foton soğurması veya uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılır.

2.1.1.1 Doyurulabilir soğurma

Malzemenin, ışık şiddetinin artmasıyla soğurma katsayılarının azalması durumunda bu malzemelere doyurulabilir soğurucu denir. Bir malzemenin soğurma katsayısının (α) ışık şiddetine (I) bağlılığı,

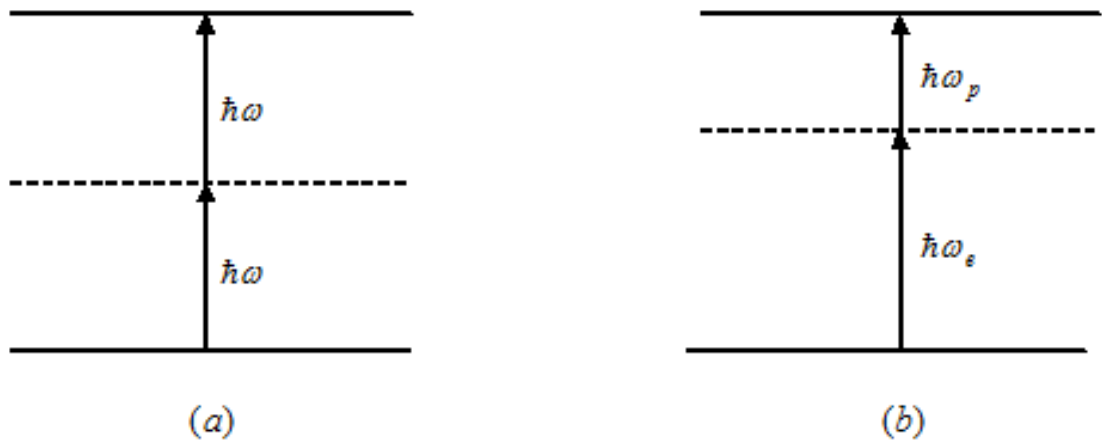
$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada α_0 , 2.2 denkleminde α olarak adlandırılmış doğrusal soğurma katsayısı ve I_s malzemenin doyuma ulaşma şiddetidir.

2.1.1.2 İki-foton soğurması

Elektronun bir atomik ya da moleküler yapıdan kaynaklı potansiyel kuyusu içerisinde bulunabileceği tanımlı enerji seviyeleri, aslında elektronların bu seviyelerde bulunma olasılıklarının çok yüksek olduğu anlamını taşımaktadır. İzinli olmayan enerji değerleri de aslında bulunma olasılığının çok düşük olduğu bölgelerdir. Yeteri kadar yüksek şiddetlerde, yani malzemenin belirli bir alanına kısa zamanda çok sayıda foton gelmesi durumunda malzemenin taban seviyesine inmeden önce birden fazla foton soğurmasının olasılığı belirir. Göppert-Meyer (1931) ikinci dereceden düzensizlik teorisini kullanarak bir sistemde iki-fotonlu geçiş olasılığını teorik olarak türetmiştir (Sutherland vd. 2003).

İki foton soğurma, $\hbar\omega$ enerjili iki fotonun beraberce $2\hbar\omega$ enerjili geçişi tetiklemesi ya da iki farklı enerjiye sahip ancak toplam enerjileri geçiş için izinli enerji farkına eşit olan iki fotonun beraberce geçişi sağlamasıdır. İki foton soğurma, gelen ilk fotonun elektronu ara bir sanal seviyeye taşıması ve ikinci fotonun elektronu bu seviyeden gerçek seviyeye uyarması olarak modellenebilir. (Şekil 2.1)



Şekil 2.1 İki foton soğurma

Işık malzemeden geçerken şiddetinde (I) optik yola (z) bağlı olarak oluşan kaybı tanımlayan doğrusal olmayan diferansiyel eşitlik şu şekildedir;

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (2.2)$$

α doğrusal soğurma katsayısı ve β iki foton soğurma katsayısıdır.

2.1.1.3 Uyarılmış durum soğurması

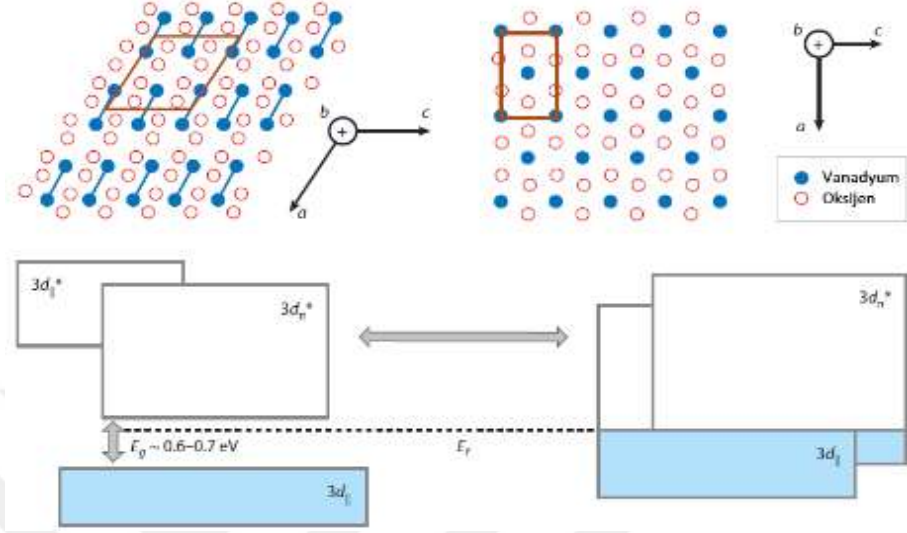
İzinli enerji seviyeleri, belirli sayıda elektron nüfuslanmasına olanak vermektedir. Uyarımın şiddeti çok büyük ise uyarılan seviye doyuma ulaşır. Malzemede doyuma ulaşan enerji seviyesinin üzerinde izinli enerji seviyeleri bulunabilir. Elektron taban seviyesine inmeden foton soğurarak bu izinli seviyelere geçiş yapabilir. Bu işlem uyarılmış durum soğurması olarak tanımlanır.

Uyarılan seviyenin soğurma tesir kesiti taban seviyesinin soğurma tesir kesitinden daha küçük olması durumunda, sistem yüksek şiddetlerde ışıkla etkileştiğinde sistemin geçirgenliği artar. Bu işlem doyurulabilir soğurma olarak adlandırılır (Sutherland vd. 2003). İki seviyeli sistemlerde doyurulabilir soğurma, gelen ışığın atma süresi uyarılmış elektronun taban seviyesine veya herhangi bir alt seviyeye inme süresinden daha düşük olduğunda ve izinli başka bir enerji seviyesi olmadığında gerçekleşir.

2.2 Metal-Yarıiletken Faz Geçişi

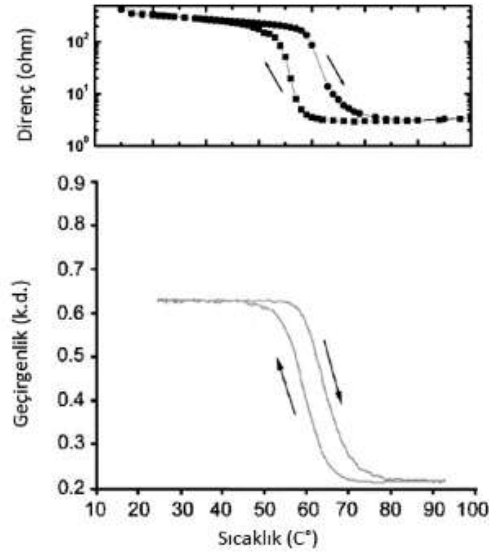
Vanadyum Oksit, yarı dolu d kabuğu sayesinde çeşitli oksidasyon oranlarına sahip olabilmektedir. Vanadyum Oksit bileşenleri arasında, oda sıcaklığı mertebelerinde faz geçişinin gözlenebildiği Vanadium dioksit (VO_2) ön plana çıkmaktadır. VO_2 , $68^\circ C$ 'de yarıiletken metal faz geçişi göstermektedir. Bu kritik sıcaklığın altında, VO_2 monoklinik kristal, kritik sıcaklığın üzerine ise tetragonal kristal yapıda bulunmaktadır. Bu yapısal

değişim, elektronik bant yapılarında da değişime neden olmaktadır (Yang vd. 2011) .
(Şekil 2.2)



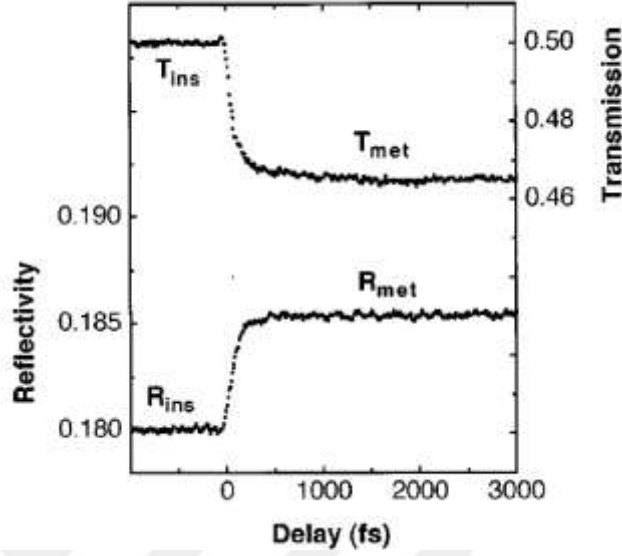
Şekil 2.2 VO₂ için yarıiletken ve metal fazlardaki yapısal ve elektronik durum gösterimi (Yang vd. 2011)

Elektronik bant yapısındaki değişimler malzemenin optik ve elektriksel özelliklerini değiştirmektedir. (Şekil 2.3)



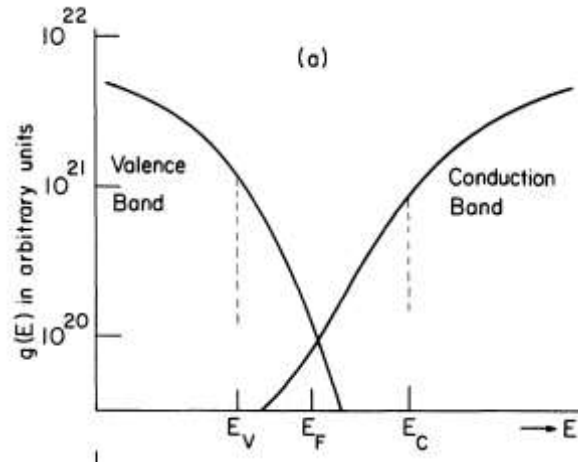
Şekil 2.3 VO₂ faz geçişinin elektriksel ve optik özelliklere etkisi, faz geçişi süresince bir histeri eğrisi olarak gözlenmektedir (Lopez vd. 2004)

Ultra hızlı optik atmalarla da tetiklenebilen faz dönüşümünün femtosaniye mertebelerinde gerçekleştiği literatürde gözlenmiştir (Cavalleri vd. 2004). (Şekil 2.4)



Şekil 2.4 VO₂'in 790 nm dalga boyunda 100 fs atmalarla uyarıldığında faz geçiş süresi (Cavalleri vd. 2004)

Vanadyum oksit amorf örnekler eşik değerin altındaki lazer ışınımı ile uyarıldığında amorf yarıiletkenlerle ilişkilendirilebilecek özellikler göstermektedirler (Liu vd. 2004). Faz geçişinin gözlemlendiği eşik değeri, amorf ince filmlerde yükselmektedir. Bu artışın, faz geçişinin gerçekleşmesi öncesinde yapının amorf dan kristale dönüşmesi nedeniyle ek enerjiye ihtiyaç duymasına bağlanabilir. Amorf yarıiletkenlerde iletim ve valans bantları arasında lokalize kusur seviyeleri bulunmaktadır . (Şekil 2.5)



Şekil 2.5 Amorf yarıiletkenlerde iletkenlik ve değerlik bantlarındaki enerji seviye yoğunluklarının gösterimi (Roach vd. 1971)

Bu ara seviyeler amorf yarıiletkenlerin ultra hızlı atmalara tepkilerinde önemli rol oynamaktadırlar. Amorf yarıiletkenlerde malzemeye yapılan optik uyarım ile valans bandından iletim bandına uyarılan elektronlar sıcak-elektron davranışı gösterirler. İletkenlik bandındaki sıcak elektronlar hızlı ısısallaşma ve örgü titreşimlerine enerji aktararak femtosaniye mertebesinde iletim bandının altına düşerler. Buradan da ya ömürleri nanosaniye mertebesinde olan kusur seviyelerine yakalanırlar ya da yakalanmadan valans bandına geçip deşiklerle birleşirler (Liu vd. 2004). Kusur seviyelerinin ömürlerinin uzun olması nedeniyle amorf yarıiletkenlerin optik uyarıma verdikleri tepkiler yavaştır. Bu durum uygulama alanlarına sınırlamalar getirmektedir. Öte yandan malzemelerin amorf yapıdan kristal yapıya geçişi valans ve iletim bandı arasındaki kusur seviyelerini azaltacaktır. Ayrıca malzemede nano kristal yapıların oluşması, kusurlar nedeniyle oluşmuş sürekli bantların kısa ömürlü ve kesikli enerji seviyelerine dönüşmelerine neden olacaktır. Dolayısı ile amorf vanadyum oksit filmlerinin nano boyutlu kristal yapılara dönüştürülmesi, bu malzemelerin ultra hızlı atmalara karşı verdikleri tepki sürelerini kısaltması beklenmektedir.

2.2.1 Vanadyum oksit malzemelerin önemi

Vanadyum oksit bileşikleri eşik değerin üzerindeki uyarım ile yarıiletken-metal faz geçişi göstermesi nedeniyle önemli bir optoelektronik malzemedir. Yarı dolu d-kabuğu

nedeni ile Vanadyum birçok oksit bileşiği oluşturmaktadır. Bunlardan faz geçişi özellikleri en çok ön plana çıkanlar V_2O_3 ($T=-123\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve VO_2 ($T=67\text{ }^{\circ}\text{C}$) bileşikleridir. VO_2 'nin düşük sıcaklıklardaki yarıiletken monoklinik fazı yüksek sıcaklıklarda metalik tetragonal faza dönüşmektedir. Bu geçiş bölgesinde elektriksel direnç, optik geçirgenlik ve yansıma gibi özellikleri ölçülebilir değişimler göstermektedir (Yang vd. 2011). Bu etki, VO_x 'a olan ilgiyi optik ve elektriksel anahtarlar, optik sınırlayıcılar, fotonik dalga klavuzu modülatörleri, optik filtreler, optoelektronik aygıtlar, kızılötesi bolometreleri gibi birçok uygulama nedeniyle artırmıştır. Bu uygulamalarda faz geçişinin süresinin kontrol edilebilmesi önemli avantajlar sağlayabilmektedir. Örneğin bolometrelerde sıcaklığa bağlı faz geçişinin doğrusallığı ön plana çıkarken optik anahtarlama uygulamalarında geçiş süresinin kısa olması istenmektedir. VO_x 'ların faz geçiş süresinin incelenmesi literatürde önemli araştırma konuları arasındadır (Cavalleri vd. 2004). Faz geçiş ve geri dönüş sürelerinin ölçülmesi için genellikle pompa gözlem spektroskopi yöntemi kullanılmaktadır. Faz geçişi, sıcaklıkla başlatılabildiği gibi basınç, elektrik alan veya optik uyarma ile de başlatılabilir. Faz geçişinin oluşma süresi elektrik alan veya ısıtma yolu ile uyarıldığında 10^{-8} s mertebesinde iken (Liu vd. 2004, Lopez vd. 2004), ultra hızlı atmalarla uyarıldığında 10^{-13} s mertebelerine indiği literatürde gözlenmiştir (Cavalleri vd. 2004). Buna ek olarak son zamanlarda yapılan bir çalışma yapısal değişimlerden bağımsız olarak elektronik özelliklerde de değişiklik oluşturulabileceğini göstermiştir (Wall vd. 2013). Farklı uyarma yöntemlerinin faz geçiş ve geri dönüş sürelerine etkileri literatürde detaylıca araştırılmış olmasına rağmen vanadyum oksit filmlerdeki oksijen oranlarının ve filmlerin kristal fazlarının bu süreler etkilerini açıklayacak sistematik bir çalışma literatürde yer almamaktadır.

Vanadyum Oksit'in oksidasyon seviyesi ve stokiometrisi, fiziksel özelliklerini etkili bir şekilde değiştirir (Xu vd. 2004). Yapılan bir çalışmada V_2O_3 , VO_2 ve V_3O_5 bileşiklerinin elektrodinamikleri basınca ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Bu çalışmada, elektron-fonon etkileşimleri oksidasyon seviyesine bağlı olduğu ve optik özelliklerin etkilendiği görülmektedir. Başka bir çalışma ise elektrokimyasal oksidasyonun yarı kararlı vanadyum oksitleri oluşturduğu ve bu yarı kararlı vanadyum oksitlerin lazer ve elektron demetlerine karşı çok duyarlı oldukları bulunmuştur (Yang vd. 2011). Bu çalışmalara ek olarak, lazer ışınına maruz kalan V_2O_5 filminde oksijen

eksikliği ile stokiometrik yapısının değiştiği bulunmuştur. Aynı alışmada X-ışını fotoelektron spektroskopi ile V_2O_5 filminde iletim bandı elektronlarının oluştuğu da gözlenmiştir. VO_2 filmlerin büyütülmesi sırasında ortama verilen oksijenin akış hızının vanadyum dioksitin soğurma spektrumunu etkilediği görülmüştür.

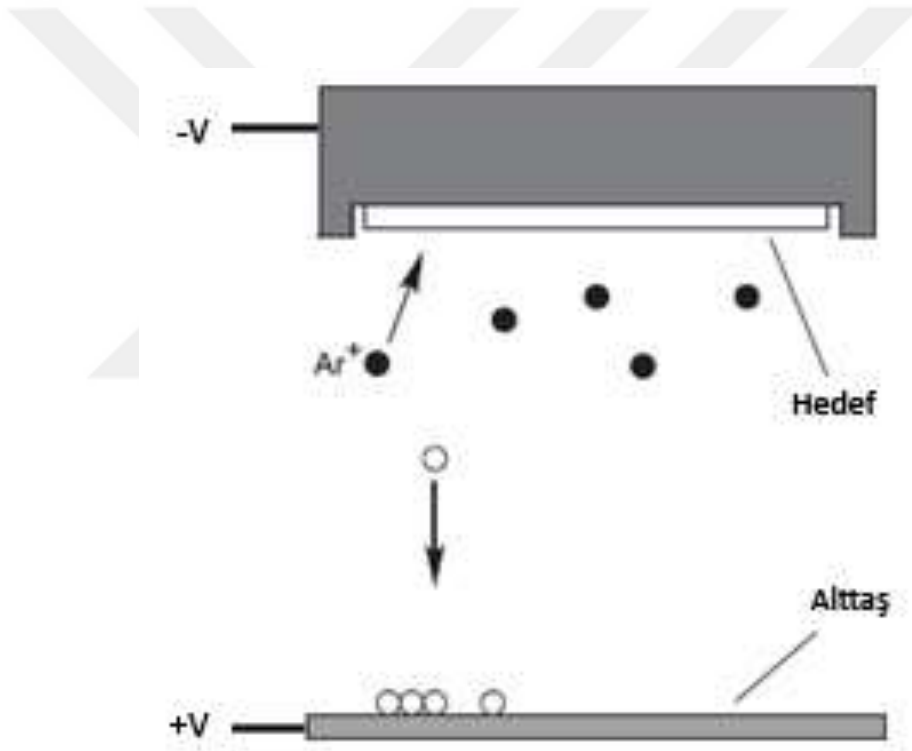
Büyüme sırasındaki oksijen akışı arttırıldığında soğurma spektrumu metalik vanadyumun soğurma spektrumundan farklılaşmaktadır. Literatürdeki bu çalışmalar vanadyum oksitteki oksijen oranının optik ve elektronik özelliklerinde önemli değişikliklere yol açtığını göstermektedir (Schoiswohl vd. 2005, Yang vd. 2011) .



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Sıçratma Tekniği

Sıçratma tekniği, elektrik alan altında iyonlaştırılıp hızlandırılan argon iyonlarının, hedef malzemeye çarptırılması ve çarpışma sonucu sökülen hedef malzemenin alttaş üzerine biriktirilmesi olarak tanımlanabilir. (Şekil 3.1) Vanadyum Oksit ince filmleri birçok teknik kullanılarak üretilebilmekle beraber sıçratma tekniğinin üretim maliyetlerinin az olması ve çeşitlendirilebilen parametrelerle üretim yapılabilmesi gibi önemli avantajları vardır.



Şekil 3.1 Sıçratma tekniği

Sıçratma ile birçok malzemenin başarılı bir şekilde üretilebilmesine rağmen, oluşan ikincil elektronlar nedeniyle üretim hızının ve plazma içindeki iyonlaşma etkisinin düşük olması, alttaş sıcaklığının yükselmesi sistemin kullanımını sınırlamaktadır. Bu problemi çözebilmek için, son yıllarda sıçratma teknolojisindeki gelişmelerin çoğu manyetik alanda yapılmaktadır. Manyetik alanda yapılan sıçratma işlemine magnetron

sıçratma adı verilir. Magnetron sıçratma sistemindeki manyetik alan, plazma yoğunluğunu arttırarak katot üzerindeki akımı, beraberinde ise hedef üzerinden yapılan sıçratma oranını arttırır.

Magnetron sıçratma işleminin içine eklenen reaktif gaz ile hedef metal atomları arasında işlem sırasında bağ oluşturulması mümkündür. Bu yolla oksitler, nitrürler, borürler ve karbürler oluşturulabilmektedir. Sıçratma işlemi sırasında ortama verilen argon gazına ek olarak bir reaktif gazın eklenmesiyle yapılan bu işleme “reaktif sıçratma işlemi” adı verilir (Wall vd. 2012).

Reaktif gazın eklenmesiyle normal sıçratma işleminin davranışı belirgin ölçüde değişmekte ve film kompozisyonundaki üretim oranı reaktif gazın akışından önemli şekilde etkilenmektedir (Wall vd. 2012) .

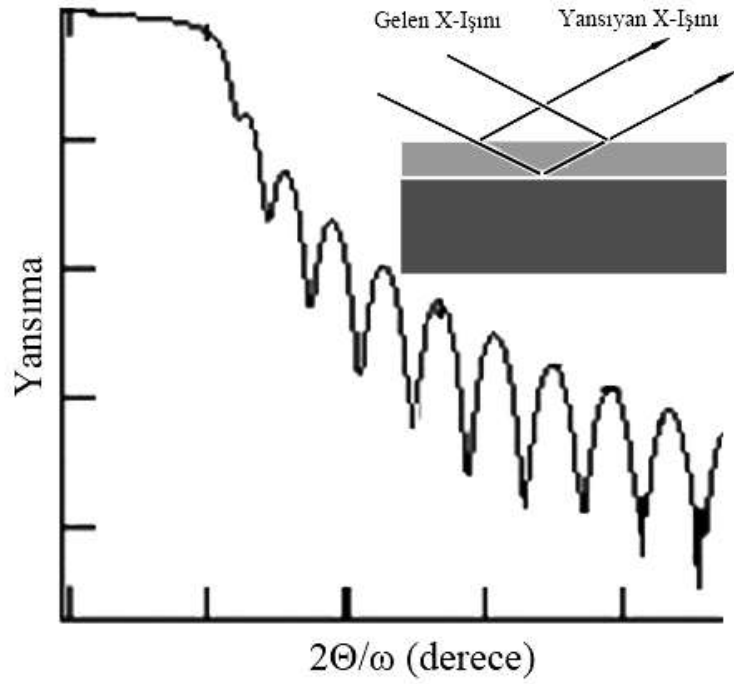
Bu tez çalışmasında kullanılan Vanadyum Oksit filmler, Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümünde Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZOĞLU’nun laboratuvarında bulunan ve şekil 3.2’de görülen magnetron sıçratma sistemi ile büyütülmüştür.



Şekil 3.2 Kaplama için kullanılan sıçratma odacığı. VO_x film üretimi sırasında oluşan plazma (mor renkte) görülmektedir.

3.2 X-Işını Yansıma Tekniği

X-Işını Yansıma Tekniği ile malzeme yüzeyine çok yakın gönderilen X-ışınının malzeme ve alttaş yüzeylerinden yansıdıktan sonra X-ışınının özelliklerinde meydana gelen değişimler üzerinden kalınlık başta olmak üzere çeşitli ince film özelliklerinin ölçülmesi sağlanır. (Şekil 3.3) X-Işını Yansıma tekniği, tek ve çoklu tabakaların elektron yoğunluğunu, kalınlığını ve pürüzlülüğünü belirlemek için kullanılan, temassız ve yüzeye zarar vermeyen bir tekniktir.



Şekil 3.3 X-Işını yansıma tekniği gösterimi

3.3 X-Işını Kırınımı

X-Işını Kırınımı aralarında faz farkı bulunan örgü düzlemlerinden saçılan X-ışınından yararlanılarak, kristal yapının belirlenmesi amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Yansıyan piklerin keskinliği, şiddeti ve pozisyonu, ölçümü yapılan örneği oluşturan atomlara, bağlara, kristal örgü tiplerine, örgü boyutlarına ve konumlarına bağlıdır. Dolayısıyla elde edilen sinyal, maddeye has bir parmak izidir.

GIXRD tekniği, Marra, Eisenberger ve Cho tarafından 1979 yılında geliştirilmiştir. Gelen ışın yüzeyle yaptığı kritik tam yansıma açısından daha düşük açılarda, sadece birkaç nanometrelik derinliğe nüfuz eder ve böylelikle düşük açılarda gelen ışın ile kırınım demeti elde edilir. GIXRD deneyleri, gelen X-ışını demetinin film yüzeyi ile düşük açılarda olması ve detektörün film yüzeyine yatay ve paralel olarak örgü düzleminde gelen kırınım demetini toplaması ile gerçekleşir. Çok düşük açılarda gelen ışının ancak birkaç nanometrelik örnek derinliğine inmesiyle, alttaştan gelebilecek yüksek şiddetteki yansılardan kaçınılmış olur. Dolayısıyla, küçük hacimli rastgele

yönelmiş çoklu-kristal yapıda tanecikler daha hassas şekilde yüksek şiddet elde edilerek ölçülebilir.

Tez kapsamında ölçümler, Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümünde Prof. Dr. Mustafa Öksüzoğlu'nun laboratuvarında bulunan ve şekil 3.4'de görülen GIXRD sistemi ile gerçekleştirilmiştir.



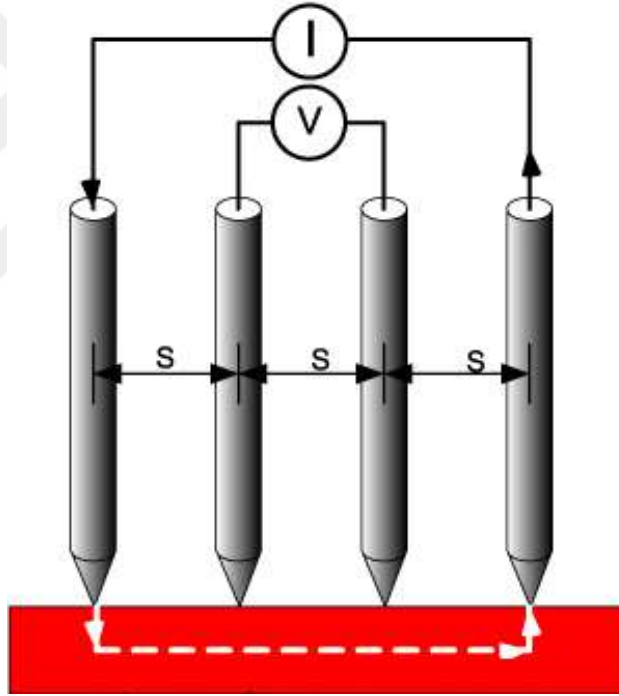
Şekil 3.4 Örneklerin yapısal özelliklerinin incelendiği GIXRD sistemi

3.4 Sıcaklığa Bağlı Direnç Ölçümü

Genellikle metaller için direncin sıcaklığa bağlılığı pozitif, dielektrik ve yarıiletken malzemeler için negatif değerde tanımlanır (Wall vd. 2013). Yarıiletken malzemelerin dirençlerinin sıcaklığa bağlılığı, yasak enerji aralığının sahip olduğu değere bağlı olarak, ısı ıı uyarılma ile elektriksel iletkenlik gösterdiklerinden negatiftir. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça elektronların valans bandından iletim bandına geçme olasılıkları artar. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar hem de elektronların valans bandında bıraktıkları boşluklar elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Sıcaklığın yükselmesiyle öz dirençlerinin azalması yarıiletkenleri metallerden ayıran en önemli özelliklerden

biridir. Sıcaklığa bağlı direnç ölçümü için, direnç ölçüm cihazıyla beraber cihaza entegre edilmiş sıcaklık kontrollü ortam gerekmektedir (Cavalleri vd. 2004).

FPP (Four Point Probe) tekniği genel olarak ince filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için kullanılır. Bu yöntem, her ölçüm için özel kalibrasyona ihtiyaç duymamaktadır. FPP tekniğinin şematik gösterimi Şekil 3.5’de verilmektedir. FPP yönteminde iki iğne akımı taşıırken, diğer iki iğne ise gerilimi algılar. Her iğnenin iç direnci R_p ile gösterilmektedir. FPP sisteminde, iki nokta iğne yöntemine kıyasla iç dirençten kaynaklı olarak oluşan parazit değerler belirlenemeyecek kadar küçüktür. Dolayısıyla voltmetreden okunan gerilim, filmin yüzey direncinden okunan gerilimle denk kabul edilebilir.



Şekil 3.5 4 Nokta direnç ölçümü gösterimi

Elektriksel özdirenç ve elektriksel direncin sıcaklık katsayısı (Temperature Coefficient of Square Resistance, TCR) aşağıdaki bağıntıya bağlı kalınarak, sıcaklığa bağlı logaritmik direnç değerinin lineer değişimi üzerinden eğim hesaplanarak tespit edilmektedir.

$$TCR = -\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}. \quad (3.1)$$

3.5 Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi

Maddenin ışığı soğurmasını incelemek için kullanılan düzeneğe soğurma spektrometresi adı verilir. Bir spektrometre, ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve algılayıcıdan oluşur. Bu ana bileşenlere ek olarak spektrometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri, giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek ise kullanılan ışık kaynağının dalga boyu aralığında geçirgen maddeden yapılmış hücrelere konularak ışık yoluna yerleştirilir.

Bu tez çalışmasında kullanılan bileşiklerin doğrusal soğurma özellikleri Shimadzu UV-1800 spektrometresiyle elde edilmiştir (Şekil 3.6). Bu spektrometre ile 190-1100 nm arasındaki spektral bölgenin doğrusal soğurma spektrumu alınabilmektedir.



Şekil 3.6 Soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800 foto 2012)

Örneklerin doğrusal soğurma spektrumları belirlenirken, önce referans spektrumu (baseline) almak için spektrometrenin içinde hem referans hem de örneğin konulacağı konumlara boş alttaş konularak alınacak spektrum bölgesi taranmıştır. Bu sayede soğurma spektrumuna alttaş kaynaklı etki önlenmiş oldu.

3.6 Doğrusal Olmayan Optiksel Özelliklerin Belirlenmesi

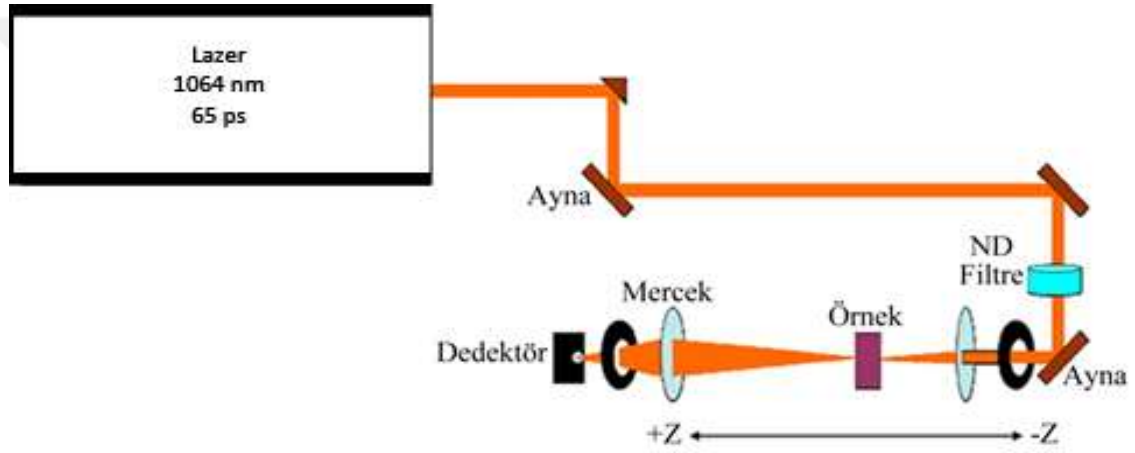
3.6.1 Z-tarama deney düzeneği

Z-tarama tekniği doğrusal olmayan kırılma ve soğurma değişimlerini belirlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Basit bir şekilde yorumlanabilmesinin yanında basit uygulanabilirliğinin olması bu tekniği kullanışlı kılmaktadır. Bu teknik ilk olarak Bahae ve çalışma arkadaşları tarafından uygulanmıştır (Bahae vd. 1990). Z-tarama tekniğini diğer tekniklerden üstün kılan bir diğer özelliği ise, doğrusal olmayan kırılma indisi ve soğurma değerlerinin büyüklüğüne ve işaretlerine duyarlı olmasıdır. Uygulama iki bölümden oluşmaktadır; açık yarık ve kapalı yarık Z-tarama. Kapalı yarık bölümünde malzemelerin doğrusal olmayan kırılma indisleri belirlenirken, açık yarık Z-tarama bölümünde doğrusal olmayan soğurma ve doyurulabilir soğurma etkileri belirlenebilmektedir. Doğrusal olmayan kırılma indisi değişimleri bu çalışma kapsamının dışında olduğundan dolayı kapalı yarık Z-tarama bölümü üzerinde durulmayacaktır.

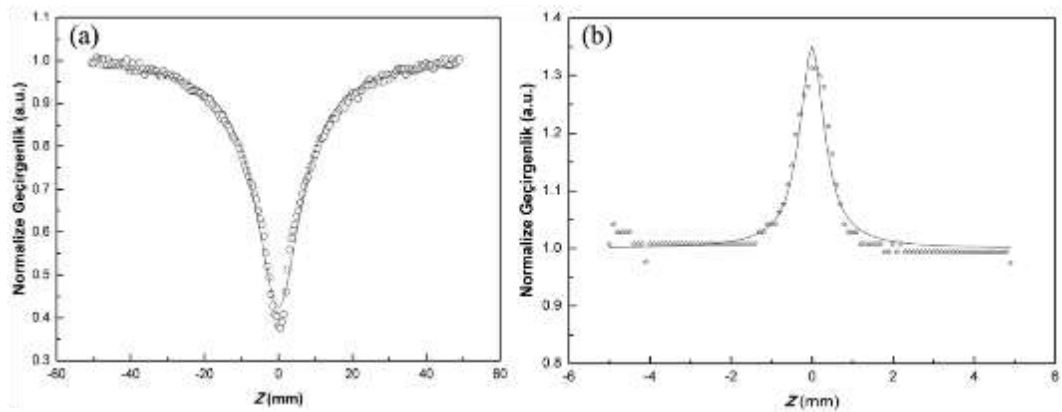
3.6.1.1 Açık Yarık Z-tarama deneyi

Açık yarık Z-tarama deneyi, doğrusal olmayan soğurma katsayısı (β) veya doyum eşik şiddetini (I_{SAT}) belirleme yöntemlerinden birisidir. Açık yarık Z-tarama bölümünde malzemeden geçen ışının tamamı bir mercek vasıtasıyla toplanır ve algılayıcıya gönderilir. Böylece, bu durumda doğrusal olmayan geçirgenlik sadece doğrusal olmayan soğurma veya doyurulabilir soğurma olması durumunda değişir. Açık yarık Z-tarama deney düzeneği şekil 3.7’de gösterilmektedir. TEM_{00} moduna ve Gaussian profiline sahip bir ışın demeti ince kenarlı bir mercek yardımı ile ($L \ll R_z$, burada R_z havada ışık demetinin Rayleigh aralığıdır) odaklanarak malzemeye düşürülmektedir. Malzeme merceğin önünden başlayarak hareket ettirilerek odağa getirilir ve odaktan geçirilip uzaklaştırılarak farklı şiddetlere maruz bırakılır. Bu durumda malzemenin odağa gelip oradan uzaklaşması durumunda algılayıcıya düşürülen enerji oranında iki farklı durum oluşabilir. Bu durumlardan birincisinde; merceğin önünde şiddetin düşük olmasından dolayı sadece doğrusal soğurma oluşur. Malzeme doğrusal olmayan

tepkinin gözleneceği şiddetin olduğu bölgeye geldiğinde (odağa yaklaştığında), doğrusal soğurmaya ek olarak doğrusal olmayan soğurma da katkıda bulunur ve algılayıcıya ulaşan enerjide düşüş oluşur. Bu düşüş, şiddetin en yüksek olduğu odak noktasına ulaşıncaya kadar devam eder. Malzeme odağı geçtikten sonra şiddet tekrar artmaya başlayacağından dolayı, algılayıcıya ulaşan enerji giderek artmaya başlar ve tekrar doğrusal olmayan tepkinin gözlenemeyeceği bölgeye ulaşıldığında sadece doğrusal soğurma gözlenir. Algılayıcı tarafından ölçülen enerji değerleri 1'e normalize edilerek doğrusal soğurmanın etkisi yok edilir ve şekil 3.8'de gösterilen doyurulabilir soğurma eğrisi elde edilir.



Şekil 3.7 Z Tarama deney düzeneği



Şekil 3.8 Z-tarama örnek deney grafikleri a. Doğrusal olmayan soğurma, b. doyurulabilir soğurma

3.6.2 Z-tarama deney düzeneğinde kullanılan malzeme ve donanımlar

3.6.2.1 Lazer

Yapılan deneyde Nd:YAG lazer sisteminden elde edilen, 1064 nm dalga boylu, 10 Hz frekanslı ve 60 ps atma süreli lazer ışığı, odadaki şiddeti $3 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ olarak ayarlanmıştır.

3.6.2.2 Mercek

Mercekler lazer demetini odaklamak veya toplamak için kullanılırlar. Işın odaklanarak yeterli derecede yüksek şiddet elde edilir. Kullanılacak merceğin Rayleigh uzunluğu, demetin ilerleme yönündeki demet yarıçapının, merkezi bel kalınlığından $\sqrt{2}$ katı kadar arttığı uzunluktur ve malzeme kalınlığından büyük olmalıdır. Aksi takdirde malzeme kalınlığı boyunca üzerindeki noktalarda farklı şiddetler oluşacaktır. Rayleigh uzunluğunu arttırmak için odak uzaklığı büyük olan mercek kullanılmalıdır. Bu tez çalışmasında odak uzaklığı 200 mm olan bir mercek kullanılmıştır.

3.6.2.3 Soğurucu filtre

Soğurucu filtreler üzerine düşen ışının bir kısmını soğurur diğer kısmını geçirirler. Dolayısıyla gelen ışının enerjisini düşürürler. Algılayıcının veya malzemenin doyuma veya hasara uğramasını engellemek için önlerine yerleştirilirler.

3.6.2.4 Germanyum algılayıcı

Kızıl ötesi bölgede gelen ışını algılayıp elektriksel sinyale dönüştürür. Germanyum algılayıcının ürettiği elektrik sinyali analog bir sinyal olup üzerindeki gürültünün azaltılarak dijitale çevrilmesi gerekmektedir. Kullanılan algılayıcının dalga boyu aralığı 800 nm - 18000 nm'dir.

3.6.2.5 Güç metre

Lazer ışığının gücünü ölçmek için kullanılır. Lazer çıkışındaki yüksek gücü ölçmek için yüksek şiddete dayanıklı güç ölçer kullanılmıştır. Bu sistem yüksek güçlerde çalıştığı için hassasiyeti düşüktür. Yüksek güçler için kullanılan güç metre Gentec-eo firmasına ait UP-19K-VM-30H modelidir, maksimum 3 J ölçebilmektedir ve hassasiyeti 0,1 mJ'dür. Düşük güçlerdeki lazer demetinin gücünü ölçmek için ise düşük güçlerde çalışan daha hassas bir güç metre kullanılmıştır. Bu güç metre ise yine Gentec-eo firmasına ait XLE4 modelidir. Bu güç metre ile 100 nJ-4 mJ arasında ölçüm alınabilmektedir.

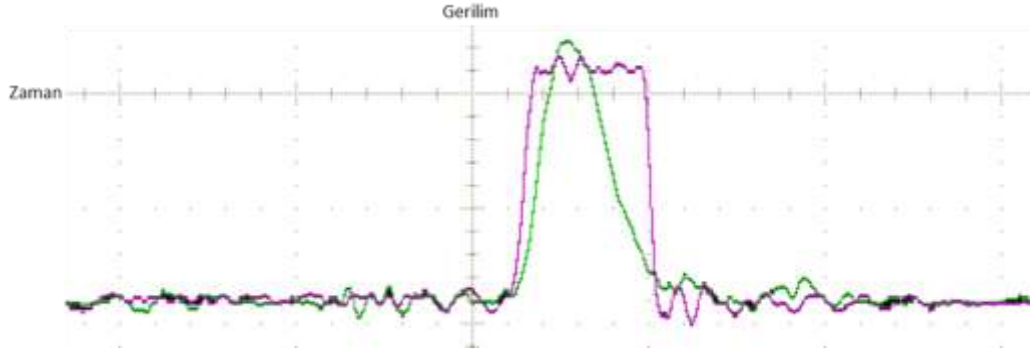
3.6.2.6 Ortalama alıcı, analog sinyalleri dijitale çevirici sistem (BOXCAR)

BOXCAR, algılayıcıdan gelen analog sinyallerin önce ortalamasını alarak sinyal/gürültü oranını yükseltir, sonra da bu sinyalleri dijital hale dönüştürerek bilgisayara yollar. Bu sistem kapılı integratör, ortalama alıcı, yükseltici ve bilgisayar ara yüzü adı verilen modüllerden oluşmaktadır. Kapılı integratör modülü gelen sinyali almak için sinyal geldiği anda bir kapı açar. Bu kapının ne zaman açılacağı lazerden çıkan bir tetikleme sinyali tarafından belirlenir. Algılayıcıdan okunan sinyal ile açılan kapı arasındaki yol farkı bu sinyaller arasında bir zaman farkı oluşturur ve kapı algılayıcıdan okunan sinyalden önce açılır. Hem bu zaman farkını gidermek hem de kapının algılayıcıdan gelen sinyal süresince açık kalmasını sağlamak için algılayıcıdan gelen sinyal ve ortalama alıcı sistemde oluşturulan kapı sinyali osiloskopta görüntülenir. Ortalama alıcı sistem ve osiloskop lazerin elektronik ünitesinden alınan tetikleme sinyali ile tetiklenir. Ortalama alıcı modülün ayarları değiştirilerek osiloskopta görüntülenen kapı sinyali ve algılayıcıdan gelen sinyaller arasındaki zaman farkı sıfıra indirgenir ve kapı süresinin uzunluğu ayarlanır. Böylece lazer sinyali geldiği anda kapının açılması, lazer sinyali bittiği anda da kapının kapanması sağlanır. Sinyalin gürültüye oranı ne kadar yüksek olursa alınan veriler o kadar doğru olur. Yukarıda bahsedilen kapı ayarları sayesinde lazer sinyalinden farklı zamanlarda sistemde oluşan gürültülerin sinyale karışması önlenir. Kapıdan geçen lazer sinyalinin üzerindeki gürültüler ise ortalama alınarak giderilir. Bu nedenle kapılı integratör ile toplanan sinyal

ortalama alıcı modüle gönderilir. Bu modül kayan ortalama mantığı ile çalışarak gelen belli sayıda sinyalin ortalamasını alır. Ortalamaya alınan sinyallerin sayısı arttıkça gerekli olan sürenin uzunluğu artmaktadır. Ortalaması alınan sinyal sayısı azaltıldığında ise gürültünün etkisi büyümektedir. Bu yüzden hem zaman hem gürültü bakımından optimum sayıda veri ortalamaya sokulmalıdır. Deneyler 10 adet verinin ortalaması alınarak yapılmıştır. Lazerin tekrarlama frekansı 10 Hz olduğundan ortalamaya giren 10 adet verinin toplanması için 1s gerekmektedir. 10 adet sinyalin ortalaması alındıktan sonra dijitale çevrilecek bir sinyal elde edilir. Daha sonra ortalamaya ilk giren veri çıkarılır ve kapıdan geçen son geçen veri ortalamaya katılır. Bu şekilde her defasında ilk veri çıkarılıp kapıdan son geçen veri ortalamaya alınarak dijitale çevrilecek sinyaller elde edilir. Ortalaması alınmış sinyaller dijitale çevrilmek üzere bilgisayar ara yüzüne gönderilir. LabVIEW programında yazılan otomasyon programı ile bilgisayar ara yüzünde dijitale çevrilmiş veriler GPIB bağlantısı yardımı ile okunarak bilgisayara aktarılır.

3.6.2.7 Osiloskop

Gelen sinyali görüntülemek üzere Tetronix DPO-4104 marka osiloskop kullanılmıştır. Kapılı integratör, kapı açıldığında osiloskoba kapının süresini ve açılma zamanını belirten bir sinyal ile algılayıcıdan okunan analog sinyali yollar. Bu sinyaller osiloskopta gözlenerek kapının algılayıcıdan sinyal geldiği anda açılmasını sağlamak için kapı gecikmesi ayarlanır. Ayrıca algılayıcıların doyuma ulaşp ulaşmadığı da osiloskoplar vasıtası ile gözlenebilir. Eğer osiloskopta gözlenen sinyal doyuma ulaşmışsa algılayıcıların önüne soğurucu filtreler yerleştirilir. Şekil 3.9’da senkronize edilmiş kapı ve algılayıcı sinyallerinin osiloskoptaki görüntüsü görülmektedir.



Şekil 3.9 Osiloskop görüntüsü

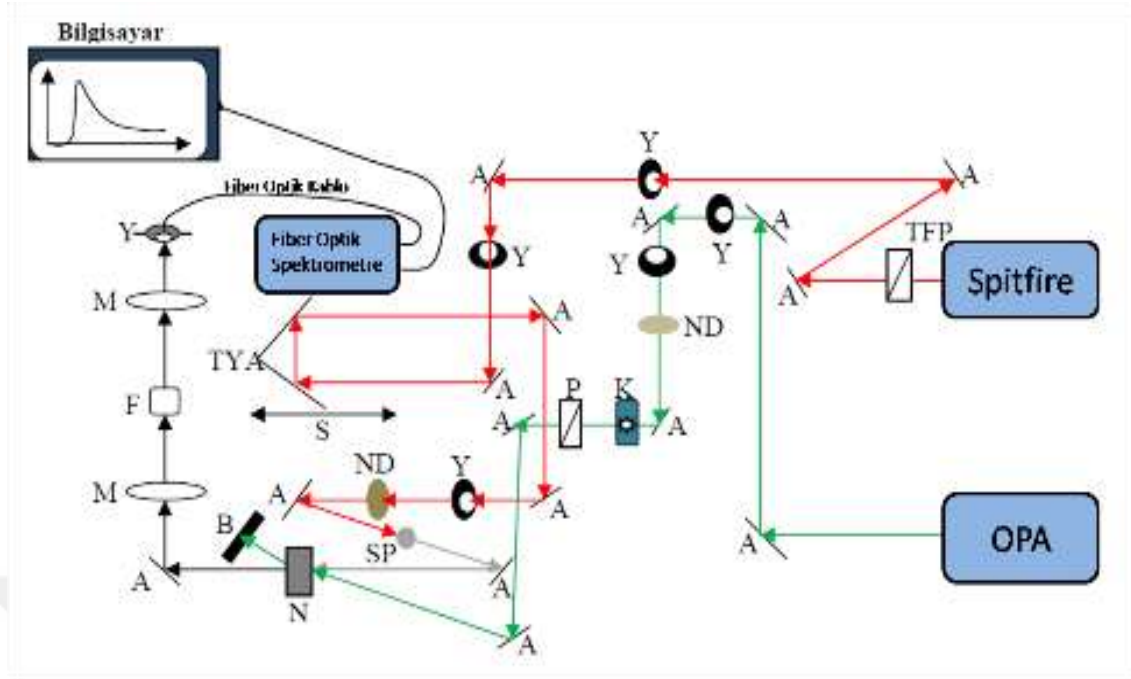
3.7 Ultra Hızlı Pompa Gözlem Spektroskopisi

Ultra hızlı pompa gözlem spektroskopisi tekniği kısa süreli optik etkilerin sürelerini ve gerçekleştikleri dalga boylarını ölçmek için kullanılmaktadır. Şekil 3.10'da pompa gözlem spektroskopisi deney düzeneği görülmektedir.

Ultra hızlı pompa gözlem spektroskopisi tekniği ile incelenen örneklerin elektronları şiddetli ve ultra hızlı bir pompa atmasıyla taban seviyesinden birinci uyarılmış seviyeye uyarılırlar. Şiddetçe zayıf olan geciktirilmiş diğer atma (genellikle beyaz ışık kullanılır ve gözlem ışını olarak adlandırılır) başlangıçta pompa atması ile aynı anda gönderilir. Gözlem ışını, örnek üzerinde pompa ışını ile üst üste olacak şekilde ayarlanır. Dolayısıyla pompa ve gözlem ışınları deney başlangıcında uzay ve zamanda üst üstedirler. Gözlem ışını atmalarının tekrarlama frekansı 1 kHz ve pompa ışını atmalarının tekrarlama frekansı ise 500 Hz olarak ayarlanmıştır. Böylece ardışık gözlem ışınlarının birinde pompa varken diğerinde ise pompanın olmaması sağlanmaktadır. Her iki durumun birbiri ile kıyaslanması malzemenin pompa ışını ile bir uyarılmış halini bir de uyarılmamış halini algılayabilmemizi sağlar. Pompa atması gelmeden sadece gözlem atması ile spektrometreden malzemenin doğrusal tepkileri gözlenir. Pompanın gelmesi ile malzeme uyarılmış olacaktır ve aynı anda gelen gözlem atması da örneğin üzerine düşecek ve doğrusal olmayan etkiler de algılanabilecektir. Pompanın olduğu durumdaki etkiden pompanın olmadığı etkileri çıkartırsak elimizde sadece doğrusal olmayan etkiler kalacaktır. Pompa ışını ile gözlem ışınının aynı anda örneğin üzerine düşmesi zamanda

sıfır gecikme noktası olarak adlandırılır. Bu zamanda sıfır gecikme noktasında birinci uyarılmış durumdaki elektronların büyük bir kısmının daha üst seviyelere çıkması sağlanır. Daha sonra gözlem ışını, deney düzeneğinde daha çok yol alması sağlanarak geciktirilir. Bu durumda gözlem ışını ile karşılaşmadan taban seviyesine inen elektronların sayısında artış olacağından, daha üst uyarılmış seviyelere uyarılabilen elektronların sayısında azalma olur. Gözlem ışınının geciktirilmesi işlemi uyarılmış seviyesinden daha üst seviyelere elektronlar uyarılamayana kadar, yani tüm elektronlar taban durumuna düşene kadar devam ettirilir. Beyaz ışın spektrumunun bir dalga boyunda oluşan soğurmanın zamanla azalışı, üstel düşüş ifadesi ile arıtılarak bu dalga boyuna karşı gelen seviyenin ömrü belirlenir. Beyaz ışın spektrumundan soğurulan dalga boyları vasıtası ile taşıyıcıların uyarılabilecekleri izinli seviyeler de belirlenebilmektedir.

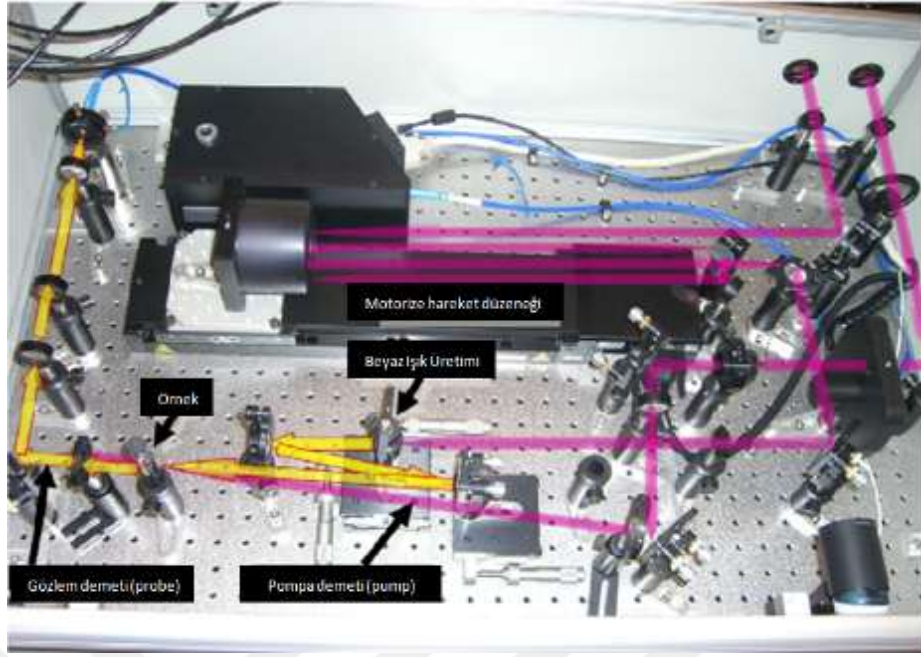
Deney düzeneğinde OPA (Optic Parametric Amplifier), 250-2800 nm dalga boyu aralığında ayarlanabilir bir pompa ışını elde etmek için kullanılır. Yükselticiden (Spitfire) çıkan 800 nm dalga boylu ışık safir plaka üzerine gönderilerek gözlem ışını olarak kullanılacak 400-800 nm aralığında oluşturulan beyaz ışık elde edilir. Pompa ışını malzemenin içinden geçtikten sonra bloklanır. Örnekten geçen ya da yansıtılan gözlem ışını ise fiber optik spektrometre ile algılanır. Pompa ile beyaz ışık atmaları arasındaki gecikme beyaz ışığın yolunun bir adım motoruna monte edilmiş geri yansıtıcı bir ayna ile uzatılması ile sağlanmaktadır.



Şekil 3.10 Pompa gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi

TFP : İnce Film Kutuplayıcı, A : Ayna, Y : Yarık, TYA : Ters Yansıtıcı ayna, S : Adım Motoru, ND : ND Filtre, SP : Safir Plaka, Ö : Örnek, M : Mercek, F : Filtre, OPA : Optik Parametrik Yükselteç, K : Kesici, P : Kutuplayıcı, B : Bloklayıcı

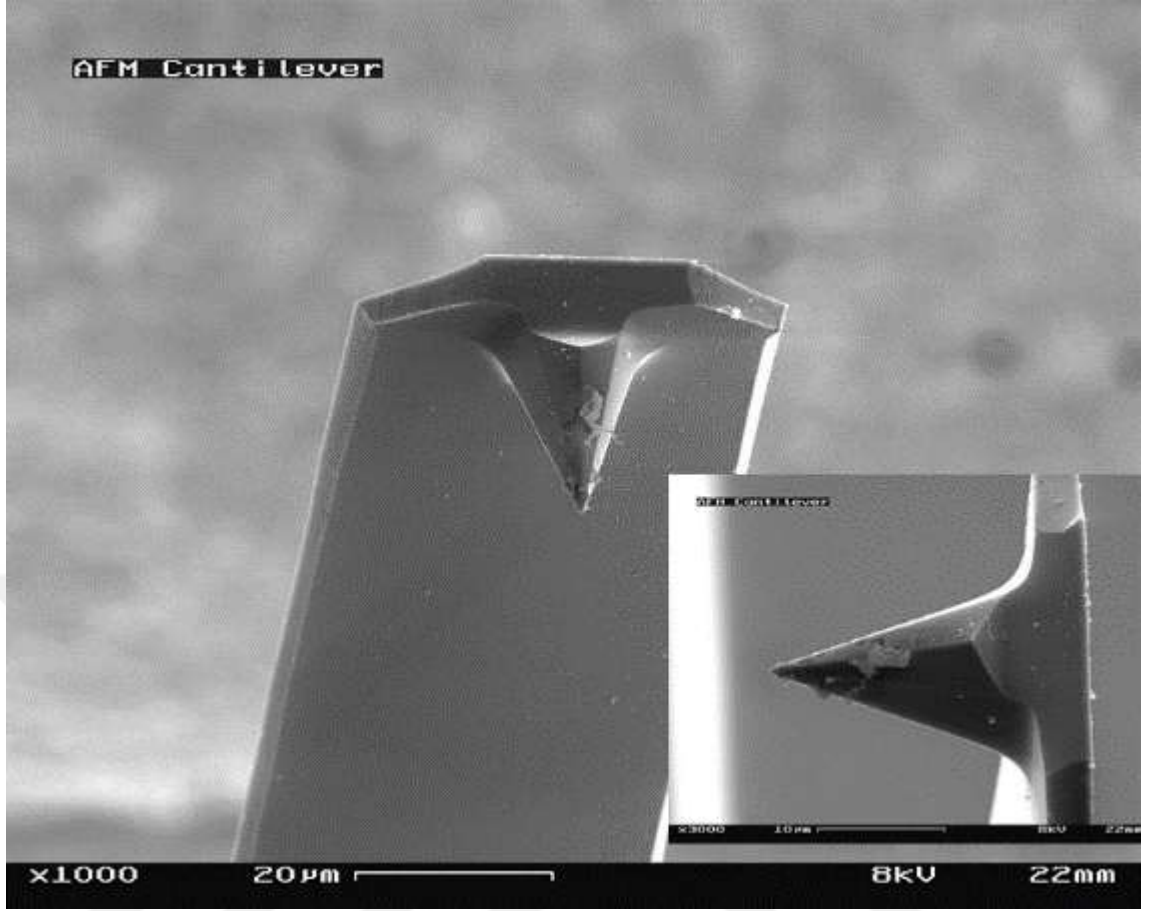
Gözlem ışını örneğin içerisinde geçirilerek ölçülürse doğrusal olmayan soğurma, ışıma ve doyum; gözlem ışını örnekten yansıtılarak ölçülürse doğrusal olmayan yansıma özellikleri belirlenir. Geçirgenlik pompa gözlem deney düzeneği şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11 Geçirgenlik pompa gözlem deney düzeneği

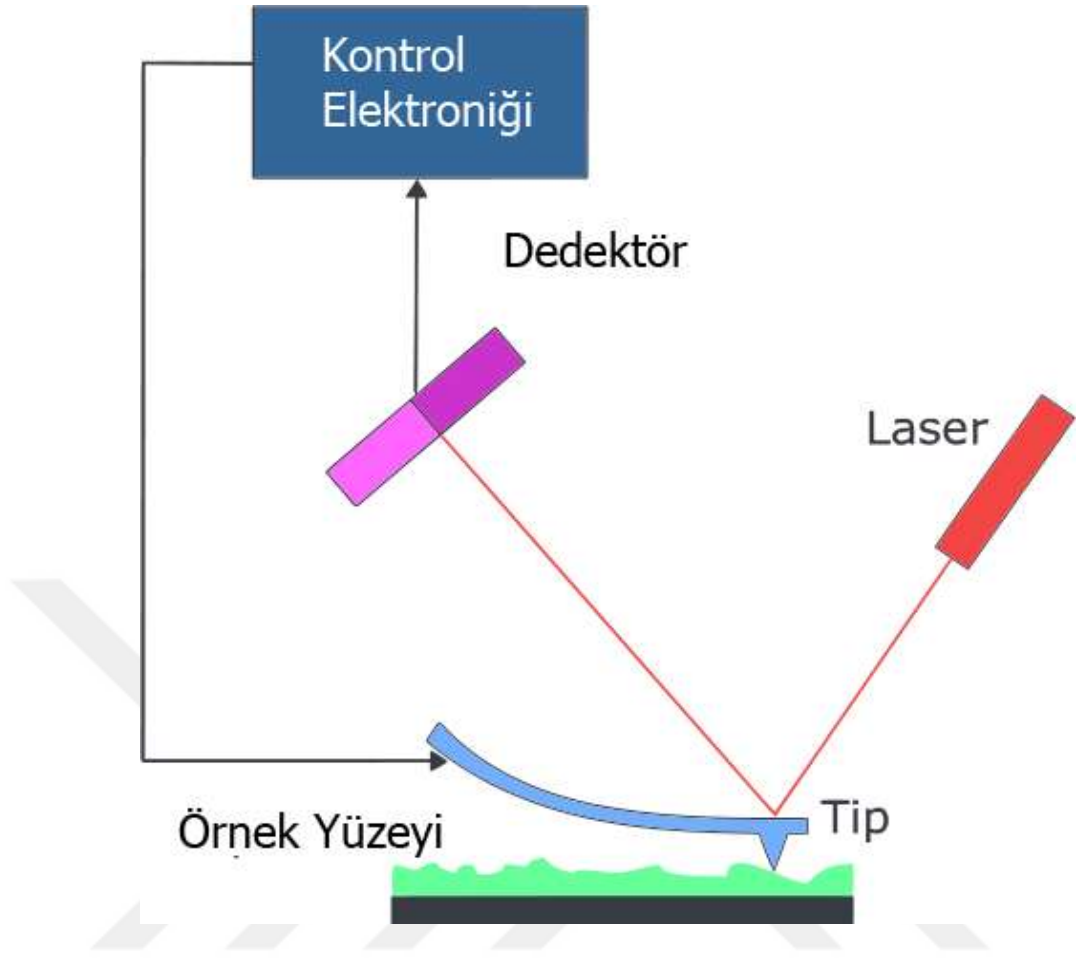
3.8 Atomik Kuvvet Mikroskopi

Atomik Kuvvet Mikroskopi (Atomic Force Microscope – AFM), 1986 yılında, Gerd Binnig, Calvin Quate ve Christoph Gerber tarafından yapılan çalışmalar sonucunda bulunmuştur. Çalışma mantığı tıpkı Taramalı Tünelleme Mikroskopunda (Scanning Tunneling Microscope - STM) olduğu gibi ince uçlu bir iğne (Şekil 3.12) ile örnek yüzeyinin taranmasına dayanır. Öte yandan AFM, STM'nin aksine iğne uç ile örnek arasındaki tünelleme akımını ölçmek yerine iğne ile örneğin atomik seviyede etkileşmesini ölçer. STM'nin gerektirdiği tünelleme akımı ancak iletken (ya da iletken ile kaplanmış) örnek yüzeylerinin haritanlanması sağlarken AFM ile bu gereksinim ortadan kalkmıştır.



Şekil 3.12 AFM iğnesi

AFM iğnesinin ucunun malzeme ile etkileşmesi sonrası, iğnenin bağlı olduğu dirseğin hareketi, lazer yansıtma ya da piezo elektrik malzemeler kullanılarak algılanır ve yüzeyin haritalanması iğnenin ötelenme miktarına göre çıkartılır. Şekil 3.13’de, dirsek üzerinden algılayıcıya yansıtılan bir lazer ışınının kullanıldığı teknik gösterilmektedir.



Şekil 3.13 AFM çalışma prensibi gösterimi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

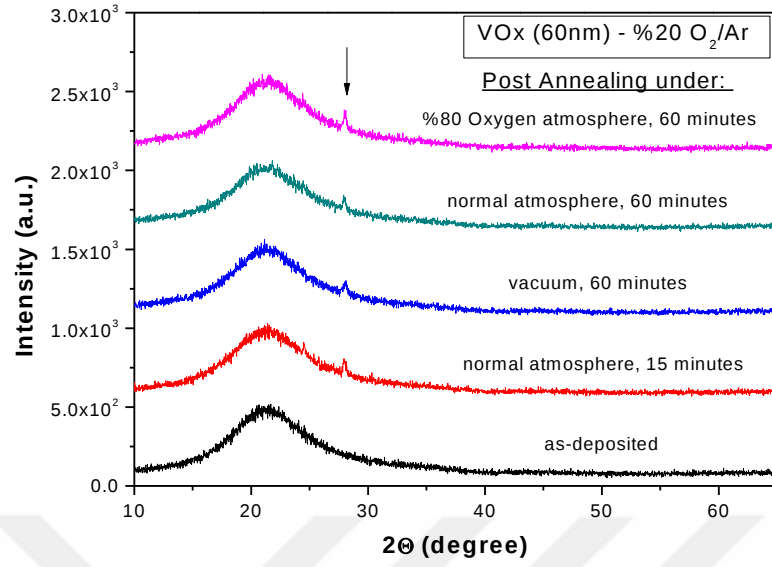
4.1 Vanadyum Oksit İnce Filmlerin Kalınlıklarının Belirlenmesi

4.1.1 Başlangıç filminin üretilmesi

Atmalı DC reaktif püskürtme yöntemleriyle 60 nm kalınlığında, %20 O₂/Ar oranında, 2 cm x 2cm boyutunda kuartz altta üstüne Vanadyum Oksit film hazırlanarak çalışmalara başlanmıştır. Üretim için sıçratma sistemi kullanılmıştır. Film büyütme hızı ve film kalınlığının tespiti için X-Işını Yansıması (XRR) tekniği kullanılmıştır.

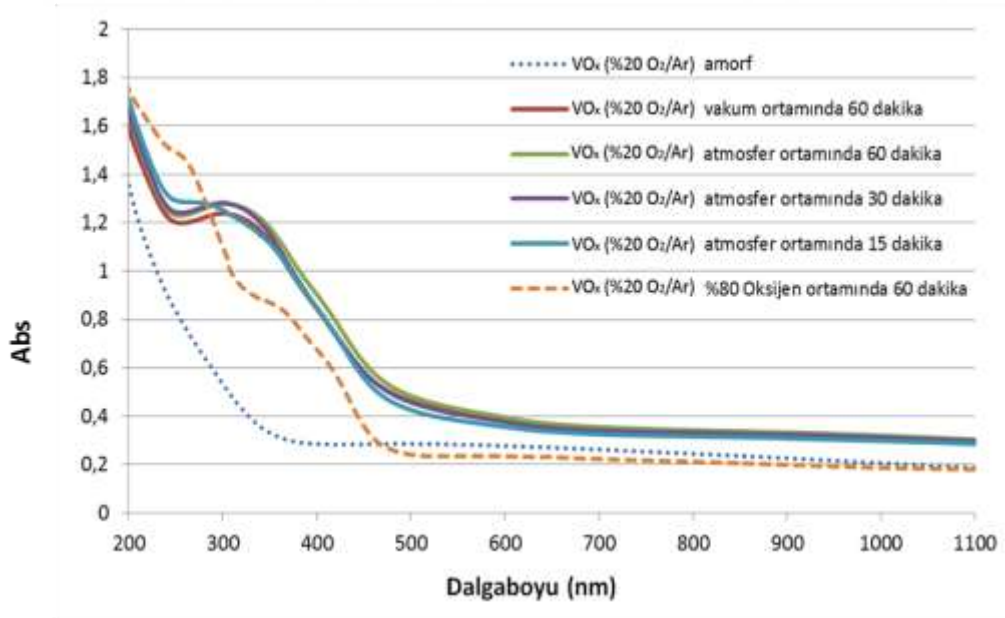
Hazırlanan örnekler ile yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde yarıiletken-metal faz geçişinden kaynaklanan herhangi bir doğrusal olmayan etki görülmemiştir. Amorf VO_x malzemelerde yarıiletken-metal faz geçişinin görülmesi kristal VO_x malzemelere göre daha zordur. Bu nedenle elde edilen filmlerden bir tanesinin farklı tavlama koşullarında kristallendirilerek tekrar doğrusal olmayan optik özellik gösterip göstermediğinin incelenmesine karar verilmiştir.

Üretilen örnekler kesilerek parçalara ayrılmış ve tavlama fırınında kontrollü atmosferde 400 °C’de ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Uygun ısıtılma süresinin belirlenmesi amacıyla 15, 30 ve 60 dakika’lık işlemlerin uygulandığı örnek setleri hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerde meydana gelen kristallenme XRD ölçümü ile gözlenmiştir (Şekil 4.1). XRD desenlerinde 2 θ =20° civarındaki geniş pik, amorf yapıdan ve V₂O₅ fazından alınan sinyal, 2 θ =28° civarında ısıtılma süresi arttırıldıkça oluşan pik ise VO₂ fazından alınan sinyaldir. XRD sonuçları, filmlerin V₂O₅ ve VO₂ fazlarının, amorf ve kristalize karışımından oluştuğuna işaret etmektedir. XRD sonuçları göz önünde bulundurularak tüm örnekler için 60 dakika tavlama süresinin ideal olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.1 60 nm kalınlığında hazırlanan örneklerin XRD desenleri

Hem amorf hem de çeşitli atmosferlerde tavlانarak kristallendirilen 60 nm kalınlığındaki örneklerin doğrusal soğurma spektrumları (Şekil 4.2)'de verilmektedir.



Şekil 4.2 60 nm kalınlığında hazırlanan örneklerin doğrusal soğurma spektrumu (soğurma -dalga boyu grafiği)

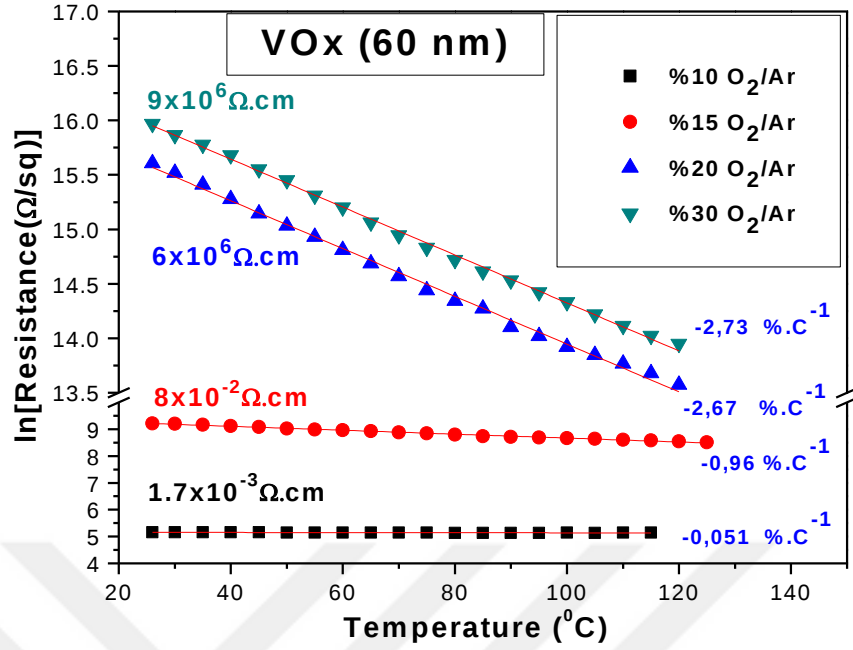
4.1.2 Başlangıç filminin doğrusal olmayan optik özelliklerin araştırılması

Yapısal ve doğrusal optik karakterizasyonu yapılan bu örneklerin tavlandıklarında yarıiletken-metal faz geçişi göstermesi beklenmektedir. Bu geçişin optik yolla uyarılabilmesi için fotonların yapıya enerji aktarması gerekir. Dolayısıyla uyarımın yapıldığı dalga boyunda VO_x örneklerin soğurması gerekmektedir. 60 nm kalınlığındaki örnekler için deneylerin yapıldığı 1064 nm civarında soğurma oldukça düşüktür (Şekil 4.2). 1064 nm’de yapılan Z-tarama deneyleri sonucunda tavlanan örneklerin hiçbirinin tepki göstermemesi yukarıdaki açıklamayla ilişkilendirilmiş ve kristalizasyonun tetiklenebilmesi amacıyla örneklerin soğurmasının artırılması gerektiği görülmektedir. Bu amaçla örnek kalınlıklarının artırılmasına karar verilmiştir.

4.1.3 Uygun film parametrelerinin belirlenmesi

VO_x örneklerde soğurma, film kalınlığının yanında yapıya giren oksijen miktarı ile de ilintili olduğu görülmektedir (Şekil 4.2). Dolayısıyla film kalınlığının belirlenmesinin yanında püskürtme işlemi sırasında ortama verilen O_2/Ar gaz oranının etkisinin incelenmesine ve kalın filmlerin üretileceği O_2/Ar oranlarının tespit edilmesine karar verilmiştir. Bu amaçla 60 nm kalınlığında %10, %15, %20 ve %30 oranlarında çeşitli ince filmler üretilmiş, elektriksel özdirenci ve elektriksel direncin sıcaklık katsayısı özellikleri karakterize edilmiştir.

Şekil 4.3’de farklı O_2/Ar oranları için üretilen VO_x filmlerin TCR eğrileri, TCR ve elektriksel özdirenç değerleri ile birlikte verilmiştir. %10 ve %15 O_2/Ar oranında üretilen örnekler tipik metalik özellik gösterirken, %20 ve %30 oranında üretilen örneklerdeki direncin ısı ile değişimi ve elektriksel özdirenç değerleri, bu O_2/Ar oranlarından filmlerin yarıiletken fazda olduklarını göstermektedir. %20 ve %30 O_2/Ar oranlarında TCR değerleri ve elektriksel direnç değerleri birbirine yakın olmakla beraber, farklılık arz etmektedir. Doğrusal optik özelliklerin inceleneceği yarıiletken fazda filmlerin üretimi için, çalışmaların devamında örneklerin %20 ve %30 O_2/Ar oranlarında üretilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.3 Sabit 60 nm hedef film kalınlığında değişen O₂/Ar (%) oranlarına göre değişen TCR eğrileri

TCR (%C⁻¹) ve elektriksel özdirenç değerleri (Ω.cm)

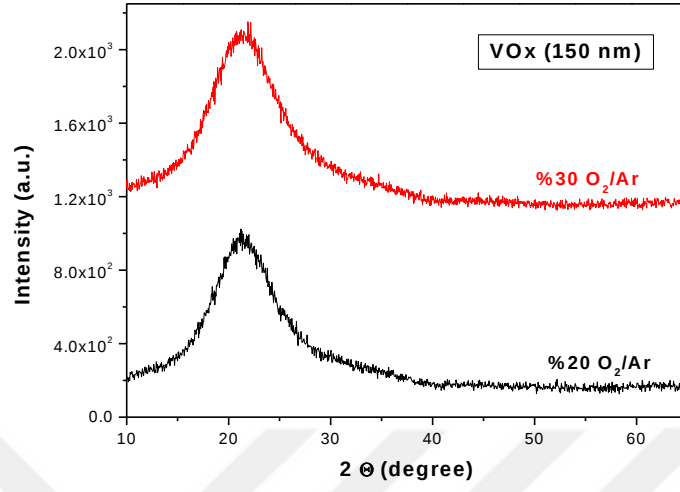
Bu sonuçlara göre daha kalın filmlerin %20 ve %30 O₂/Ar oranında ve bu üretim parametrelerini değiştirmeden yüzey düzgünlüğünün korunabileceği en büyük kalınlık değeri olan 150 nm olarak üretilmesine karar verilmiştir.

4.1.4 Uygun vanadyum oksit ince filmlerin püskürtme yöntemi ile üretilmesi

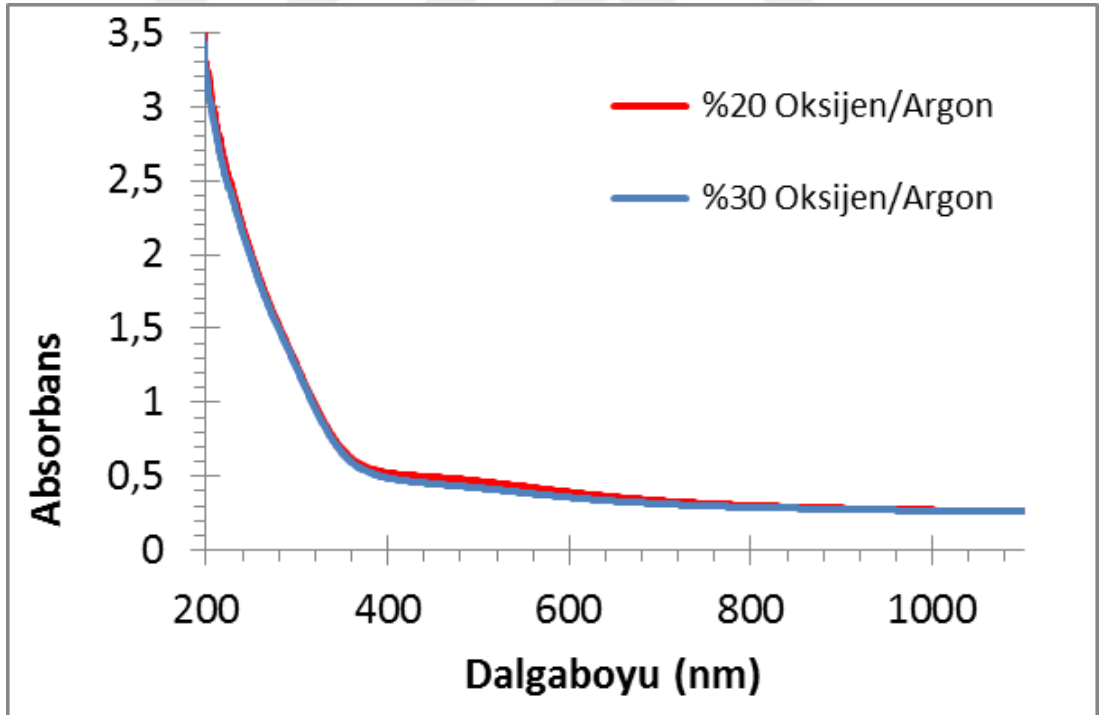
Atmalı DC reaktif sıçratma (pulsed DC magnetron reactive sputtering - PDC-MS) yöntemleriyle 150 nm kalınlığında, %20 O₂/Ar oranında ve %30 O₂/Ar oranında, 40 W işlem gücünde, 3,1x10⁻³ Torr basınçta, 30x30x1 mm boyutlarında kuartz alttaş üzerine Vanadyum Oksit ince filmler hazırlanmıştır. Üretilen filmlerin XRD ölçümleri, bu filmlerin tamamen amorf yapıda büyüdüğünü göstermektedir (Şekil 4.4).

Filmlerde oksijene bağlı olarak oluşan yapısal değişikliklerin doğrusal olmayan optik tepkilerini gözlemek için bu filmler kesilerek farklı oksijen ortamlarında tavlantısıdır.

Hazırlanan örneklerin tavlama öncesi soğurma spektrumları şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.4 150 nm kalınlığında, 20% ve 30% O₂/Ar oranlarında üretilen filmlerin XRD desenleri



Şekil 4.5 150 nm kalınlığındaki VO_x filmlerin doğrusal soğurma spektrumları

4.1.5 Uygun Vanadyum Oksit İnce Filmlerin Tavlama İşlemleri

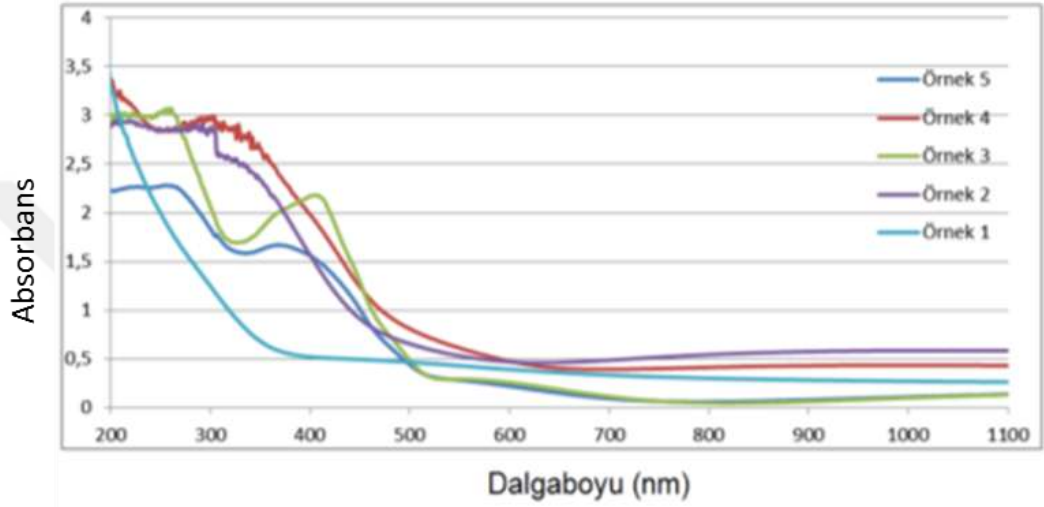
Üretilen filmlerin her biri dört eşit parçaya bölünmüş ve her bir parça farklı oksijen miktarına sahip atmosfere maruz bırakılacak şekilde 400 °C'de 1 saat tavlánmıştır. Tavlama sıcaklığı ve süresi literatürde daha önce yapılan çalışmalar ve ön deneyler göz önüne alınarak belirlenmiştir. Örnekler ve tavlama koşulları çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Hazırlanan örneklerin üretim parametreleri ve tavlama koşulları

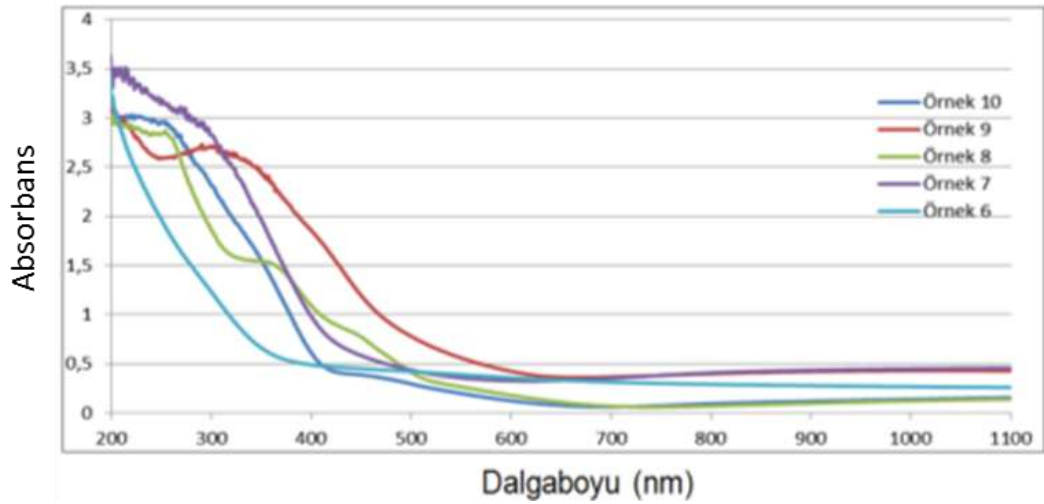
Örnek Kodu	Üretim parametreleri	Tavlama Koşulları
1	O ₂ /Ar oranı %20	Tavlánmamış örnek
2	O ₂ /Ar oranı %20	Açık atmosferde tavlánmış
3	O ₂ /Ar oranı %20	1 atm basınçta %100 O ₂ atmosferinde tavlánmış
4	O ₂ /Ar oranı %20	Vakumda tavlánmış
5	O ₂ /Ar oranı %20	1 atm basınçta %50 O ₂ , %50 N ₂ atmosferinde tavlánmış
6	O ₂ /Ar oranı %30	Tavlánmamış örnek
7	O ₂ /Ar oranı %30	Açık atmosferde tavlánmış
8	O ₂ /Ar oranı %30	1 atm basınçta %100 O ₂ atmosferinde tavlánmış
9	O ₂ /Ar oranı %30	Vakumda tavlánmış
10	O ₂ /Ar oranı %30	1 atm basınçta %50 O ₂ , %50 N ₂ atmosferinde tavlánmış

4.2 Filmlerin Doğrusal Soğurma Spektrumları

Elde edilen filmlerde yapıdaki oksijen oranının doğrusal soğurma spektrumunu nasıl etkilediğini anlamak için çizelge 4.1.'deki 10 örneğin doğrusal soğurma spektrumları alınmıştır. O₂/Ar oranı %20 ve %30 olan örneklerden elde edilen ve farklı koşullarda tavlanan filmlerin soğurma spektrumları sırası ile şekil 4.6 - 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.6 O₂/Ar oranı %20 olan örneklerin doğrusal soğurma spektrumları

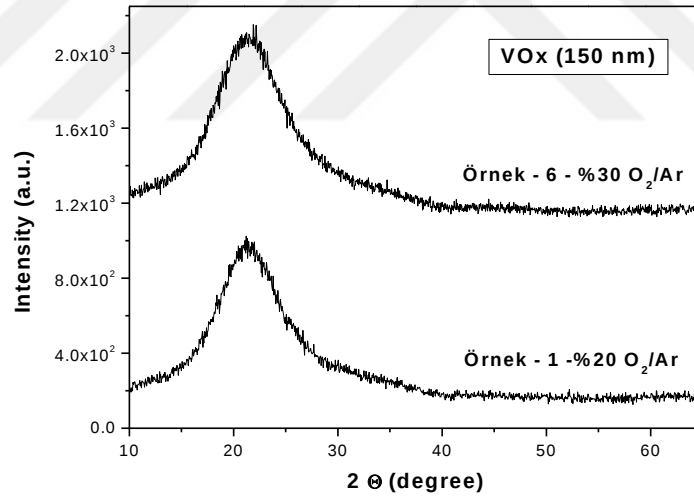


Şekil 4.7 O₂/Ar oranı %30 olan örneklerin doğrusal soğurma spektrumları

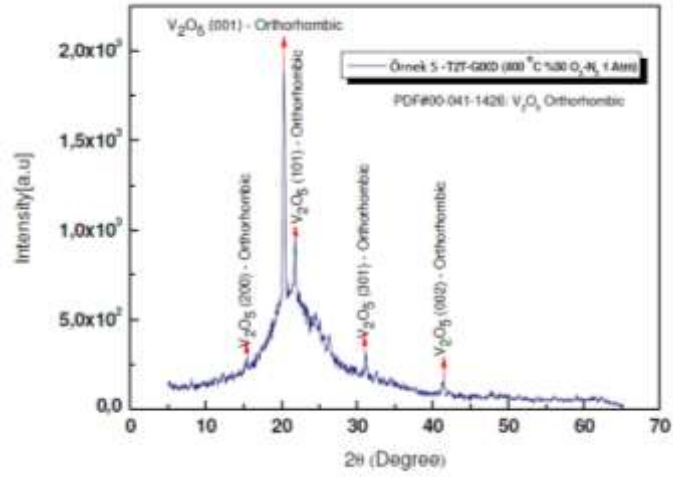
Soğurma spektrumlarında 200-300 nm arasında maksimum görülmektedir. Bu soğurma alttaştan (SiO_2) gelmektedir. Ayrıca literatüre benzer şekilde maksimum O_2 miktarına maruz bırakılan örneklerin soğurma spektrumlarında 450 nm civarında artış görülmektedir (Liu vd. 2004). Filmdeki oksijen oranı arttıkça örneklerin izinli bant seviyeleri arasının genişlemesi nedeniyle 700 - 1000 nm arasındaki bölgedeki soğurmalarında ise düşüş görülmektedir.

4.3 Filmlerin GIXD Sonuçları

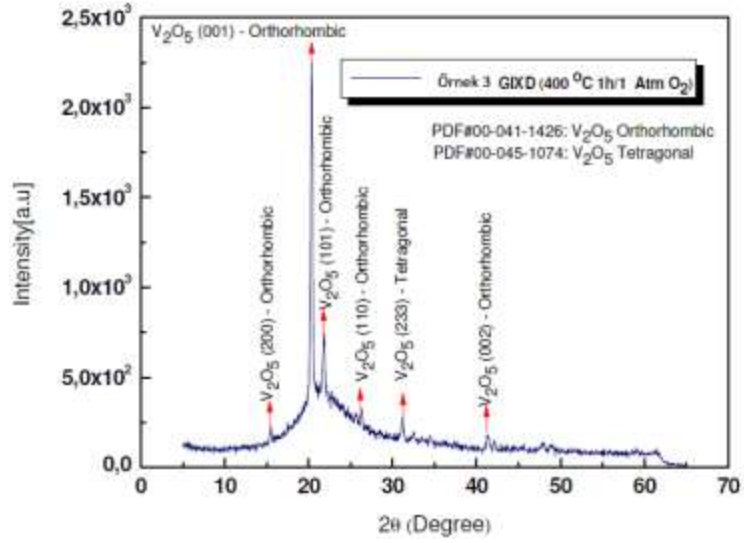
Elde edilen örneklerin kristal yapılarının belirlenmesi için GIXD (düşük açılı X-Işını kırınımı) ölçümleri alınmıştır. GIXD ölçümlerinde, alttaş etkisini minimize edebilmek için, çok küçük geliş açılarında ($0,2^\circ - 0,4^\circ$) yapılan deneylerde en iyi sonucun $0,25^\circ$ elde edildiği tespit edilmiştir. GIXD sonuçları aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



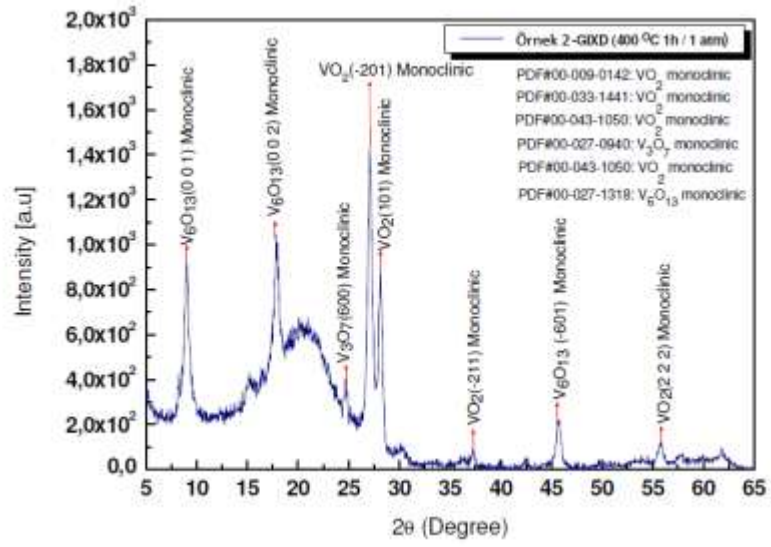
Şekil 4.8 O_2/Ar oranı %20 ve %30 olarak üretilmiş tavlanmamış örneklerin GIXD ölçüm sonuçları



Şekil 4.9 O₂/Ar oranı %20 olarak üretilmiş ve 1 atm basınçta %50 O₂, %50 N₂ atmosferinde tavllanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu

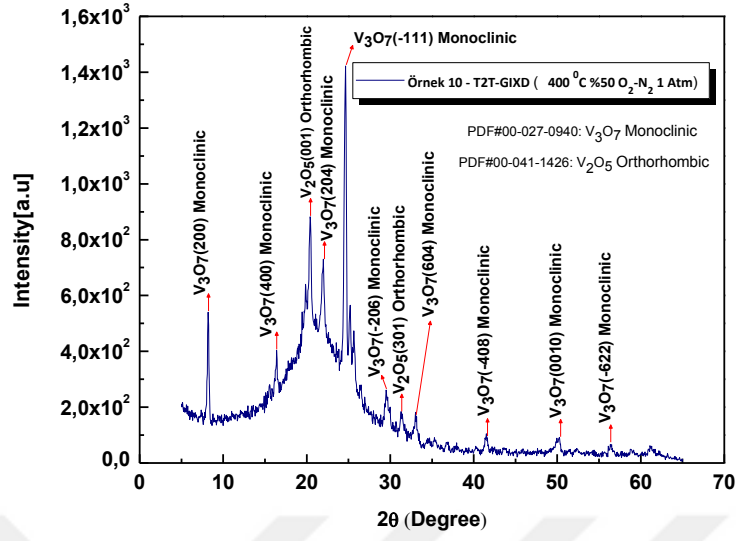


Şekil 4.10 O₂/Ar oranı %20 olarak üretilmiş ve 1 atm basınçta %100 O₂ atmosferinde tavllanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu

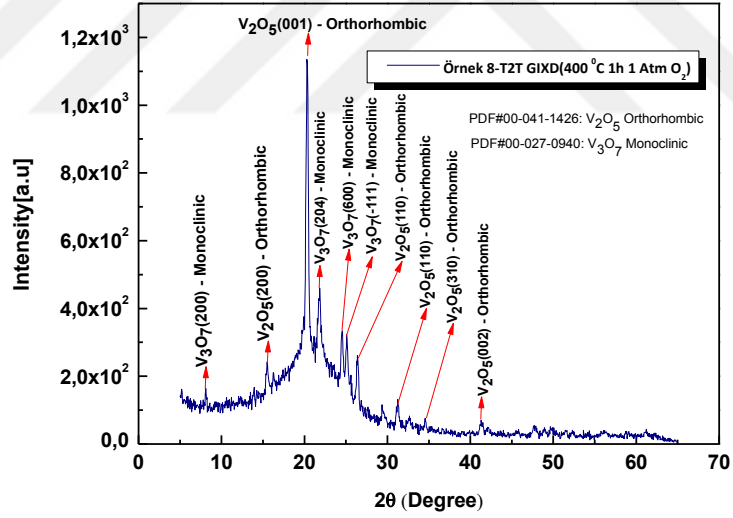


Şekil 4.11 O₂/Ar oranı %20 olarak üretilmiş ve açık atmosferde tavlanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu

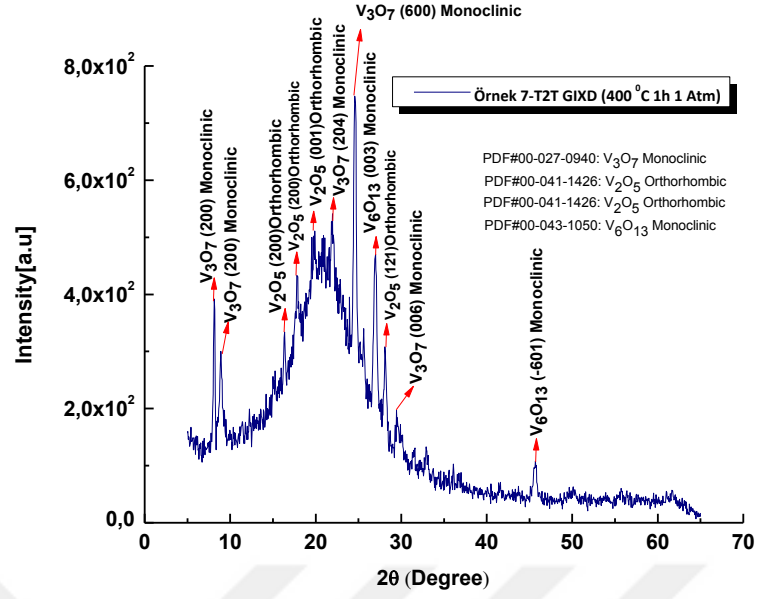
O₂/Ar oranı %20 olarak üretilmiş örneklerin GIXD sonuçlarının analizleri incelendiğinde, şu sonuçlar elde edilmiştir: Tavlanmamış, oda sıcaklığında üretilen örnek amorf yapıdayken, kısmen ve tamamen oksijen içeren ortamlarda tavlanan örneklerde (örnek-5 %50 O₂ - %50 N₂, örnek-3 %100 O₂) ortorombik V₂O₅ fazının oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.9 ve 4.10). Örnek açık atmosferde tavlандığında ise (örnek-2), yapının karışık fazlı (monoklinik VO₂, V₃O₇, V₆O₁₃) olduğu görülmektedir (Şekil 4.11). Bu sonuçlar amorf yapıdaki bir vanadyum oksit ince filmde, tavlama atmosferindeki oksijen oranına bağlı olarak, farklı kristal yapıların oluşturulabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.12 O₂/Ar oranı %30 olarak üretilmiş ve 1 atm basınçta %50 O₂, %50 N₂ atmosferinde tavllanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu



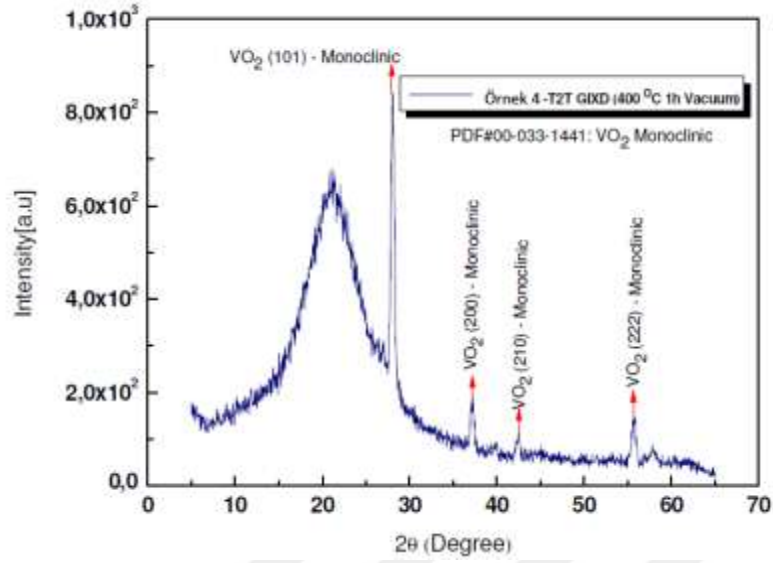
Şekil 4.13 O₂/Ar oranı %30 olarak üretilmiş ve 1 atm basınçta %100 O₂ atmosferinde tavllanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu



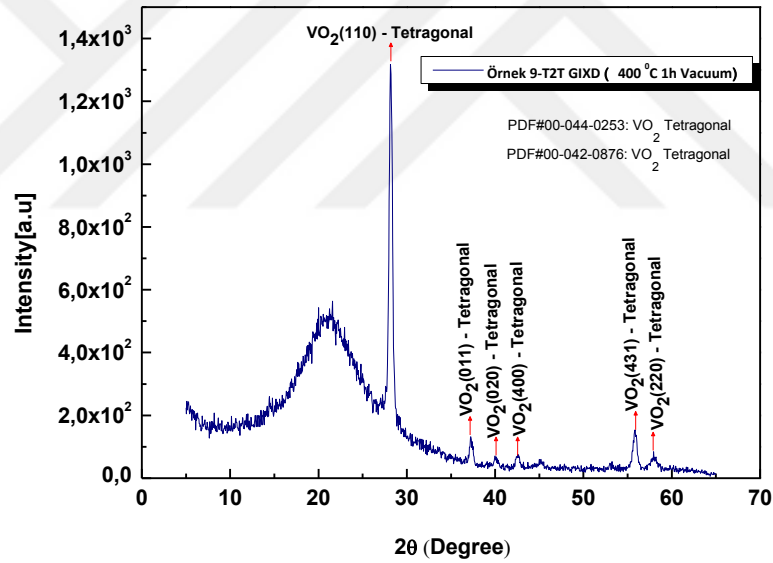
Şekil 4.14 O₂/Ar oranı %30 olarak üretilmiş ve açık atmosferde tavllanmış örneğin GIXD ölçüm sonucu

O₂/Ar oranı %30 olarak üretilmiş örneklerin GIXD sonuçlarının analizleri incelendiğinde, şu çıkarımlar elde edilmiştir: Tavlammamış, oda sıcaklığında üretilen örnek amorf yapıdayken, kısmen ve tamamen oksijen içeren ortamlarda tavlanan örneklerin (örnek-10 %50 O₂ - %50 N₂, örnek-8 %100 O₂) yapısının ortorombik V₂O₅ ve monoklinik V₃O₇ fazlarının karışımından oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.12 - 4.13). Örnek açık atmosferde tavlendiğinde ise (örnek-7), yapının karışık fazlı (monoklinik V₃O₇ ve V₆O₁₃, ve ortorombik V₂O₅) olduğu görülmektedir (Şekil 4.14). Bu sonuçlar yine amorf yapıdaki bir vanadyum oksit ince filmde, tavlama atmosferine bağlı olarak, farklı kristal yapıların oluşturulabileceğini göstermektedir.

%20 ve %30 O₂/Ar oranlarında üretilen örneklerin, aynı şartlarda tavlama sürecine tabi tutulmalarına rağmen, tavlama işlemi sonucunda farklı fazlarda kristallendiğini görülmüştü. Şekil 4.15 -4.16'de ise vakum ortamında tavlanan örneklerin her ikisinin de VO₂ olduğu, fakat, %20 O₂/Ar oranı olan filmin monoklinik, %30 O₂/Ar oranı olan filmin ise tetragonal kristal yapısına sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.15 O₂/Ar oranı %20 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin GIXD ölçümü



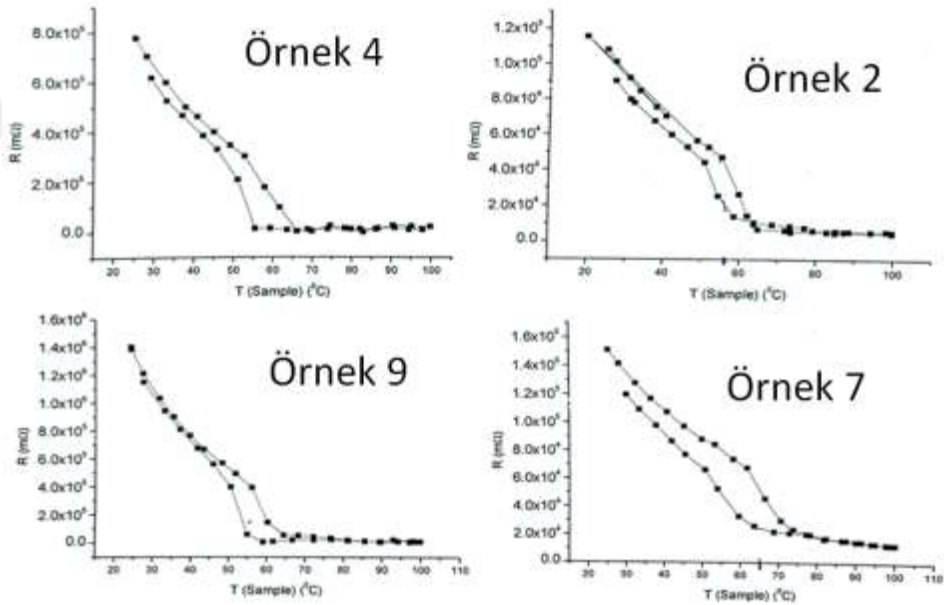
Şekil 4.16 O₂/Ar oranı %30 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin GIXD ölçümü

Bu sonuçlar, %20 ve %30 O₂/Ar oranlarında üretilen örneklerin, aynı şartlarda tavlama sürecine tabi tutulmalarına rağmen, tavlama işlemi sonucunda farklı fazlarda kristallendiğini göstermektedir. Kısmen ve tamamen oksijen içeren ortamlarda tavlanan örneklerde (%50 O₂ - %50 N₂ ve %100 O₂), %20 O₂/Ar oranı için ortorombik V₂O₅ fazı gözlenirken, %30 O₂/Ar oranında ise ortorombik V₂O₅ ve monoklinik V₃O₇ fazlarının karışımı gözlenmiştir. Örnekler açık atmosferde tavlandığında ise, %20 O₂/Ar oranı için

monoklinik fazların karışımı, %30 O₂/Ar oranı için ise monoklinik ve ortorombik fazların karışımının olduğu gözlenmektedir. Genel olarak, tavlama süreci her iki oksijen oranında örnek için aynı şartlarda gerçekleştiği için, yapıda gözlenen farklar, filmlerin üretimdeki O₂/Ar oran farkına atfedilmiştir.

4.4 Tavlanmış ve Tavlanmamış Filmlerin Elektriksel Faz Geçiş Ölçümleri

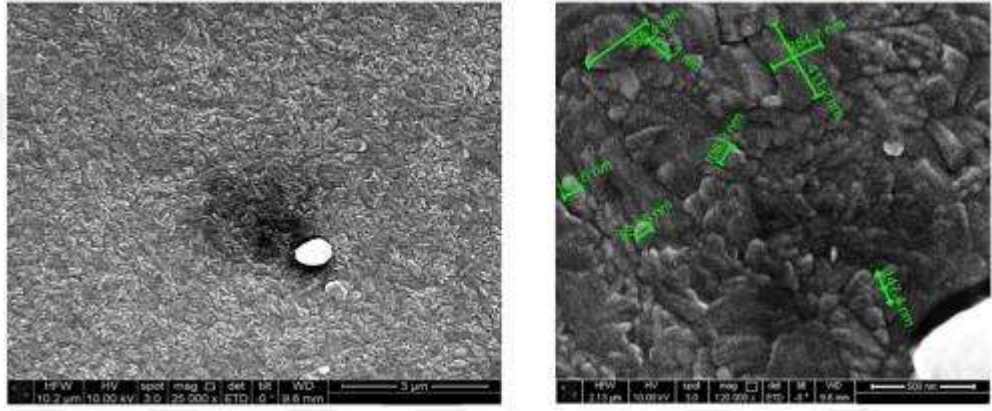
Elektriksel direnç ölçümlerinde, O₂/Ar oranı hem %20 hem de %30 olarak üretilmiş filmlerde hem vakumda hem de açık atmosferde tavlandığında yarıiletken-metal faz geçişinin olduğu net olarak görülmektedir (Şekil 4.17). Tavlanmamış amorf filmlerde ve yüksek O₂ içeren ortamda tavlanan filmlerde yarıiletken-metal faz geçişi gözlenmemiştir. Yarıiletken-metal faz geçişinin gözlemlendiği örnekler genellikle VO₂ yapısında olmasına rağmen filmlerde diğer VO_x fazlarının da olduğu görülmektedir.



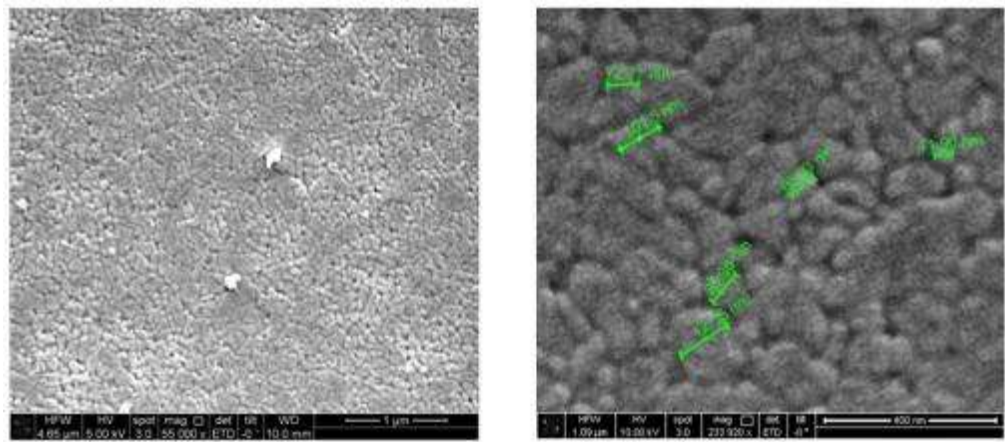
Şekil 4.17 O₂/Ar oranı %20 olan, vakumda (örnek 4) ve açık atmosferde (örnek 2) tavlanan örneklerin ve O₂/Ar oranı %30 olan, vakumda (örnek 9) ve açık atmosferde (örnek 7) tavlanan örneklerin sıcaklığa bağlı elektriksel direnç ölçümü

4.5 Filmlerin SEM ve AFM Görüntüleri ile Parçacık Analizleri

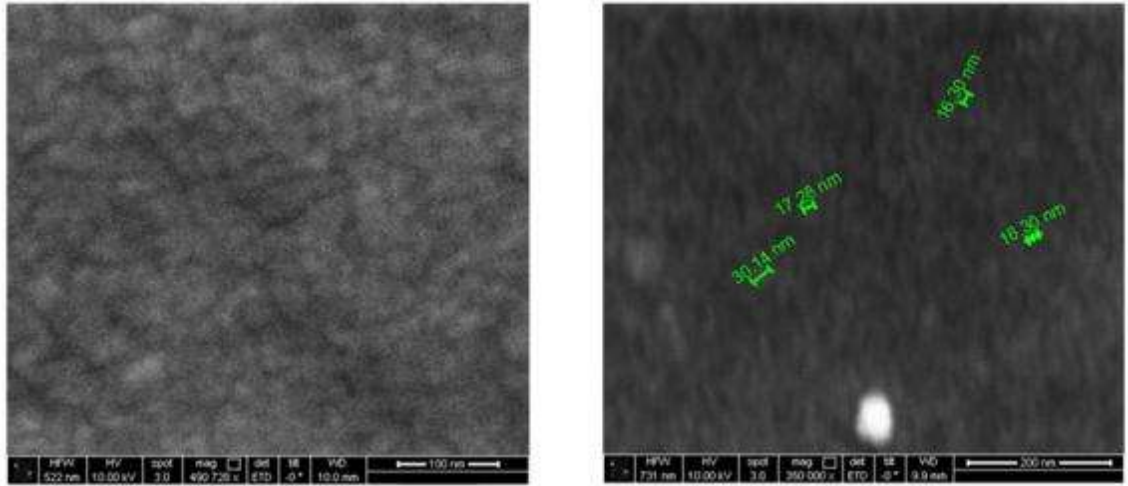
SEM görüntüleri (Şekil 4.18 - Şekil 4.21) tavlanan örneklerdeki parçacık büyüklüklerinin tavlınmamış örneklere göre daha arttığını göstermekle birlikte elde edilen görüntüler yeterince net değildir. Bu nedenle elde edilen örneklerin AFM ölçümleri de yapılmıştır. Bu ölçümlerden AFM görüntüleri sırası ile O₂/Ar oranı %30 olan örneklerden tavlınmamış (örnek 6) ve vakumda tavlınmış (örnek 9) örnekler için şekil 4.22’de, verilmektedir.



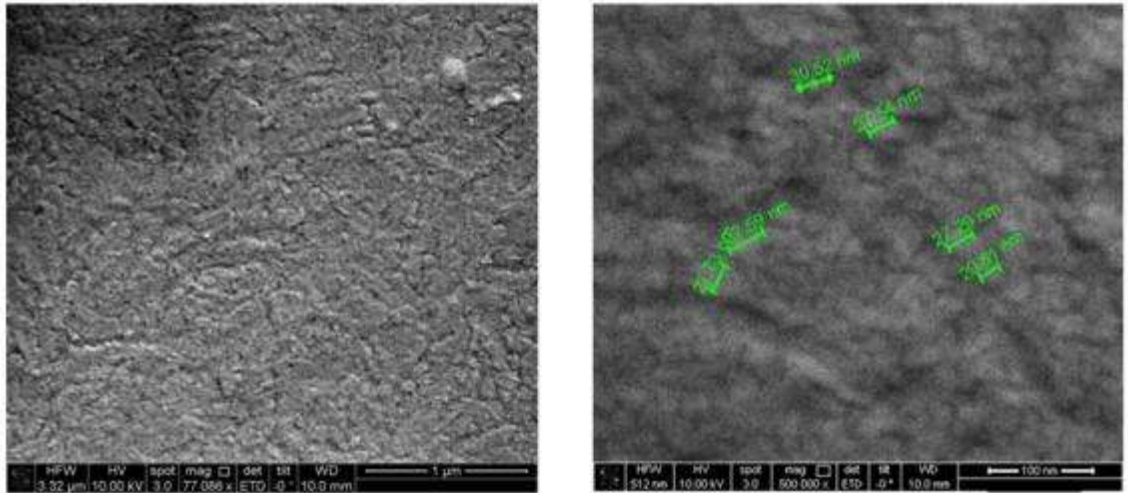
Şekil 4.18 O₂/Ar oranı %20 olan ve 1 atm basınçta %100 O₂ atmosferinde tavlanan örneğin SEM görüntüleri



Şekil 4.19 O₂/Ar oranı %20 olan ve vakumda tavlanan örneğin SEM görüntüleri

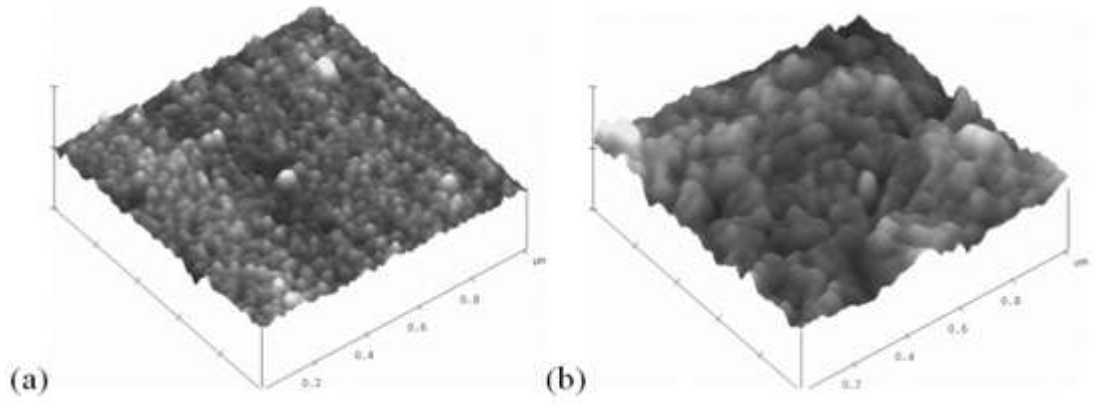


Şekil 4.20 O₂/Ar oranı %30 olan ve açık atmosferde tavlanan örneğin SEM görüntüleri



Şekil 4.21 O₂/Ar oranı %30 olan ve vakumda tavlanan örneğin SEM görüntüleri

Şekil 4.22’te, tavlınmamış filmde rastgele dağılmış parçacıklardan oluştuğu görülürken, tavlama yapılan örneklerde parçacık sınırlarında belirginleşme ve ortalama çaplarında artış meydana gelmektedir. AFM ve SEM deneylerinden elde edilen sonuçlar XRD analizlerinin sonuçları ile birleştirildiğinde, tavlamanın hem parçacıkların ortalama çaplarında artışa hem de farklı VO_x fazlarında nanokristallerin oluşumuna sebep olduğu gözlenmiştir.

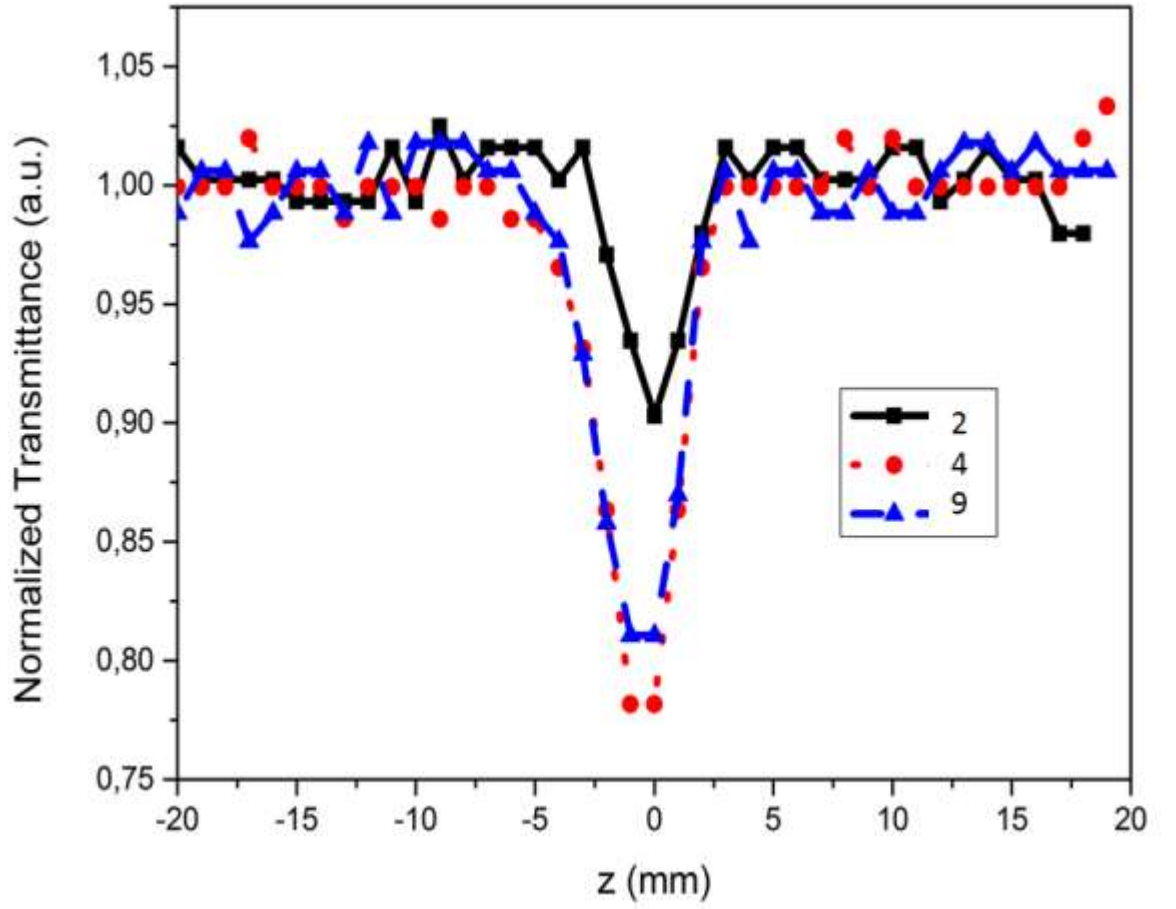


Şekil 4.22.a örnek 6 ve b. örnek 9'un AFM görüntüleri

4.6 Filmlerin Açık Yarık Z-tarama Sonuçları

Üretilen filmlerden yalnızca örnek 2, örnek 4 ve örnek 9 açık yarık Z-tarama deneylerinde faz geçiş özelliği göstermektedir. Bu örneklerin açık yarık Z-tarama deney sonuçları şekil 4.23'de gösterilmektedir.

Açık yarık Z-tarama deneylerinde odakta oluşturulan maksimum şiddet, $3 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ olarak ölçülmüştür. Bu maksimum şiddet değeri diğer filmlerin faz geçiş özelliği göstermeleri için yeterli gelmemekle birlikte şiddet daha da arttırıldığında örneklerin zarar gördüğü gözlenmiştir. Bu nedenle diğer filmlerin optik uyarılma ile faz geçiş özelliği göstermediği değerlendirilmektedir.



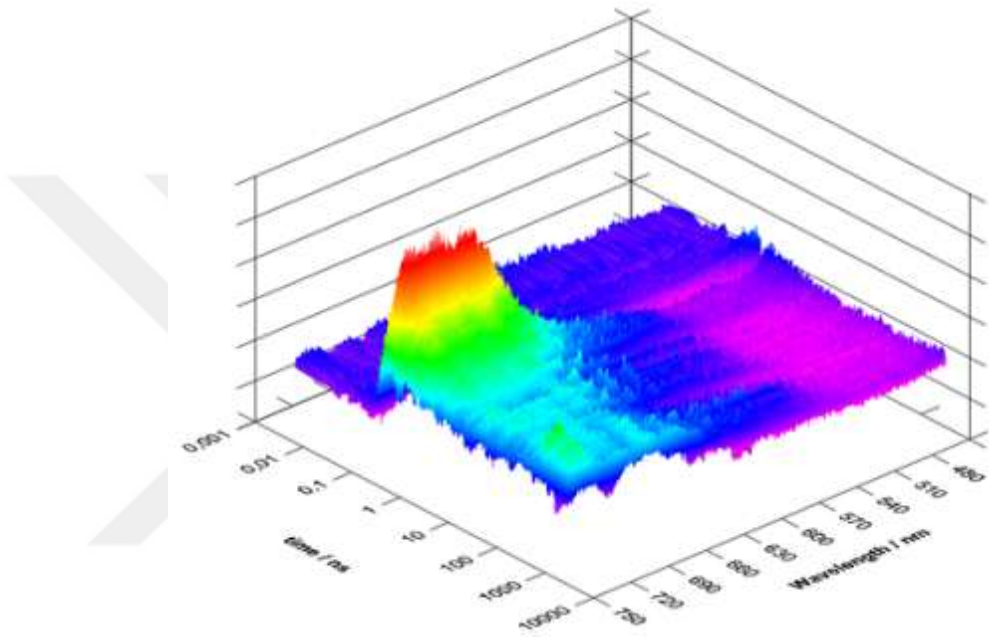
Şekil 4.23 Örnek 2, 4 ve 9'un açık yarık Z-tarama deney sonuçları

Elektriksel ölçümlerde dört örnek (örnek 2, 4, 7 ve 9) faz geçiş özelliği göstermesine rağmen açık yarık Z-tarama deneylerinde zarar eşiğinin altındaki uyarımlarda örnek 7 faz geçiş özelliği göstermemiştir. Elektriksel özellikler bu örneğin yarıiletken-metalik faz geçiş sıcaklığının diğerlerinden (örnek 2, 4 ve 9) daha yüksek olduğunu göstermektedir. Örneğin yüksek faz geçiş sıcaklığı, uyarımın zorluğuna/ bant genişliğinin fazlalığına işaret edebileceği gibi, XRD ölçümlerinde VO_2 fazından farklı VO_x fazları içermesi sebebiyle zarar eşiği altında optik uyarımın gözlenememiş olabileceği düşünülmektedir.

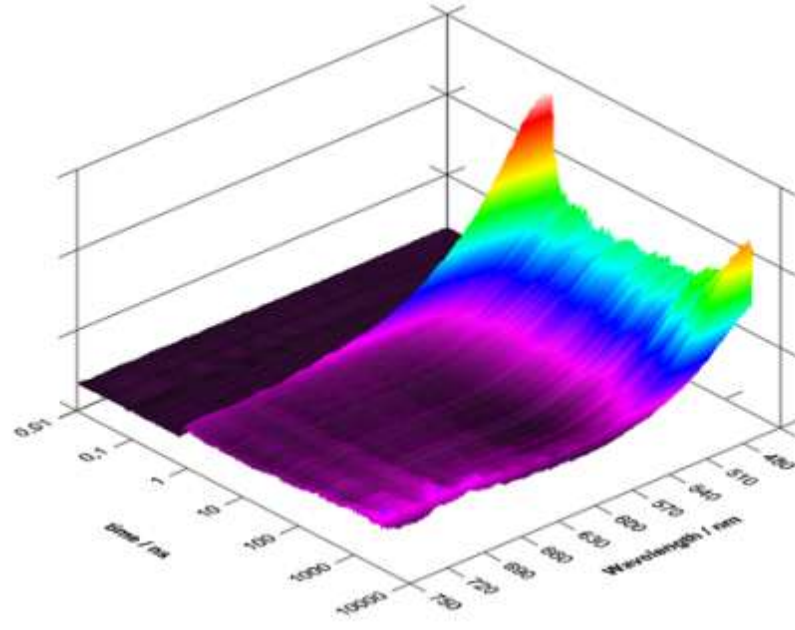
Örneklerin ultra hızlı dinamikleri ve tepkileri bu sonuçlarda önemli rol oynaması beklenmektedir. Bu nedenle hazırlanan tüm örneklerin hem yansıma hem de geçirgenlik pompa gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır.

4.7 Filmlerin Geçirgenlik Pompa Gözlem Deney Sonuçları

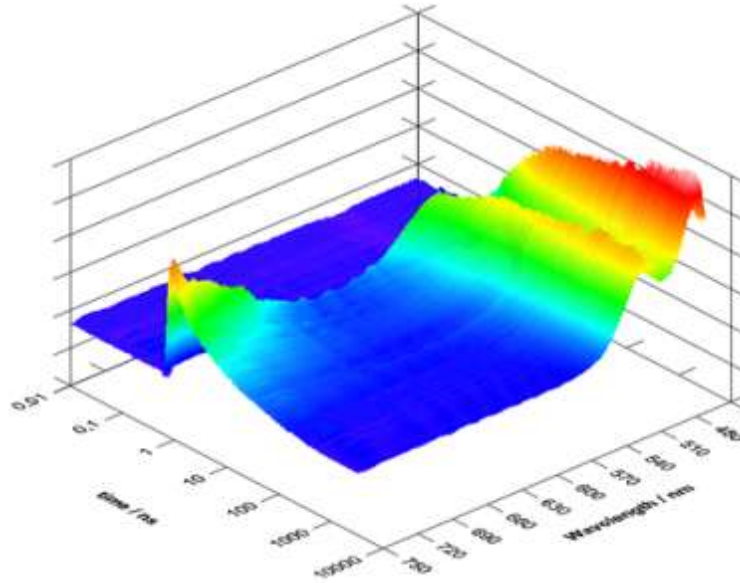
O₂/Ar oranı %20 olan tavlama yapılmamış ve farklı koşullarda tavlama yapılan filmlerin geçirgenlik pompa gözlem deneyleri şekil 4.24- 4.28 arasında verilmektedir. Bu grafiklerde kırmızı renkle gösterilen sinyaller (tepeler) uyarılmış soğurmayı gösterirken, mor renkle gösterilen sinyaller (çukurlar) doyurulmuş soğurmayı göstermektedirler.



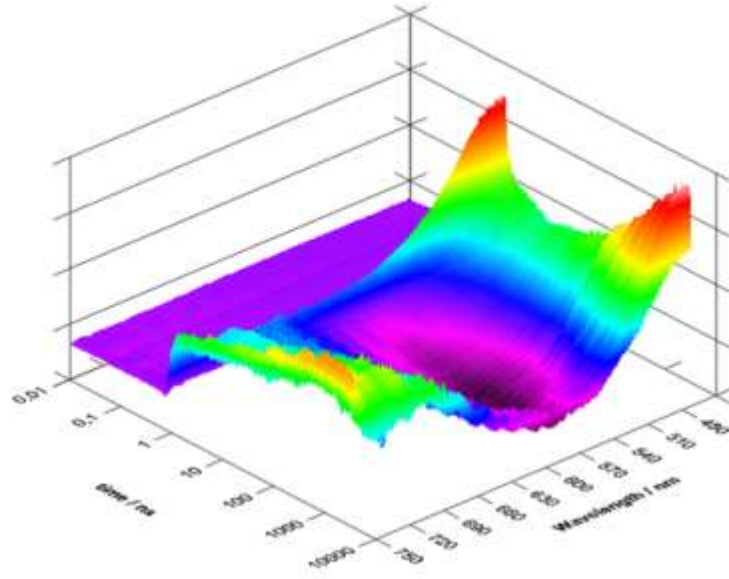
Şekil 4.24 O₂/Ar oranı %20 olan amorf örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μ J)



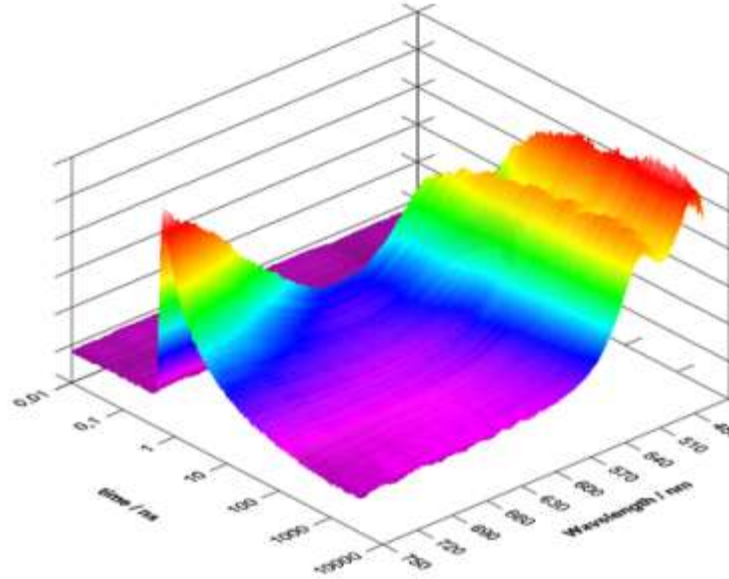
Şekil 4.25 O₂/Ar oranı %20 olan ve açık atmosferde tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μ J)



Şekil 4.26 O₂/Ar oranı %20 olan ve 1 atm basınçta %100 O₂ atmosferinde tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μ J)

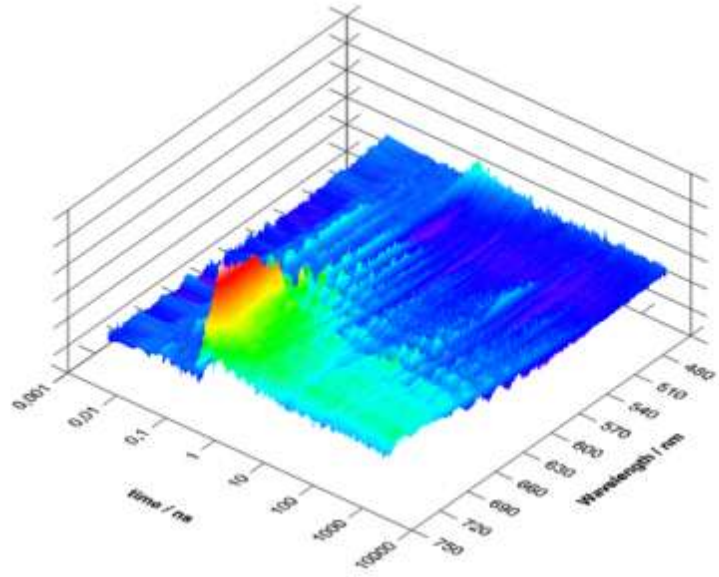


Şekil 4.27 O₂/Ar oranı %20 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μ J)

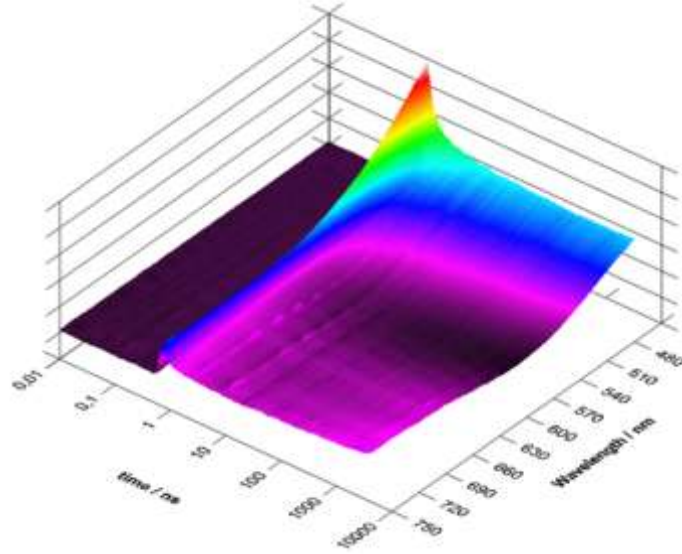


Şekil 4.28 O₂/Ar oranı %20 olan ve 1 atm basınçta %50 O₂, %50 N₂ atmosferinde tavlammış örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μ J)

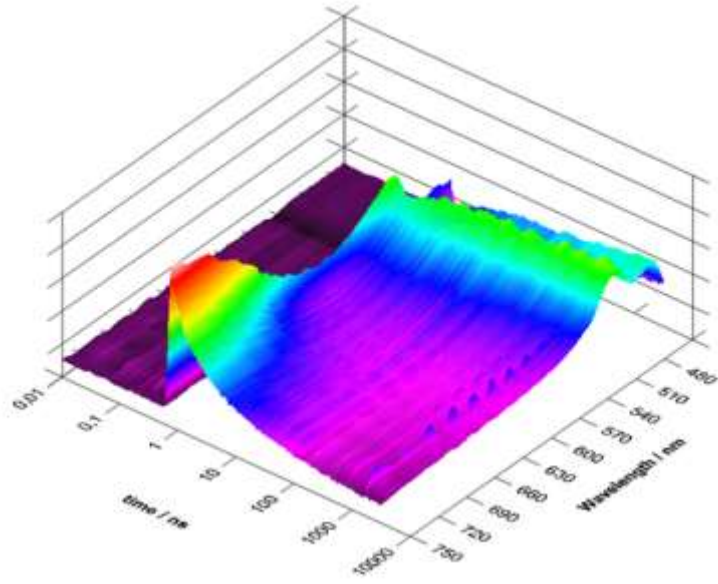
O₂/Ar oranı %30 olan tavlammamış ve farklı koşullarda tavlanan filmlerin geçirgenlik pompa gözlem deneyleri Şekil 4.29 ve 4.33 arasında verilmektedir.



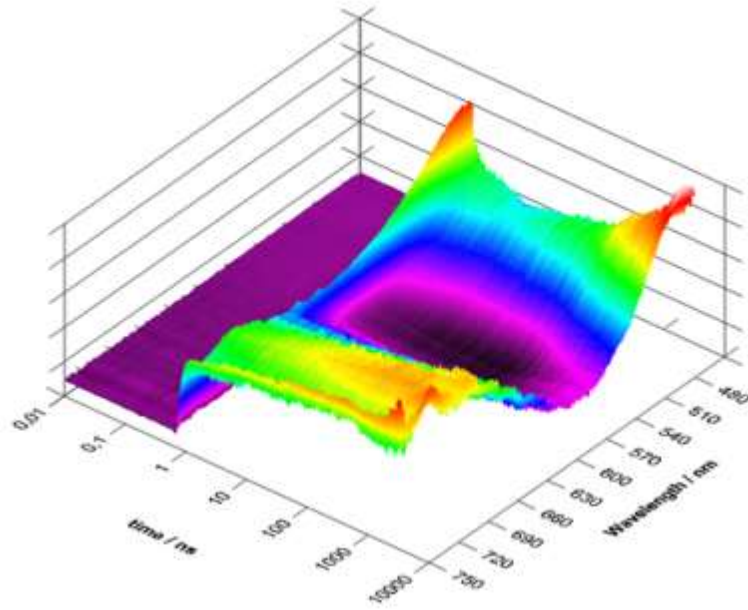
Şekil 4.29 O₂/Ar oranı %30 olan amorf örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μ J)



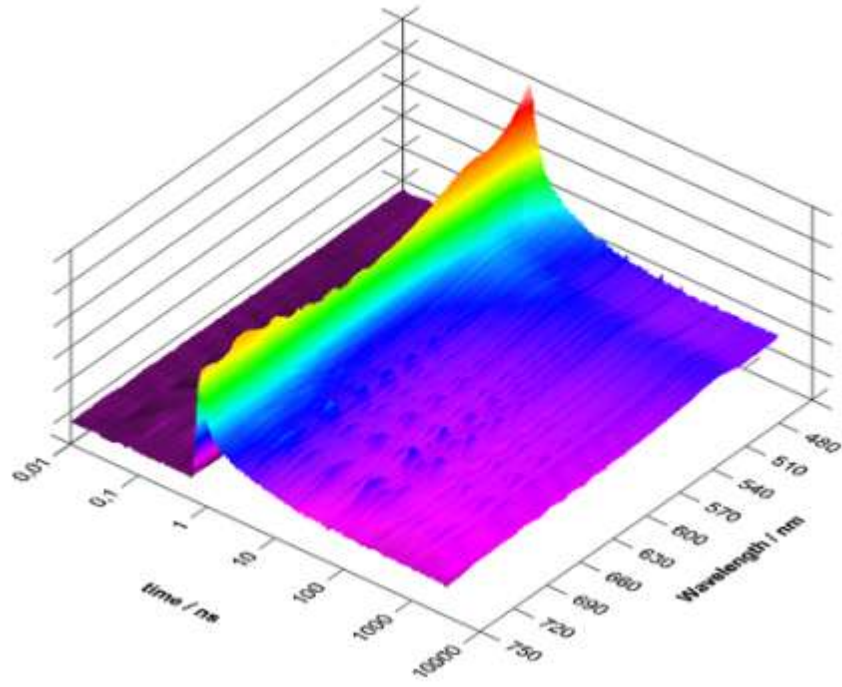
Şekil 4.30 O₂/Ar oranı %30 olan ve açık atmosferde tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μ J)



Şekil 4.31 O_2/Ar oranı %30 olan ve 1 atm basınçta %100 O_2 atmosferinde tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μJ)



Şekil 4.32 O_2/Ar oranı %30 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μJ)

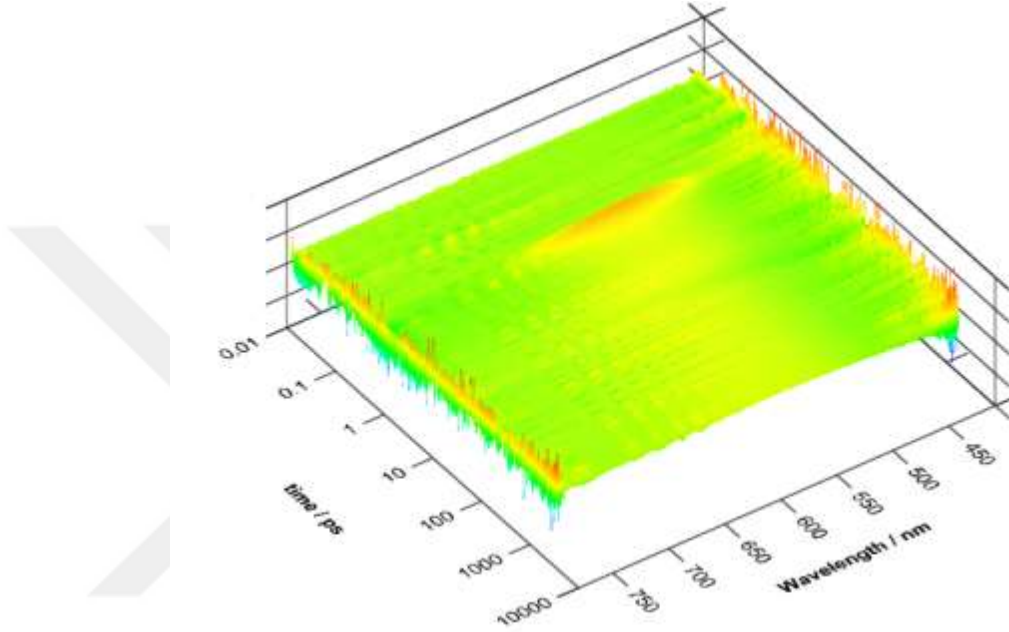


Şekil 4.33 O₂/Ar oranı %30 olan ve 1 atm basınçta %50 O₂, %50 N₂ atmosferinde tavllanmış örneğin geçirgenlik pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ)

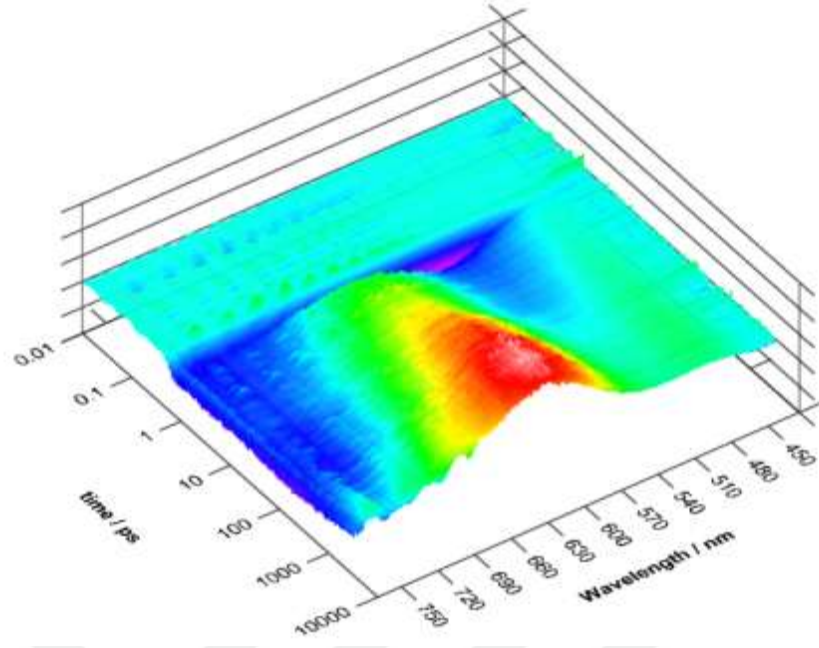
O₂/Ar oranı %30 olan tavlammamış ve farklı koşullarda tavlanan filmlerin geçirgenlik pompa gözlem deneyleri ile O₂/Ar oranı %20 olan filmlere benzer karakteristikler göstermektedir. Tavlammamış (amorf) filmlerin geçirgenlik pompa gözlem deney grafiğinde görünür bölgenin yüksek dalga boyu bölgesinde kısa ömürlü ve küçük bir uyarılmış durum soğurması gözlenmektedir. Tavlanan filmlerin geçirgenlik pompa gözlem deneylerinde ise sinyaller tavlama koşullarına göre değişmektedir. Yüksek dalga boyu bölgesindeki soğurma tavlanan filmlerde amorf filmlere kıyasla daha büyüktür. Bu soğurma sinyali, yüksek O₂ atmosferinde tavlanan filmlerde kısa ömürlü iken, vakumda ve düşük O₂ ortamında tavlanan filmlerde oldukça uzun ömürlüdür. Amorf filminden farklı olarak, tavlammış filmlerin tamamında küçük dalga boyu bölgesinde uyarılmış soğurma sinyalleri görülmektedir. Bu sinyal, yüksek O₂ atmosferinde tavlanan filmlerde uzun ömürlü iken düşük O₂ ortamında tavlanan filmlerde farklı zaman dinamiğine sahiptir. Düşük O₂ ortamında tavlanan filmlerde bu sinyalin kısa ömürlü bir bileşeni vardır. Bu kısa ömürlü soğurma sönüme uğradıktan bir kaç ns sonra yeni bir uyarılmış soğurma sinyali meydana gelmektedir. Ayrıca, yalnızca düşük O₂ ortamında tavlanan filmlerde 600 nm civarında uzun ömürlü bir doyurulmuş soğurma sinyali görülmektedir.

4.8 Filmlerin Yansıma Pompa Gözlem Deney Sonuçları

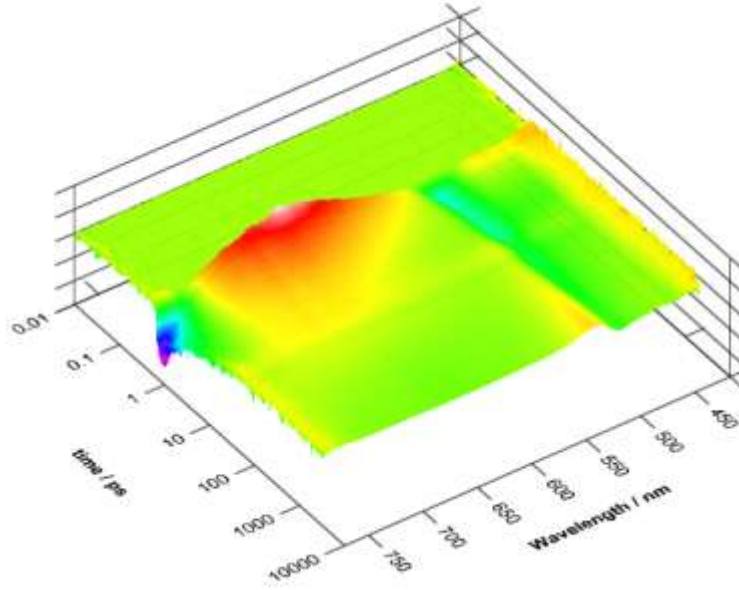
O₂/Ar oranı %20 olan tavlanmamış ve farklı koşullarda tavlanan filmlerin yansıma pompa gözlem deney sonuçları şekil 4.34 ile 4.39 arasında verilmektedir.



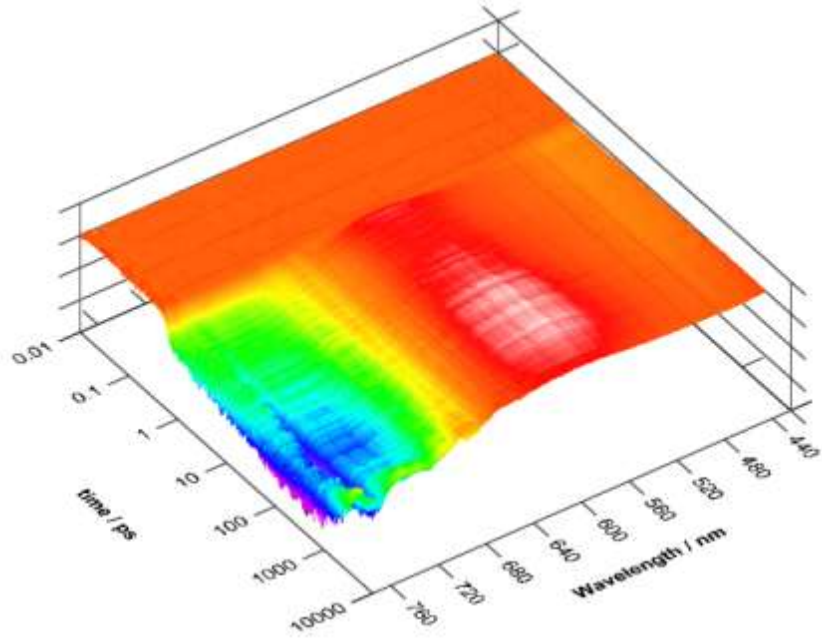
Şekil 4.34 O₂/Ar oranı %20 olan amorf örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ)



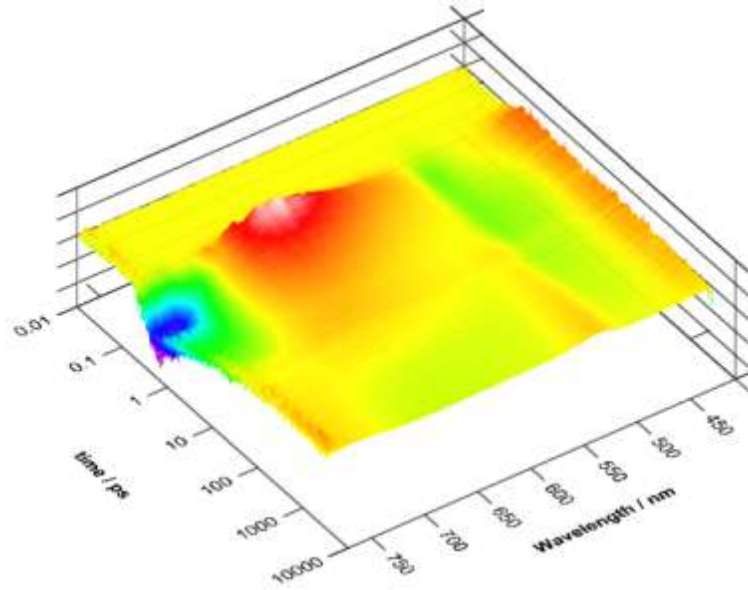
Şekil 4.35 O_2/Ar oranı %20 olan ve açık atmosferde tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μJ)



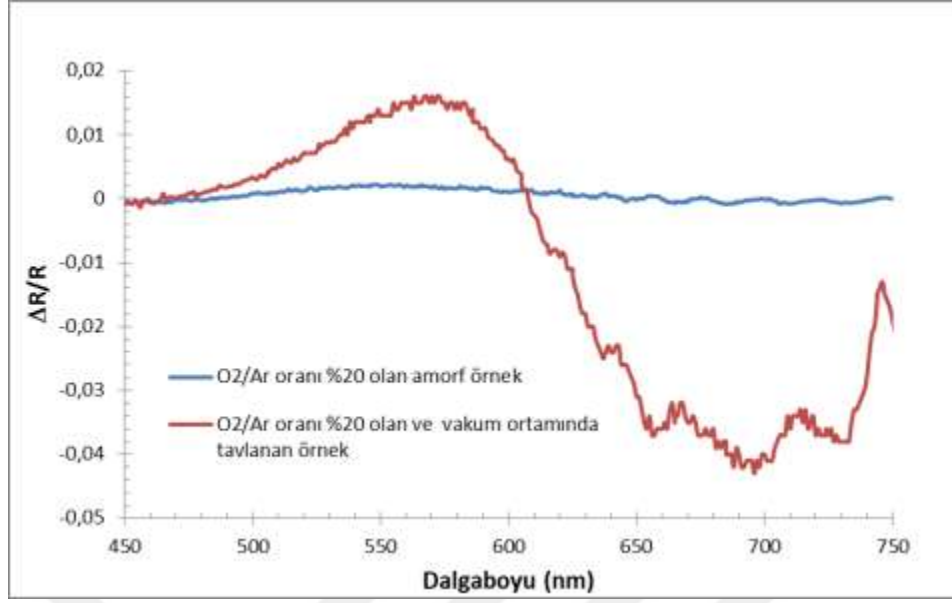
Şekil 4.36 O_2/Ar oranı %20 olan ve 1 atm basınçta %100 O_2 atmosferinde tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μJ)



Şekil 4.37 O_2/Ar oranı %20 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μJ)

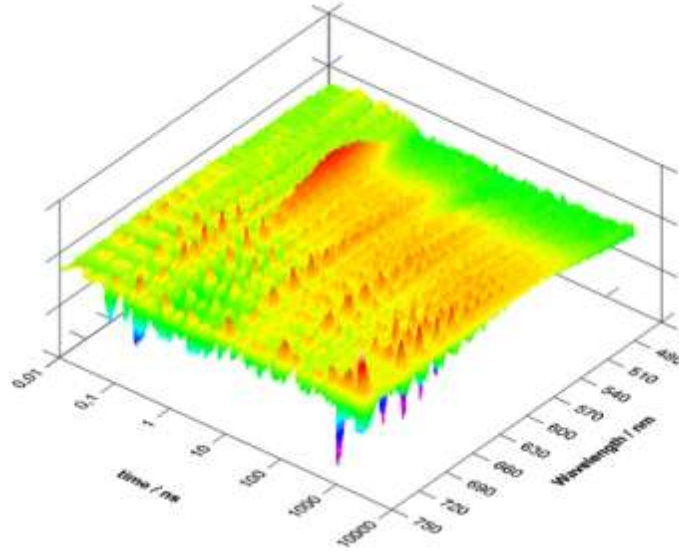


Şekil 4.38 O_2/Ar oranı %20 olan ve 1 atm basınçta %50 O_2 , %50 N_2 atmosferinde tavllanmış örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μJ)

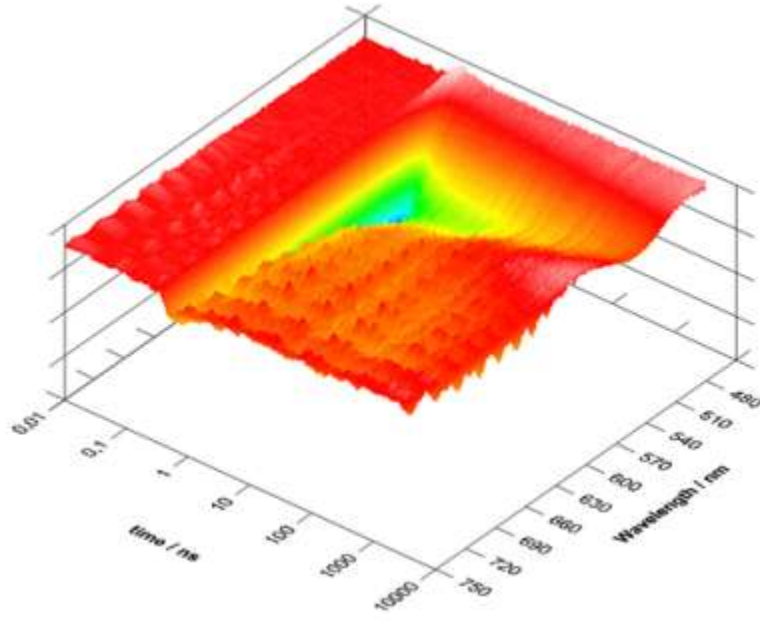


Şekil 4.39 O₂/Ar oranı %20 olan, amorf ve vakum ortamında tavlanan örneğin t=0 zamanındaki yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ)

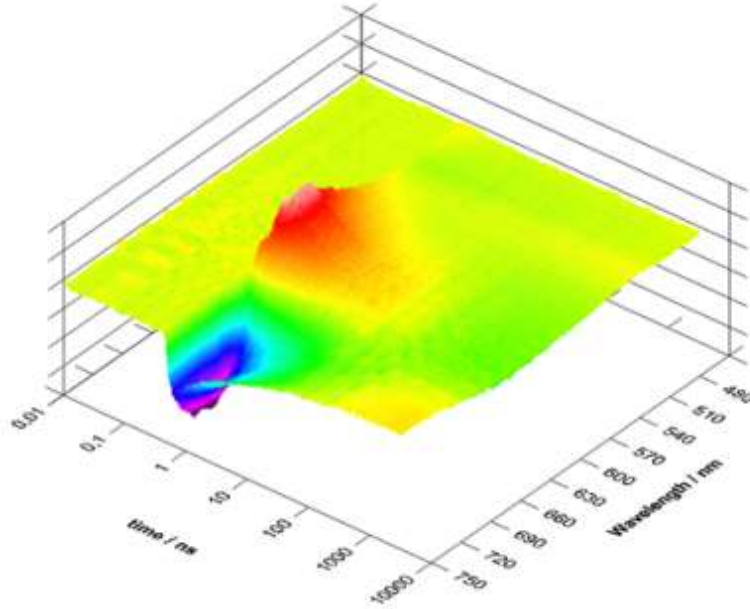
O₂/Ar oranı %30 olan tavlınmamış ve farklı koşullarda tavlanan filmlerin yansıma pompa gözlem deney sonuçları şekil 4.40 - 4.44 arasında verilmektedir.



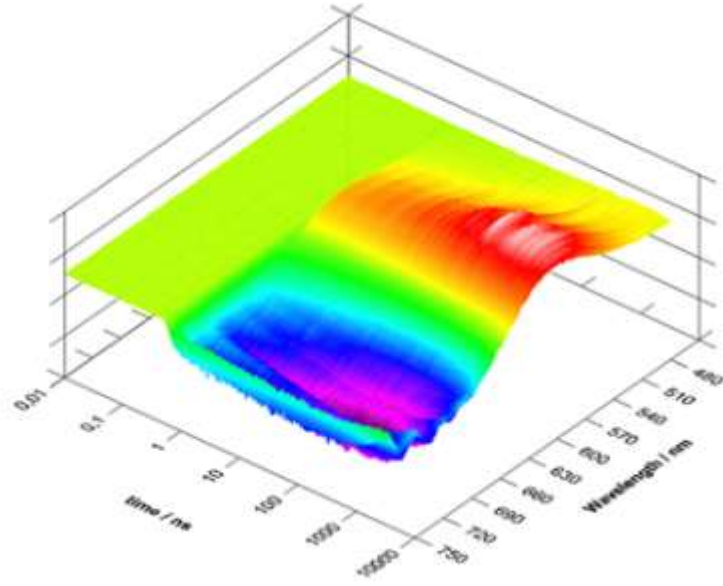
Şekil 4.40 O₂/Ar oranı %30 olan amorf örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 µJ)



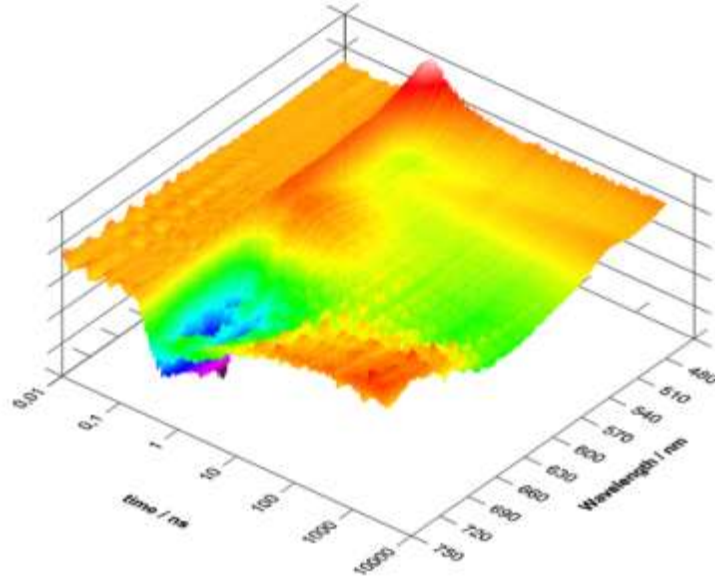
Şekil 4.41 O_2/Ar oranı %30 olan ve açık atmosferde tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi $5 \mu J$)



Şekil 4.42 O_2/Ar oranı %30 olan ve 1 atm basınçta %100 O_2 atmosferinde tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi $5 \mu J$)



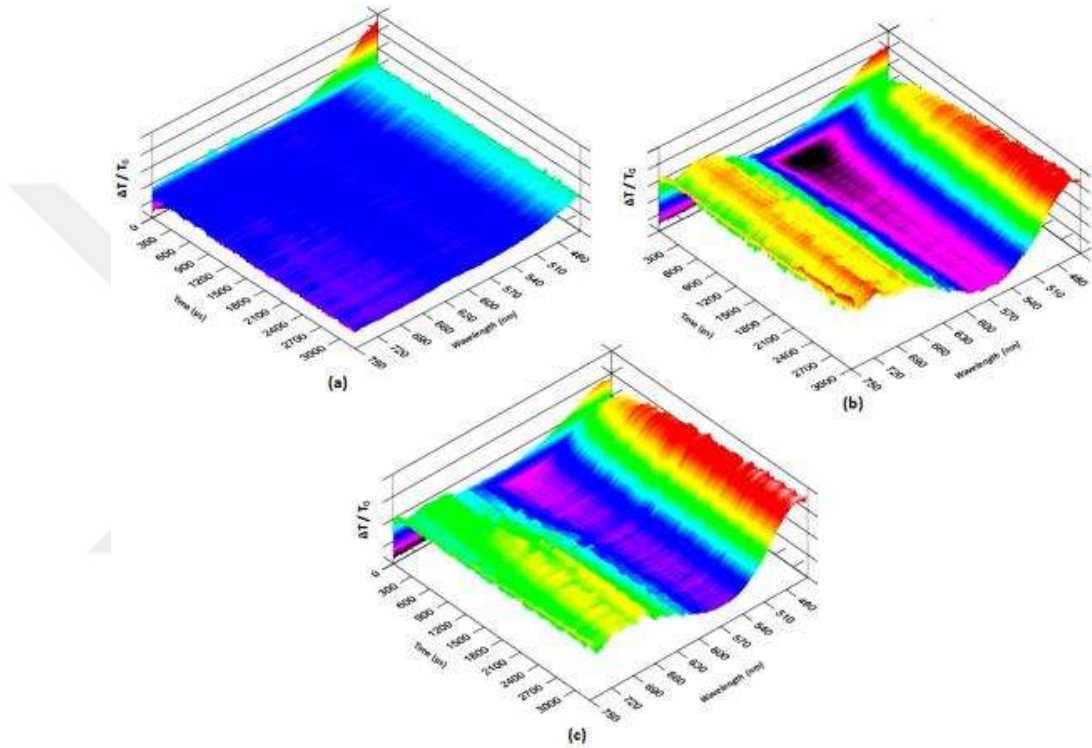
Şekil 4.43 O₂/Ar oranı %30 olan ve vakum ortamında tavlanan örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μ J)



Şekil 4.44 O₂/Ar oranı %30 olan ve 1 atm basınçta %50 O₂, %50 N₂ atmosferinde tavlannmış örneğin yansıma pompa gözlem deney verisi (pompa enerjisi 5 μ J)

Tavlanan filmlerin yansıma pompa gözlem deneylerinde düşük dalga boylarında normalize yansıma sinyallerinde azalış gözlenirken yüksek dalga boylarında normalize yansıma sinyallerinde artış görülmektedir. Yansıma pompa gözlem deneylerinde

vakumda ve düşük O_2 atmosferine maruz bırakılarak tavlanan filmlerde gözlenen normalize yansıma artışları ve azalışları çok uzun ömürlü olup, oksijen miktarı arttıkça bu sinyallerin ömürlerinde kısalma ve daha uzun dalga boyuna doğru kayma meydana gelmektedir. Düşük O_2 atmosferine maruz bırakılarak tavlanan filmlerde gözlenen yarıiletken-metal faz geçiş özelliğinin bu anlamda önemli olduğu değerlendirilmiştir.

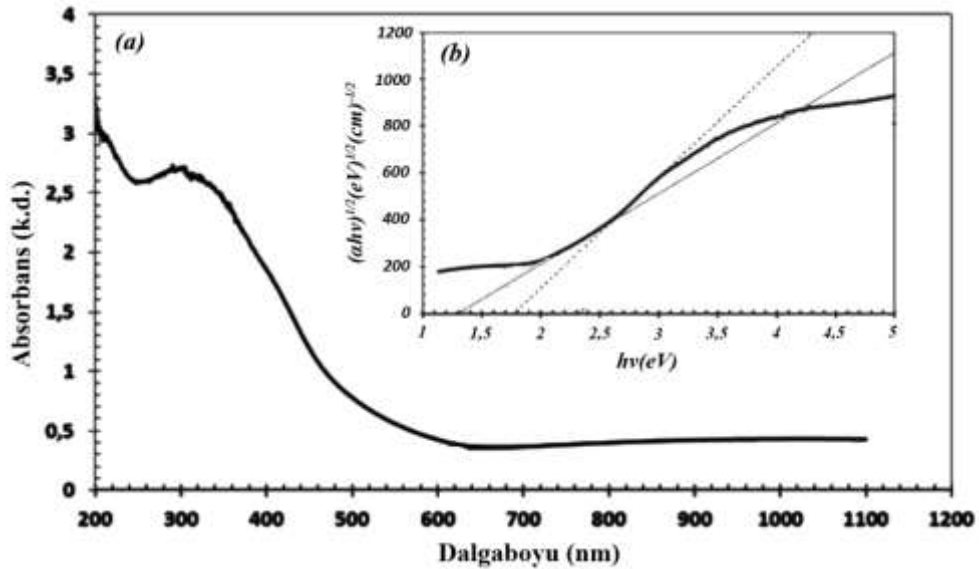


Şekil 4.45. a O_2/Ar oranı %20 olarak üretilen ve vakumda tavlanan filmin 0.8 mJ/cm^2 , b. 4 mJ/cm^2 ve c. 8 mJ/cm^2 foton akıları ile yapılan geçirgenlik pompa gözlem deney verileri

Elektriksel direnç özelliği gösteren bu filmde 0.8 mJ/cm^2 giriş akısıyla yapılan deneyde uzun ömürlü sinyal görünmüyorken 4 mJ/cm^2 akısı ile yapılan deneyde uzun ömürlü uyarılmış durum soğurmaları ve doyum-sinyali görülmektedir. 8 mJ/cm^2 foton akıları ile yapılan geçirgenlik pompa gözlem deneyinde ise doyum sinyali azalmaktadır.

Z-tarama deneylerinde etki göstermiş olan örnek 2, 4, ve 9, uzun dalga boyu bölgesinde 100 fs gibi kısa bir sürede ortaya çıkan ve 1 ns'den uzun ömürlü şiddetli yansıma sinyali

göstermektedir. Diğer örneklerin yansıma sinyallerinin ömürlerinin oldukça kısa olduğu görülmektedir. Tüm örnekler değerlendirildiğinde ultra hızlı pompa gözlem deney sonuçları uzun dalga boylarında yansıma artışı, kısa dalgaboylarında yansıma azalışı göstermektedir. Literatürde de benzer bir gözlem yapılmıştır. (Wall vd. 2012) Yapılan çalışmaya göre uzun dalga boylarındaki dinamiklerin d|| bantları arasındaki geçişlerle ilişkili olduğu ve bu nedenle Fermi seviyesi etrafındaki serbest taşıyıcıların sayılarından oldukça etkilendiği, öte yandan kısa dalga boylarındaki dinamiklerin $O_{2p} - V_{3d}$ seviyeleri arasındaki geçişlerle alakalı olduğu ve faz geçişinden daha az etkilendiği şeklinde yorumlanmıştır. Tez çalışması kapsamında yapılan pompa sonda deneyleri, literatürdeki bu bilgiye ek olarak, yansımanın artmadan azalmaya geçişinin gözlemlendiği dalga boyunun tavlama koşullarındaki oksijen miktarı ile kontrol edilebildiğini ortaya koymaktadır. Tavlama sırasında ortamda bulunan oksijen oranının azalmasıyla birlikte geçiş dalga boyunun kızılötesi bölgeden görünür bölgeye doğru kaydığını gözlemlenmektedir. Bu geçiş dalga boyu örnek 2, 4 ve 9 için 600-630 nm arasında iken, oksijen oranı maksimum olan 3 ve 8 no'lu örneklerde 730 nm'ye kadar kaymaktadır. Örneklerin bu karakteristik davranışları geçirgenlik pompa sonda deneylerinde de gözlenmektedir.



Şekil 4.46.a Örnek 9 soğurma spektrumu, b. örnek 9 için $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin foton enerjisine göre grafiği

Faz geçişinin gl şekilde gözlendiği örnek 9 için enerji bant aralıkları $(ahv)^{1/2} - hv$ grafiğinin eğiminden hesaplanmıştır. (şekil 4.46) Buna göre rnek 9, $E_{9_1}=1.8$ eV ve $E_{9_2}=1.3$ eV olarak hesaplanmış iki enerji bant aralığına sahiptir. Bu değerlerden yüksek enerjili olanı VO_2 ile, düşük enerjili bant aralığı ise film içerisine yayılmış olan düşük oksijen içeren VO_x nanokristal granüller ile ilişkilendirilmektedir (Luo vd. 2011). Tez alışması kapsamında tavlanmış filmlerde oluşturulmuş bu bant yapısı sayesinde, pompa-gözlem deneyi ile bantlar arası geçişlerin incelenmesini mümkün olmuştur. Buna göre 600-630 nm civarındaki doyrurulmuş soğurma sinyalinin uzun ömürlü foto-uyarılmış yarı kararlı seviyenin doyuma ulaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Deney sırasında pompa atmaları ile sistemi ara bir seviyeye uyarılmaktadır. Bu ara seviyeden düşük enerjili foto-uyarılmış faz geçişi ile uzun ömürlü yarı kararlı seviyeye geçiş olur ve yarı kararlı seviyeden kararlı duruma ısı transferi yoluyla, geçiş sonlanır. Faz geçişi özelliği göstermeyen örneklerde ise görülen sinyaller kısa ömürlü olduğu için sistemin yarı kararlı seviyeye hiç geçiş yapmadığı bu nedenle de yarı kararlı seviyenin doyuma ulaşmadığı değerlendirilmiştir. Bu bulgunun literatürde ilk defa gözlendiği düşünülmektedir (Kürüm vd. 2014).

5. SONUÇ

Tez çalışmasının en önemli sonucu ayarlanması zor ve tekrarlanabilirliği düşük olan üretim parametreleri sabit tutulup, daha kolay ve tekrarlanabilirlik gösteren tavlama parametreleri değiştirilerek optiksel tepkilerin dalgaboyuna ve zamana bağlılığının ayarlanabileceğinin gösterilmesidir. VO_x ince filmlerdeki oksijen oranının, hem faz geçişi hem de doğrusal olmayan optik özelliklerini etkilediği görülmektedir. Özellikle teknoloji uygulamalarında, VO_x ince filmlerdeki oksijen oranlarının hassas ve tekrarlanabilir kontrolü kritiktir. Tez kapsamında, üretim sırasındaki reaktif gaz koşullarından bağımsız olarak, üretilmiş örneklerin tavlama sırasında bulunduğu atmosfer kontrol edilerek arzu edilen doğrusal olmayan optik etkilerin elde edilebileceği gösterilmiştir (Kürüm vd. 2015).

Özetle bu tez çalışması kapsamında, literatürde yaygın olarak kullanılan manyetik alan altında reaktif gaz ortamında sıçratma tekniği kullanılarak VO_x ince film elde edilmiştir. Bu filmler, üretim sırasında sıçratma odasına verilen oksijen oranına göre iki gruba ayrılmıştır. Daha sonra bu filmler, farklı oksijen oranları bulunan atmosferlerde eşit sıcaklık ve sürelerde tavlansmıştır. Elde edilen örneklerin yapısal, elektriksel ve doğrusal optik özellikleri karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonrası, Z-tarama, geçirgenlik pompa sonda ve yansıtma pompa sonda deneyleri ile örneklerin doğrusal olmayan optik özellikleri ortaya konmuştur. Bu tezde anlatılan yöntemler ve bu yöntemlerle elde edilen sonuçlar, elektriksel, optiksel ve ultra hızlı optiksel tepkileri kontrol edilebilen nano yapıları VO_x ince filmlerin, daha kolay, daha verimli ve süreklilik gösteren şekilde üretilmesine olanak sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

- Baum, P., Yang, D.S. and Zewail, A. H. 2007. 4D visualization of transitional structures in phase transformation by electron diffraction. *Science* 318 788.
- Becker, M. F., Walser, R. M., Buckman, A. B., Lapine, T., Georges, P. and Brun, A. 1994. Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO₂. *Applied Physics Letters* 65 1507.
- Cavalleri, A., Tóth, C., Siders, C. W., Squier, J. A., Raksi, F., Forget, P. and Kieffer, J. C. 2001. Femtosecond structural dynamics in VO₂ during an ultrafast solid-solid phase transition. *Physics Review Letters* 87 237401.
- Cavalleri, A., Dekorsky, T., Chong, H.H.W., Kieffer, J. C. and Schoenlein, R.W. 2004. Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale. *Physical Reviews B* 70 161102.
- Chae, B. G. and Kim, H. T. 2010. Effects of W doping on the metal-insulator transition in vanadium dioxide film. *Physica B*, 405 663.
- Cilento, F., Giannetti, C., Ferrini, G., Dal Conte, S., Sala, T., Coslovich, G, Rini, M., Cavalleri, A. and Parmigiani, F. 2010. Ultrafast insulator-to-metal phase transition as a switch to measure the spectrogram of a supercontinuum light pulse. *Applied Physics Letters* 96 021102.
- Danilov, O. B. and Sidorov, A. I. 1999. Controlled diffractive optical elements containing a vanadium dioxide film. *Technical Physics* 44 1345.
- Ding, W., Meitzner, G.D., Marler, D.O. and Iglesia, E. 2001. Synthesis, structural characterization and catalytic properties of tungsten-exchanged H-ZSM5. *Journal of Physical Chemistry B* 105 3928.
- Huang, R., Shen, Y., Zhao, L. and Yan, M. 2012. Effect of hydrothermal temperature on structure and photochromic properties of WO₃ powder. *Powder Technology* 23 211.
- Kozo, T. Li, Z., Wang, Y., Ni, J., Hu, Y. and Zhang, Z. 2009. Oxidation phase growth diagram of vanadium oxides film fabricated by rapid thermal annealing. *Frontiers of Material Science China* 3 48.
- Kürüm, U., Yaglioglu, H.G., Küçüköz, B., Oksuzoglu, R.M., Yıldırım, M., Yağcı, A.M., Pekdemir, S. and Elmali, A. 2014. Excited state dynamics of nanocrystalline VO₂ with whitelight continuum time resolved spectroscopy. *Optics Communications* 333 109.

- Kürüm, U., Yaglioglu, H.G., Küçüköz, B., Oksuzoglu, R.M., Yıldırım, M., Yağcı, A.M., Yavru, C., Özgün, S., Tiras T. and Elmali, A. 2015. Modifying ultrafast optical response of sputtered VO_x nanostructures in a broad spectral range by altering post annealing atmosphere. *Journal of Optics* 17 015503.
- Leroy, J., Bessaudou, A., Cosset, F. and Crunteanu, A. 2012. Structural, electrical and optical properties of thermochromic VO₂ thin films obtained by reactive electron beam evaporation. *Thin Solid Films* 520 4823.
- Liu, H., Vasquez, O., Santiago, V. R., Diaz, L. and Fernandez, F. E. 2004. *Journal of Luminescence* 18 233.
- Lopez, R., Haglund., R. F. and Feldman, L. C. 2004. Size dependant optical properties of VO₂ nanoparticle arrays. *Applied Physics Letters* 85 5191.
- Luo, Z., Wu, Z., Xu, X., Wang, T. and Jiang, Y. 2011. Electrical and optical properties of nanostructured VO_x thin films prepared by direct current magnetron reactive sputtering and post-annealing in oxygen. *Thin Solid Films* 519 6203.
- Manning, T. D., Parkin, I. P., Pemble, M. E., Sheel, D. and Vernardou, D. 2004 Intelligent window coatings:atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten- doped vanadium dioxide. *Chemical Materials* 16 744.
- Minch, R., Moonosawmy, K. R., Solterbeck, C.H. and Es-Souni, M. 2014. The influence of processing conditions on the morphology and thermochromic properties of vanadium oxide films. *Thin Solid Films* 556 277–284.
- Morin, F.J. 1959 Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Physics Review Letters* 3 34.
- Naydenov, V., Tosheva, L. and Sterte, J. 2002. Spherical silica macrostructures containing vanadium and tungsten oxides assembled by the resin templating method. *Microporous Mesoporous Materials*, 55 253.
- Oksuzoglu, R. M., Bilgic, P., Yıldırım, M. and Deniz, O. 2013. Influence of post-annealing on electrical, structural and optical properties of vanadium oxide thin films. *Optics & Laser Technology* 48 102.
- Pollack, S. A, Chang, D. B., Chudnovsky, F. A. and Khakhaev, I. A. J. 1995. Passive Q switching and mode-locking of Er:glass lasers using VO₂ mirrors. *Applied Physics* 78, 3592.
- Roach, W. R. and Balberg, I. 1971. Optical Induction and detection of fast phase transition in VO₂. *Solid State Communication* 9 551.
- Rúa, A., Fernández, F.E. and Sepúlveda, N.J. 2010. Bending in VO₂-coated microcantilevers suitable for thermally activated actuators. *Applied Physics* 107 074506.

- Schoiswohl, J., Surnev, S., Sock, M., Eck, S., Ramsey, M. G., Netzer, F. P. and Kresse, G. 2005. Reduction of vanadium-oxide monolayer structures. *Physical Review B* 71 165437.
- Sieradzka, K., Wojcieszak, D., Kaczmarek, D., Domaradzki, J., Kiriakidis, G., Aperathitis, E., Kambalafka, V., Placido, F. and Song, S. 2011. Structural and optical properties of vanadium oxides prepared by microwave-assisted reactive magnetron sputtering. *Optica Applicata*, 41-2 463.
- Soltani, M., Chaker, M. Haddad, E. and Kruzelecky, R. V. 2004. Optical switching of vanadium dioxide thin films deposited by reactive pulsed laser deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 22 859.
- Sutherland, R. L., McLean D. G. and Kirkpatrick, S. 2003. *Handbook of Nonlinear Optics*. Marcel Dekker Press.
- Yang, Z., Ko, C. and Ramanathan, S. 2011. Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transition. *Annual Review of Material Research* 41 337.
- Qu, X., Lai, F., Lin, L., Li, Y., Lin, L., Qu, Y. and Huang, Z. 2008. Influence of thermal cycling on structural, optical and electrical properties of vanadium oxide thin films. *Applied Surface Science* 255 2840.
- Wall, S., Wegkamp, D., Foglia, L., Appavoo, K., Nag, J., Haglung, R. F., Stahler, J. and Wolf, M. 2012. Ultrafast changes in lattice symmetry probed by coherent phonons. *Nature Communications* 3 721.
- Wall, S., Foglia, L., Wegkamp, D., Appavoo, K., Nag, J., Haglung, R. F., Stahler, J. and Wolf, M. 2013. Tracking the evolution of electronic and structural properties of VO₂ during the ultrafast photoinduced insulator-metal transition. *Physical Reviews B* 87 115126
- Xu, J. F., Czerw, R., Webster, S., Carroll, D. L., Ballato, J. and Nesper, R. 2002. Nonlinear optical transmission in VOX nanotubes and VOX nanotube composites. *Applied Physics Letters* 81 9 1711.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ulaş KÜRÜM
Doğum Yeri : İzmir
Doğum Tarihi : 01. 07. 1982
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : İzmir Selma Yiğitalp Lisesi, 2000.
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü, 2006.
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2008.

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Ankara Üniversitesi 2007-2013,
Roketsan 2013 - .

Yayınlar (SCI)

Kürüm, U., Yaglioglu, H.G., Küçüköz, B., Oksuzoglu, R.M., Yıldırım, M., Yağcı, A.M., Yavru, C., Özgün, S., Tiras T., Elmali, A. 2015. Modifying ultrafast optical response of sputtered VO_x nanostructures in a broad spectral range by altering post annealing atmosphere. Journal of Optics 17 015503

Kürüm, U., Yaglioglu, H.G., Küçüköz, B., Oksuzoglu, R.M., Yıldırım, M., Yağcı, A.M., Pekdemir, S., Elmali, A. 2014. Excited state dynamics of nanocrystalline VO₂ with whitelight continuum time resolved spectroscopy. Optics Communications 333 109

- Cihan A. F., Kelestemur Y., Guzelturk B., Yerli O., **Kürüm U.**, Yaglioglu H. G., Elmali A., Demir H. V. 2013. Attractive versus Repulsive Excitonic Interactions of Colloidal Quantum Dots Control Blue- to Red-Shifting (and Non-shifting) Amplified Spontaneous Emission. The Journal of Physical Chemistry Letters 4 4146
- Küçüköz B., Hayvalı M., Yılmaz H., Uğuz B., **Kürüm U.**, Yaglioglu H. G., Elmali A. 2012. Synthesis, optical properties and ultrafast dynamics of aza-boron-dipyrromethene compounds containing methoxy and hydroxy groups and two-photon absorption cross-section. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 247 24
- Tekin S., Yaglioglu H. G., Elmali A., **Kürüm U.**, Yanık H., Tekdas D. A., Durmus M., Ahsen V. 2012. The effect of aggregation on the nonlinear optical absorption performance of indium and gallium phthalocyanines in a solution and copolymer host. Materials Chemistry and Physics 138 270
- Işık P., Karatay A., Yaglioglu H. G., Elmali A., **Kürüm U.**, Ateş A., Gasanly N. 2012. The effect of film thickness, Se/S ratio and annealing temperature on the nonlinear absorption behaviors in amorphous GaSexS1-x ($0 \leq x \leq 1$) thin films. Optics Communications 288 107
- Salihoglu O., **Kürüm U.**, Yaglioglu H. G., Elmali A., Aydinli A. 2012. Crystallization of Ge in SiO2 matrix by femtosecond laser processing. Journal of Vacuum Science & Technology B 30 011807
- Kürüm U.**, Öksüzoğlu R. M., Yüksek M., Yaglioglu H. G., Çınar H., Elmali A. 2011. The third order nonlinear optical characteristics of amorphous vanadium oxide thin film. Applied Physics A 104 1025
- Salihoglu O., **Kürüm U.**, Yaglioglu H. G., Elmali A., Aydinli A. 2011. Femtosecond laser crystallization of amorphous Ge. Journal Of Applied Physics 109 123108

- Karatay A., Aksoy Ç., Yaglioglu H. G., Elmali A., **Kürüm U.**, Ateş A., Gasanly N. 2011. The nonlinear and saturable absorption characteristics of Ga_{0.90}In_{0.10}Se and Ga_{0.85}In_{0.15}Se semiconductor crystals and their amorphous thin films. Journal of Optics 13 75203
- Doğan N., Dumanogulları F.M., Hayvalı M., Yılmaz H., **Kürüm U.**, Yaglioglu H.G., Elmali A. 2011. Nonlinear absorption behaviors of filled and unfilled d shell metal complexes of 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin. Chemical Physics Letters 508 265
- Kürüm U.**, Ekiz O. Ö., Yaglioglu H. G., Elmali A., Ürel M., Güner H., Mızrak A. K., Ortaç B., Dâna A. 2011. Electrochemically tunable ultrafast optical response of graphene oxide. Applied Physics Letters 98 141103
- Tekin S., **Kürüm U.**, Durmuş M., Yaglioglu H. G., Nyokong T., Elmali A. 2010. Optical limiting properties of zinc phthalocyanines in solution and solid PMMA composite films. Optics Communications 283 4749
- Kürüm U.**, Yüksek M., Yaglioglu H. G., Elmali A., Ateş A., Karabulut M., Mamedov G. M. 2010. The effect of thickness and/or doping on the nonlinear and saturable absorption behaviors in amorphous GaSe thin films. Journal Of Applied Physics 108 063102
- Yüksek M., **Kürüm U.**, Yaglioglu H. G., Elmali A., Ateş A. 2010. Nonlinear and saturable absorption characteristics of amorphous InSe thin films. Journal Of Applied Physics 107 033115
- Kürüm U.**, Ceyhan T., Elmali A., Bekaroğlu Ö. 2009. Optical limiting response by embedding copper phthalocyanine into polymer host. Optics Communications 282 2426

Uluslararası Kongre Sunum

Kürüm U.2016. Scenario-based analysis of binning in MWIR detectors for missile applications. SPIE Defense and Commercial Sensing Infrared Imaging Systems: Design, Analysis, Modeling and Testing XXVII 9820

Kürüm U. 2013. Basic approach to define signal-to-noise ratio for adjacent pixels for an uncooled micro-bolometer FPA detector. SPIE Optical Modeling and Performance Predictions VI 8840 884009

