



WO₃ MEMRİSTÖR AYGITLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Halil İbrahim EFKERE

DOKTORA TEZİ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Halil İbrahim EFKERE

16/05/2022

WO₃ MEMRİSTÖR AYGITLARIN GELİŞTİRİLMESİ
(Doktora Tezi)

Halil İbrahim EFKERE

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2022

ÖZET

Tamamlayıcı metal oksit yarı iletken (CMOS) ve flash bellek teknolojilerindeki gelişmeler, son birkaç on yılda tüm dünyayı büyük ölçüde etkiledi. Elektronik teknolojindeki bu devrim niteliğindeki değişimler için itici güç olarak malzeme boyutlarının oldukça küçülmesi, daha düşük enerjiye ile çalışabilen aygıtların geliştirilmesi, veri iletiminde hızın artması, veri depolamadaki daha küçük hacimlere daha büyük kapasitelere ulaşılması gibi parametreler sayılabilir. Bu kapsamda bu tez çalışmasında veri depolama ve sinaptik taklit nicelikleri ile son yıllarda öne çıkmış memristör aygıtların geliştirilmesi için çalışmalar yürütüldü. Öncelikle memristör aygıtlarında aktif katman olarak kullanılmak üzere seçilen WO_x metal oksit ince filmleri SiO₂/Si alttaşlar üzerine kaplandı. Daha sonra elde edilen numuneler farklı sıcaklıklarda tavlansak WO_x ince filmlerin yapısal, optik, morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirildi. Uygun optimizasyon değerleri kalibrasyon numunelerinden seçilerek memristiv özellikleri incelenecek numuneler hazırlandı. Numunelerin son durumda elektriksel karakterizasyonları yapılacağından alttaştan gelecek elektriksel katkıları engellemek için alttaş üzerine bir pasivasyon tabakası kaplanmalıdır. Bunun için Si alttaşlar üzerine pasivasyon tabakası olarak SiO₂ ince filmi 100 nm olacak şekilde kaplandı. Daha sonra SiO₂/Si yapısı üzerine 100 nm Au alt kontaklar kaplandı. Elde edilen numunelerin üzerine aktif katman olarak kullanılan WO₃ ve WO₃/WO_x/WO₃ katmanları büyütüldü. Daha sonra bu iki farklı aktif katmanların her birisinin üzerine üst kontaklar için fotolitografik işlemler ile üst kontak desenleri oluşturuldu ve Au, AuNiGe ve Pd metalleri kaplandı. Son olarak ortaya çıkan altı farklı numune için karşılaştırmalı olarak I-V ölçümleri ile histerezis analizleri yapıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre Au/WO₃/Au/SiO₂/Si yapısının memristiv özelliklerinin en iyi ve kararlı sonuçlara sahip olduğu belirlendi.

Bilim Kodu : 91520
Anahtar Kelimeler : Memristör, ince film, magnetron püskürtme sistemi, kaplama
Sayfa Adedi : 85
Danışman : Prof. Dr. Hakan ATEŞ

DEVELOPMENT OF WO₃ MEMRISTOR DEVICES

(Ph. D. Thesis)

Halil İbrahim EFKERE

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2022

ABSTRACT

Advances in complementary metal oxide semiconductor (CMOS) and flash memory technologies have greatly impacted the world over the past few decades. As the driving force for these revolutionary changes in electronic technology, parameters such as decreasing material sizes, developing devices that can operate with lower energy, increasing the speed in data transmission, reaching smaller volumes in data storage and larger capacities can be counted. In this thesis, in this context, studies were carried out for the development of memristor devices that have come to the fore in recent years with data storage and synaptic imitation quantities. First of all, WO_x metal oxide thin films, which were selected to be used as active layers in memristor devices, were coated on SiO₂/Si substrates. Then, the obtained samples were annealed at different temperatures and structural, optical and morphological characterizations of WO_x thin films were carried out. Appropriate optimization values were selected from the calibration samples, and samples were prepared to examine their memristive properties. Since the electrical characterization of the samples will be made in the final state, a passivation layer should be coated on the substrate to prevent electrical contributions from the substrate. For this, SiO₂ thin film of 100 nm was coated on Si substrates as a passivation layer. Then, 100 nm Au sub-contacts were coated on the SiO₂/Si structure. WO₃ and WO₃/WO_x/WO₃ layers, which were used as active layers, were grown on the samples obtained. Then, on each of these two different active layers, top contact patterns were created by photolithographic processes for top contacts and Au, AuNiGe and Pd metals were coated. Finally, I-V measurements and hysteresis analyses were performed for six different samples. According to the data obtained as a result of the studies, it was determined that the memristive properties of the Au/WO₃/Au/SiO₂/Si structure had the best and stable results.

Science Code : 91520

Key Words : Memristor, thin film, magnetron sputtering, coating

Page Number : 85

Supervisor : Prof. Dr. Hakan ATEŞ

TEŞEKKÜR

Tez çalışması boyunca desteğini, bilgi birikimini esirgemeyen, yönlendirmeleri ile yanımda olan danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Hakan ATEŞ’e,

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesini sağlayan, büyük bilgi birikimi ile beni yönlendiren ve yetiştiren, değerli hocam Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK’e,

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde deneyim ve bilgi birikimleriyle bir abla ve bir hoca olarak beni yönlendiren ve yetiştiren, değerli hocam Prof. Dr. S. Şebnem AYDIN’a,

Tez çalışmalarım boyunca yardımları ve destekleri ile benim yanımda olan Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde görev olan değerli hocalarım ve çalışma arkadaşlarıma,

Doktora dönemim boyunca hem akademik çalışmalarım da hem de sosyal hayatımda her zaman destekçim olan, birlikte çalışma fırsatına da sahip olduğum değerli arkadaşlarım Ali Emre GÜMRÜKÇÜ ve Alp Deniz YAMAN’a,

Beni yetiştiren ve bu noktaya gelebilmem için her türlü fedakârlığı yapan, başta annem, babam ve kardeşlerim olmak üzere bütün aileme,

Her zaman yanımda olan, bana olan desteğini ve sevgisini her gün hissettiğim, hayatımın anlamı canım nişanım Pelin ATALAN’a,

Tüm kalbimle ve en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Bu tez TÜBİTAK 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı’nca desteklenmiştir. Desteklerinden ötürü TÜBİTAK’a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez 2019K12-149045 nolu ve “Fotonik Malzeme ve Elektro-optik Aygıt Geliştirilmesi” isimli proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden ötürü T.C. Cumhurbaşkanlığı SBB’na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Memristör.....	5
2.2. Metal Oksit Yapılarda Direnç Anahtarlama	9
2.3. Nanoboyutlu Katı Hal Memristörler	13
2.4. Tungsten Oksit (WO _x) Yarıiletken Metal Oksiti	14
2.5. Tungsten Oksit (WO ₃) Tabanlı Memristörler	15
2.6. Memristör Aygıtlarında Elektrot Malzemesinin Etkisi.....	18
3. MALZEME VE METOT	21
3.1. Numunelerin Tasarımında, Üretilmesinde ve Karakterizasyonlarında Kullanılan Sistemler	21
3.1.1. Magnetron püskürtme tekniği.....	21
3.1.2. X- ışınları difraktometresi (XRD)	24
3.1.3. Fotolüminesans (PL) spektroskopisi	26
3.1.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	28
3.1.5. Morötesi-görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi.....	29
3.1.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	30

	Sayfa
3.1.7. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM).....	31
3.1.8. Aerosol jet 5X nano-mürekkepli baskı sistemi.....	32
3.1.9. Fotolitografi tekniği	34
3.1.10. Fotolitografi sistemleri	36
3.1.11. Dönel kaplama sistemi.....	37
3.1.12. Isıtıcı tabla	37
3.1.13. Maske hizalama sistemi.....	38
3.1.14. Termal buharlaştırma sistemi	39
3.1.15. Hızlı termal tavlama (RTA) sistemi	40
3.1.16. Profilometre sistemi.....	41
3.1.17. İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS).....	42
3.1.18. Akım-gerilim (I-V) ölçüm sistemi.....	43
4. WO₃ İNCE FİLM NUMUNELERİNİN ÜRETİLMESİ VE ANALİZLERİ	45
4.1. Tavlanmamış WO ₃ Numunesinin Stokiyometrik Analizi.....	45
4.2. Tavlanmamış ve Tavlanmış WO ₃ Numunelerinin Yapısal, Morfolojik ve Optik analizleri	49
4.3. Memristiv Davranışları İncelenecek Numunelerin Hazırlanması.....	56
4.3.1. Temizlik aşaması	56
4.3.2. Pasivasyon tabakasının büyütülmesi	57
4.3.3. Alt metal kontak katmanının büyütülmesi.....	57
4.3.4. Metal oksit WO _x katmanlarının büyütülmesi	58
4.3.5. Numunelerin SIMS analizleri	59
4.3.6. Üst kontakların fotolitografi ile oluşturulması	60
4.3.7. Üst metal kontakların kaplanması	62
4.4. Numunelerin Memristiv Davranışlarının İncelenmesi	62
4.4.1. CTS1640 (TE/WO ₃ /Au) kodlu numunelerin I-V grafikleri	63

Sayfa

4.4.2. CTS1641 (TE/WO ₃ / WO _x / WO ₃ /Au) kodlu numunelerin I-V grafikleri..	65
4.5. Numunelerin Memristiv Davranışlarının Karşılaştırılması.....	67
4.6. Kararlılık Testi	68
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	69
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	83

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Pozlama kaynağı parametrelerine göre litografi çeşitleri	34
Çizelge 3.2. AZnLof-2070 fotorezistine ait teknik bilgiler	36
Çizelge 4.1. Farklı tavlama sıcaklıklarında tavlanan WO ₃ ince filmin yapısal ve morfolojik özellikleri	51
Çizelge 4.2. UV-Vis (R) ve PL sonuçlarından elde edilen bant aralığı değerlerinin karşılaştırılması	54
Çizelge 4.3. Pasivasyon tabakası büyütme parametreleri	57
Çizelge 4.3. Alt metal kontak tabakasının büyütme parametreleri	57
Çizelge 4.4. CTS1640 kodlu numunenin büyütme parametreleri	58
Çizelge 4.5. CTS1641 kodlu numunenin büyütme parametreleri	59
Çizelge 4.6. Au, AuNiGe ve Pd üst kontak metalizasyon parametreleri	62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Dört fiziksel değişkenin fonksiyonel ilişkileri: voltaj (v), akım (i), yük (q) ve akı (ϕ), dört devre elemanı ile bağlantılıdır: direnç (R), kapasitör (C), indüktör (L) , ve memristör (M) [42].....	6
Şekil 2.2. Tipik bir memristör için sıkıştırılmış histerezis döngüleri.	9
Şekil 2.3. Memristör için değişken direnç çifti modeli.....	10
Şekil 2.4. $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$ Memristor Kesit Diyagramı	12
Şekil 2.5. $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$ Memristörün çalışması.....	13
Şekil 2.6. (a) Bir tungsten oksit bazlı direnç anahtarlama cihazının şeması. (b) Beş alternatif pozitif ve negatif voltajdan I –V süpürme döngüleri. (c) Ardışık beş pozitiften I –V iletkenlikte sürekli bir artış gösteren voltaj taramaları (1–5) ve (d) iletkenlikte sürekli bir düşüş gösteren ardışık beş negatif voltaj taraması (6–10).	16
Şekil 2.7. $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{W}$ bellek cihazının şematik gösterimi ve dirençli anahtarlama özellikleri.....	17
Şekil 2.8. $\text{Pt}/\text{WO}_{3-x}$ üst kontak arayüzündeki oksijen göçü ve redoks reaksiyonunun şematik gösterimi.	18
Şekil 2.9. Çeşitli WO_x alt oksit reaksiyonları ve diğer metal oksitler için Ellingham diyagramı.	19
Şekil 2.10. Yaygın metallerin serbest oluşum enerjileri ve iş fonksiyonları.	20
Şekil 3.3. Bragg Yasası şematik gösterimi	25
Şekil 3.4. PL ile gözlenebilen ışımalı geçiş çeşitleri [83].....	26
Şekil 3.5. Çeşitli enerji seviyeleri arasındaki ışımalı geçiş olayları numuneleri	27
Şekil 3.1. Ultrasonik atomizerin şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.2. Temel fotolitografi adımları	35
Şekil 4.1. Tavlanmamış WO_3 ince filmin XPS spektrumları.....	48
Şekil 4.2. Tavlanmamış ve tavlanmış WO_3 ince filmlerinin XRD analiz desenleri	50
Şekil 4.3. Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanmış WO_3 ince filmlerin Kubelka- Munk teorisi ile hesaplanan Eg değerlerinin grafiksel gösterimi ..	53
Şekil 4.4. Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanan WO_3 ince filmlerin PL spektrumlarından elde edilen bant aralığı grafikleri	55

Şekil	Sayfa
Şekil 4.5. Pasivasyon tabakası ve alt metal kontak yapısının şematik gösterimi	57
Şekil 4.6. a) CTS1640 ve b) CTS1641 kodlu numunelerin şematik gösterimi.....	58
Şekil 4.7. Si alttaşlar üzerine hazırlanan a) CTS1640 ($\text{WO}_3/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$), b) CTS1641 ($\text{WO}_3/\text{WO}_{3-x}/\text{WO}_3/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$) çoklu katman numunelerin SIMS derinlik profilleri	60
Şekil.4.8. CTS1640_Au kodlu numunenin I-V grafiği.....	63
Şekil 4.9. CTS1640_AuNiGe kodlu numunenin I-V grafiği	64
Şekil 4.10. CTS1640_Pd kodlu numunenin I-V grafiği	64
Şekil 4.11. CTS1641_Au kodlu numunenin I-V grafiği.....	65
Şekil 4.12. CTS1641_AuNiGe kodlu numunenin I-V grafiği	66
Şekil 4.13. CTS1641_Pd kodlu numunenin I-V grafiği	66
Şekil 4.14. CTS1640 kodlu Au/ WO_3 /Au numunesi için pozitif beslem altında 50 döngü için kararlılık testi	68

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.5. Nanovak NVTS-500 eş püskürtme sistemi.....	24
Resim 3.9. Bruker D8 Advance XRD Sistemi.....	26
Resim 3.10. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (Omicron).....	29
Resim 3.11. UV-VIS spektrometresi (Perkin Elmer Lambda 2S).....	30
Resim 3.12. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) (Hitachi SU5000)	31
Resim 3.13. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) (Nanomagnetics)	32
Resim 3.1. OPTOMECA Aerosol Jet 5X nano-mürekkepli baskı sistemi	34
Resim 3.2. SUSS MicroTec Delta-6RC dönel kaplama sistemi.....	37
Resim 3.3. SUSS MicroTec MJB4 maske hizalama sistemi	38
Resim 3.4. Gazi-FOTONİK bünyesinde temiz oda ortamında kullanılan fotolitografi sistemleri	39
Resim 3.6. Nanovak NVTH-350 termal buharlaştırma sistemi.....	40
Resim 3.7. Hızlı termal tavlama (RTA) sistemi	41
Resim 3.8. Veeco Dektak-150 profilometre sistemi.....	42
Resim 3.14. İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS).....	42
Resim 3.15. Keithley 4200 SCS I-V sistemi.....	43
Resim 4.1. 100 nm kalınlığında biriktirilmiş WO ₃ ince filmin SEM-EDS analiz sonuçlarının özeti. a) Yüzey görünümünde yüzey topografyasının SEM görüntüsü. b) C, c) O, d) W elementlerinin Si alttaş üzerine kaplanan WO ₃ filmlerinin EDS haritalaması. e) Resim 4.1.a'da gösterilen alanın EDS spektrumu (Ölçek çubuğu 1 µm'dir)	46
Resim 4.2. WO ₃ ince filmlerin AFM görüntüleri (3x3 µm) a) tavlınmamış b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, f) 700 °C	52
Resim 4.3. OPTOMECA Aerosol Jet 5X nano-mürekkepli baskı sistemi ile hazırlanan maske	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamalar ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Ar	Argon
Au	Altın
AuNiGe	Altın nikel germanyum
Cs	Sezyum
d	Dielektrik katsayısı
DC	Doğru Akım
eV	Elektron volt
FTO	Flor katkılı kalay oksit
hν	Foton enerjisi
ITO	İndium katkılı kalay oksit
K	Kelvin
keV	Kilo elektron volt
Mg	Magnezyum
mbar	milibar
mm	milimetre
nm	nanometre
O	Oksijen
°C	Santigrat derece
Si	Silikon
SiO₂	Silikon dioksit
Si₃N₄	Silisyum nitrür
sccm	Dakika başına akan standart santimetre-küp
Pd	Paladyum
T	Sıcaklık
T_s	Yüzeyin sıcaklığı
TiO₂	Titanyum dioksit
V	Gerilim

Simgeler**Açıklamalar****W**

Tungsten

WO₃

Tungsten oksit

W

Watt

Zn

Çinko

ZnO

Çinko oksit

 ω

Frekans

 ω_p

Plazma frekansı

 λ

Dalgaboyu

 μm

Mikrometre

Kısaltmalar**Açıklamalar****AFM**

Atomik kuvvet mikroskobu

I-V

Akım-gerilim

RF

Radyo frekans

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

SIMS

İkincil iyon kütle spektrometresi

SLG

Soda-kireç camı

UV

Morötesi

UV-VIS

Morötesi ve görünür

XPS

X ışını Fotoelektron spektroskopisi

XRD

X ışınları kırınımı

1. GİRİŞ

Elektronikte, özellikle tamamlayıcı metal oksit yarı iletken (CMOS) ve flash bellek teknolojilerindeki gelişmeler, son birkaç on yılda tüm dünyayı büyük ölçüde etkiledi. Bu teknolojik devinimdeki itici güç, cihaz boyutlarının gittikçe küçültülmesidir, böylece daha yüksek hız, daha büyük paketleme yoğunluğu ve diğer uygun nicelikler elde edilir. Ne yazık ki, daha fazla ölçeklendirme yalnızca litografi karmaşıklığı ve proses kontrol edilebilirliği gibi üretim zorluklarıyla karşı karşıya değil, aynı zamanda numunesinin malzeme özellikleri ve kuantum etkileri gibi kısa sürede fiziksel sınırlara da yaklaşmaktadır [1]. Her iki teknolojinin performansını ve işlevselliğini geliştirmeye devam etmek için hem endüstri hem de akademik kurumlar tarafından yeni cihaz yapıları ve fiziksel mekanizmalar aktif olarak takip edilmektedir [2].

Bu fenomenlere sahip bir numune, flash bellek ölçeklemenin ötesinde kalıcı bellek olarak kullanımları için çok dikkat çeken iki terminalli dirençli anahtarlara dayanan dirençli rastgele erişimli bellek (RRAM veya ReRAM) cihazlarıdır [3, 4]. Dirençli anahtarlama, bir dielektrik malzeme, yoğun elektrik potansiyeli veya elektrik akımı varlığında iki terminal direncini aniden değiştirdiğinde dirençteki uçucu olmayan ve geri dönüşümlü değişiklikler üzerine yapılan çalışmaları içerir [5]. Dirençli anahtarlama tabanlı cihazlar, uçucu olmayan RAM, eRAM veya ReRAM gibi elektronik bellek uygulamalarına yönelik şaşırtıcı özelliklere sahip kapasitörler olarak ele alınabilir. Tipik flash belleğin sınırlamalarının, ferroelektrik rastgele erişim bellek (FRAM), manyeto dirençli rastgele erişim bellek (MRAM), dirençli rastgele erişim bellek (RRAM) vb. gibi farklı diğer kalıcı bellek türleri tarafından çözülmesi önerilmiştir [6]. Dirençli rastgele erişimli bellek (RRAM), basit yapı, hızlı anahtarlama hızı, yüksek depolama yoğunluğu ve düşük güç tüketimi gibi üstün performansları nedeniyle yeni nesil kalıcı bellek için fiziksel ve teknolojik sınırlamaların üstesinden gelmeye aday olarak kabul edilmiştir. RRAM cihazları dirençli anahtarlama fenomenine dayanmaktadır [6, 7]. Yukarıda bahsedilen tüm aygıtlar arasında, RRAM, bahsedilen aygıtların tümü arasında iyi uyumlu bir yanlılık vererek yüksek direnç durumu (HRS) ve düşük direnç durumu (LRS) arasında dikkate değer bir geçiş gösterir [8, 9].

RRAM cihazları son zamanlarda kullanılan malzemelere veya fiziksel mekanizmalara bakılmaksızın "memristörler" (bellek+direnç) olarak kategorize edilmiştir [10, 11]. Bununla birlikte, çoğu iki-terminal dirençli anahtarlama (RS) cihazı, memristörlerin tam tanımını

takip etmez, ancak daha geniş bir memristif sistem kategorisine girer [12]. Daha kısa olan "memristör" terimi, bu tez boyunca bu tür cihazlara tanımlamak için kolaylık sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

Memristörler, uçucu olmayan bellek [4] , sinaptik hesaplama [13], Boolean mantık uygulaması [14], sinyal işleme [15] ve devre tasarımı [16] gibi geniş bir uygulama alanı için çeşitli araştırmacılarca önerilmiştir.

Geleneksel geçiş metal-okсит (TMO) tabanlı yapıları içeren cihazların memristör, diyotlar, DRAM'ler, metal oksit-yarı iletken alan etkili transistörler (MOSFET'ler), sıvı kristal ekranlar ve sensör uygulamaları gibi birçok uygulaması vardır [17-23]. Bu tür uygulamalar SrZrO_3 , ZnO , NiO , Ni-Ti-O , Al_2O_3 ve TiO_2 gibi metal oksit yapılarıyla çalışılmış olsa da RRAM uygulamalarında son dönemde TMO yapılar arasında tungsten oksit (WO_3) bazlı RRAM uygulamaları çok daha fazla dikkat çekmiştir. 2,6 eV ile 3,2 eV arasında değişen geniş bant aralığı enerjisine (E_g) sahip n-tipi bir metal oksit yarı iletken olan tungsten oksit (WO_3), memristör [23-25], fotoelektrokatalitik [26], fotovoltatik [27], fotokatalist [19, 28, 29], elektrokromik [29, 30], elektroseramik [24, 25, 31] gibi elektronik ve optoelektronik teknoloji için çok işlevli özellikleri ve çeşitli teknolojik uygulamaları gibi çeşitli uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır [32, 33]. Özellikle memristör uygulamaları için bu ilginin kaynağı olarak ölçeklenebilirlik, anahtarlama hızı, dayanıklılık, tutma, CMOS uyumluluğu vb. gibi WO_3 tabanlı cihazların belirli özellikleri sayılabilir [34].

Oksijen atomlarının düzenli oktahedral ve oktahedronun merkezinde Tungsten atomunun bulunduğu kübik perovskit yapı, WO_3 'ün sergilediği yapılardan biridir. Ancak WO_3 'ün sergilediği yapılar sıcaklığa bağlıdır. 740°C'nin üzerinde tetragonal, 330 ile 740°C arasında ortorombik, 17 ile 330°C arasında monoklinik ve -50°C ile 17°C arasında triklinik. WO_3 'ün oda sıcaklığında yaygın olarak sergilenen bir yapısı, uzay grubu $P2_{1/n}$ 'dir [35, 36]. Metal oksit filmdeki ve ara yüzeydeki oksijen boşlukları, bir gerilim altında oksijen iyonu sürüklenmeleri ile ilişkilidir, bu da bu bileşenlerde anahtarlama davranışına yol açar. Olağanüstü ölçeklenebilirlik, temel yapı, hızlı anahtarlama hızı, uzun tutma süresi ve Bijü ve diğerlerinde de bildirilen tahribatsız okuma dahil olmak üzere RRAM cihazları için çok sayıda ilginç özellik gözlemlenmiştir [37-40]. Bu araştırmalar ve genel bilgiler tez çalışması kapsamında 2. Bölüm'de detaylı bir şekilde verildi.

Tez çalışmasının 3. Bölüm'ünde memristör olarak kullanılacak cihazların üretiminde ve karakterizasyonları sırasında kullanılan tüm sistemler detaylı olarak tanımlandı. Bu tez çalışmasında öncelikle aktif katman olarak kullanılacak WO_3 metal oksit yapısının karakteristik özellikleri belirlemek amacıyla radyo frekans (RF) magnetron saçtırma sistemi ile Si alttaşlar üzerine WO_3 kalibrasyon ince film numuneleri üretildi. Farklı sıcaklıklarda tavlanan WO_3 ince filmlerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelendi.

Daha sonra, metal-yalıtkan-metal yapıları üst kontak/ WO_3 /Au ve üst kontak/ WO_3 / WO_{3-x} / WO_3 /Au tabanlı bellek cihazları SiO_2 /Si alttaşlar üzerine geliştirildi. Dirençli anahtarlama sırasında elde edilen voltajlar ve akımlar incelendi. Üretilen cihaz, farklı metal elektrotlar arasına sıkıştırılmış yüksek dirençli ince Tungsten Oksit filminden oluşur. Ayrıca, HRS ve LRS durumları incelendi ve cihaz dayanıklılığı raporlandı. Hem kalibrasyon numunelerinin karakterizasyonları hem de memristör olarak geliştirilen numunelerin karakterizasyonları tez çalışması kapsamında 4. Bölüm'de detaylı olarak verildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Memristör

Yaklaşık 150 yıl boyunca, bilinen temel pasif devre elemanları, kapasitör (1745), direnç (1827) ve indüktör (1831) ile sınırlıydı. Daha sonra, California Üniversitesi'nde elektrik mühendisliği profesörü olan Leon Chua, 1971 tarihli parlak ama yeterince takdir edilmeyen bir makalede, dördüncü bir sistemin varlığını öngördü. Bu sistemi “Memory” (hafıza) ve “Resistor” (direnç) kelimelerinin kısaltması olarak kullandığı memristör adıyla tanımladı. Memristör davranışının sadece diğer üç element kullanılarak yapılan herhangi bir devre tarafından kopyalanamayacağını kanıtladı. Bu da memristörü diğer üç temel pasif devre elemanı gibi temel dördüncü pasif eleman olarak görmeyi doğru kılmıştır [10].

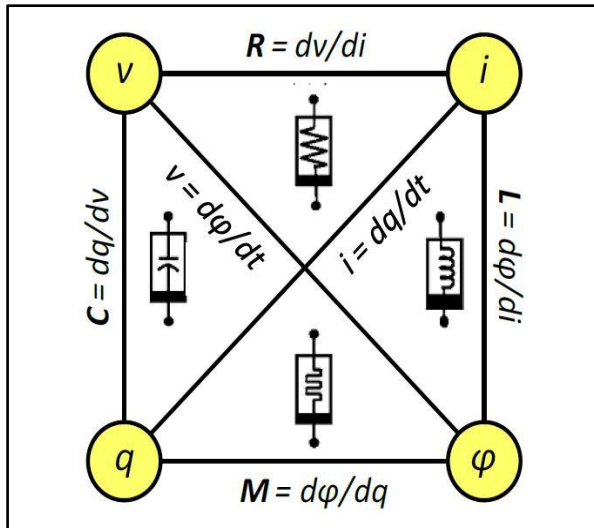
Memristör ifadesi yukarıda bahsedildiği gibi hafızalı direncin bir kısaltılmış ifadesidir. Memristor, direnci, uygulanan voltajın büyüklüğüne ve polaritesine ve voltajın uygulandığı sürenin uzunluğuna bağlı olan iki terminalli bir cihazdır. Memristör üzerinden geçen gerilim kapatılıp süresi sınırlandırmalardan bağımsız olarak daha sonra tekrar açılana kadar sahip olduğu son direnç değerini hafızasında tutar [11].

Memristör ifadesini bir betimlemeyle açıklamak gerekirse; direnç, içinden su geçen bir boru olarak düşünülebilir. Bu sistemdeki su elektrik yüküdür. Direncin yük akışını engellemesi, borunun çapıyla karşılaştırılabilir: boru ne kadar darsa, direnç o kadar büyük olur. Elektronikte devre tasarımı için, dirençlerin sabit bir boru çapı vardır. Ancak bir memristör, içinden akan suyun miktarı ve yönü ile çapı değişen bir boru olarak tarif edilebilir. Su bu borudan bir yönde akarsa genişler, yani daha az dirençli hale gelir. Ancak suyu ters yöne gönderirseniz boru büzülür ve dolayısıyla daha dirençli hale gelir. Ayrıca, memristör, suyun en son geçtiği andaki çapını hatırlar. Akışın kapatıldığı durumda ise borunun çapı, içinden geçen suya yeniden akış verilinceye kadar sabit kalır [10].

Bu borudaki çapın sabit kalması durumu, bilgisayar hafızası için memristör aygıtlara mükemmel biçimde uyar. Memristör aygıtların direnç değerlerini kalıcı bir şekilde tutmaları durumu, bu aygıtın bir bellek olarak kullanılabilmesi anlamı taşır. Dolayısıyla bellek teknolojisinin çığır açtığı bu yüzyılda bu heyecan verici gelişmelerle birlikte, özellikle yüksek veri işleme kabiliyetine sahip bilgisayarların bellekleri memristörlere dayalı bir

teknoloji ile üretilirse, elektrik kesilmesi durumunda minimum düzeyde de olsa herhangi bir veri kaybı söz konusu olmayacaktır [6].

Bütün bunların yanı sıra memristör teknolojisi, bir beynin işlevlerini taklit etmek gibi günlük hayatta kullanılan bilgisayarların belleklerini geliştirmekten çok daha öte heyecan verici bir potansiyeli de barındırıyor. Önümüzdeki birkaç on yıl içinde memristör teknolojisi ile nöron ve sinaps ağlarını sadece simüle etmek yerine doğrudan birebir taklit etmeye de olanak sağlaması öngörülmektedir. Dünya genelindeki IBM, Howard Huges Tıp Enstitüsü ve Harvard Beyin Bilimi Merkezi gibi öncü kuruluşlarla birlikte birçok araştırma grubu beyni taklit edebilmek için çalışmalar yürütmektedir. Bu tür çalışmalar mevcut teknoloji ile ciddi kapasiteli güç kaynaklarına ihtiyaç duymaktadır. Örneğin bir fare beynini taklit etmek için dahi astronomik sayıda kısmi diferansiyel denklemin çözülmesi gereklidir. Bu işlemleri gerçekleştirebilecek dijital bir bilgisayarın boyutları hayal edilemeyecek kadar büyük olmalıdır. Dolayısıyla bu bilgisayara güç kaynağı sağlamak da çok büyük altyapılar gerektirmektedir. Oysa memristörler son derece küçük boyutlarda üretilebilir ve sinaps gibi davranabilirler. Araştırmacılar bu şekilde boyutları oldukça makul düzeyde olan ve beyinle aynı fiziksel prensiplere göre işlevsellik gösteren analog elektronik devreler oluşturulabileceğine değinmektedir [41].



Şekil 2.1. Dört fiziksel değişkenin fonksiyonel ilişkileri: voltaj (v), akım (i), yük (q) ve akı (ϕ), dört devre elemanı ile bağlantılıdır: direnç (R), kapasitör (C), indüktör (L), ve memristör (M) [42]

Yukarıda da bahsedildiği gibi, memristör kavramı ilk olarak 40 yıl önce Chua tarafından önerildi [10]. Direnç, kapasitör ve indüktör gibi üç temel devre elemanı arasındaki simetriyi gözlemlemesi, dört fiziksel değişken arasındaki ilişkileri tamamlamak için Şekil 2.1’de gösterildiği gibi yük ve akı arasındaki eksik bağlantıyı bağlayan dördüncü bir elemanın olduğu argümanına yol açmıştır.

Chua ve Yang "memristive sistem"i bir denklemler dizisi halinde formüle ettiler ve bu tanımlı uygun değişkenler ve ifadeler seçildiğinde teori tarafından tanımlanabilecek herhangi bir iki-terminalli sisteme genelleştirdiler [15]. "Gerilim kontrollü" bir memristör için bu denklem seti şu şekilde yazılabilir:

$$I = G(w, v)v \quad (2.1)$$

$$\frac{dw}{dt} = f(w, v) \quad (2.2)$$

Eş. 2.1’de, i ve v bir memdüktrans (G) terimi ile ilişkilidir. Geleneksel dirençli bir cihazda G ya sabittir ya da anlık harici giriş v ’nin bir fonksiyonudur. Bununla birlikte, bir memristörde G sadece v ’ye değil, aynı zamanda v ’nin basit bir fonksiyonu olmayan bir iç durum değişkenine (w) de bağlıdır. w hakkında bilgi, w ’nin zamana göre türevini tanımlayan dinamik denklemde yansıtılır [15].

Bu denklemler hafıza etkisini açıklar çünkü w durumu Eş. 2.2’nin zaman integrali ile tanımlanır ve dolayısıyla geçmişe bağlıdır. Eş. 2.2, w ’nin değişim oranını yönettiği için "hız denklemi" olarak da adlandırılır. Aşağıdaki tartışma, yalnızca direncinin (iletkenliğinin) bir bellek etkisi ile ayarlanabildiği bir memristör (medüktrans) durumuna bağlı olacak ve memindüktörler ve memkapasitörler gibi diğer durumları ihmal edecektir [42].

Benzer şekilde Chua’nın teorik hesaplamalarına göre memristör, elektrksel yük ile manyetik akı arasındaki lineer olmayan ilişkiyi tanımlayan, iki terminalli ve üzerinden geçen akımla direnci değişen bir aygıt olarak tanımlanmıştır. Bu ilişkinin matematiksel ifadesi Eş. 2.3’teki gibi tarif edilmektedir.

$$d\phi = M dq \quad (2.3)$$

Bu ifadede M memristans olarak adlandırılır. ϕ ve q sırasıyla gerilim ve akımın zamana bağlı integralleri olduğundan Eş.2.3 yeniden düzenlenerek;

$$M = \frac{d\phi/dt}{dq/dt} = \frac{v}{i} \quad (2.4)$$

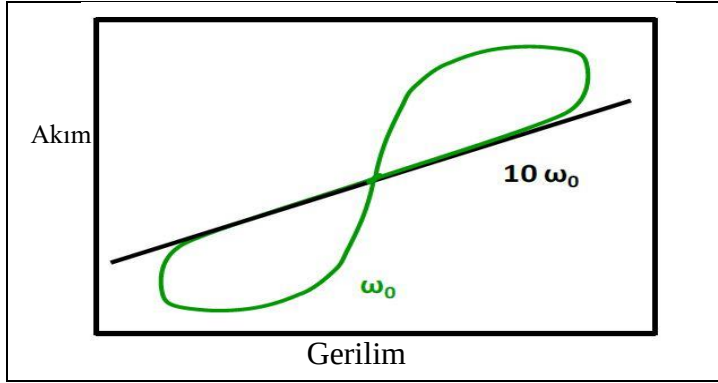
şeklinde yeniden yazılabilir. Bu denklemde memristörün (M) birimi direnç birimi olan ohm (Ω)'dur. Memristör adını daha geniş bir kavram olarak memristif sistemler tanımıyla 1976 yılında Chua ve Kang ifade etmişlerdir. Bu tanımlamaya göre memristif sistemlerin önemli bir özelliği de Eş. 2.5 ve Eş. 2.6 ile ifade edilen durum değişkeni bağlantısıdır:

$$v = R(w)i \quad (2.5)$$

$$\frac{dw}{dt} = f(w, t) \quad (2.6)$$

Bu denklemlerde w iç durum değişkeni, R ve f genel olarak zamanın belirgin bir fonksiyonu olmaktadır.

Memristörlerin temel özelliği, Şekil 2.2'de verilen memristör I-V eğrisindeki sıkışmış histerezis döngüsüdür; bu, memristörlerin kapasitörler ve indüktörler gibi enerji depolamadığını, ancak hafıza etkileri olduğunu gösterir. Dirençler, kapasitörler ve indüktörler gibi memristörler de pasiftir. Memristör denklemlerinin, doğrusal olmayan bir sistemi tanımlayan basit matematiksel ifadeler olduğuna ve bu tür özellikleri sergileyecek herhangi bir fiziksel temel çıkarsamadığına dikkat edilmelidir. Bununla birlikte, bir cihazın bellek etkileri sergilediği doğrulandıktan ve durum değişkeni tanımlandıktan sonra, bu denklemler, özellikle mantık devrelerinde cihaz davranışını tanımlamada faydalı olacaktır [42].



Şekil 2.2. Tipik bir memristör için sıkıştırılmış histerezis döngüleri. Süpürme frekansı arttıkça döngü alanı küçülür [42]

2.2. Metal Oksit Yapılarda Direnç Anahtarlama

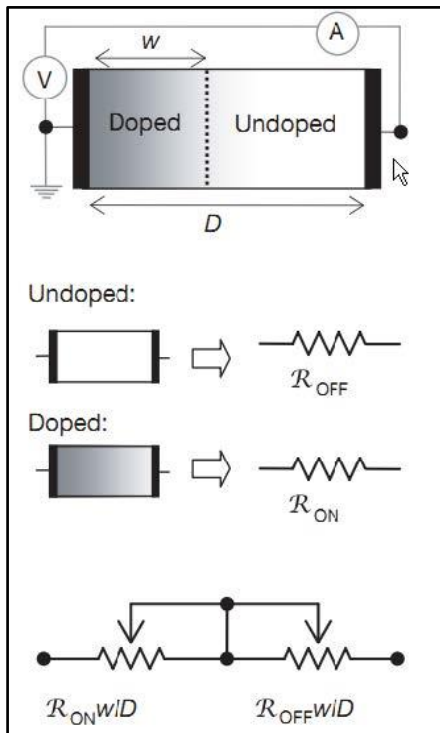
Memristiv davranış metal oksit yapılarda ilk olarak 1962 yılında Hickmott tarafından gözlenmiştir. Direnç anahtarlama olarak da tanımlanan memristörler Unipolar (tek kutuplu) ve Bipolar (çift kutuplu) olmak üzere iki tip anahtarlama olarak ifade edilmiştir [43]. Memristör üzerine zıt kutuplu voltajların uygulanması ile Bipolar anahtarlama düşük direnç (SET) ve yüksek direnç (RESET) konumlarında değişiklik yapılması sağlanır. Düşük direnç ve yüksek direnç konumları unipolar anahtarlama ise voltajın büyüklüğünün değiştirilmesi ile elde edilebilir. Literatürde kullanılan terminolojiye göre unipolar memristörlerin yüksek direnç konumu OFF, düşük direnç konumu ise ON olarak ifade edilmektedir [43].

Chua'nın teorik temellerini oluşturduğu memristörün matematiksel modeli ortaya atıldığı ilk tarihten yaklaşık kırk yıl sonra fiziksel bir olguya dönüştürülmüştür.

2008 yılında HP araştırmacılarından Stanley Williams ve arkadaşları belirlenmiş sınırlarda ideal bir memristör gibi davranan elektriksel bir cihazın fiziksel modelini ortaya attılar. Bu model ile literatürde uzun yıllardır açıklama bekleyen özellikle nanometre ölçekli ince filmlerde anahtarlama, negatif diferansiyel, değişken durumlu iletkenlik ve direnç histerezis gibi anomalilere önemli katkılar sağlamıştır [6].

Mantık ve hafıza devrelerindeki CMOS teknolojisini ileri taşıma noktasında ciddi katkılar sağlayan ince filmler kullanılarak üretilen elektriksel anahtarlama cihazları yoğun şekilde dikkat çekmektedir.

Bu tür cihazlarda direnç değıştirmenin ve yük taşımanın mikroskopik doğası hala tartışılmaktadır, ancak bir öneri olarak histerezisin elektronik akımı modüle eden bir tür atomik yeniden düzenleme gerektirmesidir. Williams ve arkadaşlarının önerdiği lineer bir model bu elektriksel anahtarlamaı açıklamaya yardımcı olacak niteliktedir. Bu önermeye dayanarak, Şekil 2.3'te gösterildiğı gibi, iki metal kontak arasına sıkıştırılmış ince bir yarı iletken filmin kalınlığı D olarak belirtilmiştir. Bu ince film aygıtın toplam direnci, seri olarak bağlanmış iki değışken direnç tarafından belirlenir, burada dirençler aygıtın tüm uzunluğu D için verilir. Yarı iletken ince filmin bir bölgesi yüksek katkı oranına sahip düşük dirençli R_{ON} ve geri kalan kısım düşük (esas olarak sıfır) bir katkı konsantrasyonuna sahip ve çok daha yüksek dirençli R_{OFF} bölgeleridir. Aygıt boyunca bir harici voltaj $V(t)$ uygulaması durumunda, yüklü katkı maddelerinin kaymasına neden olacak ve bu da iki bölge arasındaki sınırı hareket ettirecektir [44].



Şekil 2.3. Memristör için değışken direnç çifti modeli [6]

Tek tip bir alanda ortalama iyon mobilitesine (μ_v) sahip omik elektronik iletim ve doğrusal iyonik sürüklenme durumu için;

$$v(t) = \left(R_{ON} \frac{w(t)}{D} + R_{OFF} 1 - \left(\frac{w(t)}{D} \right) \right) i(t) \quad (2.7)$$

$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_v \frac{R_{ON}}{D} i(t) \quad (2.8)$$

denklemleri ile verilir. Eş. 2.8'den $w(t)$;

$$w(t) = \mu_v \frac{R_{ON}}{D} q(t) \quad (2.9)$$

şeklinde bulunur. Burada Eş. 2.9 Eş. 2.7'de yerine koyulursa;

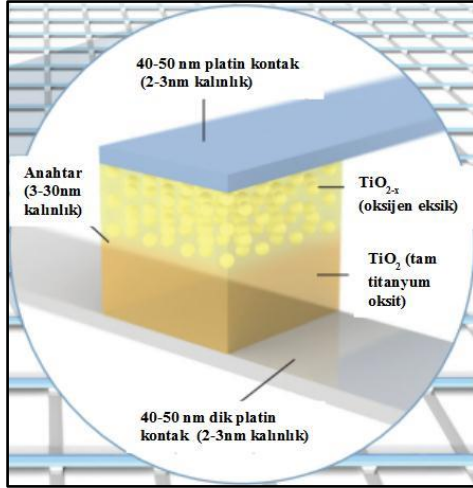
Sistemin memristansı ($R_{ON} \square R_{OFF}$) durumu için;

$$M(q) = R_{OFF} \left(1 - \frac{\mu_v R_{ON}}{D^2} q(t) \right) \quad (2.10)$$

olarak elde edilir.

Eş. 2.10'daki q 'ye bağlı terim memristans için önemli bir parametre olan kritik dağılımdır. Bu ifadenin mutlak değeri daha yüksek katkı mobilitesi μ_v ve daha küçük yarı iletken film kalınlıkları D ile büyür. Herhangi bir malzeme için, bu terim, $1/D^2$ faktörü nedeniyle, nanometre ölçeğinde mutlak değerde, mikrometre ölçeğinde olduğundan 1.000.000 kat daha büyüktür. Buna bağlı olarak memristiv nicelikler daha güçlü görülür. Bu nedenle, aygıtların boyutları nanometre ölçeğine doğru küçüldükçe, herhangi bir aygıtın elektronik özelliklerini anlamak için memristans daha önemli hale gelir [6].

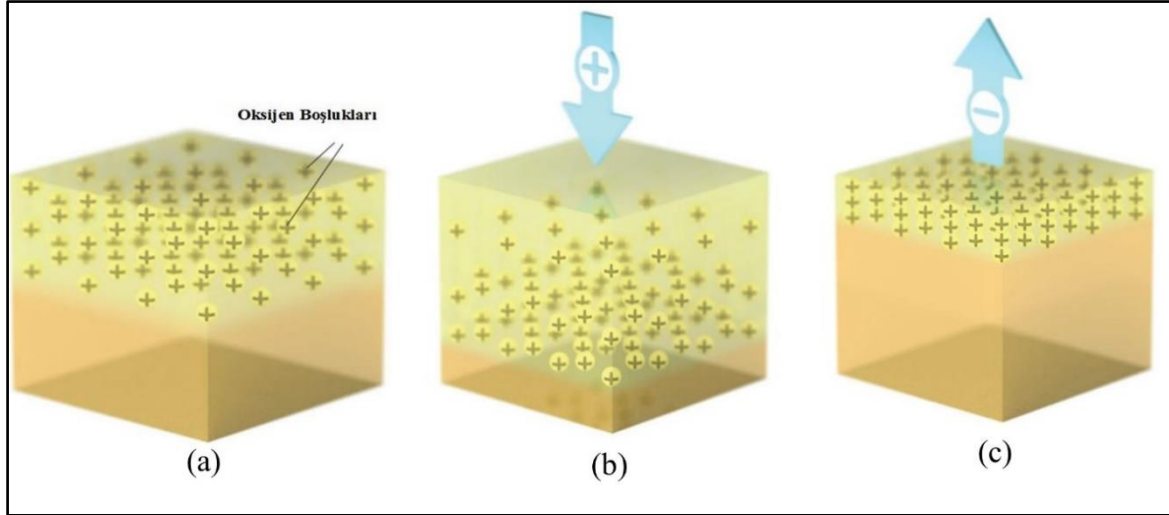
Bu bölümde anlatılan modele uygun şekilde HP araştırmacılarının gerçekleştirdiği iki Pt metal kontak arasına yerleştirilmiş sandviç yapıdaki daha düşük katkılı TiO_2 ve daha yüksek katkılı TiO_{2-x} yarıiletkenleri kullanılarak gerçekleştirdikleri memristörün kesit diyagramı Şekil 2.4'te gösterilmiştir [45].



Şekil 2.4. $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$ Memristor Kesit Diyagramı [45]

HP tarafından üretilen ve Şekil 2.4’te görülen memristör tabanlı elektriksel anahtarın metal oksit katmanlarının altında ve üstünde 2-3 nm kalınlığında ve 40-50 nm genişliğinde Pt metali ile oluşturulmuş kontaklar bulunmaktadır. Altta kalan ve R_{OFF} olarak belirtilen yalıtkan katmandaki Oksijen/Titanyum stekiyometrik oranı 2:1’dir. Üst kısımda kalan ve R_{ON} olarak belirtilen oksijen boşluklarından kaynaklı iletken özellik gösteren katmandır. Bu $x \approx 0.05$ değeri TiO_{2-x} katmanındaki iletkenliğin temel nedenidir. Memristör anahtar yapısının toplam kalınlığı ise yaklaşık 40nm’dir. Yapıdaki yarıiletken anahtar kalınlığı (D) 3-30 nm’dir [45].

Şekil 2.5’te verilen yapıdaki TiO_{2-x} katmanındaki oksijen boşlukları üst katman içerisinde yayılmıştır. Pozitif bir voltaj uygulanması durumunda TiO_{2-x} katmanındaki pozitif (+) yüklü oksijen boşluklarının yalıtkan TiO_2 katmanı içine sürüklenmesine neden olur. Bu hareketlilik, yalıtkan ve iletken katmanlar arasındaki sınırı alt metal kontağa doğru kaydırarak üstteki TiO_{2-x} tabakasının genişlemesine ve bundan kaynaklı da bütün yapının iletkenlik bölgesinin genişlemesine sebep olur. Uygulanan pozitif voltajın artmasıyla aygıtın iletkenliğinin artması doğru orantılıdır. Aygıtı uygulanacak negatif bir voltaj ise TiO_2 katmanı içerisinde pozitif yüklü oksijen boşluklarını çeker. Bu durumda da yalıtkan ve dirençli olan TiO_2 katmanı genişleyecek ve aygıt boyunca yalıtkanlık artacaktır. Yukarıda bahsedildiğinin tersine uygulanan negatif voltaj değeri arttıkça iletkenlik doğru orantılı olarak azalacaktır [45].



Şekil 2.5. $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$ Memristörün çalışması [45]

HP araştırmacılarının ilk fiziksel memristör olarak ortaya koydukları bu aygıtı memristör yapan özellik, aygıtı uygulanan gerilim kesildiğinde oksijen boşluklarının hareketsiz kalarak dağılımın sabit kalmasının sağlanmasıdır. Yani iki TiO_2 katman arasındaki sınır sabit ve belirlidir. Aygıttan akım geçmediği sürece yapı son sahip olduğu direnç değerinde sabit kalır ve bu, durumun hafızada kalması olarak değerlendirilir [45].

2.3. Nanoboyutlu Katı Hal Memristörler

Dirençli anahtarlama üzerine yapılan çalışmalar, yarım asırlık bir geçmişe sahip olan memristör teorisinden daha eskiye dayanmaktadır [46]. Bu çalışmalar temel olarak bu tür cihazların bellek uygulama potansiyeline odaklanmıştır. 2008'de HP Labs, titanyum oksit (TiO_2) ince film aygıtlarındaki dirençli anahtarlama olayını bellek etkileriyle ilişkilendirdi ve bunu fiziksel olarak ortaya koyan $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ yapısını ortaya koydu. Bu tür aygıtların gerçekten Chua'nın bellek modeliyle açıklanabileceğini ve dolayısıyla mantık uygulamaları için kullanılabileceğini öne sürdü [6, 47, 48].

TiO_2 'nin yanı sıra, diğer metal oksitlerde [49], amorf yarı iletkenlerde [50], Mott izolatorlerinde [51] ve organik malzemelerde [52] dirençli anahtarlama etkileri de bildirilmiştir. Geniş malzeme çeşitliliğinin yanı sıra, farklı yapılar[53] ve alt tabakalar[54] mevcuttur. Bahsedilen geniş çeşitler arasında, standart yarı iletken işleme teknolojisi ile uyumlu malzemeler ve işlemler, özellikle CMOS platformuna dayalı yüksek yoğunluklu entegrasyon ile ilgilenmektedir.

2.4. Tungsten Oksit (WO_x) Yarıiletken Metal Oksiti

Önceki bölümde bahsedilen çeşitli kısıtlamalar göz önüne alındığında, tungsten oksit (WO_x) metal oksiti istisnai bir şekilde öne çıkmaktadır. Bunun sebebi olarak bir yandan CMOS teknolojisi ile uyumlu olması, diğer yandan WO_x , biriktirme ve oluşum tekniklerine bağlı olarak oldukça düşük sıcaklıklarda oluşturulabilir olması tungsten oksiti öne çıkarmaktadır [55].

300 °C'ye kadar düşük sıcaklıklar, plazma ile geliştirilmiş oksidasyon, hızlı termal tavlama (RTA)[56] veya basit termal oksidasyon [37, 57] yoluyla W metali oksitlenerek WO_x üretilir. Başka bir teknik olarak WO_x , oksijen içeren bir ortamda bir W metal hedefinden püskürtme yoluyla veya doğrudan bir WO_3 hedefinden püskürtme yoluyla oda sıcaklığında oluşturulabilir [58]. WO_x ayrıca WO_3 tozunun termal buharlaştırılması [59], kimyasal buhar biriktirme (CVD) [60], darbeli lazer ablasyon [61], sol-jel tekniği [62] ve benzeri yöntemlerle de oluşturulabilmektedir.

Uygulamalar ile ilgili olarak, WO_x 'un erken anlayışları metalurjiye dayanıyordu [58, 59]. Daha sonra, WO_x , elektrokromik cihazlarda [59, 62] ve azaltıcı gaz sensörlerinde [63] kullanımı için kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Daha yakın zamanlarda, WO_x organik optoelektronikte şeffaf metal elektrotlar veya yük oluşturma katmanlarında kullanılmıştır [64]. Ayrıca tezimizin konusunu da oluşturan dirençli anahtarlama bellek cihazlarında da kullanıldığı çeşitli çalışmalar mevcuttur [56, 57]. WO_x yarıiletken metal oksiti stokiometri ve morfolojisine bağlı olarak 2,6 eV ile 3,4 eV arasında bant aralığı olan n-tipi yarı iletken bir malzemedir [58]. WO_x stokiometrik olduğunda (yani $x = 3$), daha çok yalıtkandır. Alt stoikiometrik olduğunda (yani $x < 3$), materyal oksijen açısından yetersizdir ve yarı iletken veya hatta metalik hale gelebilir [55]. Elektrik direnci $10^9 \Omega\text{-cm}$ ile $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ arasında değişebilir [57]. Kristal yapı amorf yapıdan birçok kristal yapıya kadar geniş bir aralıkta monoklinik, tetragonal, triklirik, hegzagonal, ortorombik ve kübik kafes yapılarına sahip olabilir. WO_x malzemesinin rengi stokiometriadaki x değeri azaldıkça optik olarak, şeffaftan sarıya ve maviye doğru değişir [65]. Atomik yapısındaki değişiklik sınırlarına bağlı olarak yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel özelliklerinde yapılandırılabilmesine dayalı olarak WO_x , üzerinde çalışmak için oldukça iyi çok yönlü bir adaydır.

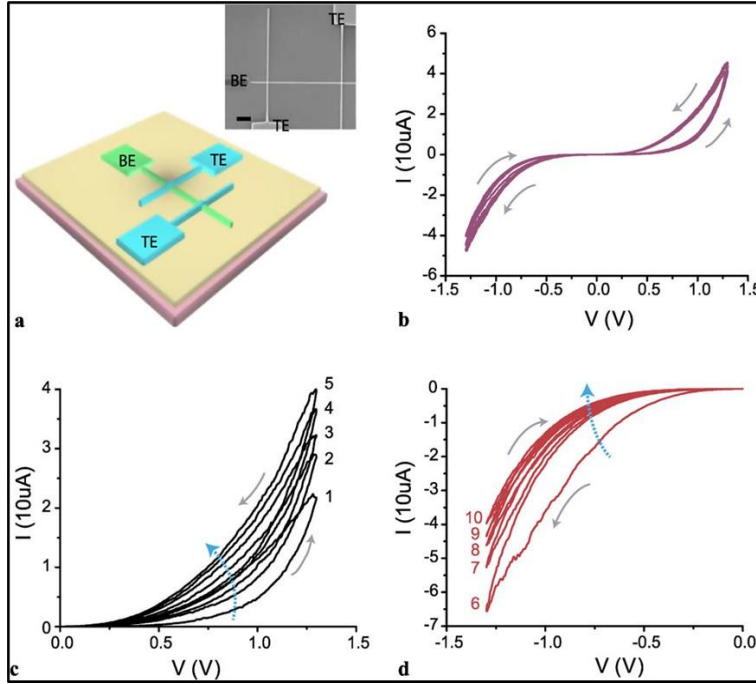
2.5. Tungsten Oksit (WO_3) Tabanlı Memristörler

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, dirençli anahtarlama (RS), farklı fiziksel mekanizmalar kullanan çeşitli malzeme sistemlerinde gerçekleştirilebilir. CMOS teknolojisinden daha iyi yararlanmak için, memristör teknolojisinde de CMOS uyumlu malzeme ve işleme tekniklerinin kullanılması esastır. Entegre devre (IC) teknolojisi geliştirilirken ilgili teknolojinin tarihi boyunca, araştırmacılar ve endüstri metal malzeme seçiminde çok dikkatli davranmış ve araştırma ve üretim maliyetlerinin bir sonucu olarak bu seçilmiş metallere sınırlı kalma konusunda çok sadık olmuştur [66]. Başlangıçta alüminyum (Al) ve tungsten (W) sırasıyla ara bağlantı olarak ve metallere aracılığıyla kullanıldı. $0,35\ \mu m$ düğümün ötesinde, üstün iletkenlik ve elektromigrasyon direnci daha yüksek olması nedeniyle, kimyasal mekanik parlatma (CMP) işlemleri yardımıyla bakır (Cu) tanıtıldı. Cu metaliyle birlikte son yıllarda titanyum (Ti), titanyum nitrid (TiN) ve tantal nitrid (TaN) gibi birkaç başka refrakter metal malzeme kapak katmanları veya metal kapılar olarak kullanıma alındı. Malzeme kabiliyetine ek olarak, memristörler CMOS yongaları ile entegre edilecek olsaydı, hat arkası (BEOL) yarı iletken işleme ayrıca sonraki adımlarda $< 450\ ^\circ C$ 'ye kadar bir sıcaklık limiti oluşturur [56].

Literatürde WO_{3-x} tabanlı memristör çalışmaları son yıllarda artarak devam eden bir ilgi görmektedir. Genel olarak bu ilginin temelinde, tungsten oksit (WO_x), dayanıklılık, stokiometrik esneklik, tamamlayıcı metal oksit-yarı iletken (CMOS) süreç uyumluluğu ve uçucu olmayan doğrultma, ezberleme dahil yapılandırılabilir özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı tungsten oksit malzemesi memristör aygıtlar için umut vadeden malzemeler arasında gösterilmektedir [67].

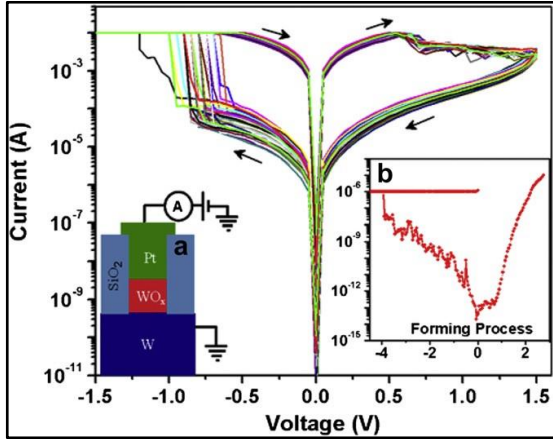
2011 yılında Chang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada memristör aygıtının sinaptik (sinirsel iletim) uygulamalarda kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada deneysel çalışma ile SPICE model adı verilen bir simülatör yardımıyla modellenen WO_x memristör aygıtının karşılaştırmalı olarak özellikleri ortaya konulmuştur. Üretilen ve simülasyonu yapılan aygıtın bellek davranışlarını açıklamak için iletken bölgenin alanını temsil eden bir iç durum değişkeni kullanılarak iyon sürüklenmesi ve difüzyon etkilerini içeren fiziksel bir model önerilmiştir. Bu tür bir aygıt, düşük sıcaklıklarda üretime olanak sağlayan tekniklerle üretilebileceği gibi, sinaptik hesaplamalarda ve analog devre bileşenleri olarak potansiyel uygulamalara sahip olduğu belirlenmiştir. Chang ve arkadaşları bu

çalışmada bellek davranışı, WO_x /kontakt arayüzünde Schottky bariyer emisyonu ve tünel oluşturma arasındaki etkileşimi modüle eden gerilimdeki değişimin oksijen boşluklarının göçüne atfedilebileceğine değinmişlerdir [41].



Şekil 2.6. (a) Bir tungsten oksit bazlı direnç anahtarlama cihazının şeması. Ek— 1×2 çapraz çubuk yapısının SEM görüntüsü (Ölçek çubuğu: $2 \mu m$). (b)–(d) $Pd/WO_3/W$ cihazlarının tipik direnç anahtarlama özellikleri. Tungsten oksit, $400^\circ C$ 'de 3 dakika boyunca saf O_2 içinde RTA ile oluşturulmuştur. (b) Beş alternatif pozitif ve negatif voltajdan $I - V$ süpürme döngüleri. Eğrilerin örtüşmesi, kararlı ve tekrarlanabilir anahtarlama gösterir. (c) Ardışık beş pozitiften $I - V$ iletkenlikte sürekli bir artış gösteren voltaj taramaları (1–5) ve (d) iletkenlikte sürekli bir düşüş gösteren ardışık beş negatif voltaj taraması (6–10). (Oklar anahtarlama polaritesinin yönünü gösterir) [41].

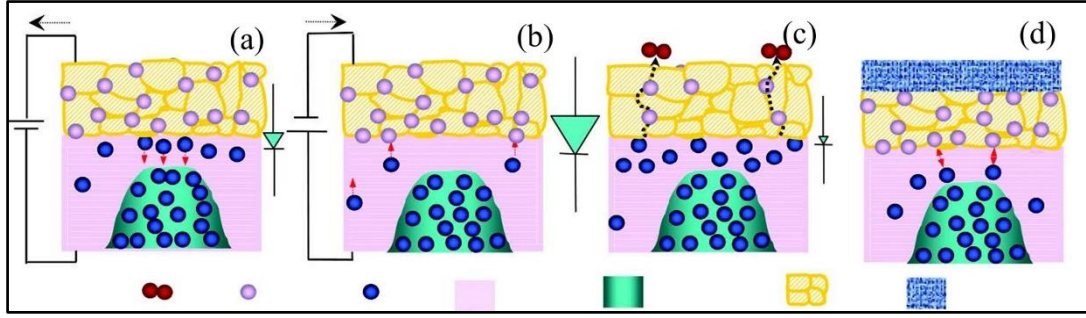
Biju ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışma ile üretilen 30 nm aktif tabaka kalınlıklı $Pt/WO_x/W$ memristör aygıtının uyum akımı veya sıfırlama voltajı ile çok bitli işlem için kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir.



Şekil 2.7. Pt/WO_x/W bellek cihazının şematik gösterimi ve dirençli anahtarlama özellikleri [68]

Şekil 2.7’de şematik gösterimi ve akım-gerilim karakteristikleri gösterilen Biju ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada tamamen oda sıcaklığında üretilmiş bir WO_x RRAM aygıtı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Pt/WO_x/W cihazı iyi tekrarlanabilir direnç durumları, mükemmel, 85 °C’de uzun süre tutma ve hızlı anahtarlama gösterdiği belirtilmiştir. Üretilen aygıtın uygun programlama akımı veya programlama voltajı seçilerek çok bitli uygulama için kullanılabileceği ifade edilmiştir [68].

Yang ve arkadaşlarının 2012 yayınladıkları çalışmada WO_{3-x} tabanlı farklı alt ve üst kontaklara sahip nanoiyonik aygıtların bipolar direnç anahtarlama davranışı sırasında arayüzlerdeki oksijen göçü sürecini incelemişlerdir. Çift kutuplu anahtarlama davranışının yanı sıra aygıt çalışma atmosferinin (hava, vakum ortamı, oksijen gaz ortamı, nitrojen gaz ortamı) incelendiği bu çalışmada Pt/WO_{3-x} üst kontak arayüzü sadece oksijence zengin atmosferde stabil kalmıştır. Buna karşın WO_{3-x}/Pt arayüzündeki çift kutuplu anahtarlama davranışı bütün çalışmada denenen bütün atmosferlerde stabil kalmıştır. Pt üzerindeki x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizine dayanarak, Au/WO_{3-x} arayüzleri, direnç değişimi sırasında oksijen göçü sürecinin esas olarak Pt/WO_{3-x} arayüzü ve Pt üst kontak arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir [69]. Yang ve arkadaşlarının bu çalışmada incelemiş olduğu Pt/WO_{3-x} arayüzündeki oksijen göçü durumlarının şematik gösterimi Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8. Pt/WO_{3-x} üst kontak arayüzündeki oksijen göçü ve redoks reaksiyonunun şematik gösterimi. Pozitif (a) ve negatif (b) elektrik alanı altında Pt/WO_{3-x} arayüzü. Vakumda, Pt'de emilen oksijen boşaltıldı (c). Sağ tarafta sırasıyla pozitif, negatif elektrik alanı ve vakum altında Pt/WO_{3-x} arayüzünün eşdeğer devresi gösterilmektedir. Pt yüzeyinde biriken örtü tabakası oksijenin boşaltılmasını engellemiştir(d) [69].

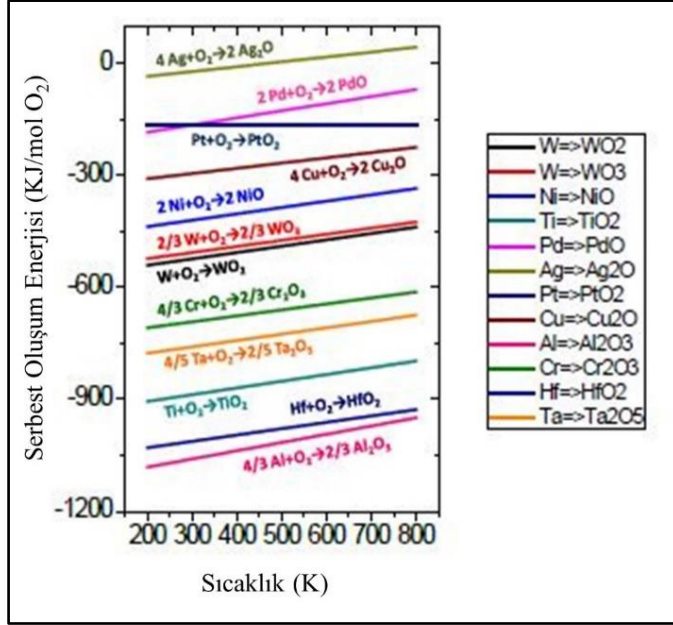
2016 yılında yapılmış olan bir başka çalışmada ise Qu ve arkadaşları, tungsten oksit (WO_x), akredite dayanıklılık (105 döngüden fazla), stokiyometrik esneklik, tamamlayıcı metal oksit-yarı iletken (CMOS) süreç uyumluluğu ve uçucu olmayan doğrultma, ezberleme dahil yapılandırılabilir özellikler de dahil olmak üzere, bellek aygıtları için harika bir aday olarak tanımlamıştır.

Geniş bir gözden geçirme çalışması olarak sunulan araştırmada, tungsten oksit bazlı malzemeler ve bunlarla ilişkili bellek cihazları konusundaki son gelişmeler gözden geçirilmiştir. WO_x malzemesinin biyo-ilhamlı bir yapay sinaps olarak olası uygulaması da vurgulanmıştır [67].

2.6. Memristör Aygıtlarında Elektrot Malzemesinin Etkisi

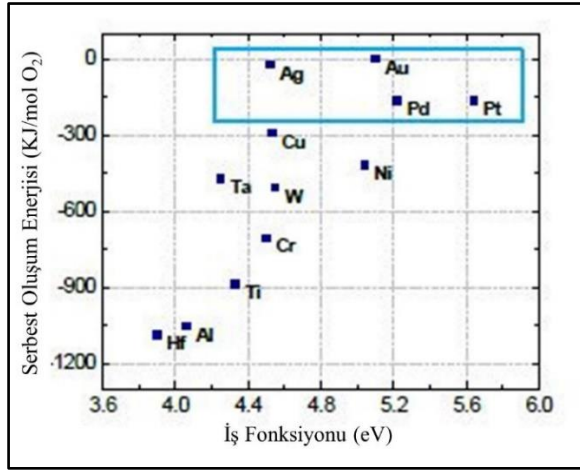
Yarı iletken veya dielektrik malzemelerle temas ettiğinde farklı metallerin farklı tepki verdiği bilinmektedir. Üst elektrot (TE) malzemelerinin TE/WO_x arayüzü üzerindeki etkilerini anlamak için, bir reaksiyonun termodinamik olarak uygun olup olmadığı hakkında bilgi sağlamada bir Ellingham diyagramı yararlıdır [70, 71]. Şekil 2.9'da, WO (WO₂ ve WO₃) çizgilerinin altındaki herhangi bir çizgi, doğal olarak uygun reaksiyonlardır (örn. Al, Hf, Ti, Ta, Cr). WO çizgilerinin üzerinde uzanan herhangi bir çizgi, olumsuz reaksiyonlardır ve bu nedenle kendiliğinden meydana gelmemelidir (örneğin Ag, Pt, Pd). TiO_x/metal arayüzleri üzerine yapılan çalışmalar bu hipoteze çok fazla destek vermiştir [72]. Elektrot ve WO_x arasındaki arayüzey durumları, yüzey adsorpsiyonu ve potansiyel redoks

reaksiyonlarının varlığından dolayı, WO_x /metal arayüz özellikleri, yalnızca metal iş fonksiyonlarından yola çıkarak doğru bir şekilde tahmin edilememiştir. Bunun yerine, oksitlenmekte olan bir metal malzemenin enerji maliyetini ifade eden serbest oluşum enerjisi, cihaz davranışını tanımlamak için daha uygun bir indekstir [73].



Şekil 2.9. Çeşitli WO_x alt oksit reaksiyonları ve diğer metal oksitler için Ellingham diyagramı. Malzemeler için denklemler ve sabitler [74]'dan alınmıştır. Au elementinin enerjisinin pozitifdir ve bu diyagramda gösterilmemiştir.

Serbest oluşum enerjisinin yanı sıra oksidasyon potansiyeli, oksijen afinitesi ve elektronegatiflik de aynı kavramı ifade etmek için kullanılır [73]. Şekil 2.10'da, düşük oluşum enerjili metaller genellikle metal-oksit/metal birleşme noktasında Ohmik iletim gösterirken, yüksek oluşum enerjili metaller prensipte Schottky benzeri doğrultucu iletim gösterir [72].



Şekil 2.10. Yaygın metallerin serbest oluşum enerjileri ve iş fonksiyonları. Kutu içine alınmış metaller, WO_x ile temas halindeyken doğrultucu iletim gösterir. Sabitler [74]'den alınmıştır

Bu tez çalışmasında geliştirilen tüm numuneler için alt kontak altın ile, üst kontaklar ise sırasıyla altın (Au), altın nikel germanyum (AuNiGe) alaşımı ve paladyum (Pd) metali ile gerçekleştirildi.

3. MALZEME VE METOT

Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere, WO_3 malzemesini üretebilmek için farklı teknikler vardır. Saçtırma (sputtering), termal buharlaştırma, termal oksidasyon, plazma ile güçlendirilmiş oksidasyon ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) bu tekniklerden bazılarıdır.

Bu tez çalışmasında ilk olarak radyo frekans (RF) magnetron saçtırma tekniğini kullanarak WO_3 ince filmleri kalibrasyon numuneleri olarak Si alttaşı üzerine elde edildi. Üretilen ince filmler parçalara bölünerek farklı sıcaklıklarda geleneksel tavlama fırınında (CTA) sırasıyla 300, 400, 500, 600 ve 700 °C'de 1 saat tavlandı. Tavlanmamış olarak adlandırılan numunelerden WO_3 ince filminin stekiyometrisi XPS ve SEM-EDS sistemleri kullanılarak belirlendi. Tavlanmamış numuneyi ve tavlama sonrası elde edilen numunelerin yapısal karakterizasyonları için XRD sistemi kullanıldı. Aynı numune setinin morfolojik analizleri için AFM, optik analizleri için de UV-Vis ve PL sistemleri kullanıldı. Kalibrasyon numunelerine yapılan analizlerin detayları ilerleyen bölümlerde verildi.

Kalibrasyon numunelerine yapılan analizler sonucunda memristör uygulamasında aktif katman olarak kullanılacak olan WO_3 filmi seçilen uygun parametreler seçilerek üretildi. Bu bölümün alt bölümlerinde sırasıyla numunelerin tasarımında ve üretilmesinde kullanılan sistemler verildi.

3.1. Numunelerin Tasarımında, Üretilmesinde ve Karakterizasyonlarında Kullanılan Sistemler

3.1.1. Magnetron püskürtme tekniği

İnce film üretim tekniklerinden birisi olan magnetron püskürtme tekniği bir fiziksel buhar biriktirme tekniğidir. Püskürtme tekniği gerek araştırma geliştirme (Ar-Ge) faaliyetlerinde gerekse endüstriyel üretim tesislerinde yoğunlukla tercih edilmesiyle ön plana çıkmaktadır. Püskürtme tekniğinin bu denli tercih edilmesinin en önemli sebepleri kaplama prosesi sürecinin hassas bir şekilde kontrol edilebilir olması ve yüksek tekrarlanabilirliğe sahip bir teknik olmasıdır [75].

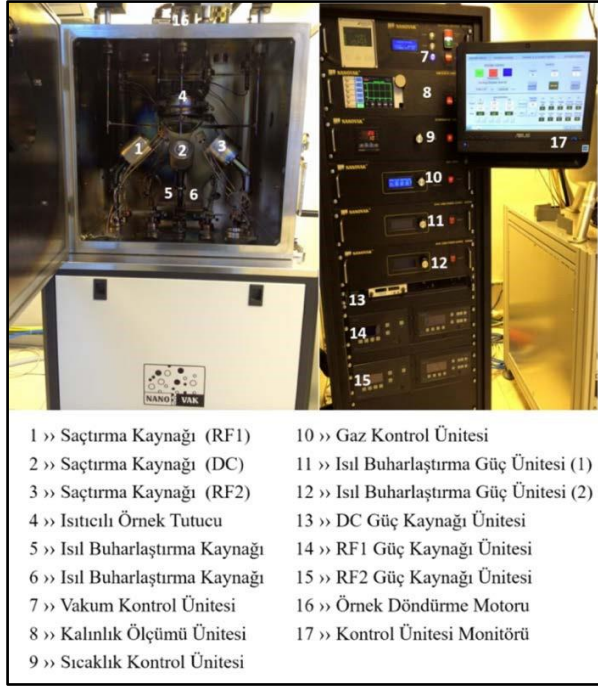
İyonlaştırılmış atomların hedef malzemeye yeterince yüksek enerjiyle çarptırılarak hedef malzeme yüzeyinden kopartılan atom veya moleküllerin alttaş üzerine biriktirilmesi temeline dayanan püskürtme tekniği, yüksek vakum altında gerçekleşebilen bir tekniktir. Yüksek vakumun püskürtme tekniğine sağladığı avantaj atmosferde bulunan istenmeyen gazların kaplama sisteminden temizlenmesini sağlamasıdır. Böylelikle iyonlaşma için ihtiyaç duyulan elektriksel güç daha düşük seviyelerde de yeterli olabilmektedir [76]. Püskürtme malzemesi olarak büyük atom boyutuna sahip bir asal gaz olması sebebiyle genellikle Argon gazı tercih edilmektedir. Plazma ortamının oluşması için Ar gazının iyonlaştırılması gerekir. Bu iyonlaşmayı sağlamak için hedef ile alttaş arasına yüksek gerilim uygulanır. Uygulanan yüksek gerilim ile hedef yakınında oluşan serbest elektronlar hızlanarak argon atomları ile çarpışır ve argon atomlarının pozitif yüklü iyonlaşmasına (Ar^+) neden olur. İyonlaşmış Ar^+ ile serbest elektronlar bir plazma ortamı oluştururlar. Ar^+ atomları negatif yüklenen katot olarak belirlenen hedef yüzeyine hızla çarpar ve hedef malzemedan atomları kopartır. Hedef malzemedan kopan atomlar ise pozitif yüklü anot olarak belirlenmiş alttaş üzerinde ince film halinde biriktirilerek kaplanmak istenen katmanı oluşturur [76, 77].

Oluşturulan ince filmin kaplama hızı ve özelliklerinin proses parametreleri ile kontrolü püskürtme tekniğinin avantajları arasındadır. Vakum ortamına sızdırılan argon gazı miktarı, hedef malzemeye uygulanan güç, alttaş dönme hızı, alttaş ile hedef malzeme arasındaki mesafe gibi değişkenler ile üretilcek ince filmin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel gibi birçok özelliğini kontrollü şekilde değiştirmeye izin verir. Bununla birlikte argon gazıyla birlikte ortama sızdırılan nitrojen ve oksijen gibi gazlarla filmin nitrürlü veya oksitli olması sağlanabilir. Bu tür gazlar reaktif gazlar olarak adlandırılır ve bu gazlarla gerçekleştirilen kaplamalara da reaktif kaplamalar adı verilir.

Püskürtme tekniğinde doğru akım (DC) ve radyon frekans (RF) olmak üzere iki farklı güç kaynağı ile gerilim uygulanabilir. Bunlardan ilki olan doğru akım (DC) püskürtme yönteminde plazma ortamının oluşması için hedef ile alttaş arasına DC gerilim uygulanarak argon atomlarının iyonlaşmasına ve bu atomların hedef malzeme yüzeyinden kaplanacak malzemenin kopartılması sağlanır. DC püskürtme yöntemi ile sadece iletken hedef malzemeleri üzerinden malzeme kopartılabilir. Hedef malzemenin iletken olarak seçilmesi hedef yüzeyine gelen argon atomlarının pozitif yüklenmesine engel olur. Hedef malzemenin yalıtkan bir malzeme seçilmesi durumunda ise yüzeye gelen argon atomları hedef yüzeyinin

pozitif olarak yüklenmesine sebep olur ve plazma ortamının oluşmasına engel olur. Püskürtme tekniğinde kullanılan ikinci ve diğer güç kaynağı ise radyo frekans (RF) güç kaynağıdır. Bu teknik anot ve katodun polaritesinin değişmesi esasına dayanmaktadır. RF püskürtme tekniğinde anot ile katot arasına bir alternatif gerilim uygulanır. Bu alternatif gerilimin her değişmesinde anot ve katodun polaritesi değişmektedir. Polaritenin sürekli değişmesi iletken olmayan bir yüzeyin pozitif olarak yüklenmesine engel olur. RF püskürtme tekniği hem yalıtkan hem de iletken hedef malzemelerinde kullanılabilen bir kaplama tekniğidir [77].

Püskürtme tekniğindeki temel parametrelerden olan iyonlaşmış argon atomları hedef malzeme yüzeyine çarptığında ortamda ikincil elektronlar oluşmaktadır. İkincil elektronların püskürtme tekniğinde avantajı olduğu gibi dezavantajları da görülebilmektedir. Oluşan ikincil elektronların argon atomları ile çarpışarak iyonlaşan argon atom sayısının artmasına ve plazma yoğunluğunun artmasıyla hedef malzemedan kopartılan atomların sayısının artmasına sebep olması avantaj olarak değerlendirilebilir. Hem RF hem de DC püskürtme tekniğinde oluşan ikincil elektronların alttaş yüzeyine ulaşması ile alttaşı ısıtması ve filmin kalitesinin düşmesine sebep olması da dezavantaj olarak değerlendirilebilir. Bu dezavantajlı durumu ortadan kaldırmak için hedef malzemenin arkasına mıknatıslar yerleştirilerek bir manyetik alan oluşturulur. Oluşturulan bu manyetik alanın yardımıyla hedef malzeme yüzeyine saçılan ikincil elektronlar yüzeyden uzaklaştırıldığı gibi, hedef malzeme yakınındaki argon atomlarının daha fazla sayıda iyonlaşmasına sebep olur. Daha fazla sayıda argon atomunun iyonlaşması plazma yoğunluğunun artmasına bu da ince filmin kaplama hızının artmasını sağlar [76-78].



Resim 3.5. Nanovak NVTs-500 eş püskürtme sistemi

Bu tez çalışmasında ince film katmanları, Gazi-FOTONİK'te bulunan Nanovak marka NVTs-500 model eş püskürtme sistemi ile gerçekleştirildi.

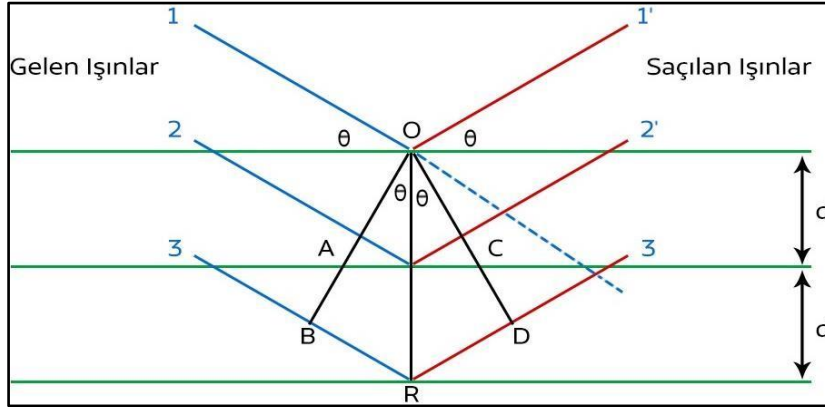
3.1.2. X- ışınları difraktometresi (XRD)

Bir malzemenin elektronları ile malzeme içinden geçen elektromagnetik ışının etkileşimi sonucu saçılmalar meydana gelir. X ışını kristal bir yapıya gönderildiğinde, ışın düzenli kristal yapı tarafından saçılmaya uğratılır. Işının dalga boyu ile kristalin atom merkezleri arasındaki uzaklığın aynı olmasından dolayı, saçılmaya maruz kalan ışınlar birbirlerini etkileyerek ışın şiddetinde değişikliğe sebep olurlar. Bu kırınım olayına X ışını kırınımı denir [79].

X ışını difraktometresi (XRD) ile malzemenin kristap yapı analizi, kristalite boyutları, mikro gerilim hesapları ve faz diyagramı analizi gibi yapı hakkında bilgi veren analizler gerçekleştirilebilir. XRD analizlerinde kullanılan kırınım olayı Bragg Yasası temeline dayanarak çalışmaktadır. Bragg Yasası;

$$n * \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

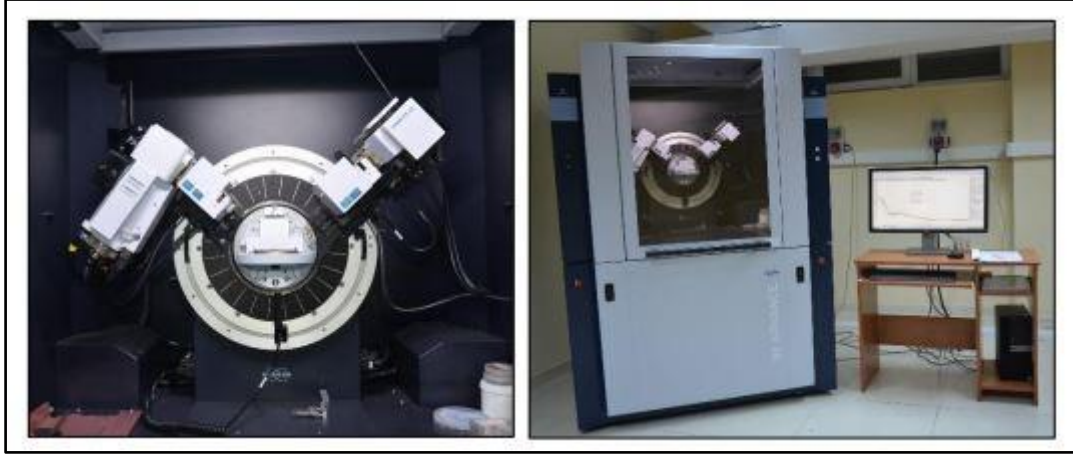
ile verilir. Burada d düzlemler arası mesafe, λ X ışının dalga boyu, θ X ışının yüzeye yapmış olduğu açıdır. Bu yasaya göre kırımına uğrayan X ışınları dedektör yardımıyla toplanarak analiz edilir. Bu analiz sonucu malzemenin içerdiği ilgili element ya da bileşiklere karşılık gelen pik pozisyonları belirlenir. Bragg Yasası'nın şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Bragg Yasası şematik gösterimi

Analizi yapılacak malzemenin üzerine düşürülen X ışınının girişim derinliği 10-100 nm'dir. Bu derinlik üretilen bazı ince filmlerin kalınlığından bile fazladır. Dolayısıyla bu girişim derinliğinin altında bir kalınlığa sahip ince filmlerden de yeterince şiddetli pikler toplanarak sağlıklı veriler elde edilebilir.

Bu tez çalışmasında hazırlanan numunelerin XRD analizleri Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan Resim 3.9'da verilen Bruker D8 Advance markalı XRD sisteminde yapıldı. Numunelerin XRD ölçümlerinde ölçüm aralığı 10-60 derece aralığında seçilmiş, $\lambda=1,54052 \text{ Å}$ dalga boyulu $\text{CuK}\alpha$ ışınları kullanıldı.

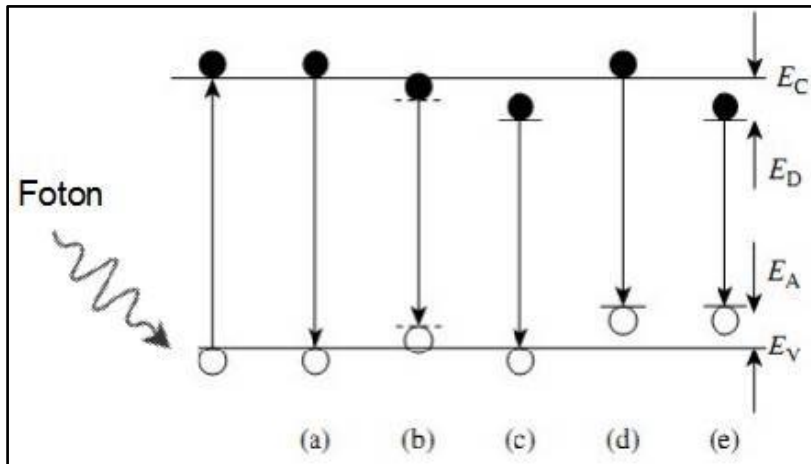


Resim 3.9. Bruker D8 Advance XRD Sistemi

3.1.3. Fotolüminesans (PL) spektroskopisi

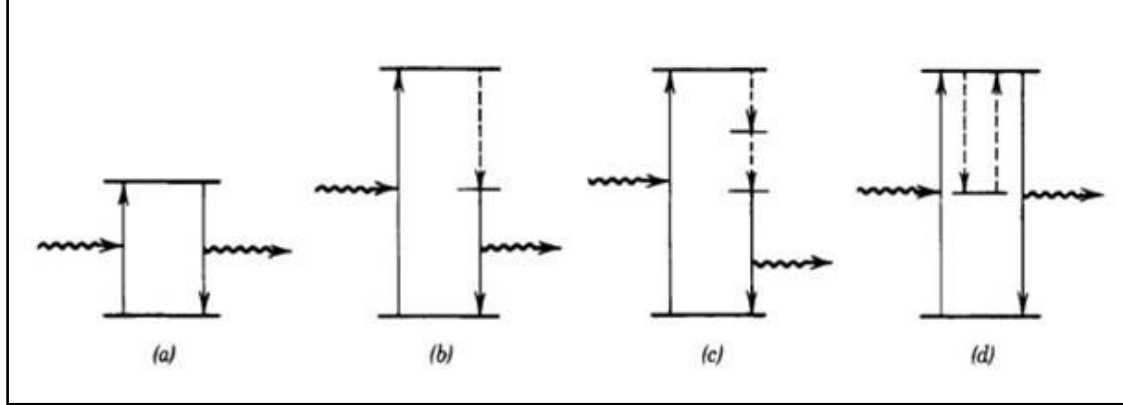
Fotolüminesans tekniği yarıiletkenlerin safsızlıklarının belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir [80]. Yarıiletkene uygulanan harici bir enerji ile atomik seviyedeki elektronların bulundukları seviyeden daha yüksek enerjili bir seviyeye geçişine sebep olabilir. Bu olaya elektron uyarılması denir. Uyarılan elektronlar tekrardan düşük enerjili seviyelere dönüşü sırasında geçiş mekanizmalarının da etkisiyle bir foton yayınlayabilirler. Bu tip bir olaydaki yayılım olayına lüminesans adı verilir [81].

Benzer şekilde bir sistemde yüksek enerjili seviyelerde bulunan bir fotonun soğurularak uyarılmasıyla ve daha sonra kendiliğinden foton yayınlarak düşük enerjili seviyelere geçiş olayına fotolüminesans denir [82].



Şekil 3.4. PL ile gözlenebilen ışımalı geçiş çeşitleri [83]

Şekil 3.4'te gösterildiği üzere değerlik bandındaki bir elektron foton ile uyarıldıktan sonra, tekrardan düşük enerjili seviyelere ya da safsızlarca oluşturulmuş olabilecek donör ve akseptör seviyelerine geçerken ışıma yapabilir. Bu ışımalı geçiş olayları aşağıdaki Şekil 3.5'te gösterildiği gibidir.



Şekil 3.5. Çeşitli enerji seviyeleri arasındaki ışımalı geçiş olayları numuneleri

Şekil 3.5'te gösterildiği üzere yatay çizgiler foton uyarılmasını temsil etmektedir. (b) ve (c)'deki kesikli çizgilerin temsil ettiği gibi ışımasız ara geçişlerin yanı sıra, (d)'deki gibi kendini tekrar eden ara geçişlerinde olduğu seviyelere ışımasız geçişler olabilir.

Fotoluminesans olay asal gazları, inorganik kristaller ve bazı inorganik molekülleri içeren birçok malzemede görülebilir. Buna ilave olarak yarıiletken malzemeler de foton ile uyarılma sonucu luminesans özellik gösterebilmektedirler [84].

Fotoluminesans analizi ile; bant aralığı tespiti, safsızlık seviyelerinin ve kusurların bulunması, rekombinasyon mekanizması ve materyal kalitesi gibi malzeme hakkında yüksek öneme sahip bilgiler edinilebilir.

Tez çalışması kapsamında WO_3 numunelerinin PL ölçümleri, Jobin Yvon Florong-550 sisteminde 50 mW güce sahip He-Cd lazer ($\lambda = 325 \text{ nm}$) uyarıcı ışık kaynağı ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

3.1.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi malzeme yüzeyinden kimyasal analiz yapan gelişmiş bir tekniktir. Hidrojen ve helyum elementleri dışındaki tüm elementlerin tespit edilmesine olanak sağlayarak malzeme yüzeyindeki kimyasal türlerin belirlenmesinde kullanılır. Sisteme entegre çalışabilecek iyi bir spektrometre yardımıyla hidrojen ve helyum atomlarının da varlığı tespit edilebilir. 50eV değerinden düşük enerjili fotonlar ile bir katı madde uyarıldığında değerlik elektron bandından elektron kopmasına neden olabilir. Bu olay Ultraviyole Fotoelektron Spektroskopisi (UPS) olarak tanımlanır. XPS tekniğinde, uyarıcı kaynak olarak çekirdek düzeyindeki elektronlarla etkileşime girebilen yüksek enerjili fotonlar (X-ışınları) kullanılır [85]. Yüksek vakum altında X-ışınları ile uyarılan malzeme yüzeyinden, farklı enerji seviyelerinden kopan elektronlar uyarılır. Uyarılan ve kopan fotoelektronlar analiz edilerek enerjileri bulunur. Bu enerjiye bağlanma enerjisi denir. Bağlanma enerjisi her element için karakteristik olduğundan XPS tekniği malzemenin elementel analizini yapmada güçlü bir tekniktir. Elektronların uyarılması için kullanılan X-ışını kaynakları $MgK\alpha$ ve $AlK\alpha$ 'dır. XPS tekniği ile malzeme yüzeyinden yaklaşık 5nm derinliğe kadar elementel analiz yapılabilmektedir. Buna sebep olarak uyarılma ile koparılan fotoelektronlardan sadece bu seviyelerde olanların detektöre ulaşabilmesi gösterilebilir. XPS tekniği ile elementel analiz yapıldığı gibi, sistemle birlikte kullanılan bir yazılım ile malzemenin kimyasal kompozisyonu ve bağları da analiz edilebilir.



Resim 3.10. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (Omicron)

Tez çalışması kapsamında yapılan XPS analizlerinde Gazi-FOTONİK bünyesinde bulunan Resim 3.10'da gösterilen Omicron marka XPS sistemi kullanıldı. XPS ölçümleri monokromatik olmayan bir Mg Ka uyarma kaynağı ($h\nu = 1253.6$ eV, 10 mA, 10 kV) kullanılarak karakterize edilmiştir. Kullanılan XPS sisteminin temel parametreleri, ışın boyutu, ışın gücü ve emisyon açısı değerleri sırasıyla 10 mm, 25W ve 45 °'dir. Analiz sırasında, ölçüm odasının vakum değeri 10^{-7} Pa'dır. Spektrumların kaydedilmesi için adım aralığı 0.1 eV'dir.

3.1.5. Morötesi-görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi

Belirli bir dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgaların malzeme ile etkileşimi inceleyen UV-VIS spektroskopisi yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte mor ötesi (UV), görünür (VIS) ve yakın kızıl ötesi (NIR) bölgede yayılan elektromanyetik dalgalar kullanılarak analiz yapılır. Bu teknik ile farklı dalga boylarındaki elektromanyetik dalgaların malzeme içerisinden yüzdece ne kadar geçtiği ile geçirgenlik (%T), ne kadar soğurulduğu ile soğurma (%A) ve malzemeden yüzdece ne kadar yansıdığı ile de yansıma (%R) değerleri numunenin arkasındaki bir dedektör ile belirlenir.



Resim 3.11. UV-VIS spektrometresi (Perkin Elmer Lambda 2S)

Bu tez çalışmasında WO_3 ince film katmanlarının UV-VIS analizleri Gazi-FOTONİK bünyesinde bulunan Resim 3.11’de verilen Perkin Elmer Lambda 2S markalı UV-VIS spektrometresi ile 200-1100 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirildi.

3.1.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numune yüzeyine odaklanmış bir elektron demeti ile taranarak numunenin yüzey görüntülerini üreten bir elektron mikroskobu türüdür. İnce film olarak üretilen numuneler, farklı fiziksel ve kimyasal tekniklerle geliştirilmiş yapılar ve biyolojik numuneler kullanım alanlarından sadece bazılarıdır. Numune yüzeyine odaklanan elektron demeti, numune yüzeyindeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyinin topoğrafyasını da içeren çeşitli sinyaller üretir. Bu etkileşimin ürünü olarak ortaya çıkan ikincil elektronların bir dedektör yardımıyla toplanarak işlenmesi ile yüzey görüntüsü oluşturulur. Elektron demeti ile numune yüzeyinin etkileşiminin ürünü olarak ikincil elektronların yanı sıra yüzeydeki atomlarla esnek çarpışmalar gerçekleştirerek geri saçılan elektronlar da vardır. B geri saçılan elektronların çarpışma yaptıkları atomların büyük veya küçük atom numaralı olmaları durumu saçılan elektronlarda bir kontrasta neden olmaktadır. Bu kontrast etkisi kullanılarak yüzeyin stekiyometresi hakkında bilgi edinilebilir. SEM ile ayrıca elektronların yüzey ile etkileşmesi sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının dedektörle analizi sonucu elementel analiz yapmak da mümkündür.

Tez çalışmasında üretilen ince film numunelerine ait FE-SEM görüntüleri maksimum 30kV hızlandırma voltajı, 1 nm çözünürlüğe sahip, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkez Laboratuvarı bünyesinde bulunan Hitachi SU5000 Schottky FE-SEM cihazı kullanılarak kaydedildi. Bir FE-SEM'in standart bir SEM'e göre avantajı kullandığı Field Emission tabancası'dır. FE tabancası elektronları, terionik tabancaya (therionic gun, standart SEM'e) göre, çok daha küçük bir alandan daha küçük bir tabanca ile yayar, böylece enerji nispeten daha küçük bir alana yayılır, bu durum daha yüksek çözünürlük, daha yüksek tutarlılık ve çok daha iyi bir odaklanmaya imkân sağlar. Hitachi SU5000 Schottky FE-SEM cihazına ait görsel Resim 3.12'de sunuldu. Üretilen ince film numunelerine ait FE-SEM görüntüleri 10kV hızlandırma voltajı ve 5-6 mm çalışma mesafesinde kaydedildi. Büyütmeler x100K ve skalaları 500 nm'dir. Ölçüm sırasında uygulanan prob akımı 10kV'da 101 μ A'dır.



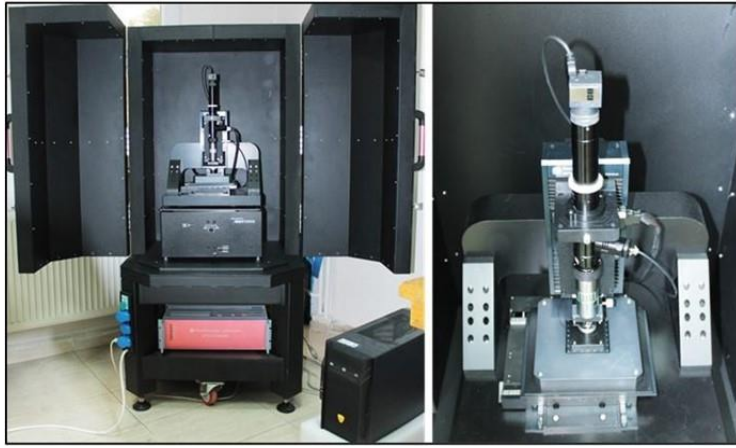
Resim 3.12. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Hitachi SU5000)

3.1.7. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), bir malzemenin yüzey morfolojisi hakkında detaylı bilgi elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir sistemdir. AFM; iğne, kantilever, lazer ışını ve fotodiyot olarak dört temel parçadan oluşur. Atomik boyutlara kadar sivriltilmiş iğne ucu, yüzeye yeterince yaklaştırılır. İğne ile yüzey arasında atomik kuvvetlerin oluşması, iğnenin

bağlı olduğu ve kantilever olarak adlandırılan yay benzeri bir sistem, iğne yüzeydeki tepe ve çukurlar boyunca hareket ederken eğilerek hareket eder. Bu hareketi bir fotodiyot, kantilever üzerinden yansıtılan lazer ışınının yer değiştirmesi olarak algılar. Aynı anda lazer ışınının fotodiyot üzerine düştüğü pozisyonlar kaydedilir. Bu kaydedilen pozisyonlar işlenerek malzemenin yüzey topoğrafisi elde edilmiş olur.

Bu tez çalışmasında üretilen ince film yapılarının yüzey morfolojileri Gazi-FOTONİK bünyesinde bulunan Resim 3.13'te verilen Nanomagnetics marka AFM sistemi $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 'lik alanda alınan ölçümler ile elde edildi.



Resim 3.13. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) (Nanomagnetics)

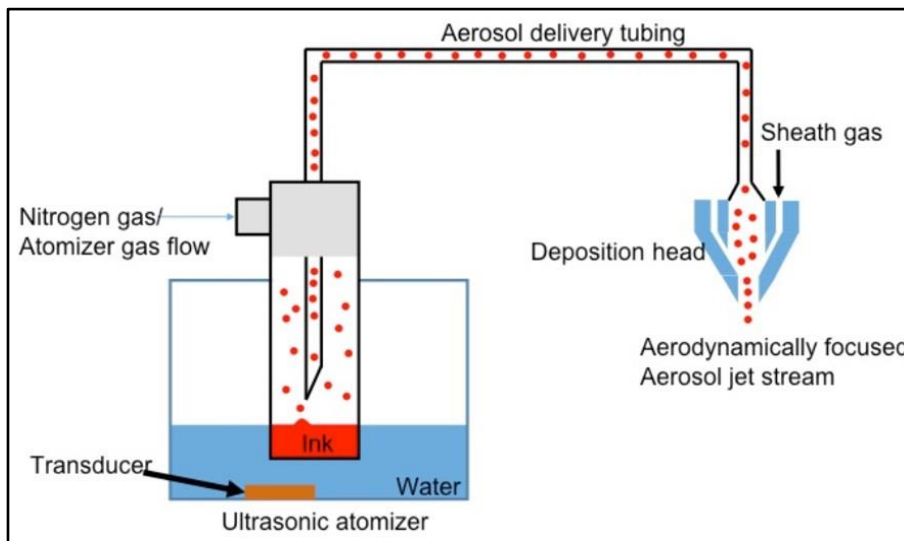
3.1.8. Aerosol jet 5X nano-mürekkepli baskı sistemi

Aerosol Jet 5X nano-mürekkepli baskı sistemi, OPTOMECH firması tarafından üretilen nano-mürekkepli baskı sistemidir. Bu sistem 5 eksenli hareket kabiliyetine sahip olup, 3 boyutlu yüzeyler üzerine baskı yapabilmektedir. Sistemin çalışma prensibi temel olarak, kullanılan nano-mürekkepten mikro boyutlarda ($2\ \mu\text{m}$ - $4\ \mu\text{m}$) damlacıklar oluşturmaları ve bu damlacıkları taşıyıcı gaz yardımı ile (N_2) altta yüzeyine taşınmasına dayanmaktadır. Mikro parçacıkların üretiminde pnömatik ve ultrasonik olmak üzere iki farklı atomizer kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında baskı almak için ultrasonik atomizer kullanılmıştır.

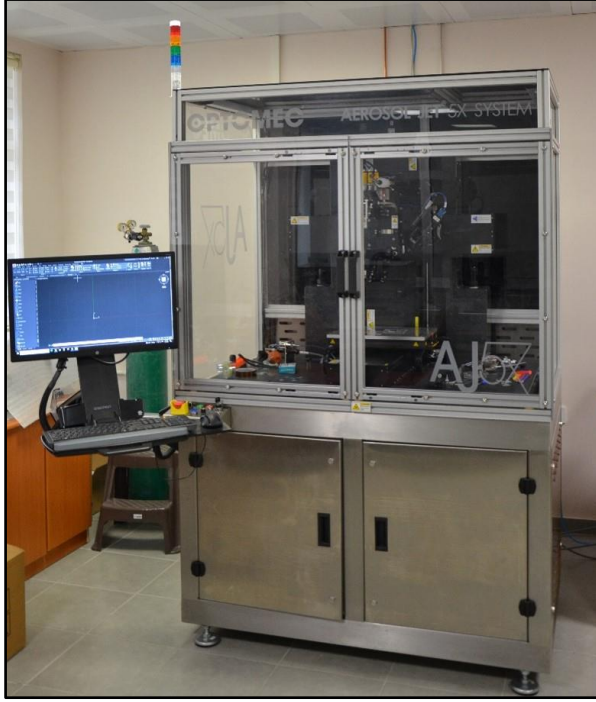
Şekil 3.1'de ultrasonik atomizerin şematik gösterimi görülmektedir. Ultrasonik titreştirici tarafından üretilen titreşimler, mürekkebin yüzeyine farklı boyutlarda mikro damlacıklardan oluşan bir sisin oluşmasına sebep olur. Bu damlacıklardan Azot gazı ile taşınamayacak kadar

büyük olanlar mürekkep haznesinin duvarına çarparak haznedeki mürekkebe geri dönerken, taşınabilecek boyutta olanlar azot gazı ile nozula doğru yönlendirilir. Taşıyıcı gaz ile birlikte nozula yönlendirilen mikro mürekkep damlacıkları, nozula ulaştıklarında “Sheat” gaz (N_2) tarafından sarılırlar. Bu gaz taşıyıcı gaz ile beraber taşınan mikro damlacıkların etrafında kalkan benzeri bir yapı oluşturarak, mürekkep ile nozulun duvarları arasında ki teması keser. Fakat ana kullanım amacı bu değildir. Bu gaz mürekkep ve taşıyıcı gaz karışımının etrafında girdap benzeri bir yapı oluşturarak, nozuldan çıkan mürekkebin ve dolayısı ile basılacak olan çizginin genişliğinin kontrol edilmesini sağlamaktadır. Bu sayede 10 μm genişliğinde çizgiler elde edilebilmektedir. Bunların yanında ise, taşıma sırasında mikro damlacıkların sahip oldukları solventin büyük bir miktarını kaybetmelerinden dolayı, taşıyıcı gaz mürekkep haznesine ulaşmadan önce, içi solvent ile dolu olan “bubler” içinden geçirilerek mikro damlacıklara ekstra solvent taşınması sağlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında kullanılan ve Resim 3.1’de gösterilen maskelerin tasarımları ve üretilmesi Gazi-FOTONİK bünyesinde bulunan OPTOMEK Aerosol Jet 5X nano-mürekkepli baskı sistemi ile gerçekleştirildi. Fotolitografi tekniğinde kullanılacak olan maskelerin üretimlerinde ultrasonik atomizer kullanılarak mürekkep aerosol formuna dönüştürüldü. Aerosol formdaki mürekkebin taşınmasında azot gazı kullanıldı. 100 μm çapındaki yazma ucu kullanılarak, 1mm/s hızda 10 μm çizgi genişliği ile baskı yapıp maske üretildi.



Şekil 3.1. Ultrasonik atomizerin şematik gösterimi



Resim 3.1. OPTOMECA Aerosol Jet 5X nano-mürekkepli baskı sistemi

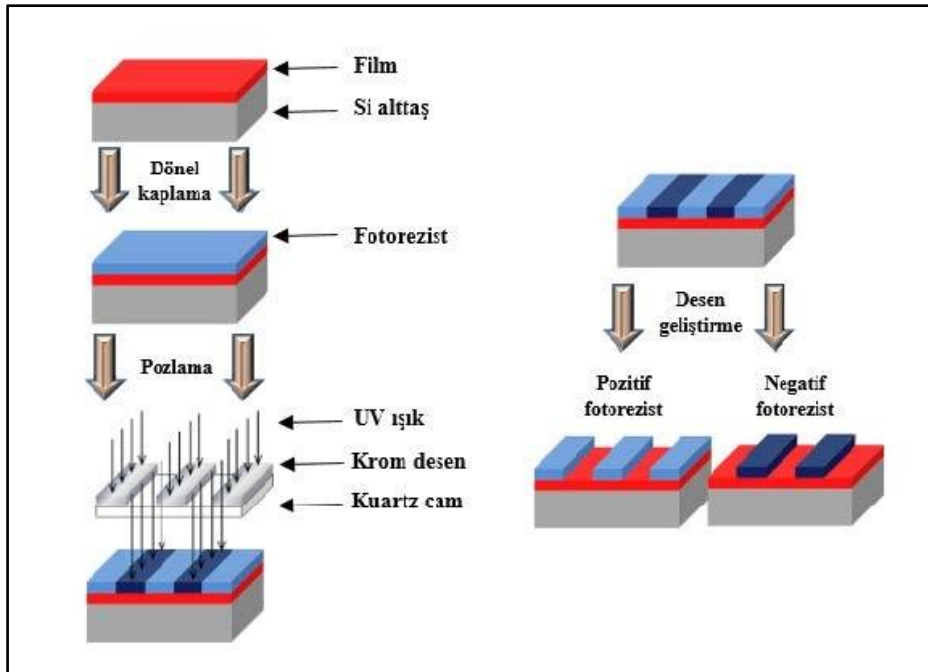
3.1.9. Fotolitografi tekniği

Optik litografi veya UV litografi olarak da adlandırılan fotolitografi, mikrofabrikasyonda parçaları ince bir film veya bir alttaş yığını üzerinde desenlemek için kullanılan bir işlemdir. Bu işlemde; hazırlanmış foto maskedeki desen fotorezist (PR) adı verilen özel dalga boylarındaki ışığa duyarlı polimer bir madde ile bir yüzey üzerine aktarılır. Bu aktarma işlemine pozlama adı verilir. Pozlama işlemi sonrasında çeşitli kimyasallar ile pozlanan bölgenin aşındırılması ile istenilen desen alttaş üzerine işlenebilmektedir. Pozlamaya ve maske ile yüzeyin birbirleri üzerine hizalanmasının gerçekleştirildiği maske hizalama (mask aligner) sisteminde kullanılan pozlama kaynaklarına göre litografi çeşitleri değişmektedir. Pozlama kaynağındaki parametrelere göre değişen litografi çeşitleri Çizelge 3.1’de verildi.

Çizelge 3.1. Pozlama kaynağı parametrelerine göre litografi çeşitleri

Pozlama Yöntemi	Kullanılan Kaynak	Litografi Çeşidi
UV ışık	$\lambda=157-436$ nm	Fotolitografi
X-ışınları	$\lambda=0,4-5$ nm	X-Işını Litografisi
Elektronlar	$E=10-100$ keV	Elektron Demet Litografisi
İyonlar	$E=50-200$ keV	İyon Demet Litografisi

Litografi işleminde kullanılan pozlama yöntemi morötesi (UV) ışık kaynağı olarak seçildiğinde işlem fotolitografi olarak adlandırılır. Fotolitografideki pozlama basamağında kullanılan ışık kaynağının dalga boyu 365 nm'dir. Bu dalgaboyuna sahip ışık, UV ışık olarak adlandırılmaktadır. Sırasıyla; numune temizliği, alttaş yüzeyine PR kaplanması, PR içindeki çözücülerin buharlaşması için tavlama (1. bake out), pozlama ile desenin alttaş yüzeyine transferi ve bazı durumlarda gerekiyorsa pozlama işlemi sonrasında yapılan tavlama ve desenin geliştirilmesi işlemleri temel bir fotolitografi işleminin adımlarıdır. Fotolitografi işleminin ilk basamağında kullanılacak fotomaskenin yüksek optik geçirgenliğe sahip bir cam üzerine opak bir metal ile (Cr, Ag vb.) üretilmesi vardır. Fotomaskelerin üretilmesinden sonra kimyasal temizliği yapılmış olan alttaşlar dönel kaplama (spin coating) sistemi ile fotorezist kaplanır. Fotorezist malzemesinin yüzeye kaplanmasını ardından numuneler ısıtıcı tabla üzerinde tavllanır. Bu tavlamanın amacı fotorezist içerisindeki çözücü malzemelerin buharlaştırılması ve fotorezistin yüzere daha iyi tutunmasını sağlamaktır. Tavlama adımından sonra numune maske hizalama sistemine alınarak kullanılacak olan fotomaske ve numune yüzeyi birbirleriyle hizalanır. Daha sonra UV ışık ile pozlama adımı gerçekleştirilir. Pozlanan bölgelerin desen geliştirilmesi developer adı verilen bir çözelti içerisinde yapılır. Developer içerisinde çözünen pozlanmış bölgeler sonrasında hedeflenen desen numune yüzeyine işlenmiş olur. Temel fotolitografi süreçleri Şekil 3.2.'de özetlendi [86].



Şekil 3.2. Temel fotolitografi adımları

3.1.10. Fotolitografi sistemleri

Tez çalışmasında hazırlanan numunelerin üst kontaklarının uygun geometride ve düzenli olarak gerçekleştirilmesi için yapılan fotolitografi işlemleri Gazi-FOTONİK'te bulunan sistemler kullanılarak yapıldı. Fotolitografi işlemi esnasında kullanılan malzemeler ve sistemler aşağıda detaylı olarak tanıtıldı.

Fotomaske, memristör yapısının üst yüzeyinde oluşturulacak metal kontakların noktasal şeklini içermektedir. Kontak çapları malzemeden yapılacak elektriksel analizler için önemli bir parametredir. Oluşturulmak istenen üst metal kontakların çapları 200 ve 500 mikrondur. Tez çalışmasında kullanılan fotomaske Gazi-FOTONİK'te bulunan Aerosol Jet 5X nano-mürekkepli baskı sistemi ile Ag metalinin istenilen desende temiz cam yüzeyine basılarak gerçekleştirildi. Üretilen fotomaske negatif fotorezist kullanımına uygun şekilde tasarlandı. Fotomaske oluşturulurken kullanılan gümüş metalinin cam yüzeydeki kalınlığı yaklaşık 1 mikrometredir.

Tez çalışmasında üst metal kontakların kalınlık hedefleri 150 nm'dir. Bu kalınlıkta metal kontaklar elde edebilmek için gerçekleştirilen fotolitografi işleminde uygun parametreler kullanmak önemlidir. Fotorezist kalınlığı, fotolitografi sonrası metalizasyon işlemi ile gerçekleştirilmek istenen metal kontak kalınlığından az olmamalıdır. Bu bilgiler doğrultusunda tez çalışmasında negatif bir fotorezist türü olan MicroChemicals markasına ait AZ nLof-2070 isimli fotorezist malzemesi kullanıldı. Kullanılan fotoreziste ait teknik detaylar ve tez çalışmasında kullanılan parametreler Çizelge 3.2'de verildi.

Çizelge 3.2. AZnLof-2070 fotorezistine ait teknik bilgiler

Özellik	Açıklama
Fotorezist Türü	Negatif
Pozlama Kaynağı	i-line (365 nm)
Dönel Kaplama Kalınlığı	2-12 μm (2000 rpmde 5 μm)
Viskozite	~500 cSt
Pozlama Öncesi Tavlama	110 °C'de 90 sn
Pozlama Sonrası Tavlama	110 °C'de 90 sn
Desen Geliştirme Çözeltisi	AZ400K
Kaldırma Çözeltisi	Aseton veya DMSO (Dimetil Sülfoksit)

3.1.11. Dönel kaplama sistemi

Dönel kaplama (spin coating) sistemi, numune yüzeyine belirli bir viskoziteye sahip akışkan bir malzemenin damlatılarak, numunenin yüksek hızda döndürülmesiyle ince film kaplamasını sağlayan bir üretim tekniğidir. Fotorezist malzemelerin numune yüzeyine kaplanmasında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Tez çalışması kapsamında yapılan fotorezist kaplamaları Gazi-FOTONİK'te temiz oda şartlarında bulunan Resim 3.2'de gösterilen SUSS MicroTec marka Delta-6RC model dönel kaplama sistemi kullanıldı. 6000 rpm'e kadar dönme hızı ayarlanabilen sistem, numune yüzeylerinin homojen kaplanmasına olanak sağlamaktadır. Artış hızı ve dönme sürelerinin kullanıcı tarafından kontrol edilebilen sistemin numune tutucu kısmı numunelerin sabit kalabilmesi için sisteme bağlanmış mekanik pompa ile vakumlanabilmektedir. Tez çalışması kapsamında dönel kaplama sistemi kullanımı süresince parametreler 4000 rpm, 4 ramp ve 40 saniye olarak uygulandı.



Resim 3.2. SUSS MicroTec Delta-6RC dönel kaplama sistemi

3.1.12. Isıtıcı tabla

Isıtıcı tabla, dönel kaplama ile numune yüzeyine kaplanan fotorezist malzemesinin içerisindeki çözücülerini buharlaştırarak fotorezistin yüzeye tutunmasını artırmak için kullanılır. Tez çalışması kapsamında kullanılan ısıtıcı tabla, Gazi-FOTONİK bünyesinde bulunan ve Resim 3.4 ile verilen WiseStir MSH-20D ısıtıcı tablasıdır. Manyetik karıştırıcı özelliğine de sahip olan bu sistem 400 °C'ye kadar ısıtma işlemi yapabilmektedir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan numuneler Çizelge 3.2'de de verildiği gibi, ısıtıcı tablada 110 °C'de 90 saniye boyunca ısıtma işlemine tabii tutuldu.

3.1.13. Maske hizalama sistemi

Fotolitografi tekniğinin en temel cihazı maske hizalama (mask aligner) sistemidir. Maske hizalama sistemi, fotomaske ile fotorezist kaplı numune yüzeyinin birbirlerine göre hizalanmasını ve UV ışık ile pozlanmasını sağlamaktadır. Sabit fotomaske pozisyonu altında, x,y ve z eksenlerinde hareket edebilen numune tutucu bölgesi mekanik pompa yardımıyla pompalanarak numunenin hizalanması ve pozlanması esnasında istenmeyen kaymalara sebep olmasını engeller. Maske hizalama sistemindeki pozlamada kullanılan UV ışık kaynağı, optik bir yol üzerinden numune yüzeyine gönderilmektedir.

Tez çalışması kapsamında fotolitografi işlemlerinde kullanılan Resim 3.3'te gösterilen SUSS MicroTec MJB4 maske hizalama sistemi Gazi-FOTONİK bünyesinde bulunmaktadır.



Resim 3.3. SUSS MicroTec MJB4 maske hizalama sistemi

Sistemde kullanılan Hg-Arc pozlama lambası 365 nm dalga boyuna sahiptir. Sistem üzerinde 3 ekseninde hareket edebilen optik mikroskop bulunmaktadır. Bu sistem yardımıyla elde edilen çözünürlük, yüzey ve çevre şartları göz önüne alınarak vakum kontak modunda $<0,8 \mu\text{m}$, yumuşak kontak modunda $2 \mu\text{m}$, ve sert kontak modunda $1 \mu\text{m}$ civarındadır. Desenin istenilen kalitede oluşturulması için yüksek hassasiyetle işlem yapılan fotolitografi sistemi temiz oda şartları altında çalışmaya alınmıştır. Tez çalışması kapsamında üretilen numunelerin fotolitografi işlemlerinde yumuşak kontak modunda pozlama süresi 25 saniye olarak uygulandı.

Gazi-FOTONİK bünyesinde bulunan ve tez kapsamında yapılan fotolitografi işlemlerinde kullanılan tüm sistemler Resim 3.4'te verildi.



Resim 3.4. Gazi-FOTONİK bünyesinde temiz oda ortamında kullanılan fotolitografi sistemleri

3.1.14. Termal buharlaştırma sistemi

Buharlaştırma tekniği metalizasyon işlemlerinde yaygın olarak tercih edilen bir tekniktir. Melal malzemeler, vakum ortamında tungsten (W) potalar içerisinde, potanın kutupları arasına uygulanan yüksek akım sayesinde buharlaştırılarak alttaş üzerine biriktirilir. Buharlaştırma tekniği homojen kaplamalar gerçekleştirmeye imkân vermektedir.

Bu tez çalışmasında memristor yapısının alt ve üst kontakları farklı metaller ile Gazi-FOTONİK'te bulunan ve Resim 3.6'da verilen Nanovak marka NVTH-350 model termal buharlaştırma sistemi ile gerçekleştirildi. Sistemde sıralı ya da eş-buharlaştırmaya olanak veren 4 adet bağımsız pota ve güç kaynakları bulunmaktadır. Bu sayede farklı metal malzemeler katman katman ya da eş buharlaştırma yapılarak alaşım filmler elde edilebilmektedir. En fazla 4 inç çapındaki numunelerin yüklenebileceği, 3-30 rpm arasında döndürme özelliğine sahip numune tutucu sistem içinde konumlandırılmıştır. Au, Ti, Pt, Ag, Al gibi metallerin ve AuZn, AuNiGe, NiC gibi metalik alaşımların buharlaştırılabildiği sistem, 10^{-7} Torr mertebesinde vakum altına alınabilmektedir. Bu özelliklere ilave olarak kaplama esnasında alttaşın ısıtılması opsiyonu da sağlayan sistemin numune tutucusu 400°C'ye kadar ısıtılabilir.



Resim 3.6. Nanovak NVTH-350 termal buharlaştırma sistemi

Nanovak NVTS-500 sistemi ile üretilen WO_x metal oksit katmanlarının alt ve üst metal kontakların kaplamaları Au, AuNiGe metalleri ile termal buharlaştırma sistemi ile gerçekleştirildi. Au metali; parametreleri 250W güçte 5 rpm dönüş hızıyla 10 dakika sürede kaplandı AuNiGe metal alaşımı ise 300W güçte 5 rpm dönüş hızında 12 dakika sürede kaplandı. Termal buharlaştırma sisteminde yapılan tüm kaplamalarda taban basıncı $\sim 10^{-6}$ Torr'dur. Kaplama esnasında sistemin basıncı her kaplama için $\sim 10^{-5}$ Torr mertebesinde tutuldu.

3.1.15. Hızlı termal tavlama (RTA) sistemi

Hızlı termal tavlama (RTA) sistemi, vakum ortamında halojen lambalar vasıtasıyla yüksek sıcaklara ($\sim 1000^\circ\text{C}$) hızlı bir şekilde çıkabilen ve benzer şekilde hızlı soğumaya imkân veren bir tavlama fırınıdır. Bu tez çalışmasında alt kontakların Au metali ile termal buharlaştırma sistemi ile gerçekleştirilmesinden sonra metal katmanın omikleştirilmesi için yaklaşık $\sim 10^{-6}$ Torr vakum altında 350°C 'de 2 dakika Resim 3.7'de verilen RTA sisteminde tavlandı.



Resim 3.7. Hızlı termal tavlama (RTA) sistemi

3.1.16. Profilometre sistemi

Profilometre sistemi, genellikle farklı teknikler ile üretilmiş ince filmlerin kalınlıklarının belirlenmesinde kullanılan seviye farkı ölçüm sistemidir. Bir tarayıcı iğnenin, yüzeyinde gezindiği alttaşın ince film kaplı olan yüzey ile kaplı olmayan yüzey arasındaki farkın mekanik olarak ölçülmesi ile film kalınlığının belirlenmesi esasına dayanır. Ölçüm yapılacak numune, yatayda iki ekseninde hareket edebilen bir tabla üzerine yerleştirilir. Tarama mesafesi, tarama iğnesinin yüzeye uygulayacağı güç ve tarama hızı gibi parametreler bir program ile belirlenerek ölçüm işlemi gerçekleştirilir. Profilometre yardımıyla ince filmlerin tek doğrultuda film kalınlıkları belirlenebildiği gibi, ince film kaplı alttaş yüzeyinde haritalama modunda kullanılarak da yüzey homojenliği, pürüzlülük değişimi gibi çeşitli morfolojik bulgular elde edilebilir.

Bu tez çalışması kapsamında alınan profilometre ölçümlerinde Gazi-FOTONİK bünyesinde bulunan Resim 3.8’de gösterilen iğne (stylus) tip Veeco Dektak-150 profilometre sistemi kullanıldı.



Resim 3.8. Veeco Dektak-150 profilometre sistemi

3.1.17. İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS)

İkincil iyon kütle spektroskopisi tekniği, numunenin elementel özelliklerinin tespitinde güvenilir olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknik numune yüzeyine odaklanmış, enerjisi keV mertebesinde olan birincil iyonlar yardımıyla yüzeyden kopartılan ikincil iyonların bir kütle spektroskopisi yardımı ile tespit edilmesi esasına dayanır. Birincil iyon kaynağı olarak hem pozitif hem de negatif iyon kaynağı kullanılır. Pozitif iyon kaynağı olarak Sezyum (Cs) negatif iyon kaynağı olaraksa Oksijen (O) kullanılmaktadır. SIMS tekniği ile özellikle katman sayısı birden fazla olan yapıların her bir katmanındaki elementel analizin yapılması için güvenilir tekniklerdendir.



Resim 3.14. İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS)

Bu tez çalışması kapsamında üretilen CTS1640 ve CTS1641 kodlu çok katmanlı numunelerin elementel analizleri Gazi-FOTONİK'te bulunan Resim 3.14'te gösterilen Hiden Analytic marka SIMS sistemi ile Sezyum (Cs) ve Oksijen (O) kaynakları kullanılarak gerçekleştirildi. Buradaki "CTS" isimlendirmesi ince filmlerin kaplamalarının gerçekleştirildiği Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi kaplama laboratuvarındaki magnetron püskürtme sisteminde kaplanan numuneler için verilmiş bir kütüphane kodudur.

3.1.18. Akım-gerilim (I-V) ölçüm sistemi

Bu tez çalışmasında üretilen memristör yapılarının I-V ölçümleri Gazi-FOTONİK'te bulunan Resim 3.15'te verilen Keithley 4200 SCS yarıiletken karakterizasyon sistemi ile alındı. 1A-20W maksimum gücüne ve 100mA-2W minimum gücün ayarlanabilen sistemde, elde edilen eğriler ve hesaplanacak elektriksel parametreler, sisteme entegre olarak çalışan bir yazılım tarafından işlenmektedir.

Sistemde numune yerleştirilebilecek 6 inç çapında tamamen iletken (alt kontaklı numunelerin doğrudan temasına olanak verecek şekilde) bir tabla ve 4 ayrı bağlantı alınabilen altın uçlu ve malzemeye zarar vermeyecek şekilde tasarlanmış yaylı pimlere sahiptir. Sistem sahip olduğu bu ölçüm istasyonu ile hem karanlıkta hem de aydınlıkta ölçüm yapmaya imkân vermektedir.

Tez kapsamında alınan akım-gerilim ölçümleri her numunenin I-V grafiklerinin altında verildi.



Resim 3.15. Keithley 4200 SCS I-V sistemi

4. WO₃ İNCE FİLM NUMUNELERİNİN ÜRETİLMESİ VE ANALİZLERİ

Memristör cihazı için kullanılacak metal oksit malzemesi WO₃ olarak seçilmiştir. Bu seçim doğrultusunda nihai kaplamaları belirlemek için birçok kaplama yapıldı. Bu kaplamalarda denenen farklı parametreler kaplama gaz basıncı, kaplama gücü, dönme hızı ve ince film kalınlıklarıdır. Bu parametrelerin değiştirilerek denenmesi sonucu belirlenen optimizasyon değerleri ile ince filmlerin kaplamaları gerçekleştirildi. Öncelikle WO₃ ince film, RF Magnetron Püskürtme Sistemi ile silikon (Si) alttaşlar üzerine biriktirildi. Si alttaş temizlemek için RCA temizleme tekniği kullanıldı [87]. Temizleme işleminden sonra Si alttaş ultrasonik banyoda deiyonize suda durulandı. %99,99 saflıkta nitrojen gazı ile kurutulan alttaş, vakum odasına yüklendi. Vakum odası, $\sim 10^{-6}$ torr'luk bir taban basıncına ulaşana kadar aşağıya pompalandı. Püskürtme için %99,95 saflıkta ve 2" çapında WO₃ hedefi kullanıldı. WO₃ filmi 100W, 30 mtorr Ar basıncı, 5 rpm ve oda sıcaklığında kaplandı. Kaplamanın ardından Si alttaş dikkatlice 6 parçaya bölündü. Film kalınlığını belirlemek için Stylus tipi bir profilometre (Veeco-Dektak 150) kullanıldı. Bölünen parçalardan bir tanesi ayrılarak geri kalan 5 parça sırasıyla 300, 400, 500, 600 ve 700 °C'de geleneksel bir ısıtılma fırınında (CTA) 1 saat ayrı ayrı tavlandı.

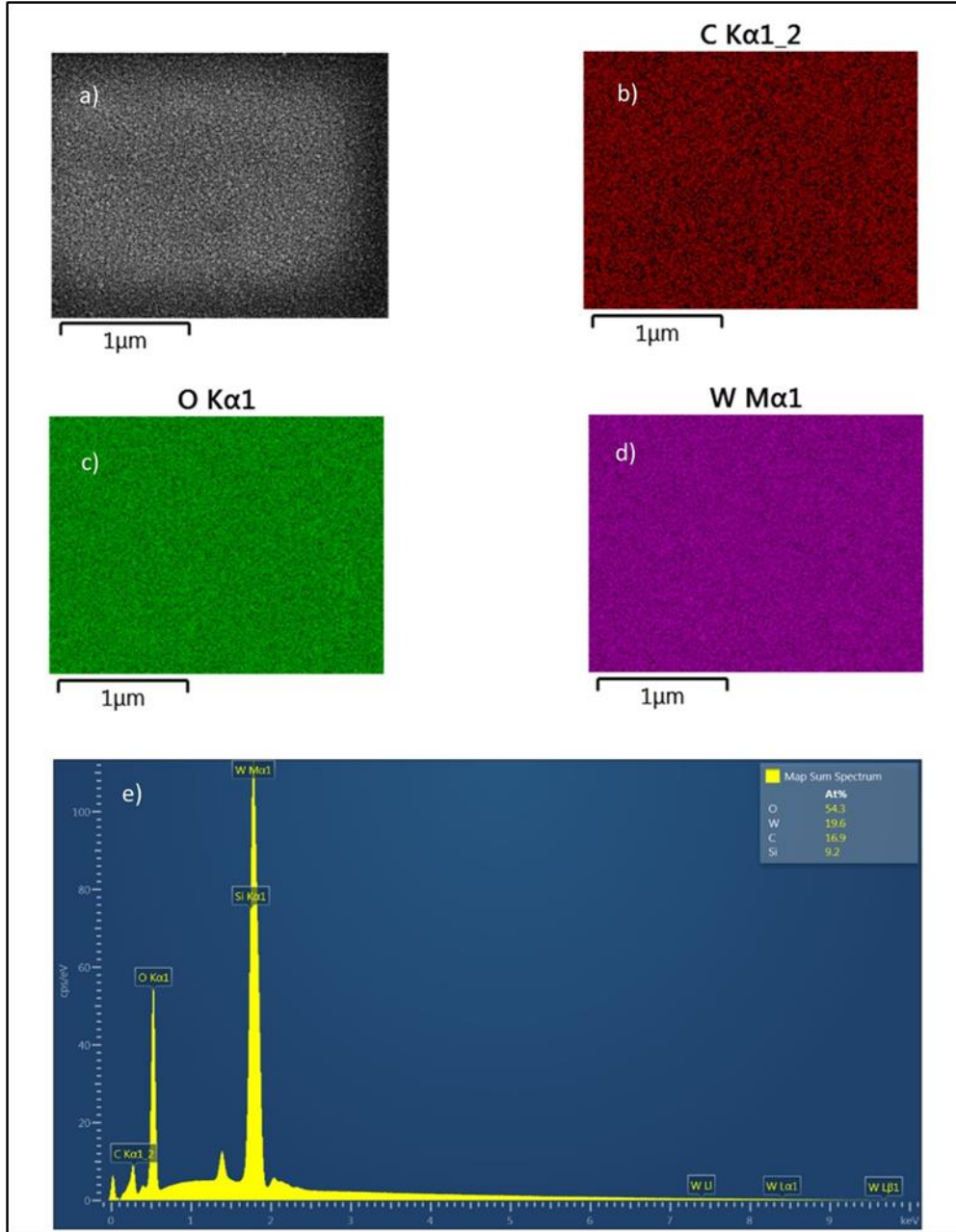
Yapının oluşumunu gözlemlemek için oda sıcaklığında kaplanmış olan ve tavlınmamış olarak adlandırılan numunenin SEM-EDS (HITACHI SU5000) ve XPS (Omicron MgK α eksitasyon kaynağı ($h\nu = 1253.6$ eV)) analizleri yapıldı. Tavlınmamış ve tavlınmış numunelerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini analiz etmek için, sırasıyla XRD (Bruker D8 Advance ($\lambda = 1.54178$ Å) ve CuK α 1 X-ışını kaynağı) AFM (NanoMagnetism Instruments Ltd., Oxford, UK), UV -Vis Spektrometre (HITACHI UV 2600) ve PL (50 mW HeCd lazerli ($\lambda = 325$ nm)) PL (Jobin Yvon Fluorolog-550 PL sistemi) sistemleri kullanıldı.

4.1. Tavlınmamış WO₃ Numunesinin Stokiyometrik Analizi

Bu tez çalışmasında tavlınmamış WO₃ numunesinin stokiyometrisini belirlemek için SEM-EDS ve XPS ölçümleri yapıldı.

SEM-EDS yöntemi, kaplanmış numunenin nicel temel mikro analizlerinin belirlenmesine yardımcı olur. Element haritası taramasının EDS analizinin sonuçları Resim 4.1'de

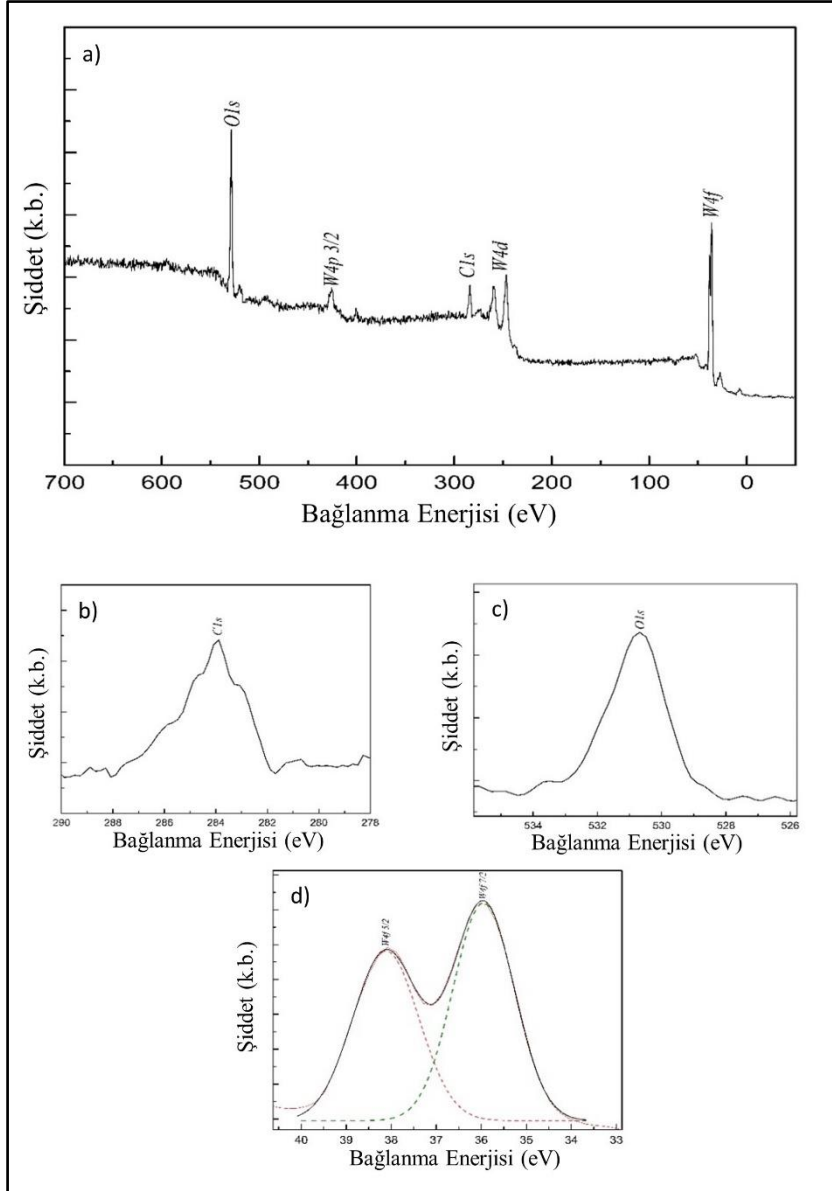
verilmiştir. Sırasıyla Tungsten ve Oksijen varlığını destekleyen 0.5 keV ve 1.8 keV civarında iki keskin tepe ile tipik EDS paternleri görüldü. Bu spektrumlardan WO_3 'ün stokiyometrik oranı W ($\sim 26.6\%$) ve O ($\sim 73.4\%$) olarak bulundu. Yüzey alanlarında elde edilen EDS analizi sonuçları, W/O atom oranının $1/3$ 'e yakın olduğunu ve bu oranın yapıda homojen olarak dağıldığını göstermiştir.



Resim 4.1. 100 nm kalınlığında biriktirilmiş WO_3 ince filmin SEM-EDS analiz sonuçlarının özeti. a) Yüzey görünümünde yüzey topografyasının SEM görüntüsü. b) C, c) O, d) W elementlerinin Si alttaş üzerine kaplanan WO_3 filmlerinin EDS haritalaması. e) Resim 4.1.a'da gösterilen alanın EDS spektrumu (Ölçek çubuğu 1 μm 'dir)

XPS, yüzeyin yapısal özelliklerini ve elementlerin atomik oranlarını veren etkili bir analiz yöntemidir. Filmlerin bileşimi, monokromatik olmayan bir Mg Ka uyarma kaynağı ($h\nu = 1253.6$ eV, 10 mA, 10 kV) kullanılarak Omicron XPS cihazı ile karakterize edildi. XPS sisteminin temel parametreleri, ışın boyutu, ışın gücü ve emisyon açısı değerleri sırasıyla 10 mm, 25W ve 45 °'dir. Anket spektrumunun değerlendirilmesi sırasında, ölçüm odasının vakum değeri 10^{-7} Pa'dır. Spektrumların kaydedilmesi için adım aralığı 0.1 eV'dir. Sabit analizör enerji modunda elde edilen spektrumun yüksek çözünürlüklü taramaları için geçiş enerjileri sırasıyla 50 eV ve 20 eV idi.

Şekil 4.1'de, biriktirilmiş ince film olarak WO₃'ün genel tarama spektrum grafiği verildi. Spektrumlar W4f, W4d, O1s ve C1s zirvelerini gösterir. Spektrumlar, C1s zirvesi 284.7 eV olacak şekilde kalibre edildi [88]. Yapıdaki C1s pikinin nedeni, numune hazneye yerleştirilmeden önce yüzeyinde atmosferden kontaminasyon olmasıdır [89].



Şekil 4.1. Tavlanmamış WO_3 ince filmin XPS spektrumları a) Tarama tarama spektrumu b) C 1s çekirdek seviyesinin dar tarama spektrumu c) O 1s çekirdek seviyesi d) W 4f çekirdek seviyesi.

W4f zirvesinin ayrıntılı spektrumları Şekil 4.1.a'da görülebilir. W^{6+} oksidasyon durumunu gösteren, sırasıyla 35.9 eV ve 38.1 eV bağlama enerjileri ile XPS spektrumlarındaki W4f 7/2 ve W4f 5/2 tepelerini sunar. Bu değerler, W atomlarının O atomları ile bağlandığını göstermektedir ve sonuçlar, WO_3 yapısı için literatürdeki Tao ve arkadaşlarının [40] çalışmasıyla da tutarlıdır [90].

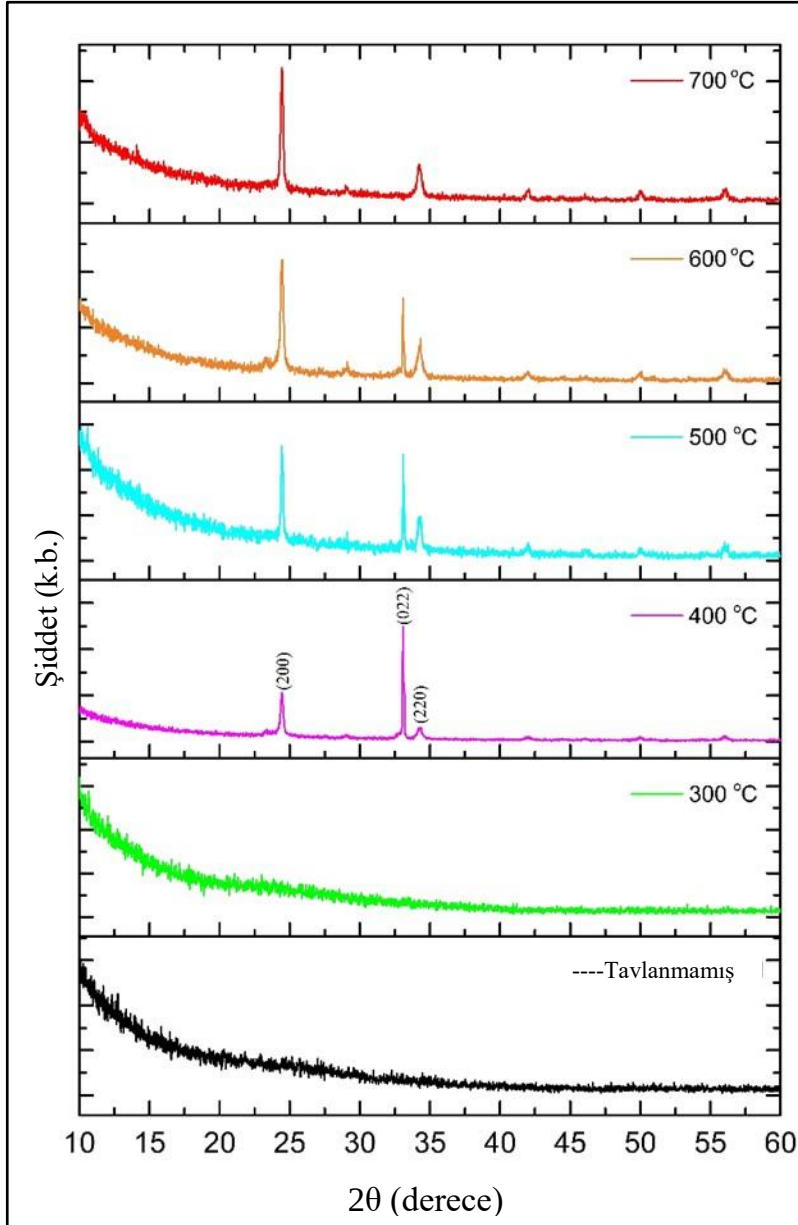
W/O oranları hesaplanırken W4f ve O1s piklerinin altındaki alanlar ve duyarlılık faktörü değerleri kullanıldı. W/O oranı 2,88 olarak bulundu. SEM-EDS sonucu olarak W/O oranı 1/3'e yakındır.

Kaplanan ince film WO₃ numunesinin SEM-EDS ve XPS analizleri ile yapının uygun bir oranının üretildiği gözlemlendi. WO₃ yapısının fiziksel özelliklerinin daha iyi belirlenebilmesi için yapı farklı sıcaklık değerlerinde tavlınmış ve çeşitli karakterizasyonlar yapıldı.

4.2. Tavlınmamış ve Tavlınmış WO₃ Numunelerinin Yapısal, Morfolojik ve Optik analizleri

Tavlınmamış ve tavlınmış WO₃ ince filmlerin kristal kalitesi, yüzey morfolojisi, yansıma spektrumları banttan banda geçiş davranışı, XRD, AFM, UV-Vis ve PL ölçümleri ile belirlendi.

WO₃ ince filmlerinin yapısal özellikleri XRD sistemi ile analiz edildi. 300–700 °C (100 °C/adım) sıcaklık aralığında CTA'da 1 saat tavlınmış WO₃ ince filmlerin XRD grafikleri Şekil 4.2'de verildi.



Şekil 4.2. Tavlanmamış ve tavlanmış WO_3 ince filmlerinin XRD analiz desenleri

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi WO_3 filminin kristalleşmesi literatüre göre 400 °C tavlama sonrası başlamaktadır [91]. Gözlemlenen tüm XRD tepeleri, hücre parametresi $a=7.297$, $b=7.539$, $c=7.688$ Å (JCPDS kart No. 00-43-1035) olan WO_3 ’ün monoklinik fazına karşılık gelir. WO_3 filminin (200) düzlemine karşılık gelen $2\theta = 24.44^\circ$ tepe noktası, tüm numuneler için güçlü kırınım zirvesidir. Şekil 4.2’de pikin (200) artan tavlama sıcaklığı ile daha yoğun ve keskin hale geldiği görüldü. Farklı tavlama sıcaklıklarında belirlenen bu pik için yarı maksimum (FWHM) tam genişlik değerleri Çizelge 4.1’de verildi.

Çizelge 4.1. Farklı tavlama sıcaklıklarında tavlanan WO₃ ince filmin yapısal ve morfolojik özellikleri

Tavlama Sıcaklığı (°C)	2θ (°)	FWHM (°)	Ortalama Kristal Boyutu (nm)	Pürüzlülük (RMS) (nm)
Tavlammamış	-	-	-	0,89
300	-	-	-	1,03
400	24.44	0.22	38	1.25
500	24.44	0.24	36	0.98
600	24.45	0.22	37	0.95
700	24.44	0.20	41	3.40

Çizelge 4.1'deki değerler dikkate alındığında artan tavlama sıcaklığının polikristal yapıdan kristal yapıya dönüştüğü anlaşılmaktadır. Sonuç olarak, değişen tavlama sıcaklığının WO₃ ince filmlerin kristal yapısı üzerinde etkili bir parametre olduğu yapısal çalışmalarda görüldü. Ayrıntılı yapı analizi için, filmlerin ortalama kristal boyutu, Debye- Scherrer formülü kullanılarak FWHM değerlerinden hesaplandı:

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

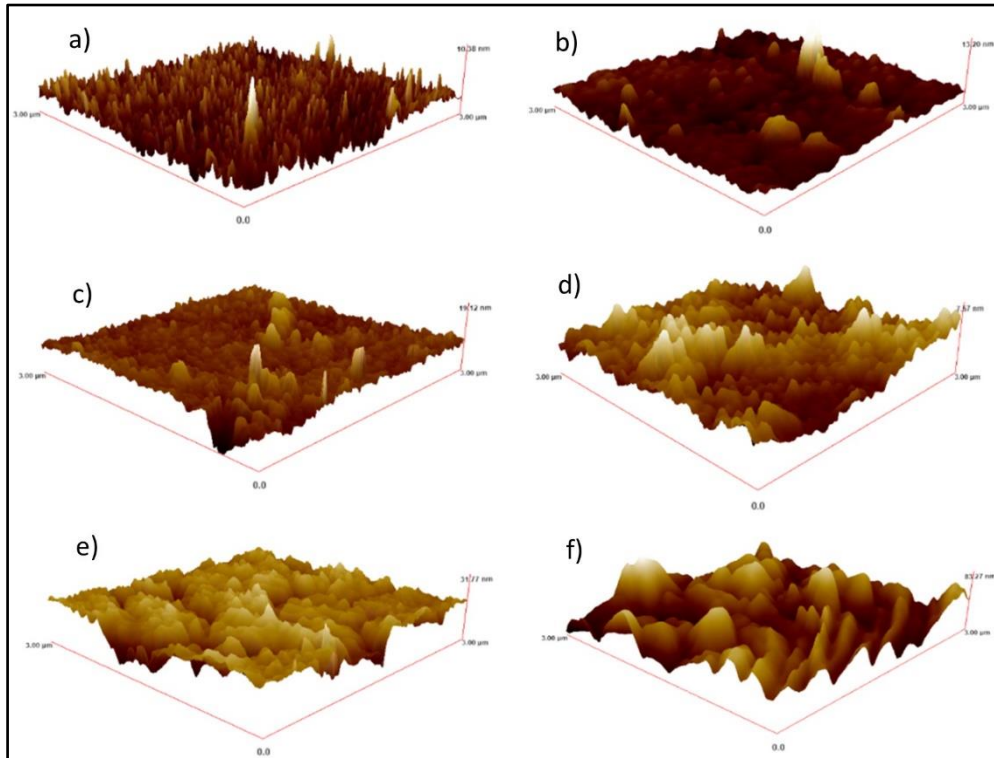
Burada D kristalit boyutudur, K 0.9 olarak alınan sabittir, λ X-ışını dalga boyudur (1.540598 Å), B tam genişlik yarı maksimumdur ve θ Bragg kırınım açısıdır.

Farklı sıcaklıklarda tavlanan numunelerin kristalit boyutunda sıcaklık etkisine bağlı olarak meydana gelen değişim Çizelge 4.1'de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda tavlanan WO₃ filmlerinin kristalit boyutları Eş.1 ile 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C için sırasıyla 38, 36, 37, 41 nm olarak hesaplandı. Tavlama sıcaklığı 400 °C'den 700 °C'ye yükseldiğinde, kristalit boyutu 38 nm'den 41 nm'ye çıkar. Yousif ve arkadaşlarının araştırma çalışmasında tavlama sıcaklığı arttırıldığında numunelerin kristal kalitesinin geliştiği belirtilmiştir [92]. Benzer bir durum Simchi ve arkadaşlarının güneş hücresi yapıları için geliştirdikleri WO₃ ince film yapılarının artan tavlama sıcaklığı ile yapının kristal kalitesinin arttığını raporlamışlardır [93]. Tez çalışması kapsamında WO₃ ince filmlere uygulanan ısıtma işleminin kristal kalitesini literatürü destekler nitelikte arttırdığı belirlendi.

Tez çalışması kapsamında numunelere ısıtma işlemi yaparak, kristalleşmenin hangi üst seviyeye gideceği tespit edilmek istendi. Daha sonraki bölümlerde kullanılacak metal kontaklar için ısıtma işlemi uygulanacağından seçilen ısıtma işlemi aralığı; yapının bozulmayacağı sıcaklık

değerinin belirlenmesi için 300-700 °C aralığı olarak seçildi. Elde edilen sonuçlar ile 350°C'deki bir ısıtıl işlem altında yapının deforme olmadığı ve kristalitenin bozulmadığı görüldü. Buradaki 350°C Au metal alt kontaklarımızın omikleştirilmesi için uygulanan ısıtıl işlem sıcaklığıdır. Bununla beraber uygulanan ısıtıl işlemde 800°C'de kristalite bozulmuş ve yapı deforme oldu. Ancak bu değer memristör cihazının çalışma sıcaklığı için oldukça yüksek bir değerdir. Bütün bu elde edilen veriler ışığında kristalleşme en iyi 700°C sıcaklıkta olmasına rağmen metal alt kontakın metal oksit katman içerisine fazla difüz etmesini engellemek için yaklaşık 350°C'de ısıtıl işleme tabi tutmak uygun görüldü [94].

Resim 4.2 Si alttaşlar üzerine kaplanmış ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış WO₃ ince filmlerin atomik kuvvet mikro grafik görüntülerini göstermektedir. Oda sıcaklığında üretilen WO₃ ince filminin yüzey morfolojisinin, Çizelge 4.1'de daha önce belirtilen RMS değerlerinden 0.89 nm'lik bir yüzey pürüzlülüğüne sahip, çeşitli boyutlarda neredeyse küresel şekilli tanelerden oluştuğu görüldü. 700 °C tavlama sıcaklığına sahip numune ile RMS değerinin 0.89 nm'den 3.40 nm'ye değiştiği gözlemlendi.



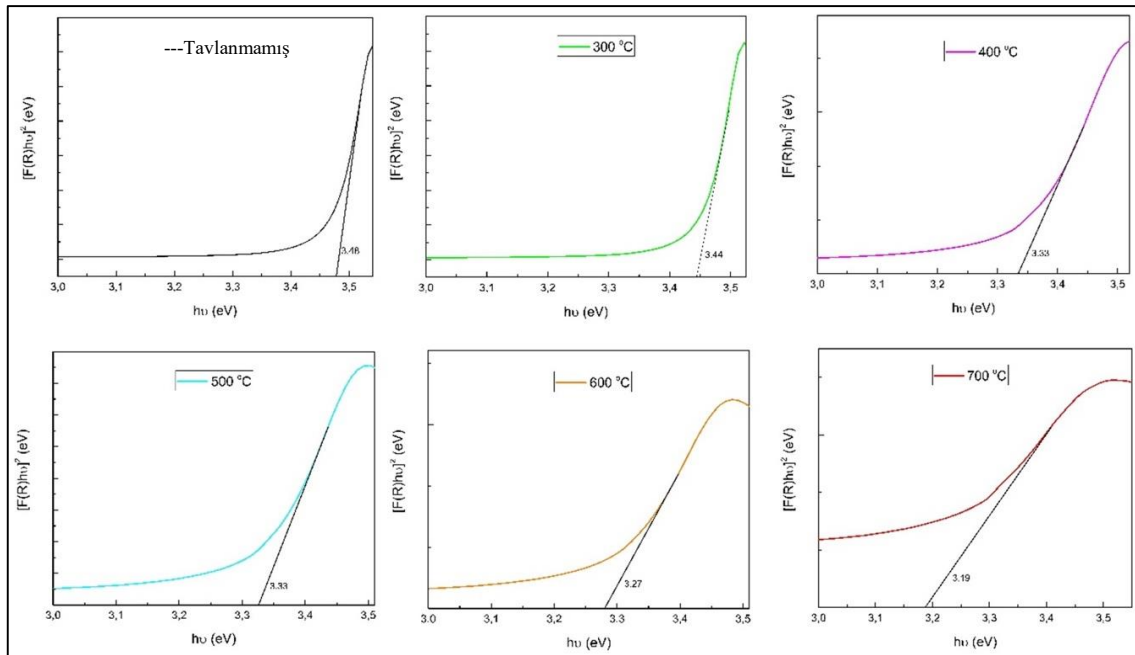
Resim 4.2. WO₃ ince filmlerin AFM görüntüleri (3x3 µm) a) tavlansız b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C, f) 700 °C

UV-Vis spektrumlarından ve Kubelka-Munk teorisinden elde edilen sonuçlar kullanılarak bant genişliği değerleri Eş.2, [95],

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.2)$$

ile verilir.

Burada R yansıma katsayısıdır ve $F(R)$ sönme (α) ile orantılıdır. Bu denklem genellikle çok parlak malzemelere ve matris emici parçacıklara uygulanır. Kubelka- Munk modelinin temeli, ince film kaplamanın dağınık aydınlatma varsayımıdır. Kubelka - Munk işlevi, bir elektronik geçişle ilişkili karşılık gelen katsayı kullanılarak $F(R)$ parametresinin $h\nu$ ile çarpılmasıyla elde edilebilir [96].



Şekil 4.3. Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanmış WO_3 ince filmlerin Kubelka- Munk teorisi ile hesaplanan E_g değerlerinin grafiksel gösterimi

Kubelka Munk fonksiyonu kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, artan tavlama sıcaklığı ile bant aralığı değerinin giderek azaldığı Şekil 4.3'te görüldü. Tavlanmamış numunenin E_g değeri 3.48 eV iken, 700 °C'de tavlanmış numunede bu değer 3.19 eV'ye

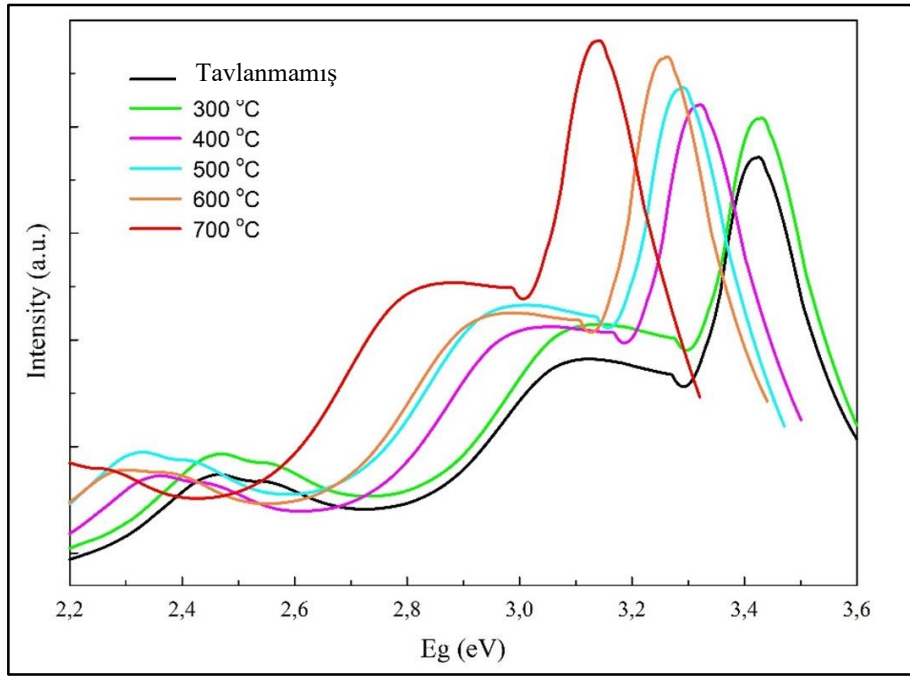
düştüğü belirlendi. UV-Vis spektrumlarından numunenin değerler Çizelge 4.2’de verildi. Bu sonuçlar, daha önce rapor edilen literatür değerleri ile uygundur [97].

Çizelge 4.2. UV-Vis (R) ve PL sonuçlarından elde edilen bant aralığı değerlerinin karşılaştırılması

Numune Adı	Eg UV-Vis (R) (eV)	Eg PL (eV)
Tavlanmamış	3,48	3,44
300°C	3,44	3,44
400 °C	3,33	3,43
500 °C	3,30	3,30
600 °C	3,27	3,27
700 °C	3,19	3,15

Şekil 4.4’de farklı sıcaklıklarda tavlanan WO₃ numunesinin oda sıcaklığında PL ölçüm sonuçları verildi. WO₃ numunesinin ana pik (bant aralığı) değerlerinin tavlama sıcaklıklarındaki artışa bağlı olarak sola kaydığı ve pik şiddetlerinin de arttığı görüldü.

Tavlanmamış, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C numuneler için banttan banda geçiş değerleri 3.44 eV, 3.44 eV, 3.43 eV, 3.30 eV, 3.27 eV ve 3,15 eV olarak elde edildi. İlgili değerler Çizelge 4.2’de verildi. Her bir tavlama sıcaklığındaki ana pikler dışında, ~3.12 eV ve ~2.46 eV emisyon pikleri oluştu. Bu, tüm numunelerin aynı PL mekanizmasına sahip olduğunu gösterir. Burada oluşan banttan banda tepe noktası UV emisyonunu, ~3.12 eV’de tepe mavi emisyonu ve ~2.46 eV’de tepe yeşil emisyonu temsil eder [98, 99].



Şekil 4.4. Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanan WO₃ ince filmlerin PL spektrumlarından elde edilen bant aralığı grafikleri

Ana piklerin dışında meydana gelen pikler, nano yapıdaki oksijen boşluklarının veya kusurların varlığından kaynaklanan lokalize durumlardır [99]. Yeşil emisyon zirvesi, tungsten boşlukları ve oksijen boşluklarının neden olduğu kusurlu enerji seviyeleri (bant boşluk enerjisinin azalması) ve nano kristallere sarkan bağlar gibi farklı ışıldayan merkezlere atfedilebilir [100, 101]. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi UV-Vis spektrumlarından elde edilen E_g değerleri ile PL analizinden elde edilen banttan banda geçiş değerleri karşılaştırıldığında birbirleriyle uyumlu bulundu.

Simchi ve arkadaşlarının güneş hücresi çalışmaları için geliştirdikleri WO₃ yapılarını içeren çalışmada ve Saeed ve arkadaşlarının nano kristal yapıdaki WO₃ ince filmler üzerine yaptıkları çalışmada, artan tavlama sıcaklığı ile bant aralığı değerlerinin azalması optik analizler sonucu raporlanmıştır [93, 102]. Bu tez çalışması kapsamında üretilen WO₃ ince film numunelerinin optik sonuçları, bant aralığı değerlerinin artan tavlama sıcaklığı ile azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun literatürle uyumlu olduğu belirlendi.

4.3. Memristiv Davranışları İncelenecek Numunelerin Hazırlanması

Önceki bölümde başarılı bir şekilde üretilen WO_3 ince filmlerin detaylı yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyonları yapıldı. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ince film numunelerin özellikle yapısal özellikleri değerlendirildiğinde, kristalleşmenin hangi sıcaklıkta başladığı belirlendi. Elde edilen sonuçlara göre seçilen $350^\circ C$ sıcaklığı, tez çalışması kapsamında kullanılacak olan Au metal alt kontak malzemesi Au'nun tavlama sıcaklığı için de yeterli sıcaklıktır. Seçilen bu tavlama sıcaklığı hem Au metal difüzyonunu sağlamalı hem de memristör aygıtlar için kullanılacak olan WO_3 katmanının kristalleşmesi için yeterlidir. Dolayısıyla memristiv davranışları incelenecek numuneler hazırlanması aşamalarında alt kontakların üzerine metal oksit katmanların kaplanmasından sonra numuneler $350^\circ C$ 'de 2 dk tavlamanın hem Au kontak difüzyonu hem de kristalleşme için uygun olacağı belirlendi.

4.3.1. Temizlik aşaması

Memristiv davranışları incelenecek numunelerin üzerine üretileceği alttaş malzemesi olarak seçilen Si alttaşlar aşağıdaki RCA temizlik işlemine tabii tutuldu.

- i. Ultrasonik banyoda 10 dk aseton içinde bekletme
- ii. Ultrasonik banyoda 10 dk 2-Propanol içinde bekletme
- iii. Deiyonize su (DI-Water) ile durulama
- iv. $80^\circ C$ 'de $NH_3+H_2O_2+H_2O$ (1:1:6) (Amonyak:1+Hidrojen Peroksit:1+Su:6) çözeltisinde 10 dk bekletme
- v. Deiyonize su ile durulama
- vi. %10'luk HF (Hidroflorik Asit) çözeltisinde 1 dk bekletme
- vii. Deiyonize su ile durulama
- viii. $80^\circ C$ 'de $HCl+H_2O_2+H_2O$ (1:1:5) (Hidroklorik Asit:1+Hidrojen Peroksit:1+Su:5) çözeltisinde 10 dk bekletme
- ix. Deiyonize su ile durulama
- x. %10'luk HF çözeltisinde 1 dk bekletme
- xi. Deiyonize su ile durulama
- xii. Kuru Azot (N_2) ile kurutma

4.3.2. Pasivasyon tabakasının büyütülmesi

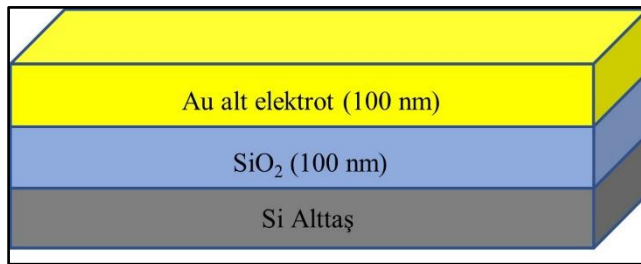
Temizlik işlemlerine tabii tutulan Si alttaşlar vakum kazanına yüklendi. Kaplamalar sonrasında alınan elektriksel ölçümlerde alttaştan gelebilecek katkıları engellemek için alttaşlar üzerine öncelikle SiO₂ yalıtkan pasivasyon katmanı büyütüldü. Pasivasyon tabakasının kaplama parametreleri Çizelge 4.3'teki gibidir.

Çizelge 4.3. Pasivasyon tabakası büyütme parametreleri

Kullanılan Alttaş	Si(100)
Kullanılan Hedef Malzeme	SiO ₂ (Plasmaterials %99,99 saflıkta 2.0" çapında)
Taban Vakumu	1,6 x 10 ⁻⁶ Torr
Kaplama Basıncı	3 mTorr
Ar Akış Hızı	2,8 sccm
Kaplama Gücü	100 W
Film Kalınlığı	100 nm

4.3.3. Alt metal kontak katmanının büyütülmesi

Pasivasyon tabakasının büyütülmesi alttaştan gelebilecek elektriksel katkılar bertaraf edildi. Sonrasında ise altın (Au) metali kullanılarak tüm numunelere alt kontak kaplamaları gerçekleştirildi. Şekil 4.5'te gösterilen alt metal kontakların büyütme parametreleri Çizelge 4.3'te verildi.



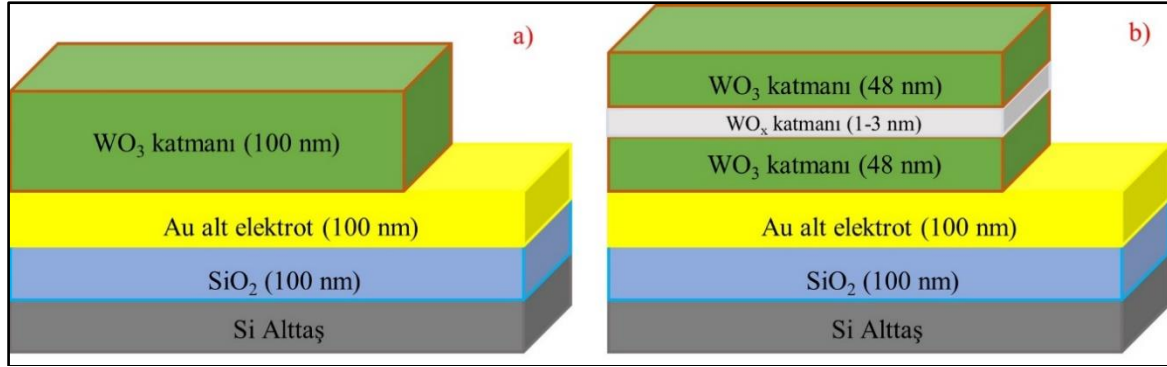
Şekil 4.5. Pasivasyon tabakası ve alt metal kontak yapısının şematik gösterimi

Çizelge 4.3. Alt metal kontak tabakasının büyütme parametreleri

Kullanılan Alttaş	SiO ₂ /Si
Kullanılan Hedef Malzeme	Au (Plasmaterials %99,99 saflıkta 2.0" çapında)
Taban Vakumu	2,1 x 10 ⁻⁶ Torr
Kaplama Basıncı	10 mTorr
Ar Akış Hızı	8,2 sccm
Kaplama Gücü	50 W
Film Kalınlığı	100 nm

4.3.4. Metal oksit WO_x katmanlarının büyütülmesi

Au metal alt kontakların büyütülmesinden sonra iki farklı şekilde WO_x metal oksit aktif katmanları büyütüldü. Bu kaplamalardan birisi WO₃/Au/SiO₂/Si (CTS1640) diğeri ise WO₃/WO_x/WO₃/SiO₂/Si (CTS1641) şeklindedir. Burada WO₃ katmanların büyütme W (Tungsten) metal hedef malzemesinden Ar:O₂ gaz karışımları kullanılarak reaktif olarak gerçekleştirildi. WO_x katmanı büyütme esnasında 3-5 nm boyunca ortama Ar gazıyla birlikte sızdırılan O₂ gaz akışı kesilerek katman oluşturuldu. CTS1640 ve CTS1641 kodlarıyla tanımlanan numunelerin şematik gösterimleri Şekil 4.6'daki gibidir.



Şekil 4.6. a) CTS1640 ve b) CTS1641 kodlu numunelerin şematik gösterimi

CTS1640 ve CTS1641 kodlu numunelerin her ikisi de W metal hedef malzemesinden reaktif olarak büyütüldü. CTS1640 kodlu numunenin büyütme parametreleri aşağıdaki Çizelge 4.4'te verildi.

Çizelge 4.4. CTS1640 kodlu numunenin büyütme parametreleri

Kullanılan Alttaş	Au/SiO ₂ /Si
Kullanılan Hedef Malzeme	W (Plasmaterials %99,99 saflıkta 2.0" çapında)
Taban Vakumu	1,5 x 10 ⁻⁶ Torr
Kaplama Basıncı	10 mTorr
Ar:O ₂ Oranı (%)	70/30 (100 nm boyunca)
Ar Akış Hızı	5,8 sccm
O ₂ Akış Hızı	2,1 sccm
Kaplama Gücü	100 W
Film Kalınlığı	100 nm

CTS1641 kodlu numunenin büyütme parametreleri aşağıdaki Çizelge 4.5'teki gibidir.

Çizelge 4.5. CTS1641 kodlu numunenin büyütme parametreleri

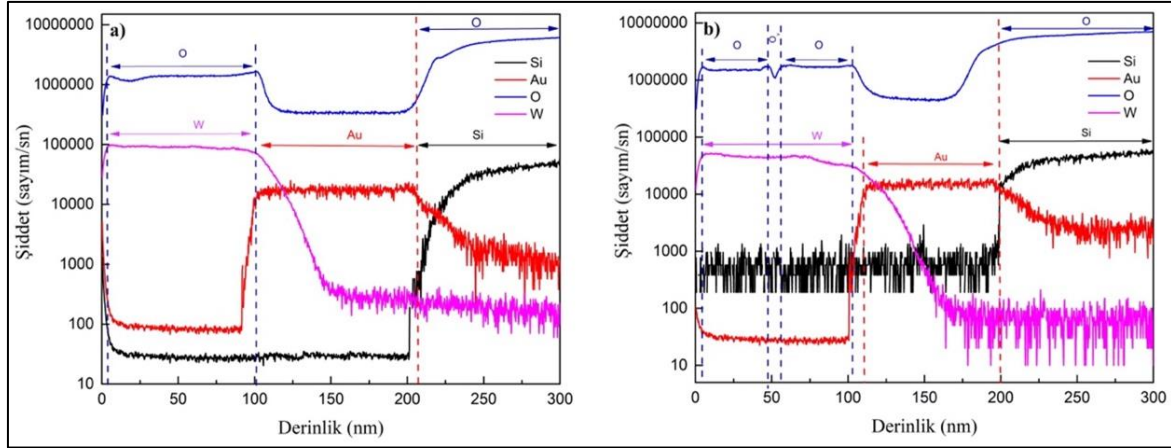
Kullanılan Alttaş	Au/SiO ₂ /Si
Kullanılan Hedef Malzeme	W (Plasmaterials %99,99 saflıkta 2.0” çapında)
Taban Vakumu	1,5 x 10 ⁻⁶ Torr
Kaplama Basıncı	10 mTorr
Ar:O ₂ Oranı (%)	70/30 (48 nm boyunca)
Ar Akış Hızı	5,8 sccm
O ₂ Akış Hızı	2,1 sccm
Ar:O ₂ Oranı (%)	100/0 (1-3 nm boyunca)
Ar Akış Hızı	8,1 sccm
O ₂ Akış Hızı	-----
Ar:O ₂ Oranı (%)	70/30 (48 nm boyunca)
Ar Akış Hızı	5,8 sccm
O ₂ Akış Hızı	2,1 sccm
Kaplama Gücü	100 W
Film Kalınlığı	100 nm

CTS1640 ve CTS1641 kodlu örneklerin büyütme işlemleri tamamlandıktan sonra hızlı termal tavlama sistemi (RTA)’nde 350 °C’de 2 dakika süreyle Au alt kontakların omikleşmesi için tavlandı.

4.3.5. Numunelerin SIMS analizleri

Metal oksit katmanları tamamlanan ve 350°C’de 2 dakika süreyle tavlanan CTS1640 (WO₃/Au/SiO₂/Si) ve CTS1641 (WO₃/WO_{3-x}/WO₃/Au/SiO₂/Si) numunelerindeki atomik dağılımın katman boyunca homojenliğinin ve her bir katmanın oluşumunun ayırt edilebilirliğinin değerlendirilmesi hedefiyle SIMS ölçümleri yapıldı. Ayrıca, SIMS derinlik profilinden her bir katmanın kalınlığı da belirlendi.

Si alttaşlar üzerine hazırlanan CTS1640 ve CTS1641 kodlu numunelerden Cs ve O kaynakları birlikte kullanılarak elde edilen SIMS analiz sonuçları Şekil 4.7’de verildi



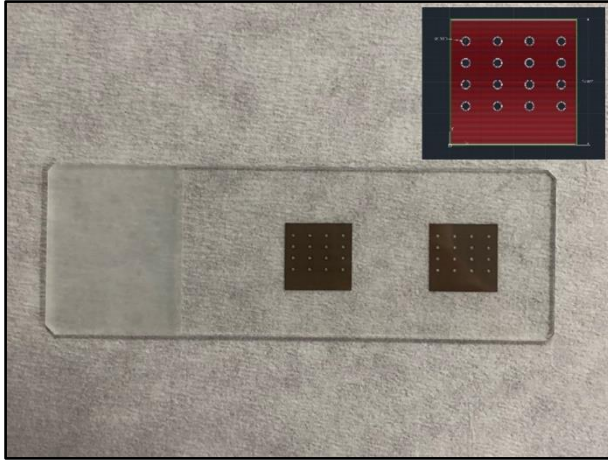
Şekil 4.7. Si alttaşlar üzerine hazırlanan a) CTS1640 ($\text{WO}_3/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$), b) CTS1641 ($\text{WO}_3/\text{WO}_{3-x}/\text{WO}_3/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$) çoklu katman numunelerin SIMS derinlik profilleri

Şekil 4.7’de gösterilen SIMS analiz sonuçları incelendiğinde CTS1640 ve CTS1641 kodlu numunelerde film kalınlıklarının hedeflenen değerlerde olduğu görüldü. SIMS sonuçları incelendiğinde CTS1640 kodlu numunede yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla WO_3 (~100nm), Au (~100nm), SiO_2 (~100nm) ve Si katmanlarının hedeflenen kalınlıklarla sıralandığı gözlemlendi. Bu durum CTS1641 kodlu numunede yine yukarıdan aşağıya WO_3 (~48nm), WO_{3-x} (~3-5nm), WO_3 (~48nm), Au (~100nm), SiO_2 (~100nm) ve Si alttaş olacak şekildedir.

Şekil 4.7’den, geliştirilen yapıya ait her bir katmanda atomik dağılımların homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.7b’de hedefimize uygun olarak çok ince bir katmanda oksijenin azaltılmasının başarıldığı anlaşıldı.

4.3.6. Üst kontakların fotolitografi ile oluşturulması

Kaplamaları tamamlanan CTS1640 ve CTS1641 kodlu numuneler üçer parçaya bölündü. Bu parçalar üzerine üst elektrotlar için seçilen metal malzemeler ile kontak metalizasyonları yapıldı. Kontak metalizasyonları için OPTOMECA Aerosol Jet 5X nano-mürekkepli baskı sistemi ile hazırlanan Resim 4.3’te gösterilen maskeler kullanılarak fotolitografi işlemi yapıldı.



Resim 4.3. OPTOMEK Aerosol Jet 5X nano-mürekkepli baskı sistemi ile hazırlanan maske

Fotolitografi işlemleri yapılırken aşağıdaki basamaklar izlenmiştir:

- 1) Fotolitografi işleminin ilk adımı temizliktir. WO_3 kaplı numunelerin üzerinde biriken organik kirliliklerin ulaştırılması için numuneler ilk olarak aseton ile 1 dakika boyunca yıkandı.
- 2) İkinci adım olarak numuneler alkol içerisinde 1 dakika boyunca yıkandı.
- 3) Kirlilikler üzerinden uzaklaştırılan numuneler deiyonize su ile yıkandı.
- 4) Daha sonra numuneler N_2 gazı ile kurutuldu.
- 5) Temizlik işlemlerinden sonra numuneler vakum tutuculu dönel kaplama sistemine yerleştirildi.
- 6) Numuneler sabitlendikten sonra numunelerin yüzeyinde hava kabarcığı ya da boşluk kalmayacak şekilde nLof-5214 negatif fotorezist malzemesiyle kaplandı.
- 7) Sistem 2000 rpm hızında 40 sn süreyle döndürülerek fotorezistin numune yüzeyine homojen bir şekilde yayılması sağlandı.
- 8) Daha sonra numune $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 90 saniye boyunca ısıtıcı tabla üzerinde fotorezist üzerindeki çözücülerin buharlaşması için beklendi.
- 9) Tavlama işleminden sonra numune, maske hizalama sistemine yerleştirildi. Fotomaske numunenin üzerine hizalanarak yumuşak kontak modunda UV ışık altında 25 sn süre ile pozlama yapıldı.
- 10) Pozlama işleminin ardından numune üzerine işlenen desenin belirmesi için desen geliştirme işlemi yapıldı. Bu adımda numune AZ400K ve deiyonize su ile 1:3 oranında hazırlanan çözeltiye daldırılarak desen ortaya çıkana kadar beklendi. Bu süre numuneler için ortalama 45 saniyedir.

- 11) Kontak desenleri belirdikten sonra numuneler deiyonize su ile durulandı.
- 12) Durulanan numuneler kuru azot ile kurutularak fotolitografi işlemi tamamlanmış oldu.

4.3.7. Üst metal kontakların kaplanması

WO_x aktif katmanların kaplanmasından sonra elektriksel ölçümlerin tamamlanabilmesi için sırasıyla Au, AuNiGe ve Pd kontakların metalizasyonları gerçekleştirildi. Bu metalizasyon basamaklarından Au ve AuNiGe olanları Nanovak NVTH350 Buharlaştırma Sistemi ile, Pd ise Nanovak NVT5 500 Eş Püskürtme Sistemi ile gerçekleştirildi. Kaplama parametreleri Çizelge 4.6’da verildi.

Çizelge 4.6. Au, AuNiGe ve Pd üst kontak metalizasyon parametreleri

Kullanılan Malzeme	Au (%99,99 saflıkta pelet)
Taban Vakumu	8,2 x 10 ⁻⁷ Torr
Kaplama Basıncı	5,4 x 10 ⁻⁶ Torr
Kaplama Gücü	280 W
Film Kalınlığı	100 nm
Kullanılan Hedef Malzeme	AuNiGe (%99,99 saflıkta pelet)
Taban Vakumu	2,5 x 10 ⁻⁶ Torr
Kaplama Basıncı	7,8 x 10 ⁻⁶ Torr
Kaplama Gücü	250 W
Film Kalınlığı	100 nm
Kullanılan Hedef Malzeme	Pd (Plasmaterials %99,99 saflıkta 2.0” çapında)
Taban Vakumu	1,5 x 10 ⁻⁶ Torr
Kaplama Basıncı	10 mTorr
Ar Akış Hızı	8,1 sccm
Kaplama Gücü	50 W
Film Kalınlığı	100 nm

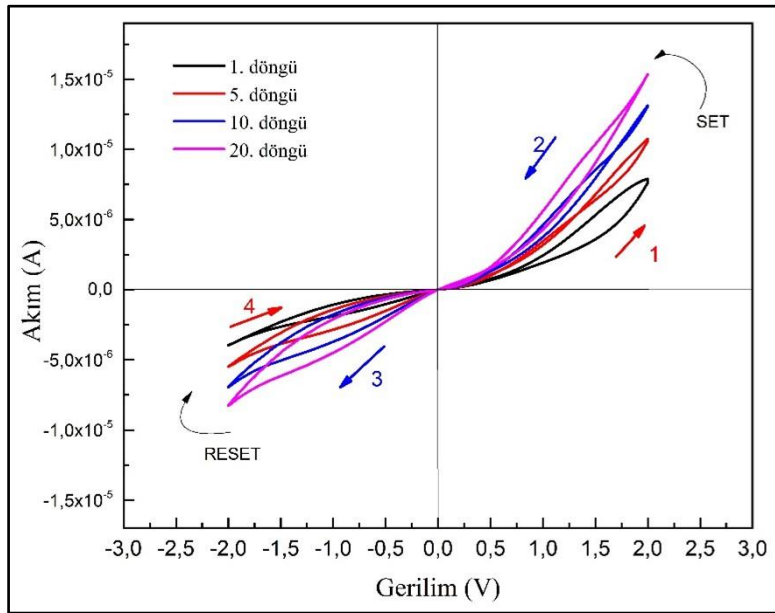
4.4. Numunelerin Memristiv Davranışlarının İncelenmesi

Üst kontak metalizasyonları da tamamlanan tüm numunelerin zamanla gerilim değişimine karşın akım değerleri belirlenerek I-V grafikleri elde edildi. I-V sonuçları CTS1640 ve CTS1641 kodlu numunelerden elde edilen CTS1640_Au, CTS1640_AuNiGe, CTS1640_Pd, CTS1641_Au, CTS1641_AuNiGe ve CTS1641_Pd nihai numunelerden elde edildi. Bu numunelerin kıyaslanmasında aktif metal oksit tabakaları karşılaştırılacağı gibi kullanılan üst kontakların da karşılaştırılması yapıldı.

Grafiklerdeki 1, 2, 3 ve 4 sayılarıyla uygulanan gerilimin değişim yönleri gösterildi. Memristiv özellikler incelenirken bilinmesi gereken iki önemli ifade SET ve RESET'tir. Yapının yüksek direnç seviyesinden (OFF) düşük direnç seviyesine (ON) geçtiği kesişim SET olarak adlandırılır. RESET ifadesi ise yapının düşük direnç seviyesinden (ON) yüksek direnç seviyesine (OFF) geçtiği kesişimi tanımlar.

4.4.1. CTS1640 (TE/WO₃/Au) kodlu numunelerin I-V grafikleri

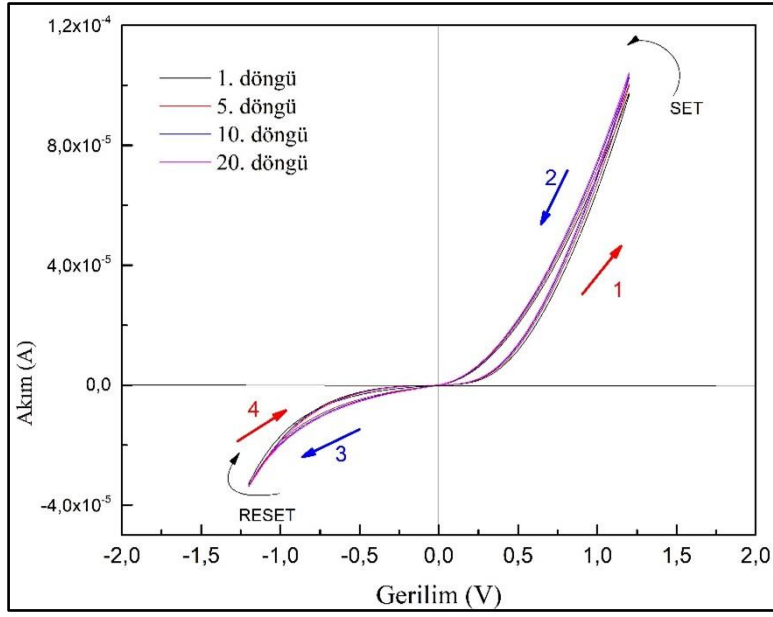
Bu bölümde cihaz fabrikasyonları tamamlanan numunelerin akım-gerilim (I-V) grafikleri verildi. Elde edilen grafiklerin incelemeleri Kısım 4.5'te yapıldı. CTS 1640_Au (Au/WO₃/Au) yapısına ait I-V ölçümleri aşağıdaki gibi verildi



Şekil.4.8. CTS1640_Au kodlu numunenin I-V grafiği

CTS1640_Au kodlu numunenin I-V ölçümleri (-2V,2V) aralığında ölçülmüş olup 20 döngü boyunca alındı.

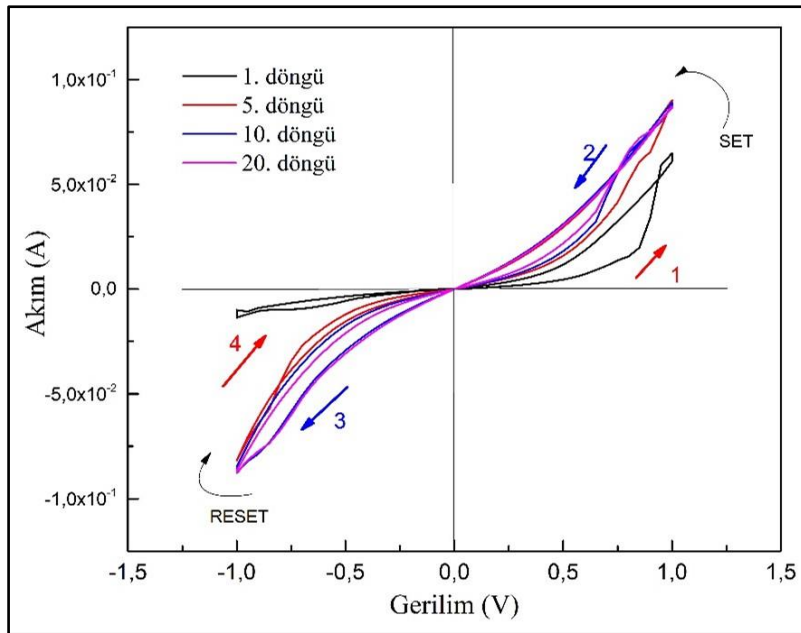
CTS1640_AuNiGe (AuNiGe/WO₃/Au) yapısına ait I-V ölçümleri aşağıdaki gibi verildi.



Şekil 4.9. CTS1640_AuNiGe kodlu numunenin I-V grafiği

CTS1640_AuNiGe kodlu numunenin I-V ölçümleri (-1,25V,1,25V) aralığında ölçülmüş olup 20 döngü boyunca alındı.

CTS1640_Pd (Pd/WO₃/Au) yapısına ait I-V ölçümleri aşağıdaki gibi verildi.

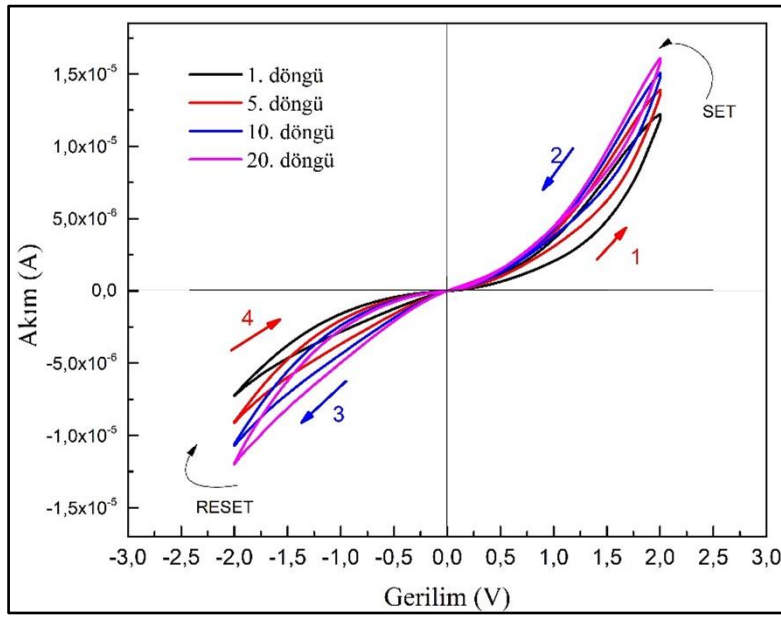


Şekil 4.10. CTS1640_Pd kodlu numunenin I-V grafiği

CTS1640_Pd kodlu numunenin I-V ölçümleri (-1V,1V) aralığında ölçülmüş olup 20 döngü boyunca alındı.

4.4.2. CTS1641 (TE/WO₃/ WO_x/ WO₃/Au) kodlu numunelerin I-V grafikleri

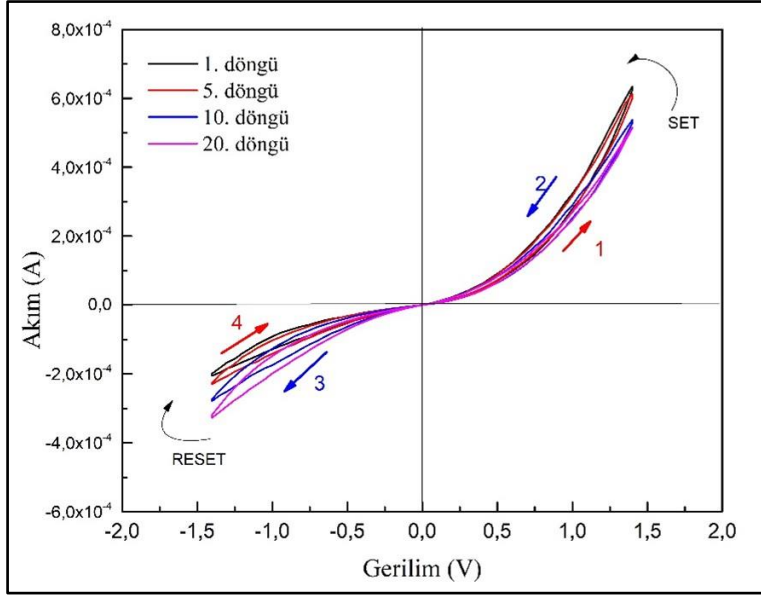
CTS 1641_Au (Au/WO₃/ WO_x/ WO₃/Au) yapısına ait I-V ölçümleri aşağıdaki gibi verildi.



Şekil 4.11. CTS1641_Au kodlu numunenin I-V grafiği

CTS1641_Au kodlu numunenin I-V ölçümleri (-2V,2V) aralığında ölçülmüş olup 20 döngü boyunca alındı.

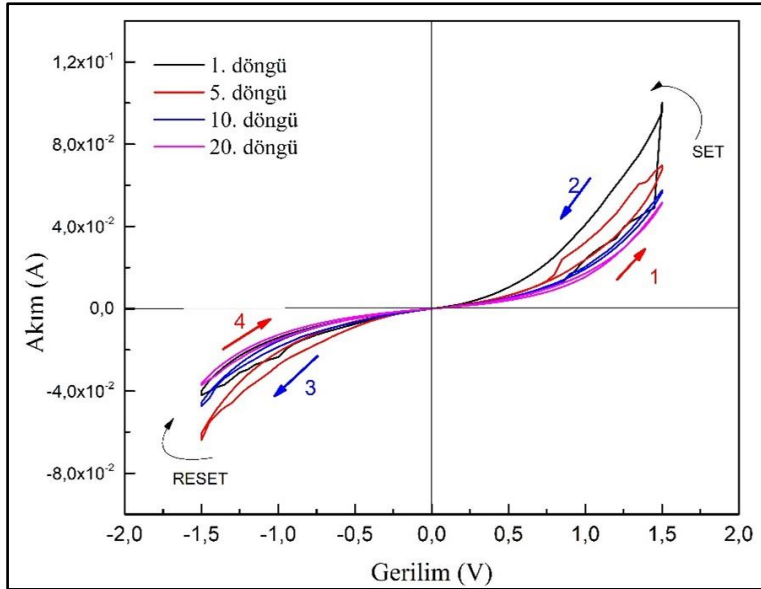
CTS 1641_AuNiGe (AuNiGe/WO₃/ WO_x/ WO₃/Au) yapısına ait I-V ölçümleri aşağıdaki gibi verildi.



Şekil 4.12. CTS1641_AuNiGe kodlu numunenin I-V grafiği

CTS1640_AuNiGe kodlu numunenin I-V ölçümleri (-1.4V,1.4V) aralığında ölçülmüş olup 20 döngü boyunca alındı.

CTS 1641_Pd (Pd/WO₃/ WO_x/ WO₃/Au) yapısına ait I-V ölçümleri aşağıdaki gibi verildi.



Şekil 4.13. CTS1641_Pd kodlu numunenin I-V grafiği

CTS1640_AuNiGe kodlu numunenin I-V ölçümleri (-1.5V,1.5V) aralığında ölçülmüş olup 20 döngü boyunca alındı.

4.5. Numunelerin Memristiv Davranışlarının Karşılaştırılması

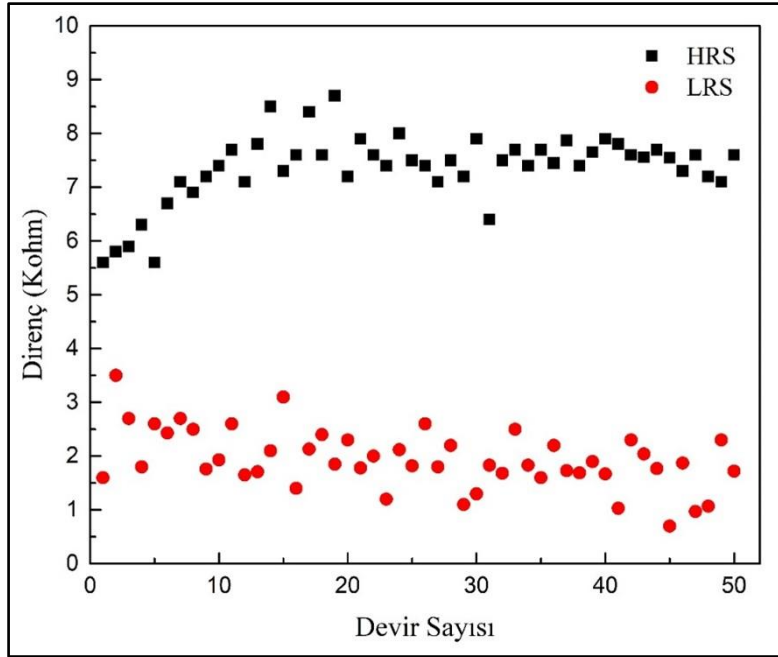
Memristiv davranış, aktif film kalınlığı 100 nm olan tüm numunelerde gözlemlendi.

Kullanılan metal üst kontaklı numuneler kendi içinde karşılaştırıldı.

- a. Au üst kontak kullanılan numuneler incelendiğinde;
 - i. Üst kontak metalı Au olarak seçilen CTS1640_Au ve CTS1641_Au kodlu numunelerde homojenlikten kaynaklı ortaya çıkan çift kutuplu davranıştan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.
 - ii. Gerilim ve sınır akım değerleri sabit tutulan numunelerde direncin LRS'ye kaydığı görülmektedir.
 - iii. CTS1641_Au numunesinin CTS1640_Au numunesine göre daha kararlı histerezis döngüleri olduğu gözlemlendi.
- b. AuNiGe üst kontak kullanılan numuneler incelendiğinde;
 - i. Üst kontak metalı AuNiGe olarak seçilen CTS1640_AuNiGe ve CTS1641_AuNiGe kodlu numunelerde homojenlikten kaynaklı ortaya çıkan çift kutuplu davranıştan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.
 - ii. Sabit gerilim ve sabit sınır akım değerlerinde numune direnci LRS'ye kaydığı gözlemlendi.
 - iii. Her iki numunede de tutarlı histerezis döngüleri gözlenmiş olup CTS1640_AuNiGe kodlu numunede omik davranışa daha yakın histerezis gözlenirken, CTS1641_AuNiGe numunesinde bu davranışın schottky davranışa evrildiği gözlemlendi.
- c. Pd üst kontak kullanılan numuneler incelendiğinde;
 - i. CTS1640_Pd ve CTS1641_Pd kodlu numunelerin genel durumlarına bakıldığında homojenlikten kaynaklı çift kutuplu davranış gözlemlenmekle beraber özellikle ilk döngülerde filaman oluşumuyla açıklanan tek kutuplu davranıştan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.
 - ii. Sabit gerilim ve sabit sınır akımı değerlerinde direncin LRS'ye kaydığı gözlemlendi.
 - iii. Her iki numunede de tutarlı histerezis döngüleri elde edildi.

4.6. Kararlılık Testi

CTS1640 kodlu Au/WO₃/Au numunesi için 50 döngü ile kararlılık testi yapıldı. $\pm 2V$ gerilim değeri aralığında yapılan pozitif döngü için kararlılık testi Şekil 4.14'te gösterildi.



Şekil 4.14. CTS1640 kodlu Au/WO₃/Au numunesi için pozitif beslem altında 50 döngü için kararlılık testi

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Tez kapsamında öncelikle WO₃ ince filmlerin üretilmesi, yapısal, optik ve morfolojik olarak karakteristiklerinin ortaya koyulması hedeflendi. Bu bağlamda yapısal, optik ve morfolojik özelliklerin incelenmesi için WO₃ ince filmleri n-Si alttaşılar üzerine kaplandı. İnce filmlerin üretimi esnasında film kalınlığının doğru tayin edilebilmesi için kuartz kalınlık ölçerden alınan değerler saçtırma sistemine bağlı şekilde kullanıldı. Pasivasyon tabakası, metal oksit katman ve kontak malzemelerinin hedeflenen kalınlıkların doğruluğunun tayini ve kalibrasyonu stylus tip profilometre yardımı ile yapıldı.

Memristör cihazının aktif katmanını oluşturacak WO₃ ince filmlerinin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri incelendi ve optimizasyon çalışmaları yürütüldü. Bilindiği üzere WO₃ oda sıcaklığında üretildiğine amorf yapıdadır. Direnç anahtarlama davranışlarının tane sınırlarındaki oksijen boşluklarının ayrılarak iletimin daha yüksek olduğu yerler olduğu ve bunun da film kristalliğine bağlı olduğu literatür ile açıklanmıştı [103]. Bu nedenle WO₃ ince filmlerin üretilmesinden sonra uygun parçalara ayrılmış ve 5 farklı sıcaklıkta geleneksel termal tavlama tekniği ile atmosfer ortamında 1 saat tavlandı. XRD analizlerine göre tavlama sıcaklığı arttıkça kristalite arttığı gözlemlendi.

Tez çalışması kapsamında yapıdaki kristalleşmenin hangi sıcaklıkta başlayıp hangi üst seviyeye gideceğinin belirlenmesi için numuneler tavlandı. Tavlama işlemi için sıcaklık aralığı; yapının bozulmayacağı sıcaklık değerinin belirlenmesi için 300-700 °C aralığı olarak seçildi. Elektriksel karakterizasyonlar için, metal oksit katmandan alınan metal kontakların yeterince yapı içerisine difüz edebilmesi için belirli bir sıcaklıkta tavlama işlemine ihtiyaç duyulabilir. Elde edilen sonuçlar ile görülmüştür ki 350°C'deki bir ısıl işlemde yapının deforme olmayacağı ve kristalitesinin bozulmadığı gözlemlendi. Buradaki 350°C Au metal alt kontaklarımızın omikleştirilmesi için uygulanan ısıl işlem sıcaklığıdır. Bununla beraber uygulanan ısıl işlemde 800°C'de sonra kristalite bozuldu ve yapı deforme oldu. Ancak 800°C değeri memristör cihazının çalışma sıcaklığı için oldukça yüksek bir değerdir. Bütün bu elde edilen veriler ışığında kristalleşme en iyi 700°C sıcaklıkta olmasına rağmen metal alt kontakın metal oksit katman içerisine fazla difüz etmesini engellemek için 350°C'de ısıl işleme tabi tutmak uygun görüldü.

AFM tekniği ile morfolojik olarak incelenen farklı sıcaklıklarda tavlanan numunelerin artan tavlama sıcaklığı ile yüzey pürüzlülüğünün azaldığı gözlemlendi.

XPS tekniği ile kimyasal analizleri sonucunda reaktif olarak kaplanan WO_x ($x=2,88$) yapısının doğal WO_3 stekiyometrisine yakın olduğu belirlendi. Oda sıcaklığında kaplanan ve 5 farklı sıcaklıkta tavlanan numunelerin Kubelka Munk teoremiyle hesaplanarak belirlenen bant kenarı değerleri incelendiğinde artan tavlama sıcaklığı ile azaldığı görüldü. Farklı sıcaklıklarda tavlanan numunelerin bant kenarı değerleri PL sonuçları ile de doğrulandı.

Tez çalışmasının hedefleri arasında olan memristiv davranışları incelenecek WO_3 numunelerin kaplaması yapılmadan önce kullanılacak alttaş olan Si üzerine yüzey pasivasyonu sağlamak ve alttaştan gelebilecek elektriksel katkıları yarı yalıtkan katman oluşturarak engellemek amacıyla ~ 100 nm SiO_2 kaplandı. Ardından memristör aygıtının alt kontaklarını oluşturacak olan Au metali ~ 100 nm olacak şekilde SiO_2 katmanı üzerine kaplandı. Daha sonra ise WO_3 metal oksit malzemesi kullanılarak memristiv davranışa sahip ince filmlerin üretilmesi ve farklı metal üst kontaklar kullanılarak elde edilen ince film yapılarının memristiv davranışlarının incelenmesi hedefi doğrultusunda çalışmalar gerçekleştirildi. Bu bağlamda öncelikle geleneksel memristör modeli olan Metal/ WO_3 /Metal/ SiO_2 /Si yapısı ve tez çalışması kapsamında önerilen Metal/ WO_3 / WO_x / WO_3 /Metal/ SiO_2 /Si yapıları büyütüldü. WO_3 ve SiO_2 ince filmlerinin kaplanması için magnetron püskürtme tekniği kullanıldı. Kaplama esnasında RF magnetron püskürtme sistemi içerisine sızdırılan Ar: O_2 gaz oranı 70:30 % olarak seçildi. WO_3 ince filmler RF magnetron püskürtme tekniği ile, W hedef kullanılarak reaktif olarak üretildi. Metal oksit katmanların büyütülmesinden sonra alt kontak olan Au metalinin metal oksit katmana difüzünü sağlamak için 350 °C'de 2 dakika RTA'da tavlandı. Sonrasında metal üst kontakların kaplamaları termal buharlaştırma sistemi ile tamamlandı.

Aktif katmanlar olan WO_3 (CTS1640) ve $WO_3/WO_{3-x}/WO_3$ (CTS1641) katmanları alt kontakın üzerine başarılı bir şekilde gerçekleştirildikten sonra, her iki çok katmanlı yapının da birer parçasına SIMS analizi yapıldı. SIMS analizlerinde numunelerdeki atomik dağılımın katman boyunca homojenliğinin ve her bir katmanın oluşumunun ayırt edilebilirliğinin değerlendirilmesi hedeflendi. Ayrıca, SIMS derinlik profilinden her bir katmanın kalınlığı da belirlendi.

Geliştirilen yapıya ait her bir katmanda atomik dağılımların homojen bir dağılıma sahip olduğu görüldü. Özellikle CTS1641 çok katmanlı yapısındaki hedefimize uygun olarak çok ince bir katmanda oksijenin azaltılmasının başarıyla oluşturulabildiği gözlemlendi.

Memristiv davranışları incelenecek numunelerin metal oksit katmanlarının kaplanmasıyla sonra üst kontakların oluşturulması için Aerosol Jet 5X nano-mürekkepli baskı sistemi ile mikroskop camları üzerine kontak maskeleri oluşturuldu. Daha sonra litografik teknikler kullanılarak metal kontak desenleri oluşturuldu. Au, AuNiGe ve Pd metallerinden termal buharlaştırma ve magnetron püskürtme sistemleri kullanılarak CTS1640 ve CTS1641 kodlu numunelerin üzerine farklı üst metal kontaklar oluşturuldu. Metal kontaklar seçilirken iş fonksiyonları, elektrot ile tungsten oksit arasındaki arayüzey durumları, yüzey adsorpsiyonu ve potansiyel redoks reaksiyonlarının dikkate alındı. Bu ifadeler metal elektrot seçimlerinin anlatıldığı bölümde açıklandı. Metal üst kontak metalizasyonları tamamlanan CTS1640 ve CTS1641 kodlu numunelerin I-V karakterizasyonları yapıldı.

Tez çalışmasının I-V analiz karşılaştırmaları yapılırken iki farklı kıstas değerlendirmeye alındı. Bunlardan birincisi aktif katman olarak kullanılan metal oksit katmanının etkisi, diğeri ise kullanılan üst metal kontakların I-V sonuçlarına etkisidir.

Bu tez çalışmasında üretilen numuneler aynı kontak alınan numuneler arasında kıyaslandığında;

- a. Au kontak için; önerilen CTS1641_Au numunesi, geleneksel olarak sunulan CTS1640_Au numunesine göre daha kararlı döngüler sergilediği gözlemlendi. Her iki numunede de iki kutuplu homojen döngüler gözlemlendi.
- b. AuNiGe kontak için; önerilen CTS1641_AuNiGe numunesi, geleneksel CTS1640_AuNiGe numunesinden daha kararlı döngüler sergilediği gözlemlendi. Bununla birlikte CTS1641_AuNiGe numunesinin genel I-V davranışı Schottky davranıştan omik davranışa döndüğü görüldü. Bunun sebebi olarak CTS1641_AuNiGe numunesindeki oksijence fakir WO_{3-x} tabakasının bariyer yüksekliğini düşürerek iletme daha fazla olanak sağlamasıdır.
- c. Pd kontak için; önerilen CTS1641_Pd numunesi, geleneksel CTS1641_Pd numunesine göre daha kararlı döngüler sergilediği gözlemlendi. CTS1640_Pd numunesinde özellikle ilk döngüde gözlenen kararsızlık durumu Pd/ WO_3 ara yüzeyindeki homojensizliğe atfedilebilir. Bu durum CTS1641_Pd numunesinde daha kararlı döngülere evrilmiştir. Her

ne kadar homojensizlik azalsa da kontak döngülerinde gözlenen fiyonk görünümünün sebebi olarak, Pd kontağın bu yapılar için filaman oluşumundan kaynaklı tek kutuplu davranışa sebep olabileceği düşünülmektedir.

Bu bilgiler ışığında geleneksel olarak sunulan CTS1640 ve tez çalışmamızda önerdiğimiz CTS1641 kodlu numunelerin temel farkı olan aktif metal oksit tabakalar karşılaştırıldığında, aktif yapı içerisinde oksijence fakir katmanın olduğu CTS1641 isimli numune daha kararlı histerezis döngülerine sahip I-V sonuçlarına sahip olduğu görüldü. Bunun sebebi CTS1641 isimli yapıdaki oksijen boşluklarının memristör yapılarındaki beklenen maddesel davranışı kararlı bir şekilde sergilemesidir. Buna ilaveten seçilen kontak metalinin de memristör aygıtların davranışı olan histerezis davranışında önemli olduğu görüldü. Tez çalışması kapsamında seçilen metal üst kontaklardan Au metalinin AuNiGe ve Pd metallerine göre yapı ile daha uyumlu olduğu alınan I-V ölçümlerinden elde edilen histerezis döngülerinde görüldü.

Sonuç olarak, tez kapsamında yapılan Ar-Ge çalışmaları Si alttaşlar üzerine hem geleneksel olarak hem de tez kapsamında önerilen memristör aygıt yapılarının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği gösterildi. Tez çalışması kapsamında önerilen ve üretilen memristör uygulamaları için aktif tabaka olan $WO_3/WO_x/WO_3$ yapısı ve bu yapıda alt ve üst kontak olarak kullanılan Au metalinin kararlı memristiv davranış sergilediği görüldü. Bu sonuçla Au metalinin, literatürde birçok çalışmada olduğu gibi Li ve arkadaşlarının kontak davranışlarını inceledikleri araştırmalarındaki metal kontak kararlılığını destekler nitelikte olduğu görüldü [104]. $Au/WO_3/WO_x/WO_3/Au/SiO_2/Si$ memristör aygıt yapısının gelecekte yapılabilecek olan çalışmalar için aydınlatıcı ve faydalı olduğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra tez çalışmasında kullanılan metal oksit olan WO_3 yapısının detaylı yapısal, optik ve morfolojik araştırmalarından elde edilen verilerin sadece memristör uygulamaları için değil gelecekte bu metal oksit malzeme kullanılarak yapılabilecek başka optik ve elektro optik aygıt çalışmaları için de faydalı veri tabanı oluşturacağı düşünülmektedir.

Bununla birlikte, WO_x tabanlı bellek aygıtları için en çok arzu edilen morfoloji ve faz, belirsizliğini halen korumaktadır. Dolayısıyla bu da gelecekteki çalışmalar için çok sayıda potansiyel araştırmalara olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Bu nedenle, etkili bir iletim yolunun gerçek boyutunu belirlemek için daha detaylı araştırmaların genişletilmesi gerekmektedir. Yapılan elektriksel analizlerin vakum, oksijen gazı, nitrojen gazı gibi farklı

atmosferlerde yapılması da WO_x tabanlı memristör cihazlarının verimi ile ilgili daha fazla bilgi edinmeye yardımcı olacaktır. WO_x tabanlı memristör cihazının dayanıklılığına gelince, bu aşamada mevcut geleneksel hafızaların yerini almak için henüz yeterli olmadığı düşünülmektedir. Dayanıklılığın geliştirilmesi, uzun vadede en büyük zorluklardan olarak görülsede sonraki araştırmalar için iyi bir vizyon ortaya koymaktadır. Temel gereksinimle ilgili olarak, anahtarlama katmanı ve elektrot arasındaki ara yüzde oksijen hareketini kontrol etmenin kesin bir yolu, gelecekteki gelişmeler adına umut verici bir tekniğe yol açacaktır.

KAYNAKLAR

1. Critchlow, D. L. (1999). MOSFET scaling-the driver of VLSI technology. *Proceedings of the IEEE*, 87(4), 659-667.
2. Taur, Y. (2002). CMOS design near the limit of scaling. *IBM Journal of Research and Development*, 46(2.3), 213-222.
3. Waser, R. and Masakazu, A. (2010). Nanoionics-based resistive switching memories. *Nanoscience and Technology*, 6(11), 158-165.
4. Jo, S.H., Kim, K.-H., and Lu, W. (2009). High-density crossbar arrays based on a Si memristive system. *Nano Letters*, 9(2), 870-874.
5. Guo, J., Zhou, Y., Yuan, H., Zhao, D., Yin, Y., Hai, K., Peng, Y., Zhou, W. and Tang, D. (2013). Reconfigurable resistive switching devices based on individual tungsten trioxide nanowires. *Aip Advances*, 3(4), 042137.
6. Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R. and Williams, R. S. (2008). The missing memristor found. *Nature*, 453(7191), 80-83.
7. Chung, A., Deen, J., Lee, J. S. and Meyyappan, M. (2010). Nanoscale memory devices. *Nanotechnology*, 21(41), 412001.
8. Zhang, L., Xu, H. Y., Wang, Z. Q., Yu, H., Zhao, X. N., Ma, J. G. and Liu, Y. C. (2014). Oxygen-concentration effect on p-type CuAlOx resistive switching behaviors and the nature of conducting filaments. *Applied Physics Letters*, 104(9), 093512.
9. Lee, M. J., Lee, C. B., Lee, D., Lee, S. R., Chang, M., Hur, J. H., Kim, Y. B., Kim, C. J., Seo, D. H., Seo, S. and Chung, U. I. (2011). A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O₅-x/TaO₂-x bilayer structures. *Nature Materials*, 10(8), 625-630.
10. Chua, L. (1971). Memristor-the missing circuit element. *IEEE Transactions on Circuit Theory*, 18(5), 507-519.
11. Chua, L. (2019). *Handbook of Memristor Networks*. England: Springer, 197-230.
12. Mouttet, B. (2010). The mythology of the memristor. *IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*, Paris, France.
13. Snider, G. S. (2008). Cortical computing with memristive nanodevices. *SciDAC Review*, 10(1), 58-65.
14. Borghetti, J., Snider, G. S., Kuekes, P. J., Yang, J. J., Stewart, D. R. and Williams, R. S. (2010). 'Memristive'switches enable 'stateful'logic operations via material implication. *Nature*, 464(7290), 873-876.

15. Chua, L. O. and Yang, L. (1988). Cellular neural networks: Applications. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, 35(10), 1273-1290.
16. Pershin, Y. V. and Di Ventra, M. (2010). Practical approach to programmable analog circuits with memristors. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, 57(8), 1857-1864.
17. Çetinkaya, Ç., Çokduygular, E., Kınacı, B., Güzelçimen, F., Özen, Y., Efkere, H. İ., Candan, İ., Emik S. and Özçelik, S. (2021). Design and fabrication of a semi-transparent solar cell considering the effect of the layer thickness of MoO₃/Ag/MoO₃ transparent top contact on optical and electrical properties. *Scientific Reports*, 11(1), 1-17.
18. Kınacı, B., Akın, N., Durukan, İ. K., Memmedli, T. and Özçelik, S. (2014). The study on characterizations of SrTiO₃ thin films with different growth temperatures. *Superlattices and Microstructures*, 76, 234-243.
19. Çetinkaya, Ç., Çokduygular, E., Kınacı, B., Güzelçimen, F., Candan, İ., Efkere, H. İ., Özen, Y. and Özçelik, S. (2021). Evaluation on output parameters of the inverted organic solar cells depending on transition-metal-oxide based hole-transporting materials. *Optical Materials*, 120, 111457.
20. Gumrukcu, A. E., Kaplan, H., Akin Sonmez, N. and Ozcelik, S. (2019). Electrical, optical and structural properties of silver-based multilayer films deposited by magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(20), 18519-18523.
21. Kalanur, S. S., Yoo, I. H., Cho, I. S. and Seo, H. (2019). Effect of oxygen vacancies on the band edge properties of WO₃ producing enhanced photocurrents. *Electrochimica Acta*, 296, 517-527.
22. Chang, T., Jo, S. H. and Lu, W. (2011). Short-term memory to long-term memory transition in a nanoscale memristor. *ACS nano*, 5(9), 7669-7676.
23. Yue, Y. and Liang, H. (2017). Micro-and nano-structured vanadium pentoxide (V₂O₅) for electrodes of lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 7(17), 1602545.
24. Liu, Y., Wang, C., Li, Z., Wang, Y., Lu, W. and Huang, H. (2021). Effects of W/WO₃-x junction on synaptic characteristics of W/WO₃-x/ITO memristor. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 127, 114515.
25. Kwong, W. L., Qiu, H., Nakaruk, A., Koshy, P. and Sorrell, C. C. (2013). Photoelectrochemical properties of WO₃ thin films prepared by electrodeposition. *Energy Procedia*, 34, 617-626.
26. Mohamedkhair, A. K., Drmosh, Q. A., Qamar, M. and Yamani, Z. H. (2021). Tuning structural properties of WO₃ thin films for photoelectrocatalytic water oxidation. *Catalysts*, 11(3), 381.
27. Roy, A., Bhandari, S., Ghosh, A., Sundaram, S. and Mallick, T. K. (2020). Incorporating solution-processed mesoporous WO₃ as an interfacial cathode buffer layer for photovoltaic applications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(28), 5709-5719.

28. Parthibavarman, M., Karthik, M. and Prabhakaran, S. (2018). Facile and one step synthesis of WO₃ nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst and humidity sensing material. *Vacuum*, 155, 224-232.
29. Li, S., Hu, S., Jiang, W., Zhang, J., Xu, K. and Wang, Z. (2019). In situ construction of WO₃ nanoparticles decorated Bi₂MoO₆ microspheres for boosting photocatalytic degradation of refractory pollutants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 556, 335-344.
30. Au, B. W. C., Tamang, A., Knipp, D. and Chan, K. Y. (2020). Post-annealing effect on the electrochromic properties of WO₃ films. *Optical Materials*, 108, 110426.
31. Qu, B., Du, H., Wan, T., Lin, X., Younis, A. and Chu, D. (2017). Synaptic plasticity and learning behavior in transparent tungsten oxide-based memristors. *Materials and Design*, 129, 173-179.
32. Hong, D. S., Wang, W. X., Chen, Y. S., Sun, J. R. and Shen, B. G. (2014). In-situ observation of self-regulated switching behavior in WO_{3-x} based resistive switching devices. *Applied Physics Letters*, 105(11), 113504.
33. Rosezin, R., Linn, E., Nielen, L., Kügeler, C., Bruchhaus, R. and Waser, R. (2010). Integrated complementary resistive switches for passive high-density nanocrossbar arrays. *IEEE Electron Device Letters*, 32(2), 191-193.
34. Sachdeva, S., Agarwal, R. and Agarwal, A. (2018). Effect of annealing on tungsten oxide thin films for acetone gas detection. *Bulletin of Materials Science*, 41(4), 1-8.
35. Akinaga, H. and Shima, H. (2010). Resistive random access memory (ReRAM) based on metal oxides. *Proceedings of the IEEE*, 98(12), 2237-2251.
36. Dao, T. B. T., Pham, K. N., Cheng, Y. L., Kim, S. S. and Phan, B. T. (2014). Correlation between crystallinity and resistive switching behavior of sputtered WO₃ thin films. *Current Applied Physics*, 14(12), 1707-1712.
37. Biju, K. P., Liu, X., Siddik, M., Kim, S., Shin, J., Kim, I., Ignatiev, A. and Hwang, H. (2011). Resistive switching characteristics and mechanism of thermally grown WO_x thin films. *Journal of Applied Physics*, 110(6), 064505.
38. Zou, L., Hu, W., Fu, J., Qin, N., Li, S. and Bao, D. (2014). Uniform bipolar resistive switching properties with self-compliance effect of Pt/TiO₂/p-Si devices. *AIP Advances*, 4(3), 037106.
39. Gan, K. J., Liu, P. T., Lin, S. J., Ruan, D. B., Chien, T. C., Chiu, Y. C. and Sze, S. M. (2019). Bipolar resistive switching characteristics of tungsten-doped indium-zinc oxide conductive-bridging random access memory. *Vacuum*, 166(1), 226-230.
40. El Beainou, R., Chargui, A., Pedrosa, P., Mosset, A., Euphrasie, S., Vairac, P. and Martin, N. (2019). Electrical resistivity and elastic wave propagation anisotropy in glancing angle deposited tungsten and gold thin films. *Applied Surface Science*, 475(1), 606-614.

41. Chang, T., Jo, S. H., Kim, K. H., Sheridan, P., Gaba, S. and Lu, W. (2011). Synaptic behaviors and modeling of a metal oxide memristive device. *Applied physics A*, 102(4), 857-863.
42. Di Ventra, M., Pershin, Y. V. and Chua, L. O. (2009). Circuit elements with memory: memristors, memcapacitors, and meminductors. *Proceedings of the IEEE*, 97(10), 1717-1724.
43. Strukov, D. B., Alibart, F. and Williams, R. S. (2012). Thermophoresis/diffusion as a plausible mechanism for unipolar resistive switching in metal–oxide–metal memristors. *Applied Physics A*, 107(3), 509-518.
44. Kavehei, O., Iqbal, A., Kim, Y. S., Eshraghian, K., Al-Sarawi, S. F. and Abbott, D. (2010). The fourth element: characteristics, modelling and electromagnetic theory of the memristor. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 466(2120), 2175-2202.
45. Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R. and Williams, R. S. (2008). How we found the Missing Memristor. *Nature*, 453(7191) 80-83.
46. Simmons, J. and Verderber, R. (1967). New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 301 (1464), 77-102.
47. Yang, J. J., Pickett, M. D., Li, X., Ohlberg, D. A., Stewart, D. R. and Williams, R. S. (2008). Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices. *Nature Nanotechnology*, 3(7), 429-433.
48. Strukov, D. B., Borghetti, J. L. and Williams, R. S. (2009). Coupled ionic and electronic transport model of thin-film semiconductor memristive behavior. *Small*, 5(9), 1058-1063.
49. Sawa, A. (2008). Resistive switching in transition metal oxides. *Materials Today*, 11(6), 28-36.
50. Jo, S. H., Kim, K. H. and Lu, W. (2009). Programmable resistance switching in nanoscale two-terminal devices. *Nano Letters*, 9(1), 496-500.
51. Cario, L., Vaju, C., Corraze, B., Guiot, V. and Janod, E. (2010). Electric-field-induced resistive switching in a family of Mott insulators: Towards a new class of RRAM memories. *Advanced Materials*, 22(45), 5193-5197.
52. Son, D. I., Kim, T. W., Shim, J. H., Jung, J. H., Lee, D. U., Lee, J. M., Park, W. I. and Choi, W. K. (2010). Flexible organic bistable devices based on graphene embedded in an insulating poly (methyl methacrylate) polymer layer. *Nano Letters*, 10(7), 2441-2447.
53. Sohn, J. I., Choi, S. S., Morris, S. M., Bendall, J. S., Coles, H. J., Hong, W. K., Jo, G., Lee, T. and Welland, M. E. (2010). Novel nonvolatile memory with multibit storage based on a ZnO nanowire transistor. *Nano Letters*, 10(11), 4316-4320.

54. Kim, S., Jeong, H. Y., Kim, S. K., Choi, S. Y. and Lee, K. J. (2011). Flexible memristive memory array on plastic substrates. *Nano Letters*, 11(12), 5438-5442.
55. Migas, D., Shaposhnikov, V. and Borisenko, V. (2010). Tungsten oxides. II. The metallic nature of Magnéli phases. *Journal of Applied Physics*, 108(9), 093714.
56. Sohal, R., Walczyk, C., Zaumseil, P., Wolansky, D., Fox, A., Tillack, B., Müssig, H. J. and Schroeder, T. (2009). Thermal oxidation of chemical vapour deposited tungsten layers on silicon substrates for embedded non-volatile memory application. *Thin Solid Films*, 517(16), 4534-4539.
57. Ho, C., Hsu, C. L., Chen, C. C., Liu, J. T., Wu, C. S., Huang, C. C., Hu, C. and Yang, F. L. (2010). 9 nm half-pitch functional resistive memory cell with < 1 μ A programming current using thermally oxidized sub-stoichiometric WO_x film. *International Electron Devices Meeting*, 1(1), 436-439.
58. Efkere, H. İ., Gümrükçü, A. E., Özen, Y., Kınacı, B., Aydın, S. Ş., Ates, H. and Özçelik, S. (2021). Investigation of the effect of annealing on the structural, morphological and optical properties of RF sputtered WO₃ nanostructure. *Physica B: Condensed Matter*, 622(1), 413350.
59. Miyake, K., Kaneko, H., Sano, M. and Suedomi, N. (1984). Physical and electrochromic properties of the amorphous and crystalline tungsten oxide thick films prepared under reducing atmosphere. *Journal of Applied Physics*, 55(7), 2747-2753.
60. Tracy, C. and Benson, D. (1986). Preparation of amorphous electrochromic tungsten oxide and molybdenum oxide by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(5), 2377-2383.
61. Shang, D. S., Shi, L., Sun, J. R., Shen, B. G., Zhuge, F., Li, R. W. and Zhao, Y. G. (2010). Improvement of reproducible resistance switching in polycrystalline tungsten oxide films by in situ oxygen annealing. *Applied Physics Letters*, 96(7), 072103.
62. Özer, N. (1997). Optical and electrochemical characteristics of sol-gel deposited tungsten oxide films: a comparison. *Thin Solid Films*, 304(1-2), 310-314.
63. Santucci, S., Cantalini, C., Crivellari, M., Lozzi, L., Ottaviano, L. and Passacantando, M. (2000). X-ray photoemission spectroscopy and scanning tunneling spectroscopy study on the thermal stability of WO₃ thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 18(4), 1077-1082.
64. Meyer, J., Hamwi, S., Kröger, M., Kowalsky, W., Riedl, T. and Kahn, A. (2012). Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications. *Advanced Materials*, 24(40), 5408-5427.
65. Wriedt, H. (1989). The OW (oxygen-tungsten) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10(4), 368-384.
66. Plummer, J., Deal, M. and Griffin, P. (2000). Thermal oxidation and the Si/SiO₂ interface. *Silicon VLSI Technology—Fundamentals Practice and Modeling*, 1(1), 301-311.

67. Qu, B., Younis, A. and Chu, D. (2016). Recent progress in tungsten oxides based memristors and their neuromorphological applications. *Electronic Materials Letters*, 12(6), 715-731.
68. Biju, K. P., Liu, X., Kim, S., Siddik, M., Shin, J., Lee, J. and Hwang, H. (2011). Bipolar resistance switching in the Pt/WO_x/W nonvolatile memory devices. *Current Applied Physics*, 11(2), 62-65.
69. Yang, R., Terabe, K., Tsuruoka, T., Hasegawa, T. and Aono, M. (2012). Oxygen migration process in the interfaces during bipolar resistance switching behavior of WO_{3-x}-based nanoionics devices. *Applied Physics Letters*, 100(23), 231603.
70. Ellingham, H. J. (1944). Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes. *J. Soc. Chem. Ind*, 63(5), 125-160.
71. Yang, J.J., Strachan, J.P., Miao, F., Zhang, M.X., Pickett, M.D., Yi, W., Ohlberg, D.A., Medeiros-Ribeiro, G. and Williams, R.S. (2011). Metal/TiO₂ interfaces for memristive switches. *Applied Physics A*, 102(4), 785-789.
72. Zhong, N., Shima, H. and Akinaga, H. (2010). Rectifying characteristic of Pt/TiO_x/metal/Pt controlled by electronegativity. *Applied Physics Letters*, 96(4), 042107.
73. Greiner, M.T., Chai, L., Helander, M.G., Tang, W.M. and Lu, Z.H. (2012). Transition metal oxide work functions: the influence of cation oxidation state and oxygen vacancies. *Advanced Functional Materials*, 22 (21), 4557-4568.
74. Lide, D.R. (2004). *CRC handbook of chemistry and physics*, Vol. 85. USA: CRC press, 1-1624.
75. Tan, G. L., Tang, D., Dastan, D., Jafari, A., Shi, Z., Chu, Q. Q., Silva, J. P. B. and Yin, X. T. (2021). Structures, morphological control, and antibacterial performance of tungsten oxide thin films. *Ceramics International*, 47(12), 17153-17160.
76. Wasa, K., Kanno, I. and Kotera, H. (2012). *Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS* (Second Edition). USA: William Andrew, 1-631.
77. Gudmundsson, J.T. and Lundin, D. (2020). *Introduction to magnetron sputtering*, in *High Power Impulse Magnetron Sputtering*. Netherlands: Elsevier, 1-48.
78. Depla, D., Mahieu, S. and De Gryse, R. (2009). Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties. *Thin Solid Films*, 517(9), 2825-2839.
79. Skoog, D. A., Holler, F. J. and Crouch S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis, II.* (Seventh Edition). Boston: Cengage Learning, 331-537.
80. Diebold, A. C., Venables, D., Chabal, Y., Muller, D., Weldon, M. and Garfunkel, E. (1999). Characterization and production metrology of thin transistor gate oxide films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2(2), 103-147.
81. Haynes, J. and Nilsson. N. (1964). *Radiative recombination in Semiconductors*. 7th International Conference on Physics of Semiconductors, Paris, France.

82. Fox, M. (2010). *Optical Properties of Solids.*, Oxford: OUP Oxford, 1-416.
83. Schroder, D. K. (2015). *Semiconductor Material and Device Characterization*(Third Edition). New Jersey:John Wiley & Sons, 251-338.
84. Smith, K. K. (1981). Photoluminescence of semiconductor materials. *Thin Solid Films*, 84(2), 171-182.
85. Jenkin, J., Leckey R. and Liesegang J. (1977). The development of x-ray photoelectron spectroscopy: 1900–1960. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 12(1), 1-35.
86. Özen, Y. (2015). *III-V grubu güneş hücresi geliştirilmesi ve prototip yoğunlaştırıcılı fotovoltaik modül üretimi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-114.
87. Bera, B. (2019). Silicon wafer cleaning: a fundamental and critical step in semiconductor fabrication process. *International Journal of Applied Nanotechnology*, 5(1), 8-13.
88. Chen, X., Wang, X. and Fang, D. (2020). A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(12), 1048-1058.
89. Babelon, P., Dequiedt, A. S., Mostefa-Sba, H., Bourgeois, S., Sibillot, P. and Sacilotti, M. (1998). SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD. *Thin Solid Films*, 322(1-2), 63-67.
90. Tao, P., Sun, M.H., Qu, S.C., Song, C.W., Li, C., Yin, Y.Y. and Cheng, M.R. (2017). Effects of V2O5 and WO3 loadings on the catalytic performance of V2O5-WO3/TiO2 catalyst for SCR of NO with NH3. *Glob. NEST*, 19, 160-166.
91. Liang, Y. C. and Chang, C. W. (2019). Preparation of orthorhombic WO3 thin films and their crystal quality-dependent dye photodegradation ability. *Coatings*, 9(2), 90.
92. Yousif, A. A. and Khudadad, A. I. (2020). Effects of annealing process on the WO3 thin films prepared by pulsed laser deposition. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 745(1), 012064.
93. Simchi, H., McCandless, B. E., Meng, T. and Shafarman, W. N. (2014). Structural, optical, and surface properties of WO3 thin films for solar cells. *Journal of alloys and compounds*, 617, 609-615.
94. Poate, J. M. (1981). Diffusion and reactions in gold films. *Gold Bulletin*, 14(1), 2-11.
95. Cordero-García, A., Guzmán-Mar, J. L., Hinojosa-Reyes, L., Ruiz-Ruiz, E. and Hernández-Ramírez, A. (2016). Effect of carbon doping on WO3/TiO2 coupled oxide and its photocatalytic activity on diclofenac degradation. *Ceramics International*, 42(8), 9796-9803.

96. López, R. and Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1), 1-7.
97. Dakhel, A. (2018). Study of Semimagnetic Mn-Doped WO₃ Nanoparticles Synthesised by Precipitation Method: Hydrogenation Creates a Promising DMS. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31(7), 2039-2046.
98. Lee, K., Seo, W. S. and Park, J. T. (2003). Synthesis and optical properties of colloidal tungsten oxide nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 125(12), 3408-3409.
99. Ramkumar, S. and Rajarajan, G. (2017). A comparative study of humidity sensing and photocatalytic applications of pure and nickel (Ni)-doped WO₃ thin films. *Applied Physics A*, 123(6), 1-8.
100. Wang, B. B., Zhong, X. X., He, C. L., Zhang, B., Cvelbar, U. and Ostrikov, K. (2021). Solvent-dependent structures and photoluminescence of WO₃-x nanomaterials grown in nonaqueous solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 854(1), 157249.
101. Zheng, F., Guo, M. and Zhang, M. (2013). Hydrothermal preparation and optical properties of orientation-controlled WO₃ nanorod arrays on ITO substrates. *Cryst. Eng. Comm.*, 15(2), 277-284.
102. Saeed, M. H., Al-Timimi, M. H. and Hussein, O. A. A. (2021). Structural, morphological and optical characterization of nanocrystalline WO₃ thin films. *DIGEST JOURNAL OF NANOMATERIALS AND BIOSTRUCTURES*, 16(2), 563-569.
103. McKenna, K. and Shluger, A. (2009). The interaction of oxygen vacancies with grain boundaries in monoclinic HfO₂. *Applied Physics Letters*, 95(22), 222111.
104. Li, Q., Tao, Q., Chen, Y., Kong, L., Shu, Z., Duan, H., Liao, L. and Liu, Y. (2021). Low voltage and robust InSe memristor using van der Waals electrodes integration. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 3(4), 045103.



GAZİ GELECEKTİR...