

**VANADYUM OKSİT İNCE FİLM AKILLI MALZEMELERİN ÜRETİM
SÜRECİNİN ELEKTRİKSEL- YAPISAL ÖZELLİK İLİŞKİSİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Gökçenur ÇAKMAK

Eskişehir 2018

**VANADYUM OKSİT İNCE FİLM AKILLI MALZEMELERİN ÜRETİM
SÜRECİNİN ELEKTRİKSEL- YAPISAL ÖZELLİK İLİŞKİSİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Gökçenur ÇAKMAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ağustos 2018

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi BAP Komisyonunca kabul edilen 1803F059 no.lu proje ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 213M494' nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gökçenur ÇAKMAK'ın "Vanadyum Oksit İnce Film Akıllı Malzemelerin Üretim Sürecinin Elektriksel- Yapısal Özellik İlişkisine Etkisinin İncelenmesi" başlıklı tezi 28/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, İleri Teknolojiler Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)

: Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU

Üye

: Prof. Dr. Engin TIRAŞ

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa TOKAÇ

Prof. Dr. Ersin YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

VANADYUM OKSİT İNCE FİLM AKILLI MALZEMELERİN ÜRETİM SÜRECİNİN ELEKTRİKSEL- YAPISAL ÖZELLİK İLİŞKİSİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Gökçenur ÇAKMAK

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Nanoteknoloji Bilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos 2018

Danışman: Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU

Bu çalışmada, SiO_2 ve Si_3N_4 alttaşı üzerinde farklı görev döngüsü değerlerinde üretilen Vanadyum Oksit (VO_x) ince filmlerin elektriksel ve yapısal özelliklerine odaklanılmıştır. VO_x ince filmleri vurmali DC reaktif magnetron sıçratma tekniği ile üretilmiştir. Elektriksel ölçümler dört nokta iğne (FPP) tekniği ve yapısal karakterizasyon belirlemesi Raman spektroskopik ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen VO_x ince filmlerin hepsinde direnç sıcaklık katsayısı (TCR) negatif değere sahiptir. Direnç sıcaklık katsayısının negatif olması VO_x ince filmlerinin yarıiletken özelliğine işaret eder. Hem SiO_2 hem de Si_3N_4 alttaşı VO_x ince filmlerinin görev döngüsü değeri artarken oda sıcaklığındaki levha direnci değerinin azaldığı gözlenmiştir. %30 ve %32,5 görev döngüsü değerli malzemelerin en düşük elektriksel levha direncine sahip olduğu görülmüştür. Isıtma sürecinde tüm numuneler için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri, VO_x numunelerinin elektriksel iletkenliğin sıcaklık artışı ile artmasını açıklamaktadır. Raman spektroskopik ölçümleri oda sıcaklığında bütün VO_x ince film numuneleri için gerçekleştirilmiştir. SiO_2 ve Si_3N_4 alttaşı üzerinde üretilen tüm ince filmlerde VO_2 , V_2O_5 ve V_6O_{13} fazları karışık olarak gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, bazı görev döngüsü değerleri için VO_x ince film numunelerinde V_2O_3 fazı da tespit edilmiştir. Sonuç itibarıyla, VO_x ince filmlerin karışık fazlı ve yarı iletken özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: VO_x akıllı ince film, Vurmali DC reaktif magnetron sıçratma, Duty cycle etkisi, Yapısal karakterizasyon, Elektriksel karakterizasyon

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DEPOSITION PROCESS ON ELECTRICAL-STRUCTURE PROPERTY CORRELATION IN VANADIUM OXIDE THIN FILM SMART MATERIALS

Gökçenur ÇAKMAK

Department of Advanced Technologies

Programme in Nanotechnology

Anadolu University, Graduate School of Sciences, August 2018

Supervisor: Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU

In this study, we focused on the electrical and structural properties of Vanadium Oxide (VO_x) thin films produced on SiO_2 and Si_3N_4 substrates at different duty cycle values. VO_x thin films were produced by pulsed DC reactive magnetron sputtering technique. Electrical measurements were made by four point probe (FPP) technique and structural characterization by Raman spectroscopic measurements. All of the VO_x thin films produced have a negative temperature coefficient of resistance (TCR). The negative temperature coefficient of resistance indicates the semiconducting property of VO_x thin films. It was observed that the duty cycle value of both SiO_2 and Si_3N_4 substrated VO_x thin films increased while the plate resistance value decreased. 30% and 32.5% duty cycle materials have the lowest electrical sheet resistance. In the heating process, the activation energies for all samples are calculated. The obtained activation energy values explain the increase of the electrical conductivity of the VO_x samples by the temperature increase. Raman spectroscopic measurements were performed for all VO_x thin film samples at room temperature. VO_2 , V_2O_5 and V_6O_{13} phases were observed mixedly in all thin films produced on SiO_2 and Si_3N_4 substratum. In addition, V_2O_3 phase in VO_x thin film samples was also determined for some duty cycle values. As a result, it has been determined that VO_x thin films have mixed-phase and semiconducting properties.

Keywords: VO_x smart thin film, Pulsed DC reactive magnetron sputtering, Duty cycle effect, Structural characterization, Electrical characterization

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında beni yönlendiren, çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel katkılarını ve engin tecrübelerini benimle paylaşan, deneysel süreçlerde Anadolu Üniversitesi İleri Teknoloji İnce Film Laboratuvarı'nda çalışma imkânı sunan değerli danışman hocam Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU'na saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans eğitimim boyunca beraber çalıştığım, destek ve yardımlarını benden esirgemeyen İleri Teknoloji İnce Film grubundaki tüm çalışan arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Numune üretimi ve elektriksel ölçümlerdeki yardımlarından dolayı Ercan ŞENER, Ulviyya GOZALÍ, Erdal Volkan BATUR, Meryem TUNÇKANAT, Emrah DİRİCAN ve Sinan ÖZGÜN'e, Raman ölçümleri sırasındaki yardımlarından dolayı Ayberk ÖZDEN'e ve bu süreçte beni destekleyen tüm yakınlarıma, özellikle Emre ÖZBEK'e çok teşekkür ediyorum.

Son olarak, tez çalışmalarım süresince benden her türlü desteklerini esirgemeyen canım aileme en içten duygularıyla teşekkür ediyorum, minnetlerimi sunuyorum.

Saygılarımla

Gökçenur ÇAKMAK

28/08/2018

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Gökçenur ÇAKMAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Yapısı	1
1.2. Literatür Özeti.....	1
1.3. Tez Çalışmasının Amacı	7
2. DENEYSEL METOTLAR	9
2.1. İnce Film Üretim Metotları	9
2.1.1. Vurmalı DC magnetron sıçratma tekniği	9
2.2. İncelenen Numunelerin Üretim Sürecinin Kısa Tanıtımı	12
2.3. İnce Filmlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler	14
2.3.1. Dört nokta iğne tekniği	14
2.3.2. Raman spektroskopisi.....	16
3. KARAKTERİZASYON ÖLÇÜMLERİ	19
3.1. Elektriksel Karakterizasyonlar	19
3.1.1. Dört nokta iğne tekniği ölçümleri	19

3.2. Yapısal Karakterizasyonlar	30
3.2.1. Raman ölçümleri	30
4. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKÇA.....	45
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 1.1. VO, V ₂ O ₃ , VO ₂ ve V ₂ O ₅ fazlarının örgü parametreleri [7]	2
Tablo 1.2. FPP ölçüm sonuçları. *Görev döngüsü, Direnç (R), Özdirenç (ρ), Voltaj (V) ve TCR değerleri bir önceki tez çalışmasından alınmıştır [38]. Bu tez çalışması kapsamında, bu R(T) ölçümlerinden Aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır (Bkz. Tablo 3.1).....	8
Tablo 2.1. VO _x ince filmleri için görev döngüsü dışındaki sabit parametre değerleri [48].....	13
Tablo 2.2. Frekans değerleri için görev döngüsü limitleri [38, 43]	13
Tablo 2.3. Numune üretim parametreleri [38]	14
Tablo 2.4. VO ₂ fazının Raman dalga sayısı değişimleri (cm ⁻¹)[54, 55].....	17
Tablo 2.5. V ₂ O ₅ fazının Raman dalga sayısı değişimleri (cm ⁻¹)[54–56]	18
Tablo 2.6. V ₆ O ₁₃ ve V ₂ O ₃ fazlarının Raman dalga sayısı değişimleri (cm ⁻¹)[54, 55, 57]18	
Tablo 3.1. FPP ölçüm sonuçları. * işaretli R ve TCR değerleri bir önceki tez çalışmasından alınmıştır [38]. Bu tez çalışması kapsamında, bu R(T) ölçümlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır	30

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Vanadyum oksit faz diyagramı [4]	2
Şekil 1.2. VO fazın kristal yapısı [8]	3
Şekil 1.3. V_2O_3 fazının kristal yapısı[10] ve enerji band sistemi şeması [11].....	3
Şekil 1.4. $VO_2(M)$ ve $VO_2(R)$ 'nin kristalografik yapısı[17] ve VO_2 kristalnin enerji band sistemi şeması[11]	4
Şekil 1.5. Ortorombik V_2O_5 fazının c eksenine dik kristal yapısı[21] ve V_2O_5 kristalinin enerji band sistemi şeması [22]	4
Şekil 2.1. Magnetron Sıçratma sisteminin şematik resmi [45].....	10
Şekil 2.2. Vurmalı DC gücünün hedefe etkisi [46]	11
Şekil 2.3. Asimetrik çift kutuplu vurmalı DC dalga biçimi [47].....	11
Şekil 2.4. Anadolu Üniversitesi İleri Teknoloji İnce Film Laboratuvarı'nda bulunan sıçratma sistemi	13
Şekil 2.5. VO_x ince filmin levha direnci ve öz direnç ölçümü için kullanılan FPP sisteminin şematik gösterimi [49]	14
Şekil 3.1. VO_x ince filmlerin elektriksel özelliklerine ilişkin ölçümlerin yapıldığı dört nokta iğne sistemi (Anadolu Üniversitesi İleri Teknoloji İnce Film Laboratuvarı)	19
Şekil 3.2. SiO_2 alttaşlar üzerine büyütülen ince filmlerin görev döngüsü değerlerine bağlı direnç ve öz direnç değişimi [38].....	20
Şekil 3.3. Si_3N_4 alttaşlar üzerine büyütülen ince filmlerin görev döngüsü değerlerine bağlı direnç ve öz direnç değişimi [38].....	21
Şekil 3.4. SiO_2 alttaş üzerine büyütülen %10 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	22
Şekil 3.5. Si_3N_4 alttaş üzerine büyütülen %10 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	22
Şekil 3.6. Si_3N_4 alttaş üzerine büyütülen %15 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	23
Şekil 3.7. SiO_2 alttaş üzerine büyütülen %20 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	23
Şekil 3.8. Si_3N_4 alttaş üzerine büyütülen %20 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	24

Şekil 3.9. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %22,5 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	24
Şekil 3.10. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %22,5 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	25
Şekil 3.11. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %25 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	25
Şekil 3.12. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %25 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	26
Şekil 3.13. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %27,5 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	26
Şekil 3.14. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %27,5 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	27
Şekil 3.15. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %30 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	27
Şekil 3.16. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %30 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	28
Şekil 3.17. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %32,5 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi	28
Şekil 3.18. Anadolu Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü Mikro/Nano Aygıtlar ve Sistemler Laboratuvarı'nda bulunan Raman cihazı	31
Şekil 3.19. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %10 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu	32
Şekil 3.20. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %10 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu	33
Şekil 3.21. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %15 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu	33
Şekil 3.22. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %15 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu	34
Şekil 3.23. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %20 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu	34
Şekil 3.24. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %20 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu	35

Şekil 3.25. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %22,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu.....	35
Şekil 3.26. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %22,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu.....	36
Şekil 3.27. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %25 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu.....	36
Şekil 3.28. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %25 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu.....	37
Şekil 3.29. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %27,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu.....	37
Şekil 3.30. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %27,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu.....	38
Şekil 3.31. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %30 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu.....	38
Şekil 3.32. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %30 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu.....	39
Şekil 3.33. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen %32,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu.....	39
Şekil 3.34. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen %32,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu.....	40
Şekil 3.35. SiO ₂ alttaş üzerine büyütülen numunelerin Raman spektrumu.....	42
Şekil 3.36. Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen numunelerin Raman spektrumu	42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angstrom (10^{-10} metre)
μ_b	: Bağlı Manyetik Geçirgenlik
λ	: Dalga Boyu
Ω	: Ohm
ρ	: Özdirenç
°C	: Santigrat Derece
f_o	: Sinyal Frekansı
δ	: Skin Depth (Kabuk Derinliği)
μ_o	: Vakumun Manyetik Geçirgenliği ($=4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$)
Ar	: Argon
c	: Işık Hızı ($=299.792.458 \text{ m/s}$)
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buharlaştırma ile Biriktirme)
DC	: Direct Current (Doğru Akım)
Duty Cycle	: Görev Döngüsü
E_a	: Aktivasyon Enerjisi (eV)
E_g	: Yasak Enerji Bant Aralığı
eV	: Elektronvolt
FPP	: Four Point Probe (Dört nokta iğne)
I	: Akım
IBSD	: Ion Beam Sputtering Deposition (İyon Demeti ile Sıçratma)
K	: Kelvin
k.b.	: Keyfi birim
k Ω	: Kilo Ohm
k_B	: Boltzmann Sabiti ($=8,6173324 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$)
kHz	: Kilohertz
MST	: Metal-Semiconductor Transition (Metal-yarıiletken geçişi)
mm	: Milimetre (10^{-3} metre)
μm	: Mikrometre (10^{-6} metre)
μs	: Mikrosaniye
nm	: Nanometre (10^{-9} metre)
N ₂	: Azot (Nitrogen)
R	: Resistance (Direnç)

O ₂	: Oksijen
P-DC RMS	: Pulsed Direct Current Reactive Magnetron Sputtering (Vurmalı Doğru Akım Reaktif Magnetron Sıçratma)
PDT	: Pulse Duration Time (Vurma zamanı)
PLD	: Pulsed Laser Deposition (Vurmalı Lazer Biriktirme)
PVD	: Physical Vapour Deposition (Fiziksel Buhar Biriktirme)
RF	: Radio Frequency (Radyo Frekansı)
rpm	: Revolutions per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
s	: Second (Saniye)
sccm	: Standard Cubic Centimeters per Minute (Standart Santimetreküpten Dakika Başına Akan Gaz Miktarı)
Si	: Silisyum
SiO ₂	: Silisyum Dioksit
Si ₃ N ₄	: Silisyum Nitrür
TCR	: Temperature Coefficient of Resistance (Direnç Sıcaklık Katsayısı)
V	: Voltaj
VO ₂	: Vanadyum Dioksit
VO _x	: Vanadyum Oksit
V ₂ O ₅	: Vanadyum Pentoksit
V ₂ O ₃	: Vanadyum Seskiyoksit
W	: Watt

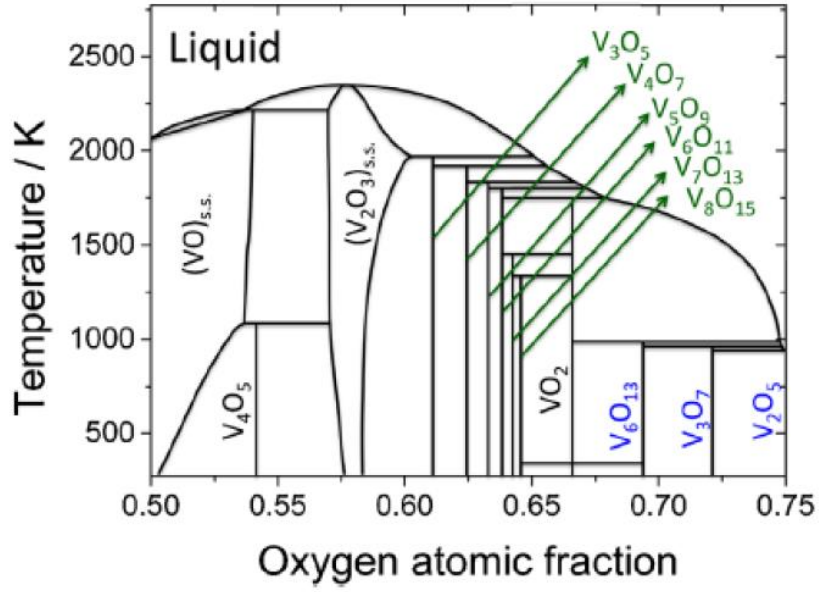
1. GİRİŞ

1.1. Tezin Yapısı

Tezin ilk kısmında, bu tez kapsamında incelenen Vanadyum Oksit akıllı ince film malzemelerin özellikleri ve üretim teknikleri ile ilgili literatürde daha önce yapılan çalışmalar incelenmiş ve “1.2. Literatür Özeti” kısmında sunulmuştur. Ardından, bu tezin amacı ve bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ise “1.3. Tez Çalışmasının Amacı” kısmında verilmiştir. Üretim ve karakterizasyon teknikleri hakkında detaylı bilgiler “2. Deneysel Metotlar” kısmında verilmiştir. Bu tez kapsamında yapılan aktivasyon enerjisi hesaplamaları için kullanılan elektriksel karakterizasyon verileri, aktivasyon enerjisi sonuçları ve Raman spektroskopisi ile gerçekleştirilen yapısal karakterizasyonlar ve sonuçları, “3. Karakterizasyon Ölçümleri” kısmında verilmiştir. Elde edilen sonuçların ve yapı-özellik ilişkisinin değerlendirilmesi “4. Sonuçlar ve Tartışma” kısmında sunulmuştur.

1.2. Literatür Özeti

Dördüncü periyot, 5B grubu, d blok elementi olan vanadyum, $[Ar]3d^34s^2$ elektronik düzenlenimine sahip bir metaldir. Değerlik (valans) elektronlarının en dış iki kabukta bulunabilmesinden dolayı geçiş metali olarak sınıflandırılan vanadyumun birden fazla oksidasyon hali bulunur [1]. Vanadyum oksitlerin manyetik, elektronik, optik, katalitik, v.b. özelliklerinin vanadyumun kısmen dolu d-bandından ileri geldiği bilinmektedir [2]. Vanadyumun temel oksidasyon halleri +2 den +5 e kadar değişiklik gösterir, bunun yanı sıra iki oksidasyon halinin birlikte bulunduğu karışık değerli vanadyum oksitlerin (VO_2 ile V_2O_3 fazları arasında +4 ve +3 oksidasyon hallerinin her ikisine de sahip V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11} fazları veya benzer olarak, VO_2 ile V_2O_5 fazları arasında +4 ve +5 oksidasyon hallerine sahip V_6O_{13} , V_4O_9 fazları) yer aldığı rapor edilmiştir [3, 4]. VO_2 - V_2O_3 fazları arasında kalan V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 9$) fazlara ise Magneli fazları denilmektedir [5, 6]. Vanadyum oksit faz diyagramından görüldüğü gibi, atomik oksijen oranı 0,50-0,75 arasında değer alabilmektedir (Bkz. Şekil 1.1) [4].



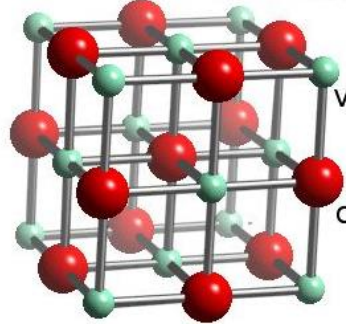
Şekil 1. 1. Vanadyum oksit faz diyagramı [4]

Elektriksel özelliklerinde olduğu gibi, farklı stokiyometrilere sahip VO_x fazlarının kristal yapısı da birbirlerinden farklıdır. VO (vanadyum oksit), V_2O_3 (divanadium trioksit), VO_2 (vanadyum dioksit) ve V_2O_5 (divanadium pentoxide) fazlarının örgü parametreleri (a,b,c ve α,β,γ) verilmiştir (Bkz. Tablo 1.1) [7].

Tablo 1. 1. VO, V_2O_3 , VO_2 ve V_2O_5 fazlarının örgü parametreleri [7]

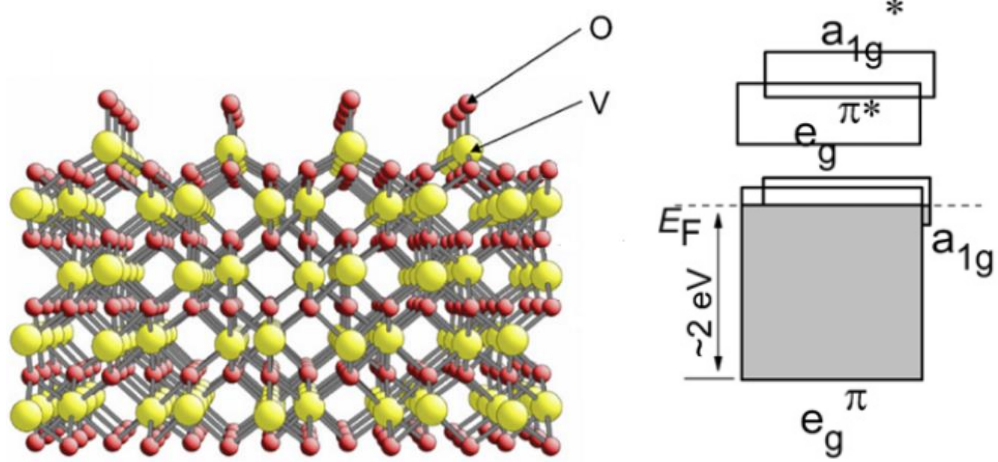
Malzeme	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
VO	4,120	4,120	4,120	90,0	90,0	90,0
V_2O_3	13,965	4,978	4,978	90,0	90,0	120,0
VO_2	5,384	4,526	5,574	90,0	122,6	90,0
V_2O_5	4,368	3,564	10,011	90,0	90,0	90,0

Vanadyum oksit, VO, vanadyumun birçok oksidinden biridir ve bozulmuş bir sodyum klorür yapısına sahiptir (Bkz. Şekil 1.2). Zayıf V – V metal bağlar içerir. Bant teorisinin gösterdiği gibi, VO, kısmen dolu iletim bandı ve t_{2g} orbitallerindeki elektronların delokalizasyonu nedeniyle elektriksel iletkenidir.



Şekil 1. 2. VO fazın kristal yapısı [8]

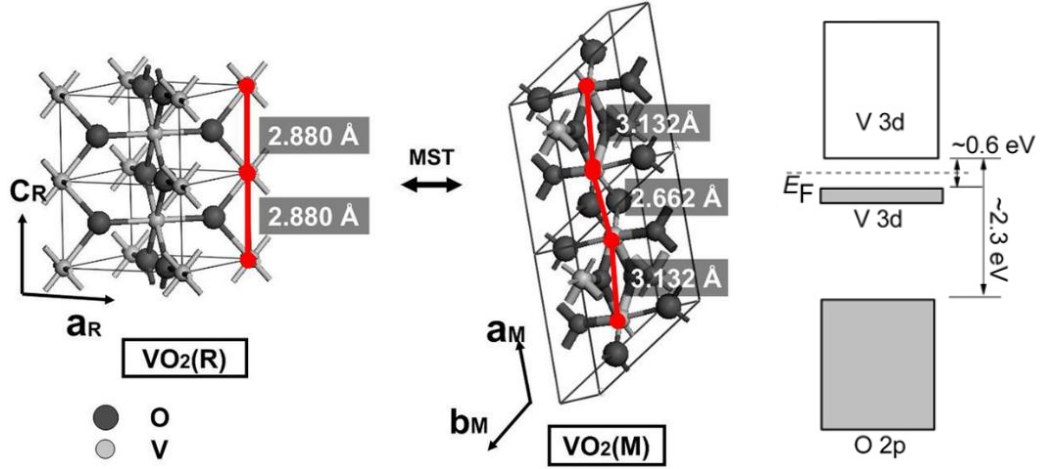
Vanadyum (III) oksit, V_2O_3 , oda sıcaklığında $R3c$ uzay grubuna sahip olup paramanyetik trigonal metal fazında bulunur ve VO_6 oktahedranın korindon yapısında kristalleşir. Monoklinik kristal yapısının ≈ 160 K de %1.4 lük hacim düşüşü ile beraber trigonal korindon kristal yapıya dönüşür [9]. V_2O_3 fazının kristal yapısı ve enerji band sistemi gösterilmiştir (Bkz. Şekil 1.3). Metalik fazın elektriksel direnci, yalıtkan fazından yaklaşık yedi kat daha küçüktür [4].



Şekil 1. 3. V_2O_3 fazının kristal yapısı[10] ve enerji band sistemi şeması [11]

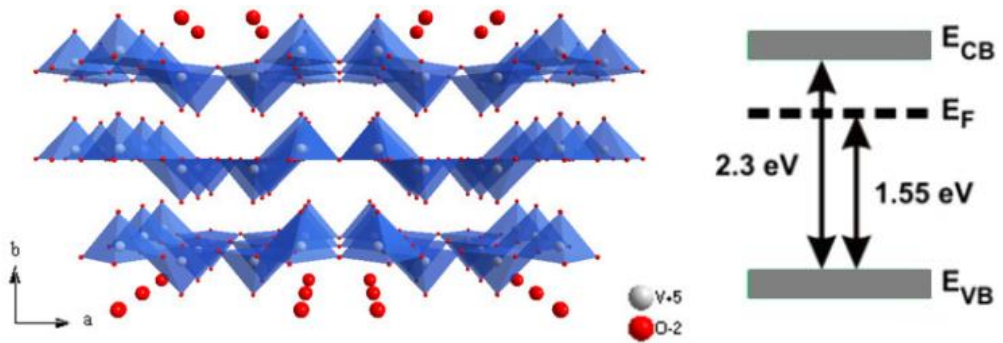
Vanadyum (IV) dioksit, VO_2 , yaklaşık $68^\circ C$ altındaki sıcaklıklarda monoklinik (uzay grubu $P21 / c$) ve $68^\circ C$ altındaki sıcaklıklarda ise yapı rutil TiO_2 gibi tetragonal yapıya sahiptir [12–16]. VO_2 (M) ve VO_2 (R) nin kristalografik yapısı ve VO_2 kristalinin enerji band sistemi şeması gösterilmiştir (Bkz. Şekil 1.4). Metalden yarı iletken geçiş (MST) sergileyen VO_2 , tetragonal R fazında c_R eksen boyunca doğrusal ve eşit mesafeli ($2.880\text{\AA}$) VV zincirleri içerir. Tetragonal R fazdan monoklinik M faza geçişe %0,044 oranında küçük bir hacim değişikliği eşlik eder. Distorsiyon uğrayan VO_2 kristal yapısı,

a_M eksenini boyunca $3.132\text{\AA}$ ve $2.662\text{\AA}$ mesafelere sahip düzenlenim kazanır [17]. Düşük sıcaklıklı monoklinik fazda VO_2 'nin optik bant aralığı yaklaşık 0.7 eV 'dir [18].



Şekil 1.4. $\text{VO}_2(\text{M})$ ve $\text{VO}_2(\text{R})$ 'nin kristalografik yapıları [17] ve VO_2 kristalinin enerji band sistemi şeması [11]

Vanadyum (V) oksit, V_2O_5 (divanadium pentoxide), katmanlı yapısının bir sonucu olarak tipik bir ara fazdır. Ortorombik yapıya sahip V_2O_5 kristali, kenarları ve köşeleri paylaşan VO_5 kare piramitlerin katmanlarından oluşur (Bkz. Şekil 1.5). VO_5 piramidi içinde, çok kısa $\text{V}=\text{O}$ çift bağı ($1.54\text{\AA}$) gözlenirken, bitişik V_2O_5 tabakaları arasında çok uzun $\text{V}-\text{O}$ bağları ($2.81\text{\AA}$) vardır ve V_2O_5 fazına iki boyutlu karakterini verir [19]. V_2O_5 fazında tek bağlı oksijen, iki vanadyum merkezini köprüleyen oksijen ve üç vanadyum merkezine koordine köprüleme oksijeni olmak üzere üç oksijen merkezi vardır. V_2O_5 fazı, oda sıcaklığında geniş bant aralığına sahip bir yarıiletkenlerdir ($E_g \approx 2.2\text{--}2.7\text{ eV}$) [20].



Şekil 1.5. Ortorombik V_2O_5 fazının c eksenine dik kristal yapısı [21] ve V_2O_5 kristalinin enerji band sistemi şeması [22]

Vanadyum oksit ince filmlerin üretiminde direkt akım (Direct Current, DC) [11] ve radyo frekansı magnetron reaktif sıçratma (radio frequency reactive magnetron sputtering, RF RMS) teknikleri [23], kimyasal buhar ile biriktirme (chemical vapor deposition, CVD) tekniği [24], darbeli lazer ile biriktirme (Pulsed Laser Deposition, PLD) tekniği [25] ve iyon demeti ile sıçratma (Ion Beam Sputtering Deposition, IBSD) tekniği [26] gibi üretim teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında vurmali reaktif magnetron sıçratma tekniği oksit ve alaşım malzemelerden oluşan ince filmlerin üretimi için yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir. Vurmali DC reaktif magnetron sıçratma tekniği (P-DC RMS) ve vanadyum oksit ince film üretimi hakkında detaylı bilgi “3. Deneysel Metotlar” kısmında verilmiştir.

Oda sıcaklığında üretilen karışık fazdaki VO_x ince filmleri, uygulama için alternatif malzeme olarak önerilmiş ve incelenmiştir [27, 28]. Ancak, elde edilen uygun TCR ve levha direnci değerlerine rağmen üretim açısından karışık fazın kontrolünün zorluğu dikkati çekmektedir [1, 27–29].

DC magnetron sıçratma yöntemiyle SiO_2 tabakalar üzerine üretilen VO_2 ince filmin elektriksel ve yapısal karakterizasyonu, sırasıyla, dört nokta iğne yöntemi ve taramalı elektron mikroskopu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sihai Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada [29], sıcaklık $20^\circ C$ den $70^\circ C$ sıcaklığa artarken film direncinin hemen hemen lineer olarak azaldığı gözlenmiştir. Üretilen filmin TCR değeri $-2.0\%/K^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

R. M. Öksüzöğlu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [30] P-DC RMS tekniği kullanılarak oda sıcaklığında kuartz alttaşlar üzerinde üretilen vanadyum oksit ince filmler, daha sonra 75 ila $230^\circ C$ sıcaklık aralığında vakumlu koşullar altında tavlansmıştır. Vanadyum ince filmlerin elektriksel direnci, direncin sıcaklık katsayısı, optiksel yasak band aralığı ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Tavlansmış numunelere ait $25-50^\circ C$ ve $50-100^\circ C$ sıcaklık bölgesi için direncin sıcaklık katsayısı, sırasıyla, $-0,78\%/^\circ C$ ile $-0,84\%/^\circ C$ ve $-2,46\%/^\circ C$ ile $-2,51\%/^\circ C$ aralığında gözlenmiştir. Aynı sıcaklık bölgeleri için tavlansmış numunelerin termal aktivasyon enerjisi, sırasıyla, $0,059 eV$ ile $0,052 eV$ ve $0,219 eV$ ile $0,191 eV$ aralığında gözlenmiştir. Ölçülen elektriksel levha direnci ise tavlansmış numuneler için $2,3 \times 10^4 k\Omega/\square$ ile $1,4 \times 10^4 k\Omega/\square$ aralığında olduğu belirtilmiştir.

Chen ve arkadaşlarının çalışmasında [31] kuartz cam ve Si altlı üzerine üretilen polikristal karışimli vanadyum oksit ince filmlerin TCR değerini hesaplamak için sıcaklığın fonksiyonu olarak mikrobolometrenin direnci ölçülmüştür. $25^\circ C$ sıcaklık

civarında TCR değerini $-1,86\%K^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada, bu değer bolometre olarak kullanılan pek çok metale göre 5-10 kat daha iyi olduğu belirtilmektedir.

V.N. Andreev ve V.A. Klimov'un çalışmasında [32] V_2O_5 ve V_2O_3 karışımından sentezlenen VO_2 tek kristallerinin yarı iletken fazda elektriksel iletkenliği incelenmiştir. VO_2 tek kristallerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığının 170 K ile faz geçiş sıcaklığı olan 340 K sıcaklık aralığında $\log \sigma$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) ve $10^3/T$ (K^{-1}) arasında lineer ilişki belirlenmiştir.

Reaktif P-DC sıçratma yöntemiyle üretilen VO_x ince filmler saf vanadyum metal hedef kullanılarak üretilmiştir. N. Fieldhouse ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada [33], yapısal, mikroyapı ve elektriksel özellikleri süreç parametrelerinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Süreç parametreleri olarak alttaş sıcaklığı, Ar:O kısmi basınçların oranları ve P-DC gücü ele alınmıştır. VO_x filmlere ait direncin sıcaklık katsayıları $-1,1\%K^{-1}$ ile $-2,4\%K^{-1}$ ve elektriksel öz direnç değerleri ise 0,1-100 Ωcm aralığında gözlenmiştir. Sonuç olarak, öz direncin Ar:O kısmi basınç oranının yanı sıra alttaş sıcaklığı ile kontrol altında üretilebileceği belirtilmektedir.

Zhenfei Luo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [11] DC RMS yöntemiyle üretilen ve oksijenli ortamda tavlanan nano yapıları VO_x ince filmlerin elektriksel ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Elektriksel çalışmaların sonuçları, direncin sıcaklık katsayısı ve filmlerin aktivasyon enerjisinin oksijen tavlama sonrasında önemli ölçüde arttığını göstermiştir.

N. Fieldhouse ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada [34] P-DC sıçratma tekniğiyle saf vanadyum metal hedef kullanılarak SiO_2 alttaş üzerinde üretilen VO_x ince filmlerin mikro yapısı, elektriksel öz direnci, direncin sıcaklık katsayısı ve aktivasyon enerjisi, oksijen kısmi basıncı ve ince filmi büyütme süratinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Üretim esnasında oksijen kısmi basıncı artarken filmlerin öz direnci ve TCR değerleri, sırasıyla, 0,01 den 100 Ωcm ye ve $0,4\%K^{-1}$ den $2,4\%K^{-1}$ e arttığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, alttaş sıcaklığındaki artmayla VO_x filmlerin öz direnci ve TCR değerlerinde azalma belirlenmiştir. VO_x ince filmlerin direncindeki artış ile birlikte aktivasyon enerjisi 0,04 eV ile 0,24 eV arasında değiştiği gözlenmiştir.

İnce film üretmek için kullanılan sıçratma tekniği, birçok fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniğinden biridir. Diğer tekniklerle kıyaslanırsa, vurmali magnetron sıçratma tekniği avantajlara sahiptir. Bu teknik ile üretilen ince filmlerin çeşitli üretim

parametreleri (reaktif gaz oranı, depolama güç değeri, depolama süresi, alttaş sıcaklığı, görev döngüsü vb) bulunmaktadır [35].

Vanadyum oksit akıllı ince film malzemeler üzerine yapılan çalışmada, görev döngüsü değerlerinin değişmesi ile filmlerin yüzey morfolojisinin, VO_x fazlarının ve elektriksel özelliklerinin etkilendiği görülmüştür [36]. P-DC RMS tekniğinde görev döngüsünün etkisi, farklı malzemelerde de incelenmiştir [37]. Bu tez çalışmasının yapıldığı araştırma grubunda, daha önce farklı görev döngüsü değerlerinin vanadyum oksit ince filmlerin elektriksel ve yüzey özelliklerine etkisi, iki farklı alttaş üzerinde büyütülen filmlerde incelenmiştir, ancak, elektriksel özelliklerindeki değişim ile filmin kristal yapısı arasındaki ilişki incelenmemiştir [38].

1.3. Tez Çalışmasının Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, P-DC RMS tekniği ile görev döngüsü değerleri değiştirilerek Si/SiO₂ ve Si/Si₃N₄ alttaşlar üzerine çalışma grubunda büyütülmüş olan VO_x akıllı ince filmlerde elektriksel ve yapısal özellikler arasındaki ilişkinin incelenmesidir.

Bu tez çalışmasının yapıldığı araştırma grubunda, daha önce farklı görev döngüsü değerleri ile farklı alttaşlar (Si/SiO₂ ve Si/Si₃N₄) üzerine büyütülmüş olan vanadyum oksit ince filmlerin elektriksel özellikleri verilmiştir (Bkz. Tablo 1.2). Elektriksel direnç ve sıcaklığa bağlı elektriksel direnç değişim ölçümlerinin detayları “2. Deneysel Metotlar” kısmında ayrıca sunulmuştur.

Bu tez çalışması kapsamında, vanadyum oksit ince film numunelerinin aktivasyon enerjileri hesaplanmış (Bkz. Tablo 1.2) ve yapısal karakterizasyonu için Raman spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, yapısal özellikler arasındaki ilişkinin görev döngüsü üretim parametresine bağlı değişip değişmediği tartışılmıştır.

Tablo 1. 2. FPP ölçüm sonuçları. *Görev döngüsü, Direnç (R), Özdirenç (ρ), Voltaj (V) ve TCR değerleri bir önceki tez çalışmasından alınmıştır [38]. Bu tez çalışması kapsamında, bu R(T) ölçümlerinden Aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır (Bkz. Tablo 3.1)

Numune adı	Görev döngüsü (%)*	R (k Ω)*	ρ (Ω .cm)*	V (mV)*	TCR (-%/°C)	
					Isıtma / Soğutma*	
VOx-10dc-SiO ₂	10	1201,4	12,0	-13,50	4,8	3,8
VOx-10dc-Si ₃ N ₄		1233,2	12,3	-14,15	3,6	3,3
VOx-15dc-SiO ₂	15	1101,5	11,0	-10,01	-	-
VOx-15dc-Si ₃ N ₄		1193,5	11,2	-12,10	4,6	4,0
VOx-20dc-SiO ₂	20	1075,2	10,7	-8,54	0,3	0,2
VOx-20dc-Si ₃ N ₄		1102,5	11,0	-11,01	0,2	0,3
VOx-22,5dc-SiO ₂	22,5	997,2	10,0	-11,01	0,4	0,4
VOx-22,5dc-Si ₃ N ₄		541,9	5,4	-7,10	0,4	0,4
VOx-25dc-SiO ₂	25	688,0	6,9	-8,02	0,4	0,4
VOx-25dc-Si ₃ N ₄		750,3	7,5	-4,11	0,3	0,2
VOx-27,5dc-SiO ₂	27,5	507,3	5,1	-2,01	0,4	0,3
VOx-27,5dc-Si ₃ N ₄		656,1	6,5	-3,40	0,2	0,3
VOx-30dc-SiO ₂	30	405,5	4,0	-2,07	0,2	0,1
VOx-30dc-Si ₃ N ₄		510,6	5,1	-2,32	0,2	0,1
VOx-32,5dc-SiO ₂	32,5	401,3	4,0	-2,10	4,0	3,5
VOx-32,5dc-Si ₃ N ₄		307,2	3,1	-2,54	-	-

2. DENEYSEL METOTLAR

2.1. İnce Film Üretim Metotları

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, istenilen özelliklerin elde edilmesi ve kalitenin artabilmesi için Si/SiO₂ ve Si/Si₃N₄ alttaşlar üzerine VO_x ince filmlerin üretiminde P-DC RMS tekniği kullanılmıştır.

2.1.1. Vurmalı DC reaktif magnetron sıçratma tekniği

P-DC RMS tekniği, birçok PVD tekniğinden biridir [39]. Diğer tekniklerle kıyaslanırsa, P-DC RMS tekniği bazı avantajlara sahiptir. Vurmalı DC güç kaynakları, reaktif sıçratma süreçlerinde daha yüksek biriktirmeyi ve ark oluşumunun engellenmesini sağlar. Sıçratma tekniği ayrıca esnek bir tekniktir; çeşitli malzemeler ve işlem yolları için farklı tiplerde işlemleri geliştirilmiştir [36, 40–42].

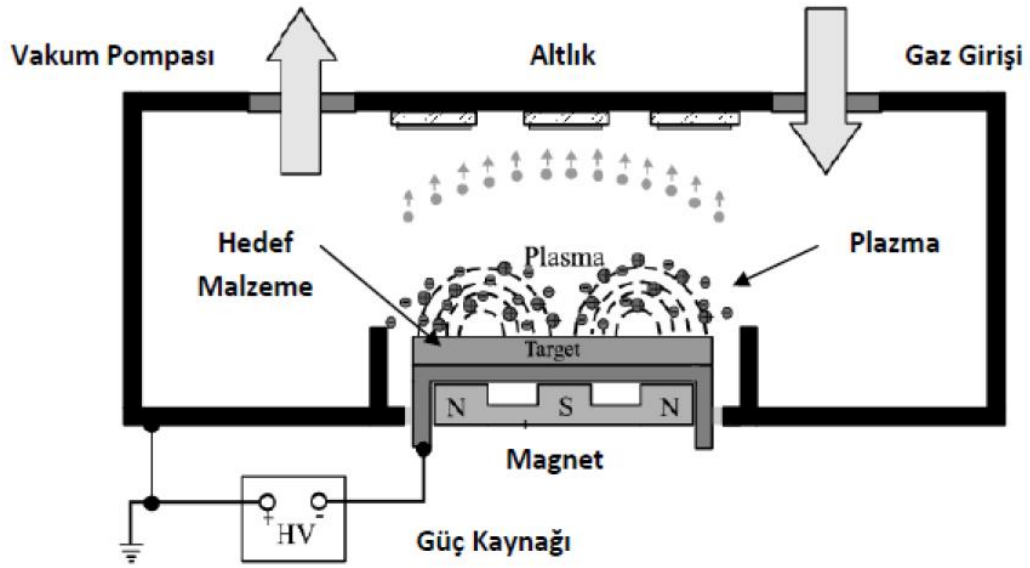
DC sıçratma metaller için uygundur, RF sıçratma, oksit gibi yalıtkan hedeflerin kullanılmasını sağlar. DC veya RF güç kaynağı ile kullanılabilen magnetron sıçratma, elektron yolunun hedefe yakın lokalize olmasına yardımcı olur. Bu, daha yüksek bir sıçratma oranı ve hedef yüzeyin bombardımanını sağlar. Diğer taraftan reaktif sıçratma, metalik bir hedef ve reaktif gazdan oksitlerin, nitrürlerin, borürlerin ve karbürlerin üretimini mümkün kılar. Gücü, basıncı ve reaktif gaz akışını kontrol ederek, belirli fazları izole etmek veya bir faz karışımını biriktirmek mümkündür [43].

Sıçratma sistemi, DC potansiyeli uygulamalı bir hedef malzeme ve alttaş malzemelerin yerleştirildiği tutucunun bulunduğu bir vakum odasından oluşur. Tutucu, hedef malzeme ile karşılıklı konumlandırılmıştır, topraklanabilir, negatif potansiyel uygulanabilir veya kendi haline bırakılabilir. Sistemin vakum altında olmasının nedeni, safsızlığın ve biriktirme oranının artışı içindir. Sıçratma gazı olarak Ar soy gazının seçilmesinin nedeni diğer soy gazlardan (He, Ne) daha verimli ve Xe soy gazı gibi daha yüksek kütleli gazlardan daha ucuz olmasıdır.

Eğer sistem DC güç kaynağı kullanılarak çalıştırılıyorsa, vakum odasının içerisinde var olan serbest elektronlar negatif yüklü hedeften hızlanarak uzaklaşırlar. Serbest elektronlar, nötral Ar atomları ile çarpışarak, bu atomların dış kabuklarından bir elektron koparırlar. Ar⁺ haline gelen iyonların katoda yani hedef malzemeye çarpması ile hedef malzemeden kopan atomlar, anoda yani alttaş malzemelerin yerleştirildiği tutucuya yönelirler ve alttaş malzemelerin yüzeyine çarparlar. Bu atomlar alttaşların yüzeyinde

termodinamik dengeye ulaşana kadar yüzeyde hareketlerine devam ederler ve yüzeye tutunurlar. Plazmanın devamlılığı, Ar^+ iyonlarının hedefe çarparak enerji transferi sağlaması ve daha çok serbest elektronun açığa çıkması ile sağlanır.

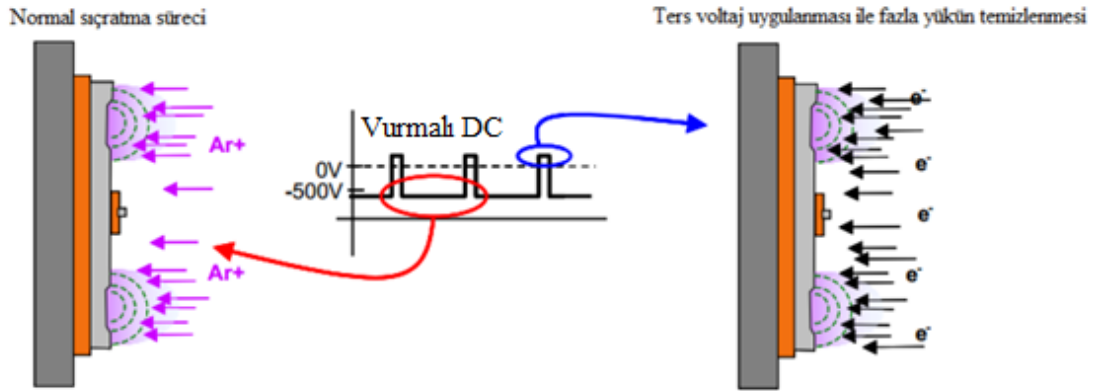
Sıçratma tekniği ile birçok malzeme başarıyla biriktirilebilir fakat kullanımında birtakım sınırlandırmalar bulunmaktadır. İkincil elektronların oluşması ve bu elektronların plazmada iyonlaşma enerjisinin ve birikme hızının düşük olması kullanımı sınırlandırmaktadır. Magnetron sıçratma sisteminin şeması gösterilmiştir (Bkz. Şekil 2.1). Manyetik alan, plazma yoğunluğunu arttırmayı sağlar ve katot üzerindeki akımı ve hedef malzeme üzerinden yapılan sıçratma oranını artırır. Manyetik alan, elektronları kapalı bir yörüngede sürüklenerek şekilde yönlendirmesini, yani bir elektron tuzağı oluşturulmasını sağlar. Bu tuzak ile elektronlar ve sıçratma gazı moleküllerinin çarpışma oranı artırılır [44].



Şekil 2. 1. Magnetron Sıçratma sisteminin şematik resmi [45]

Oksitler, nitrürler, borürler ve karbürlerin üretilebilmesi için magnetron sıçratma sisteminin içine reaktif gaz dâhil olmalıdır. Bu sayede hedef metal atomları ve eklenen reaktif gaz arasında bağ oluşumu gerçekleşmesi mümkündür. Argon sıçratma işlemi esnasında reaktif gazın eklenmesi ile yapılan bu işleme reaktif sıçratma tekniği adı verilir [44]. Filmlerin özellikleri, biriktirme oranları reaktif gazın akışından etkilenmektedir. Reaktif gaz sadece alttaşlar üzerinde değil, ayrıca hedef malzemeyi de etkilemektedir (hedef malzemenin zehirlenmesi). Bu durum ise biriktirme oranında düşüşlere neden

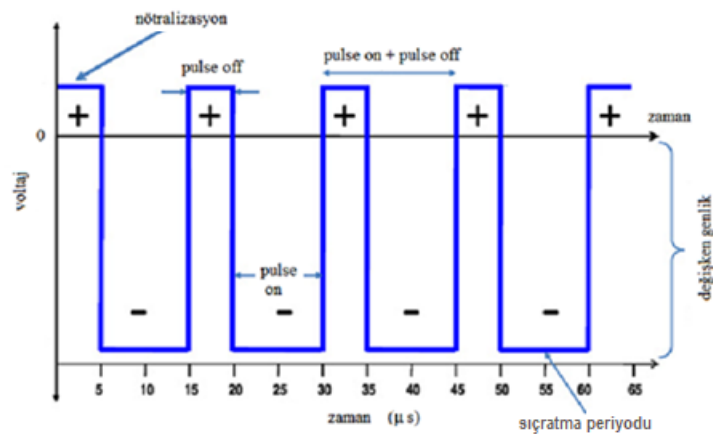
olabilmektedir. Bu sorunun giderilmesi için ise vurmali DC tekniği geliştirilmiştir. Malzemelerin zehirlenmesini ve hedef malzemenin ısınmasını engellemek için bu teknik uygulanan gücü vurmali şekilde uygular. Süreç sırasında hedef malzemenin yüzeyini elektronlarla döverek temizlemektedir. Vurmali DC gücünün hedefe etkisi gösterilmiştir (Bkz. şekil 2.2).



şekil 2. 2. *Vurmali DC gücünün hedefe etkisi* [46]

2.1.1.1. *Vurmali DC güç kaynaklarında görev döngüsü parametresi*

Geleneksel DC güç kaynağından farklı olarak vurmali DC kaynağının doğurduğu akım, asimetrik çift kutuplu vurmali DC dalga biçimindedir (Bkz. şekil 2.3). VO_x ince filmlerin üretilmesi sürecinde bu asimetrik çift kutuplu vurmali DC dalga biçimli akım ile görev döngüsü, bir başka deyişle döngü periyodu (pulse on+pulse off time) kontrol edilmiştir. Vurma zamanı (pulse duration time, PDT) sonrasında pulse off zamanı boyunca hızlı elektron üretimi sağlamak için nötralizasyon gerçekteşir.



şekil 2. 3. *Asimetrik çift kutuplu vurmali DC dalga biçimi* [47]

D görev döngüsü değeri (%),

$$D = \frac{\text{pulse on}}{\text{pulse on} + \text{pulse off}} 100 \% \quad (2.1)$$

olarak ifade edilir. Görev döngüsü terimi yüzde olarak ifade edilir. Eğer görev döngüsü %100 ise tamamen pulse on durumudur. Bu durum, geleneksel vurmali dc güç kaynağının işlevselliğini tanımlar.

Daha önce yapılan çalışmada, tez giriş kısmında belirtildiği gibi, VO_x ince filmlerin üretilmesinde %10, %15, %20, %22,5, %25, %27,5, %30 ve %32,5 görev döngüsü değerleri uygulanmıştır [38].

2.2. İncelenen Numunelerin Üretim Sürecinin Kısa Tanıtımı

VO_x ince filmlerin üretimi için Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU tarafından tasarlanan sıçratma sistemi kullanılmıştır (Bkz. Şekil 2.4). VO_x ince filmlerin üretimi için iki tip alttaş kullanılmıştır. Birincisi, n tipi, Fosfor katkılı, <100> yönelimine sahip, 1-30 Ω-cm öz direnç aralığında, yüzeyi 1000 nm’lik termal Silisyum Oksit (SiO) kaplı ve toplam kalınlığı 381±0,25 µm olan alttaştır (Si/SiO₂). Diğeri ise, yüzeyi MOCVD tekniği ile 250 nm silisyum nitrür (Si₃N₄) kaplı Silisyum [Si(100)] alttaştır (Si/Si₃N₄). Bu 3 inç (76,2 mm) çapında alttaşlardan, 10x10 mm² boyutunda alttaşlar kesilmiştir. Bu boyutlarda kullanılmasının öncelikli nedeni numunelerin kullanılan karakterizasyon teknikleri için uygun bir geometriye getirmek ve etkin analizler yapabilmektir. Aynı zamanda ise maliyetin azaltılmasını da sağlamaktadır.

Alttaş temizliği için, sırasıyla %99,5 saflıkta aseton, %99,8 saflıkta propanol kullanıldı ve alttaşların yüzeylerinde kimyasal kalmaması için saf su kullanılmıştır. Sonrasında alttaşların yüzeyinde saf suyun kirlilik oluşturmaması için, yüksek saflıkta (%99,999) azot gazı (N₂) ile kurutuldu.

P-DC RMS üretim sisteminin vakum odasının temizliği ve üretim öncesi tüm parçaların temizliği Dremel marka zımparalama aletleri ile yapılmıştır. Zımpara sonrası tüm parçalar 25 dakika ultrasonik etanol banyosunda tutulmuştur. Sonrasında parçalar yüksek saflıkta (%99,999) N₂ ile kurutulup, sisteme montaj edilmiştir. Vakum odasının tamamen üretim için hazır olabilmesi için, 48 saat boyunca 120 °C’de fırınlama süreci (bake-out) uygulanmıştır. Fırınlama süreci sonucunda sistem 5x10⁻⁹ mbar temel basınç değerlerine inebilmektedir.



Şekil 2. 4. Anadolu Üniversitesi İleri Teknoloji İnce Film Laboratuvarı'nda bulunan sıçratma sistemi

Anadolu Üniversitesi İleri Teknoloji İnce Film Laboratuvarında daha önce üretimi yapılan VO_x ince filmlere ait veriler kullanılmıştır [38, 48]. 100 nm kalınlığına sahip VO_x ince filmlerin üretimi için %99,5 saflıkta vanadyum hedef (Kurt J. Lasker) alttaş kullanılmıştır. Üretim parametreleri (Bkz. Tablo 2.1)[48] ve görev döngüsü üretim limitleri ve parametreleri (Bkz. Tablo 2.2 ve Tablo2.3)[38, 43] verilmiştir.

Tablo 2. 1. VO_x ince filmleri için görev döngüsü dışındaki sabit parametre değerleri [48]

P-DC gücü (W)	Hedef açısı (°)	Basınç (Torr)	Argon akışı (sccm)	Oksijen akışı (sccm)	Biriktirme süresi (s)	Hedef ile		
						alttaş arasındaki mesafe (mm)	Alttaşın dönmesi (rpm)	Vurma frekansı (kHz)
70	21	<10 ⁻⁸	2	0,4	2857	50	60	50

Tablo 2. 2. Frekans değerleri için görev döngüsü limitleri [38, 43]

İstenen frekans (kHz)	Gerçek frekans (kHz)	Azami vurma tersinim süresi (µs)	Görev döngüsü (min%)	Görev döngüsü (max%)
35	35,026	10	1,40	35,0
40	40	10	1,60	40,0
45	45,045	9,9	1,80	44,6
50	50	9,0	2,00	45
55	54,945	8,1	2,20	44,5

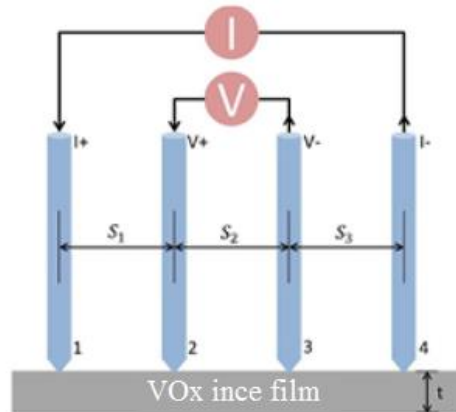
Tablo 2. 3. Numune üretim parametreleri [38]

Üretim no	Üretim adı	P-DC gücü (W)	Vurma frekansı (kHz)	PDT (μ s)	Görev döngüsü (%)
1	VOx-10dc-1	70	50	2	10
2	VOx-15dc-1	70	50	3	15
3	VOx-20dc-1	70	50	4	20
4	VOx-25dc-1	70	50	5	25
5	VOx-30dc-1	70	50	6	30
6	VOx-22,5dc-1	70	50	4,5	22,5
7	VOx-27,5dc-1	70	50	5,5	27,5
8	VOx-32,5dc-1	70	50	6,5	32,5

2.3. İnce Filmlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler

2.3.1. Dört nokta iğne tekniği

Dört nokta iğne tekniği, öz direncin veya levha direnç değerlerinin izlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir temas tekniğidir. Voltaj ve akım elektrotlarının ayrılması, ölçüm sonucundan temas direncinin etkisini ortadan kaldırır. Kullanılan voltaj sınırlıdır, bu nedenle yüksek direnç aralığında, ölçülebilir akım çok küçük olmaktadır ve bu da ölçüm için bir sınırlama getirmektedir. Dört nokta iğne, test altındaki numuneyle temas kurmak için yapılmış dört ince kolinear yerleştirilmiş osmiyum karbür tel içerir. Akım (I), dış uçlar arasında akmaya başlar ve iki iç uç arasında voltaj (V) ölçülür. FPP sistemi şematik olarak gösterilmiştir (Bkz. Şekil 2.5). Levha direnci (R) herhangi bir geometrik boyuttan bağımsızdır, bu nedenle tek başına malzemenin bir fonksiyonudur.



Şekil 2. 5. VO_x ince filmin levha direnci ve öz direnç ölçümü için kullanılan FPP sisteminin şematik gösterimi [49]

VO_x ince filmlere ait α direnç sıcaklık katsayısı (TCR), $R = R_0[1 + \alpha(T - T_0)]$ denkleminde

$$\alpha = \frac{R - R_0}{R_0(T - T_0)} \quad (2.2)$$

olarak elde edilir. Burada R_0 , referans sıcaklığı olan T_0 sıcaklığındaki numunenin levha direncidir. R ise herhangi bir T sıcaklığındaki numunenin levha direncidir.

Metallerin aksine yarıiletken özelliği taşıyan VO_x ince filmlerde, Denklem (2.3)'de görüldüğü gibi, sıcaklık artarken elektriksel direnç azalır. Bu çalışmada, aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında, dört nokta iğne tekniği kullanılarak sıcaklığa bağlı ölçülen R levha direnci değerlerinden yararlanılmıştır. Arrhenius denklemi, R levha direnci için

$$R = R_0 e^{E_a/k_B T} \quad (2.3)$$

dir. Burada R_0 , T_0 referans sıcaklığındaki numunenin levha direnci, R ise T sıcaklığındaki numunenin levha direnci, k_B ise Boltzmann sabiti ($=8,6173324 \times 10^{-5}$ eV/K) ve E_a ise aktivasyon enerjisidir.

Denklem (2.3)'ün her iki tarafının e tabanına göre logaritması alınır,

$$\ln R = \ln(R_0 e^{E_a/k_B T}) = \ln R_0 + \frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.4)$$

olur. $\ln R$, $1/T$ ye bağlı lineer bir fonksiyondur. Denklem (2.4), $\ln R$ nin $1/T$ ye bağlı lineer fonksiyon olduğunu göstermektedir. (2.4) denkleminde eğim $\frac{E_a}{k_B}$ ya eşittir. Bu bağlamda, grafik yöntemi ile VO_x ince filmlere ait eğim değerlerini kullanarak E_a aktivasyon enerjileri hesaplanabilir.

Denklem (2.2) ile hesaplanan α direnç sıcaklık katsayısı (TCR) ve yarıiletken teorisine göre [11] aktivasyon enerjisi arasında

$$\alpha = - \frac{E_a}{k_B T^2} \quad (2.5)$$

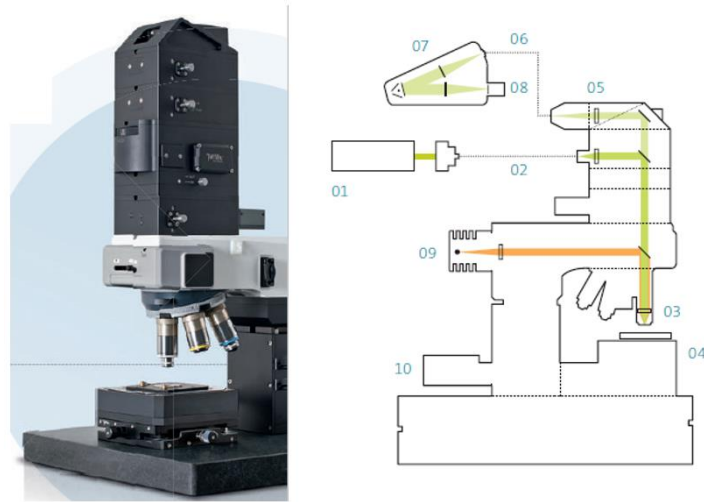
denklemini bulunur. Burada E_a , aktivasyon enerjisidir. Sıcaklığa bağlı tabaka direnci değişimi eğrisinden bir kere TCR değeri hesaplandığında, bu eşitlik kullanılarak ve sabitler yerine konularak aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

E_a aktivasyon enerjisi, yarıiletkenlerde yasak band aralığını tanımlayan E_C iletkenlik bandı altından E_F Fermi enerji seviyesine kadar olan enerji farkıdır [11]. Yarı iletkenlerde aktivasyon enerjisi 1 eV un onda biri veya birkaç onda biri kadardır [50].

FPP tekniğinde ölçüm öncesi sürekli tekrar edilen kalibrasyonların yapılmasına gerek yoktur. Tekniğin tek dezavantajı, uçların numune yüzeyinde az da olsa zedelenmeye neden olabilmesidir.

2.3.2. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi kristal halindeki bir yapının karakterizasyonu için kullanılabilir. Raman spektroskopisinde, uyarıcı foton, kristali meydana getiren atom veya moleküller ile etkileşime girerek, uyarıcı fotondan bir fonon kadar düşük ya da yüksek enerjili foton açığa çıkararak saçılır. Bir molekülün bir fotonla Raman saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman piklerinin şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır. Bu tez çalışmasında kullanılan Raman spektroskopi cihazının fotoğrafı ve kısımları şematik olarak gösterilmektedir (Bkz. Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Raman spektroskopisi cihazının kısımları; (1) Uyarıcı lazeri, (2) Optik fiber, (3) Objektif, (4) Tarama kademesi ve / veya motorlu konumlandırma kademesi, (5) Filtre seti, (6) Fotonik fiber, (7) Lens tabanlı UHTS Raman spektrometre serileri, (8) CCD dedektör, (9) Köhler beyaz ışıklı aydınlatma, (10) Odaklama için Z-kademesi [51]

Raman spektra analizinden optimum sonuçların elde edilmesi için süreç parametrelerinin anlaşılması önemlidir [52]. Örneğin, lazer gücünün artırılması daha yüksek bir sinyal gücüne neden olacaktır. Böylece, lazer gücünün mümkün olduğunca

yüksek tutulması arzu edilir. Fakat uyarıcı dalga boyuna yakın absorpsiyon bandına sahip bazı örnekler yanmaya eğilimlidir [53].

Yerel ısıtmadan kaçınmak için numunelere verilen lazer gücü minimize edildi. Yerel ısıtmadan kaçınmak, vanadyum oksit numuneleri ile özellikle önemlidir çünkü oksidasyona neden olabilir ve hatta istenmeyen bir faz geçişini tetikleyebilir. Numunelerin içerdiği fazlar hakkında fikir edinmek amacıyla her iki altlık üzerine büyütülen ince filmlerin Raman ölçümleri için öncelikle lazer gücü 10mW değerine optimize edilmiştir. Sonrasında 5 ile 30 saniye arasında pozlama süresi (integration time) ve 1 ile 10 arasında pozlama sayısı (accumulations) kullanılarak çok sayıda ön ölçümler yapılmıştır. Sonuçta, Raman ölçümleri 30 saniye pozlama süresi ve 2 pozlama sayısı sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, sinyalin maksimize edilmesi ve numunenin yakılması arasında ince bir çizgi seçilmelidir. Diğer bir önemli husus diyafram açıklığıdır. Açıklık, detektör tarafından toplanan Raman sinyalinin miktarını belirler. İncelenen numune zayıf bir Raman saçılımı sergiliyorsa, uzun pozlama süresi daha iyi sonuç verebilir. Pozlama süresinin daha uzun ve pozlama sayısının düşük olması numunede daha az gürültü üretebilir.

Bu tez çalışması kapsamında, Raman spektrumlarında gözlenen tepe noktalarının tespiti için bir literatür taraması yapılmış ve VO_x fazları için belirlenen tepe pozisyonları verilmiştir (Bkz. Tablo 2.4, Tablo 2.5 ve Tablo 2.6)[54–57].

Tablo 2. 4. VO₂ fazının Raman dalga sayısı değişimleri (cm⁻¹)[54, 55]

VO ₂			
[54]		[55]	
RF magnetron sıçratma	Reaktif sıçratma	Vanadyum filmin oksidasyonu	V ₂ O ₅ 'in indirgenmesi
103	142	144	142
195	193	193	191
295	223	223	223
391	260	260	260
	308	308	308
	334	334	334
	389	389	389
	497	497	437
	612	613	611

Tablo 2. 5. V_2O_5 fazının Raman dalga sayısı değişimleri (cm^{-1})[54–56]

V_2O_5				
[54]	[55]		[56]	
RF Magnetron Sıçratma	Reaktif Sıçratma	Vanadyum Filmin Oksidasyonu	V_2O_5 'in İndirgenmesi	Termal Buharlaştırma Tekniği
103	145	145	145	147
145	195	195	195	315
195	284	284	284	483
282	303	303	303	703
303	405	405	405	932
403	483	483	700	1000
483	701	528	996	
529	992	701		
700				
992				

Tablo 2. 6. V_6O_{13} ve V_2O_3 fazlarının Raman dalga sayısı değişimleri (cm^{-1})[54, 55, 57]

V_6O_{13}				V_2O_3	
[54]	[55]		[57]	[55]	
RF magnetron sıçratma	Reaktif sıçratma	Vanadyum filmin oksidasyonu	V_2O_5 'in indirgenmesi	V_2O_5 'in indirgenmesi	
132	161	167	167	94	225
203	838	845	846	137	293
266	875	880	881	188	504
303	925	936	1033	275	576
416	978	992		300	
504	1025	1033		403	
				475	
				520	
				684	
				990	

3. KARAKTERİZASYON ÖLÇÜMLERİ

3.1. Elektriksel Karakterizasyonlar

3.1.1. Dört nokta iğne tekniği ölçümleri

SiO_2 ve Si_3N_4 alttaşılar kullanılarak üretilen VO_x ince filmlerinin sıcaklığa bağlı levha direnci ve öz direnç ölçümleri için Lucas Lab marka Pro4-4000 model dört nokta iğne sistemi kullanıldı (Bkz. Şekil 3.1)[38]. Sisteme entegre edilen Keithley 2400 marka güç kaynağı kullanılarak ölçümler bilgisayar kontrollü yapılmıştır.

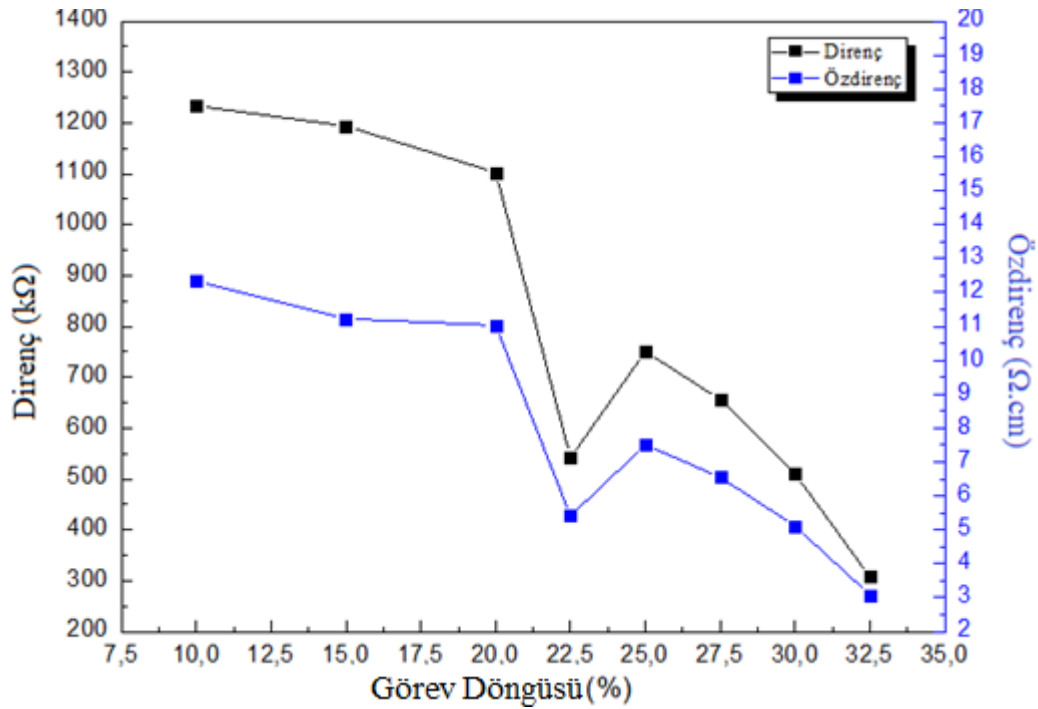


Şekil 3. 1. VO_x ince filmlerin elektriksel özelliklerine ilişkin ölçümlerin yapıldığı dört nokta iğne sistemi (Anadolu Üniversitesi İleri Teknoloji İnce Film Laboratuvarı)

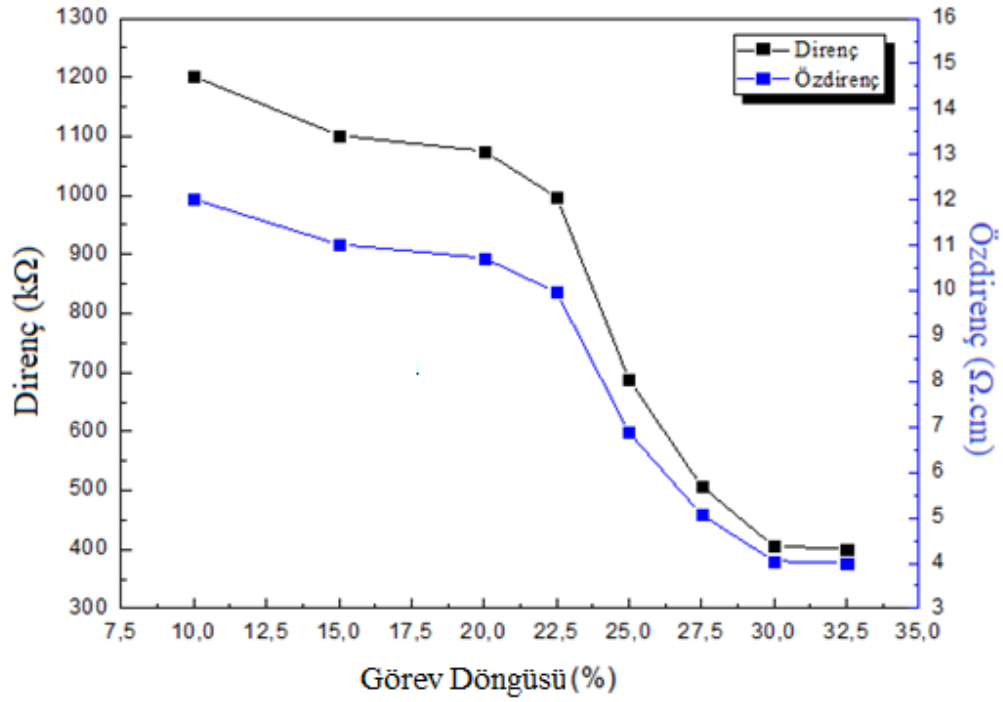
Bu dört nokta iğne sistemi ile çalışma grubunda daha önce yapılan ölçümlerin sonuçları grafik olarak gösterilmiştir (Bkz. Şekil 3.2 ve 3.3). Şekil 3.2 ve 3.3, görev döngüsü değerine bağlı olarak, sırasıyla, Si/SiO_2 ve $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ alttaşılar üzerine büyütülen vanadyum oksit ince filmlerin elektriksel direnç ve öz direnç değişimini göstermektedir. SiO_2 alttaşılar üzerine %22,5 görev döngüsü değerinde üretilen VO_x ince filmlerin oda sıcaklığında levha direnç ve öz direncindeki aniden düşüş dikkat çekicidir. Bunun %22,5 görev döngüsü ile VO_x ince film numunesi üretim sürecinde yaşanan bir sorundan veya ölçüm hatasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir [38]. Hem Si/SiO_2 hem de $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ alttaş üzerinde büyütülmüş numunelerde %20 lik görev döngüsü değerinin altında elektriksel direnç ve öz direnç değerleri çok değişmez iken, bu değer üzerinde azalmaktadır. Si/SiO_2 alttaş üzerine büyütülmüş numunelerde, %22,5 değerindeki hatalı olduğu ifade edilen değer hariç, %20 nin üzerinde görev döngüsü değeri arttıkça elektriksel direnç ve öz dirençteki azalma devam etmektedir. $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ alttaş üzerine

büyütülmüş numunelerde %27,5 değerine kadar benzeri bir azalma eğilimi gözlenirken, Si/SiO₂ alltaşı numunelerden farklı olarak, %30 ve %32,5 görev döngüsü değerlerinde elektriksel direnç ve öz direnç değerlerinin değişmediği gözlenmiştir. Bu değişimlerin yapı ile ilişkisini anlayabilmek için, öncelikle, sıcaklığa bağlı elektriksel direnç ölçümlerinden, R(T) ölçümleri, her numune için aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve Raman spektroskopisi ile yapısal analizler gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin elektriksel özellikleri sıcaklığa ve alltaşlara bağlı olarak filmlerin levha direnci ölçümleri ile karakterize edilmiştir. SiO₂ ve Si₃N₄ alltaşlar üzerine büyütülen ince filmlerin görev döngüsü değerlerine bağlı levha direnç ve öz direnç değerleri, artan görev döngüsü değeri ile azalmıştır. Bu levha direnci ve öz direnç değerlerindeki azalma, Şekil 3.2. ve Şekil 3.3 de görüldüğü gibi, görev döngüsü %10-%20 aralığında daha yavaş ve %22,5-%32,5 aralığında ise daha aniden gerçekleşmektedir. Görev döngüsü %10-%20 aralığında üretilen VO_x ince filmlerin levha direnci 1200k Ω -1100k Ω aralığında iken %22,5-%32,5 aralığındaki VO_x ince filmlerin levha direnci yaklaşık 1000k Ω -300k Ω (SiO₂ alltaşıda %22,5 görev döngüsü değerinde üretilen ince film hariç) aralığındadır. Bunun yanı sıra, görev döngüsü değerleri artarken öz direncin 12 Ω .cm değerinden yaklaşık 3 Ω .cm değerine düştüğü gözlenmiştir.



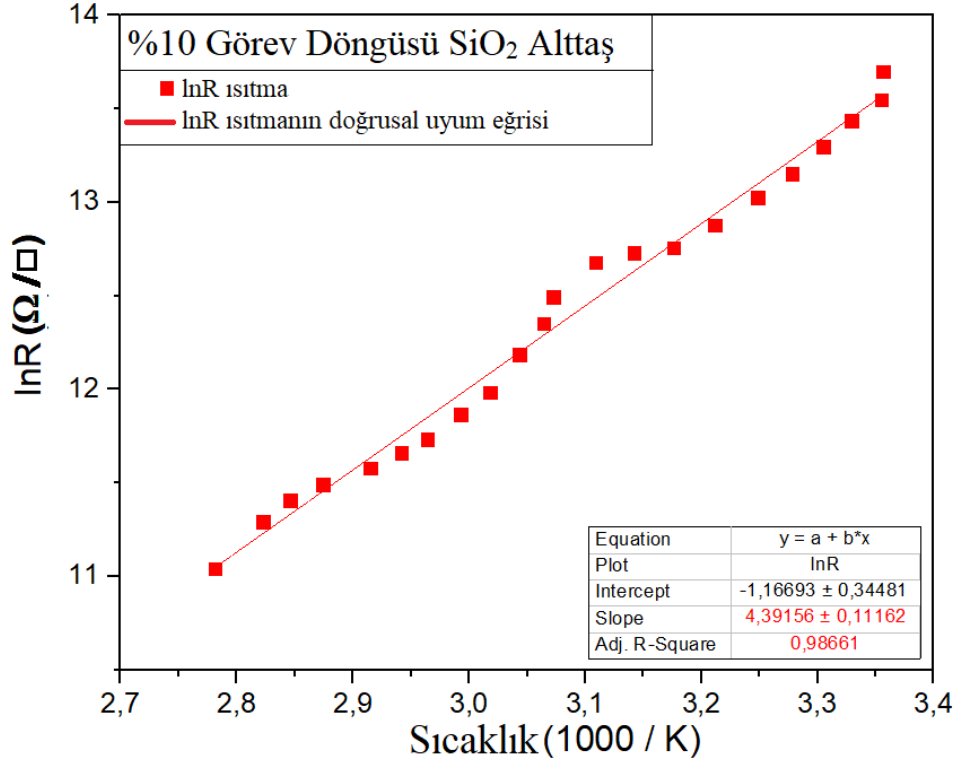
Şekil 3. 2. SiO₂ alltaşlar üzerine büyütülen ince filmlerin görev döngüsü değerlerine bağlı direnç ve öz direnç değişimi [38]



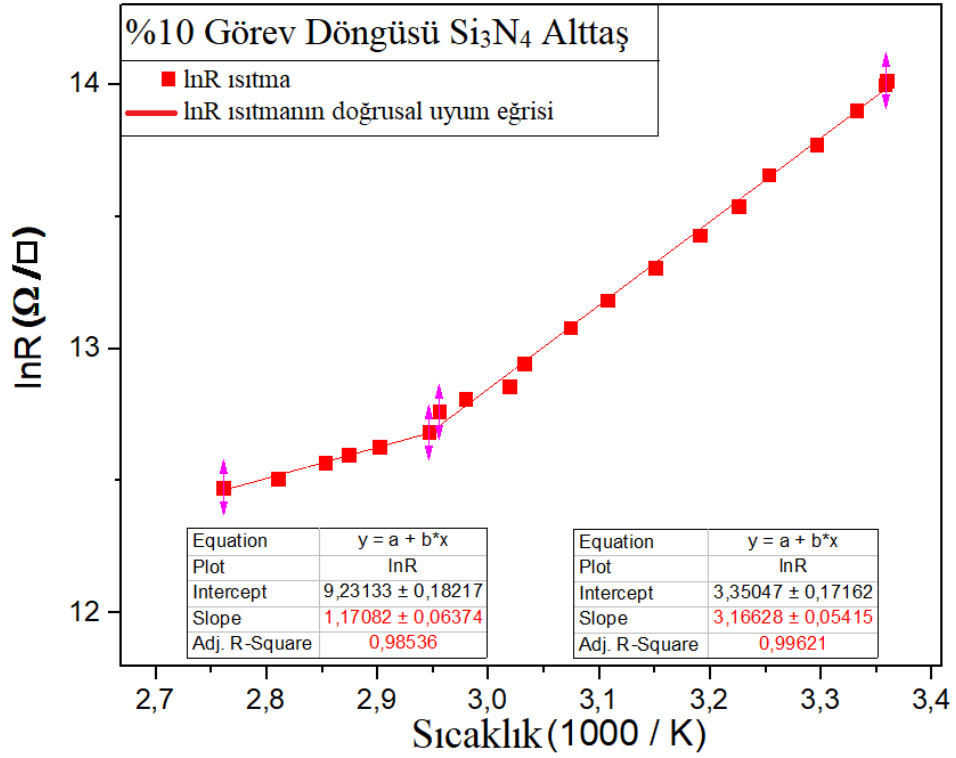
Şekil 3. 3. Si_3N_4 alttaşılar üzerine büyütülen ince filmlerin görev döngüsü değerlerine bağlı direnç ve öz direnç değişimi [38]

Numunelerin levha direnci ve öz direncinin sıcaklığa bağlı değişimi oda sıcaklığından $95^{\circ}C$ 'ye kadar her $5^{\circ}C$ de bir ölçülmüştür. Her iki alttaş üzerine büyütülen ince filmlere ait levha direncinin sıcaklığa bağlı $R(T)$ eğrilerinin hepsinde sıcaklık arttıkça direncin azaldığı görülmektedir (EK-1 - EK-14). %10 ve %32,5 görev döngüsü değerinde Si/SiO₂ alttaş ile %10 ve %15 görev döngüsü değerinde Si/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen vanadyum oksit filmlerde elektriksel direnç üstel olarak azalırken diğer görev döngüsü değerlerindeki filmlerde elektriksel direnç hemen hemen lineer olarak azalmaktadır [38].

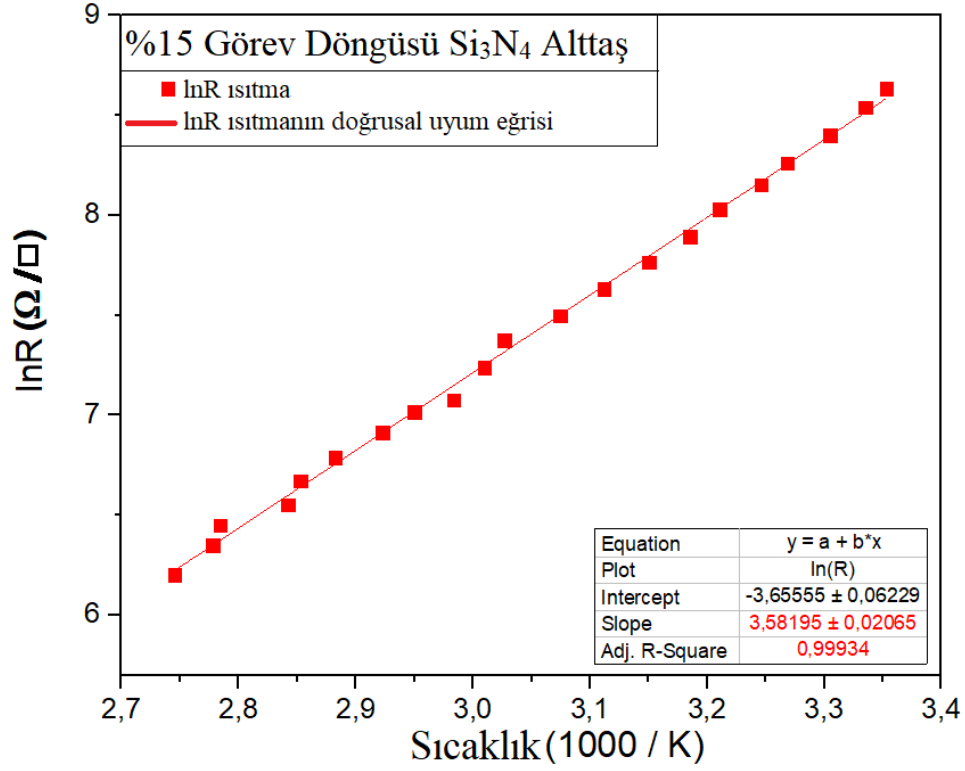
Oda sıcaklığı civarını (20 °C ile 40 °C aralığı) esas alan ısıtma ve soğutma süreci dikkate alınarak VO_x ince filmler için hesaplanan direnç sıcaklık katsayısı TCR değerleri verilmiştir (Bkz. Tablo 3.1)[38]. Bu tez çalışması kapsamında, Tablo 3.1'deki TCR değerlerini Denklem (2.5)'de kullanarak ısıtma süreci için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bu sonuçların, VO_x ince filmlere ait $\ln R(1000/T)$ eğrilerinin (Bkz. Şekil 3.4 – 3.17) eğim değerleri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri ile uyumlu olduğu görülmüştür.



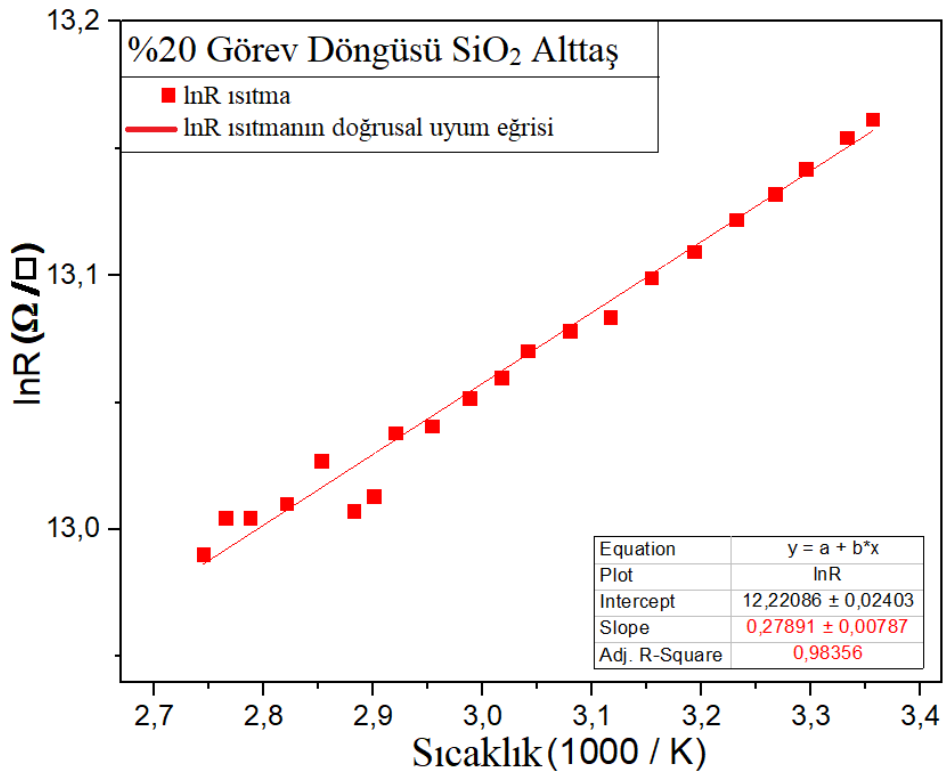
Şekil 3. 4. SiO₂ altaş üzerine büyütülen %10 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



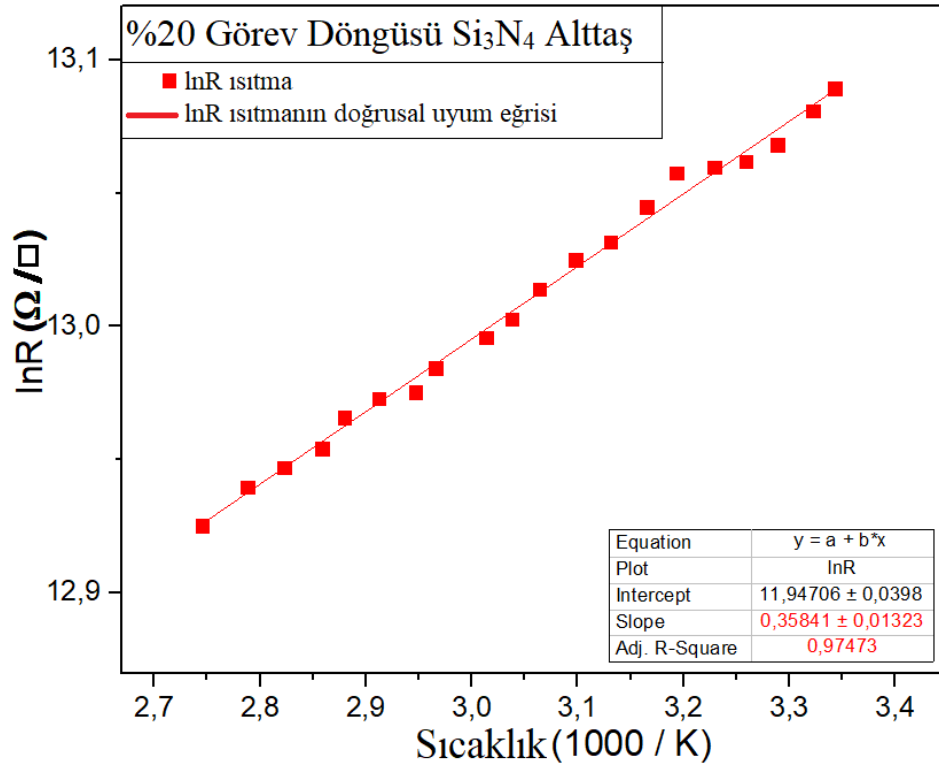
Şekil 3. 5. Si₃N₄ altaş üzerine büyütülen %10 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



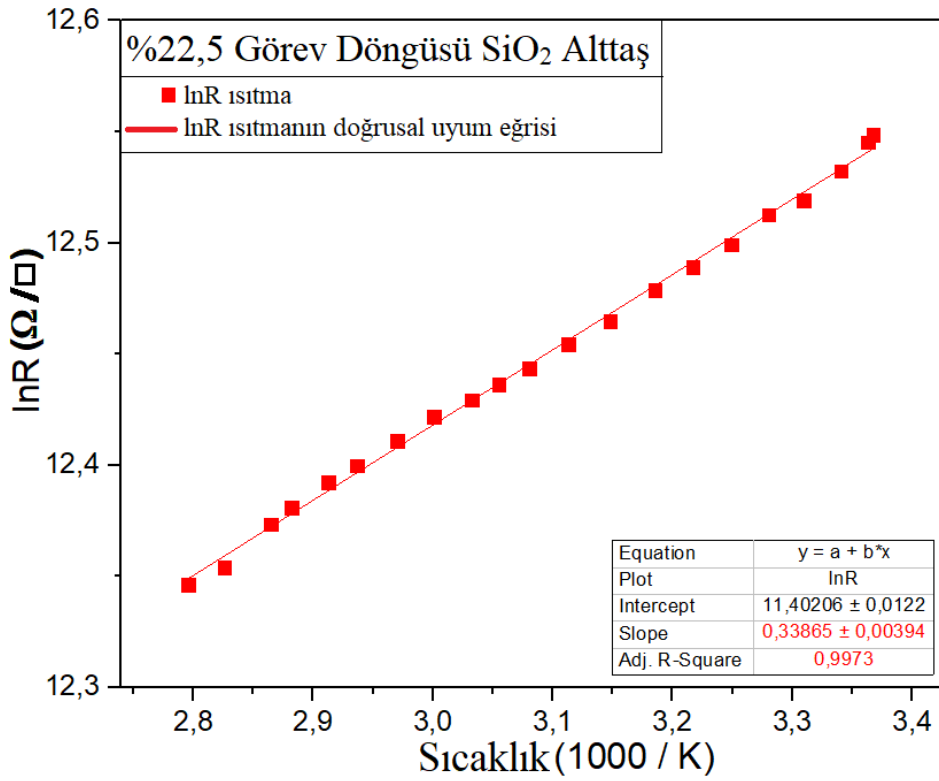
Şekil 3. 6. Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen %15 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



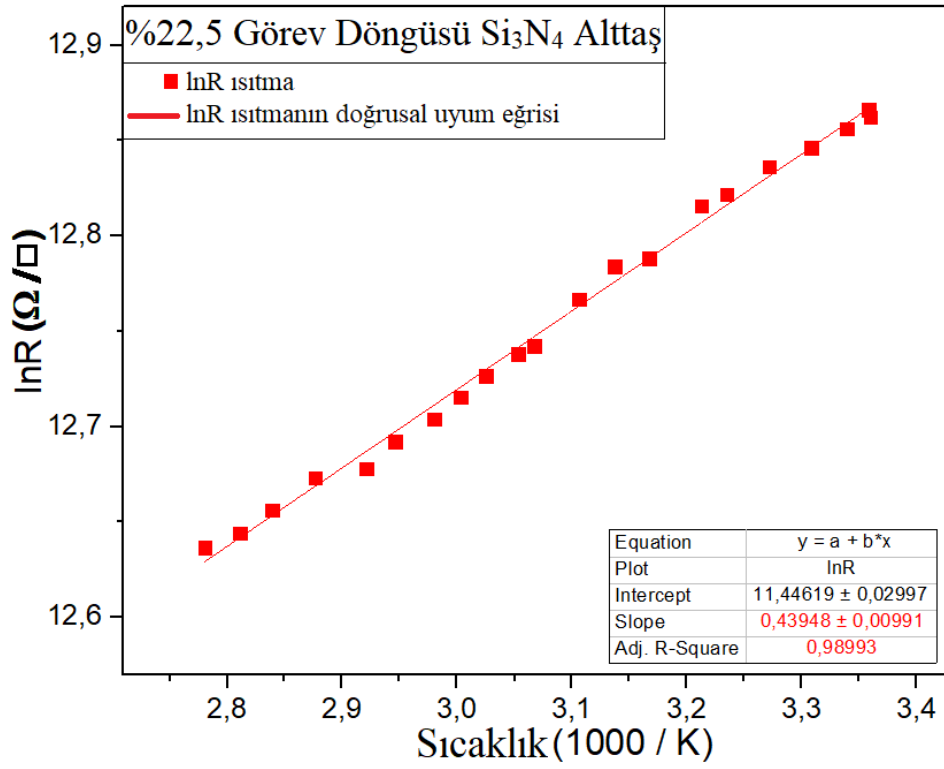
Şekil 3. 7. SiO₂ alttaş üzerine büyütülen %20 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



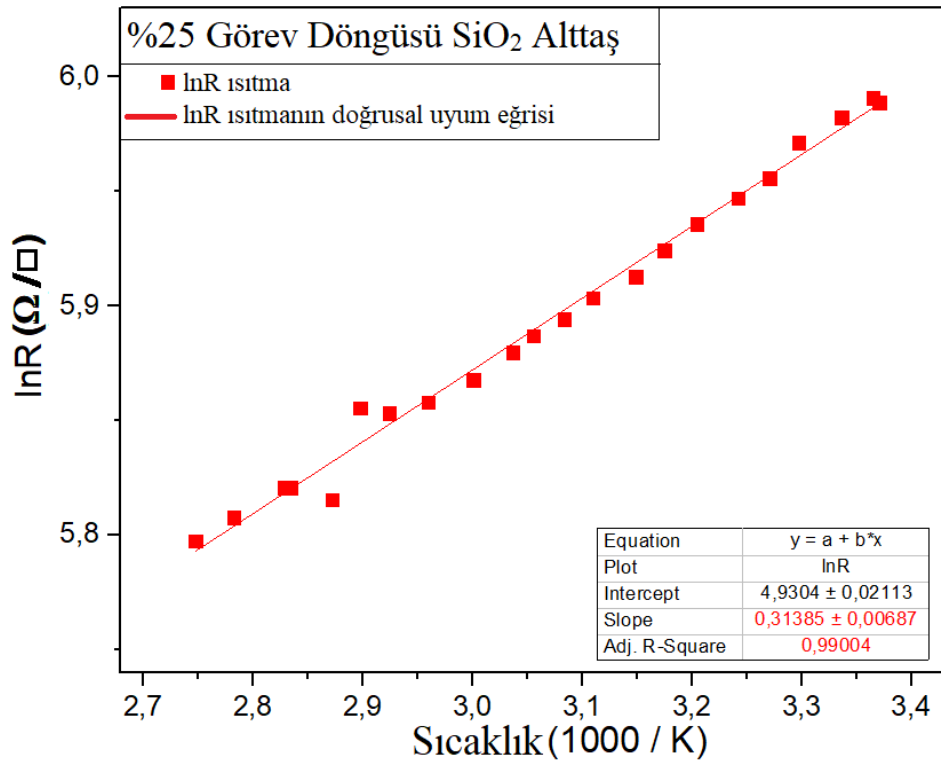
Şekil 3. 8. Si₃N₄ altaş üzerine büyütülen %20 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



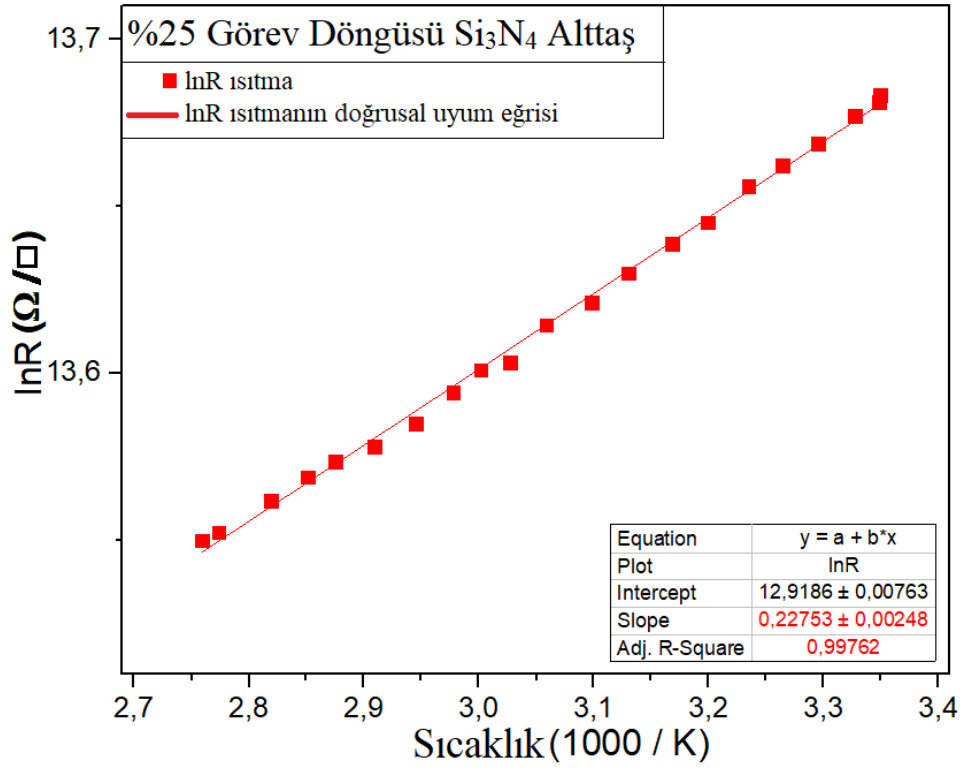
Şekil 3. 9. SiO₂ altaş üzerine büyütülen %22,5 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



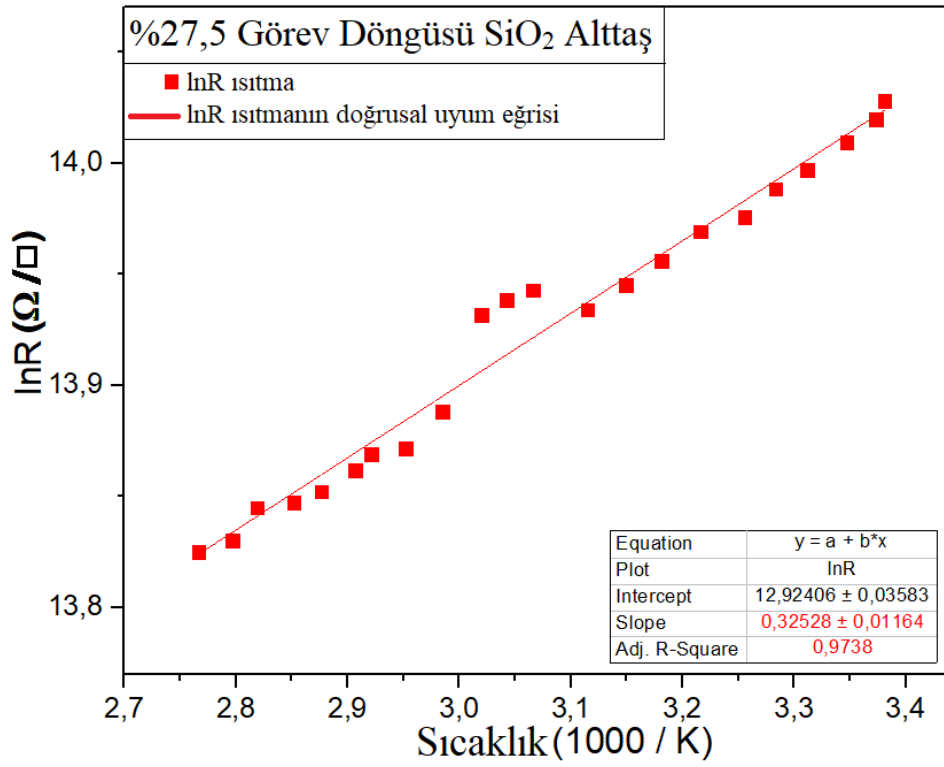
Şekil 3. 10. Si₃N₄ alttaşı üzerine büyütülen %22,5 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



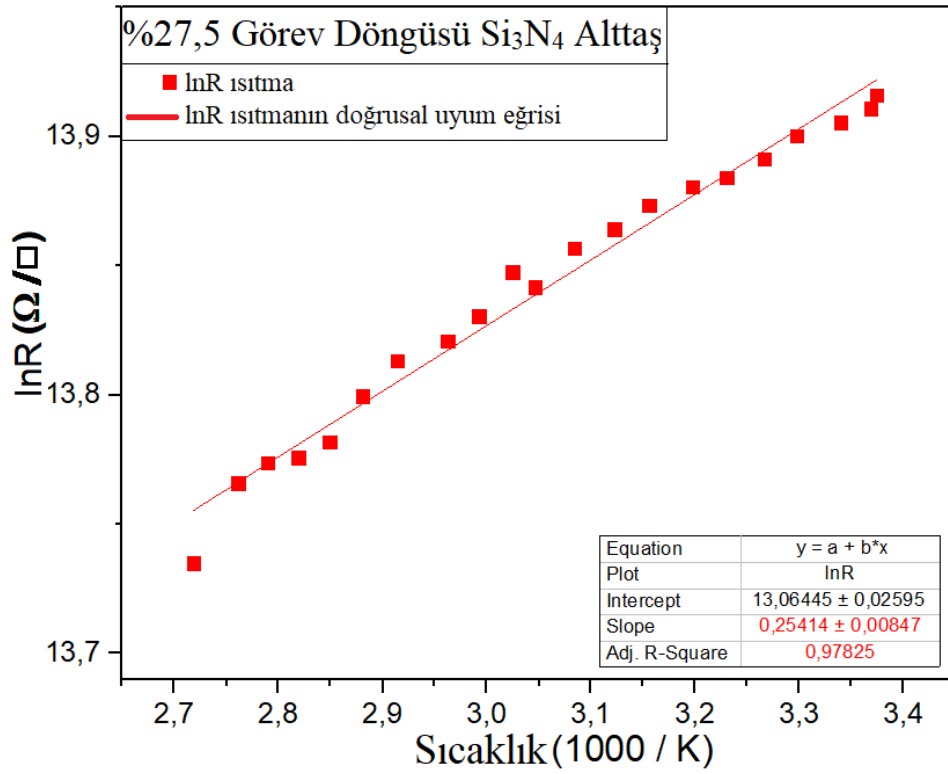
Şekil 3. 11. SiO₂ alttaşı üzerine büyütülen %25 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



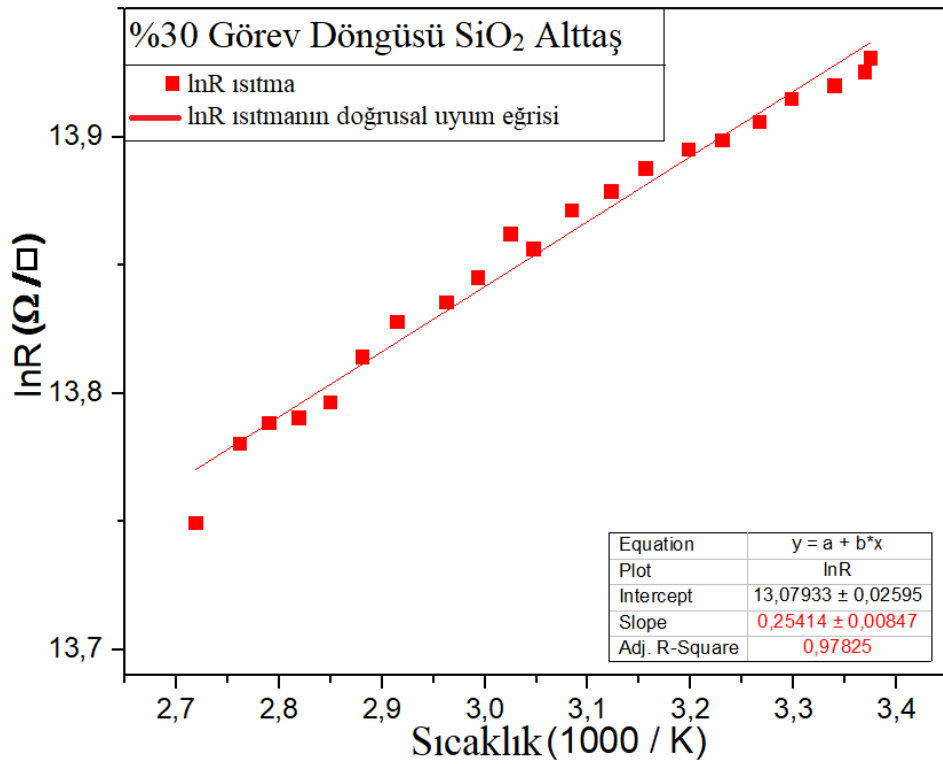
Şekil 3. 12. Si₃N₄ altaş üzerine büyütülen %25 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



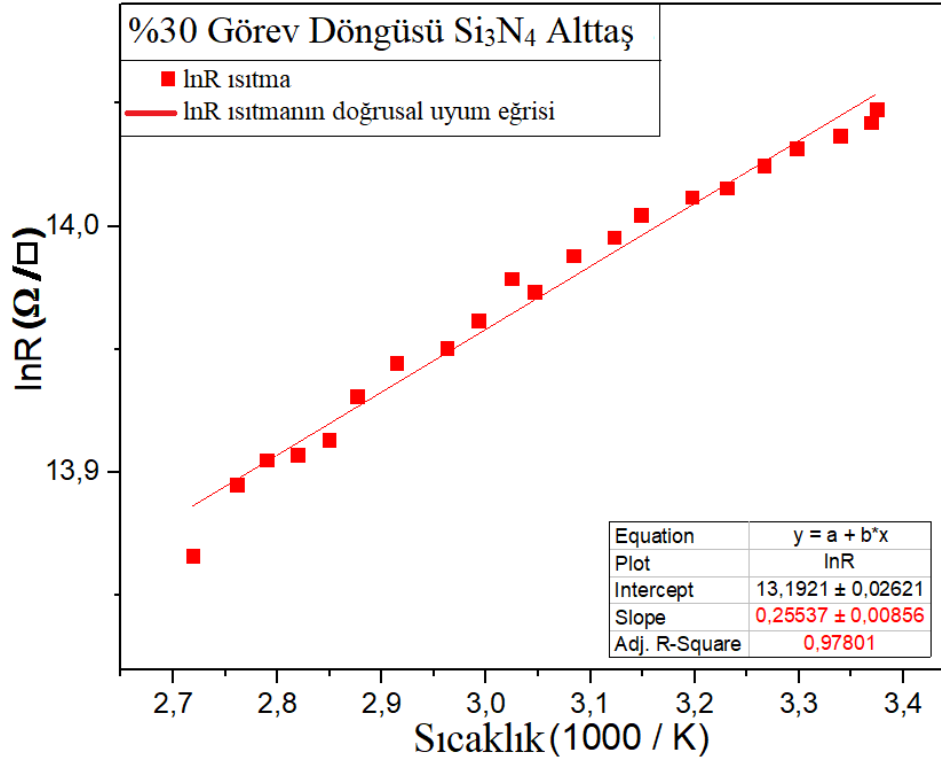
Şekil 3. 13. SiO₂ altaş üzerine büyütülen %27,5 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



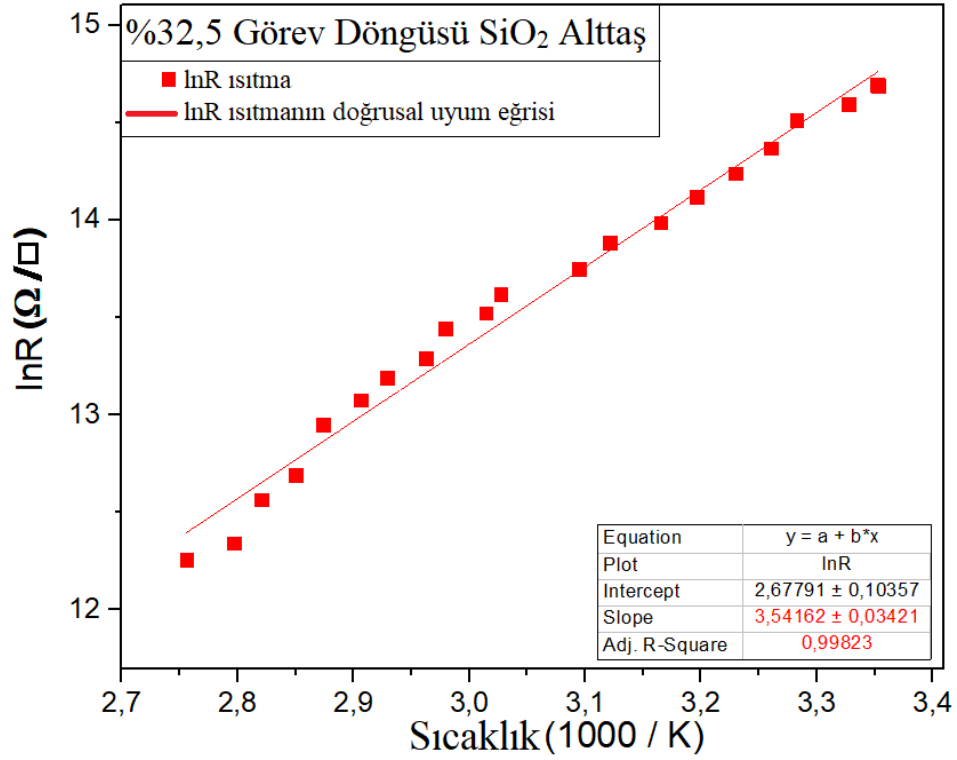
Şekil 3. 14. Si₃N₄ alttaşı üzerine büyütülen %27,5 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



Şekil 3. 15. SiO₂ alttaşı üzerine büyütülen %30 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı $\ln R(1000/T)$ değişim eğrisi



Şekil 3. 16. Si₃N₄ alttaşı üzerine büyütülen %30 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı lnR(1000/T) değişim eğrisi



Şekil 3. 17. SiO₂ alttaşı üzerine büyütülen %32,5 görev döngüsü değerli numune için sıcaklığa bağlı lnR(1000/T) değişim eğrisi

VO_x-15dc-SiO₂ ve VO_x-32,5dc-Si₃N₄ ince filmlerin hem ısıtma hem de soğutma sürecinde yüksek voltaj dalgalanmalarından dolayı güvenilir olmayan verileri dikkate alınmamıştır. Diğer ince filmlerin ısıtma ve soğutma (25°C-95°C sıcaklık aralığında) süreci için direnç sıcaklık katsayıları Tablo 3.1’de verilmiştir. TCR direnç sıcaklık katsayısı hesabı, bütün VO_x ince filmler için 25°C-40°C aralığını dikkate alarak yapılmıştır [38].

SiO₂ alttaşıda büyütülen %10 ile %32,5 görev döngüsü değerindeki VO_x ince filmleri ısıtma sürecinde sırasıyla, -4,8%/°C ve -4,0%/°C iken soğutma sürecinde -3,8%/°C ve -3,5%/°C olduğu bulunmuştur. %20, %22,5, %25, %27,5 ve %30 görev döngüsü ara değerlerinde üretilen numunelerin TCR direnç sıcaklık katsayısı ısıtma ve soğutma süreçlerinde ortalama -0,4%/°C, ve -0,3%/°C dir.

Isıtma sürecinde VO_x-10dc-Si₃N₄ ve VO_x-15dc-Si₃N₄ ince filmlerinin TCR değerleri -3,6%/°C ve -4,6%/°C olarak hesaplanmıştır. Soğutma sürecinde VO_x-10dc-Si₃N₄ ve VO_x-15dc-Si₃N₄ ince filmlerinin TCR değeri -3,3%/°C ve -4,0%/°C olarak hesaplanmıştır. Si₃N₄ alttaşıda büyütülen diğer ince filmlerin direnç sıcaklık katsayısı ısıtma ve soğutma sürecinde ortalama -0,2%/°C ve -0,3%/°C değeri civarında gözlenmiştir. %10 ve %15 görev döngüsü numunelerinin TCR direnç sıcaklık katsayısından yaklaşık onbeş kat daha küçüktür.

Bütün ince filmler için direnç sıcaklık katsayısının negatif olması, anılan sıcaklık aralığı için VO_x ince filmlerinin yarı iletken özellik taşıdığını gösterir. Diğer yandan, yarı iletkenlerin karakteristik özelliği olan sıcaklık artışıyla R(T) değerlerinde gözlenen azalma (dolayısıyla elektriksel iletkenlikteki artış) bütün VO_x ince filmlerinde gözlenmiştir.

VO_x ince filmlerin sıcaklığı 25°C den 95°C ye kadar artırılırken ölçülen levha direnç değerleri kullanılarak Arrhenius denklemi esas alınarak, ilk olarak R(1/T) eğrisinin üstel fonksiyon denkleminde, sonra lnR(1000/T) eğrisinin eğiminden ve son olarak Denklem (2.5) yardımıyla aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Üç yoldan da hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. %10 görev döngülü Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen ince film numunenin aktivasyon enerjisi iki farklı değere sahiptir: 20-65°C aralığında E_{a1}= 0,27eV, 65-90°C aralığında E_{a2}= 0,10eV. Her iki sıcaklık aralığı için direnç değerleri sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Ancak E_{a1} değerinin E_{a2} değerinden daha yüksek olması, 20-65°C aralığında numune direncinin (veya elektriksel iletkenliğin) sıcaklık değişimine daha duyarlı olduğunu gösterir. Tablo 3.1.’de SiO₂ alttaş %10 ve

%32,5 ile Si₃N₄ altta %15 görev döngüsünde üretilen VO_x ince filmlerinin aktivasyon enerjisi değerleri, sırasıyla, 0,37eV ve 0,31eV ile 0,36eV dir. VO_x-10dc-SiO₂, VO_x-32,5dc-SiO₂, VO_x-10dc-Si₃O₄ ve VO_x-15dc-Si₃O₄ filmlerinin elektriksel iletkenliğini tetikleyen minimum enerji değerleri, bir başka deyişle, aktivasyon enerji değerleri beklenen mertebede bulunmuştur. Diğer görev döngüsü değerlerindeki numuneler için hesaplanan aktivasyon enerjileri 0,02eV-0,03V aralığında değerlere sahiptir.

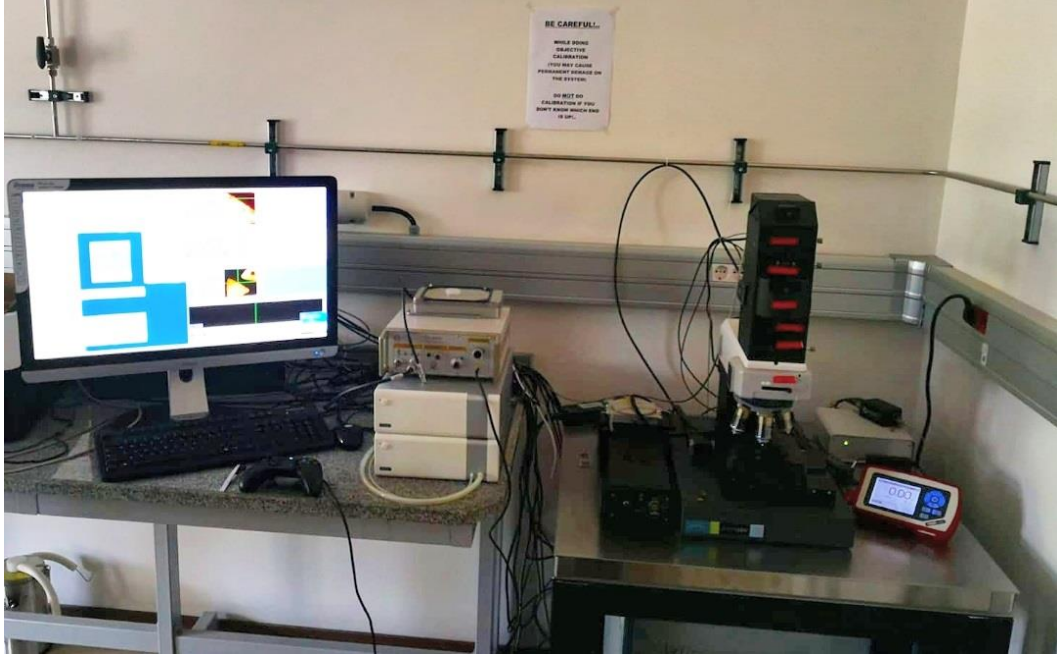
Tablo 3. 1. FPP ölçüm sonuçları. * işaretli R ve TCR değerleri bir önceki tez çalışmasından alınmıştır [38]. Bu tez çalışması kapsamında, bu R(T) ölçümlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır

Numune adı	Görev döngüsü (%)	R (kΩ)*	TCR (-%/°C)		Aktivasyon enerjisi (eV)	
			Isıtma / Soğutma*		E _{a1}	E _{a2}
VO _x -10dc-SiO ₂	10	1201,4	4,8	3,8	0,37	-
VO _x -10dc-Si ₃ N ₄		1233,2	3,6	3,3	0,27	0,10
VO _x -15dc-SiO ₂	15	1101,5	-	-	-	-
VO _x -15dc-Si ₃ N ₄		1193,5	4,6	4,0	0,36	-
VO _x -20dc-SiO ₂	20	1075,2	0,3	0,2	0,02	-
VO _x -20dc-Si ₃ N ₄		1102,5	0,2	0,3	0,02	-
VO _x -22,5dc-SiO ₂	22,5	997,2	0,4	0,4	0,03	-
VO _x -22,5dc-Si ₃ N ₄		541,9	0,4	0,4	0,03	-
VO _x -25dc-SiO ₂	25	688,0	0,4	0,4	0,03	-
VO _x -25dc-Si ₃ N ₄		750,3	0,3	0,2	0,02	-
VO _x -27,5dc-SiO ₂	27,5	507,3	0,4	0,3	0,03	-
VO _x -27,5dc-Si ₃ N ₄		656,1	0,2	0,3	0,02	-
VO _x -30dc-SiO ₂	30	405,5	0,2	0,1	0,02	-
VO _x -30dc-Si ₃ N ₄		510,6	0,2	0,1	0,02	-
VO _x -32,5dc-SiO ₂	32,5	401,3	4,0	3,5	0,31	-
VO _x -32,5dc-Si ₃ N ₄		307,2	-	-	-	-

3.2. Yapısal Karakterizasyonlar

3.2.1. Raman ölçümleri

Raman analizleri VO_x ince film numunelerin yapısal karakterizasyon ölçümleri için Witec Alpha 300R marka cihaz kullanıldı (Bkz. Şekil 3.18). Ölçüm 90 – 1300 cm⁻¹ dalga sayısı ölçüm aralığında yapılmıştır. Ölçümler için 532nm dalga boylu, 10mW gücünde lazer ve lazerin odağı için 50x objektif lens kullanılmıştır. Raman spektroskopi analizlerini veri analizi ve grafik yazılımı programı ile pik pozisyonlarının belirlenmiştir.



Şekil 3. 18. *Anadolu Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü Mikro/Nano Aygıtlar ve Sistemler Laboratuvarı'nda bulunan Raman cihazı*

Raman ile yapılan ölçümlerin hangi derinlikten dönüt aldığını bulabilmek için,

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi f_0 \mu_b \mu_0}} \quad (3.1)$$

denklemleri kullanılmaktadır. Burada δ kabuk derinliği, ρ öz direnç, f_0 sinyal frekansı, μ_b bağli manyetik geçirgenlik, μ_0 vakumun manyetik geçirgenliğidir ($4\pi \times 10^{-7}$ N/A²).

Sinyal frekansını hesaplamak için,

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (3.2)$$

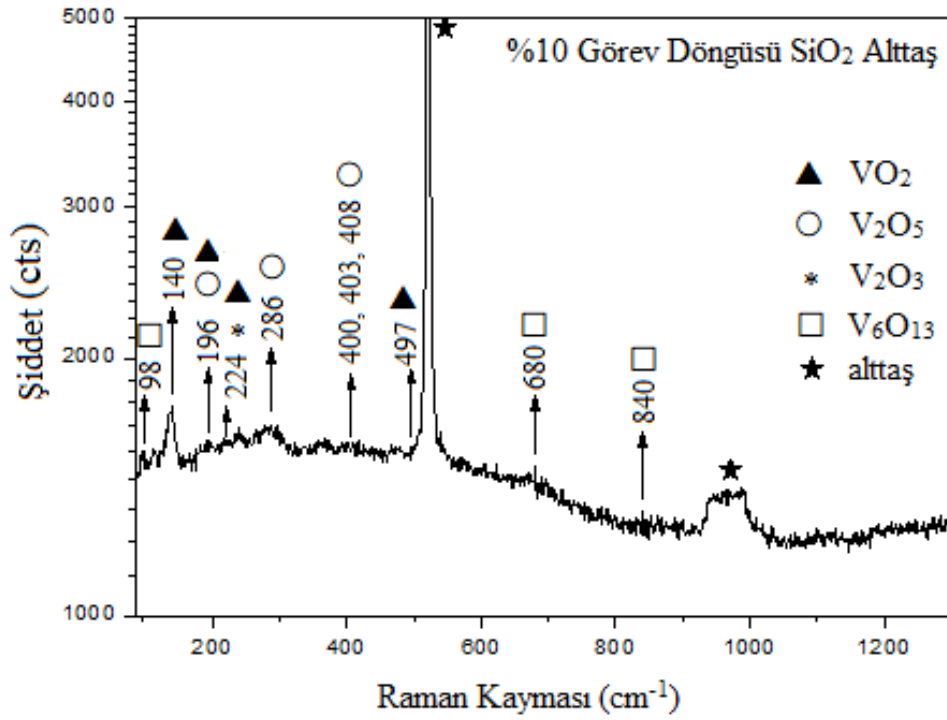
denklemleri kullanılır. Burada c ışık hızı (299.792.458 m/s) ve λ dalga boyudur (kullanılan lazer için 532nm). Denklem (3.2) kullanılarak sinyal frekansı 563.519,65789 GHz olarak bulunur.

V₂O₃ fazı -108°C üstündeki sıcaklıklarda paramanyetik, VO₂ fazı 67°C altında diamanyetik, V₂O₅ fazı ise oda sıcaklığında diamanyetik yapıda bulunmaktadır [58]. Paramanyetik malzemelerin bağli manyetik geçirgenlikleri 1'den biraz büyüktür. Diamanyetik malzemelerin bağli manyetik geçirgenlikleri ise 1'den biraz küçüktür [59]. Raman ölçümlerinde numunelerin karışık fazda ve bu fazların oda sıcaklığında paramanyetik veya diamanyetik özellikte olduğunu varsayarak, kabuk derinliği hesaplamasında, bağli manyetik geçirgenlik katsayısı 1 olarak alınmıştır. Farklı görev

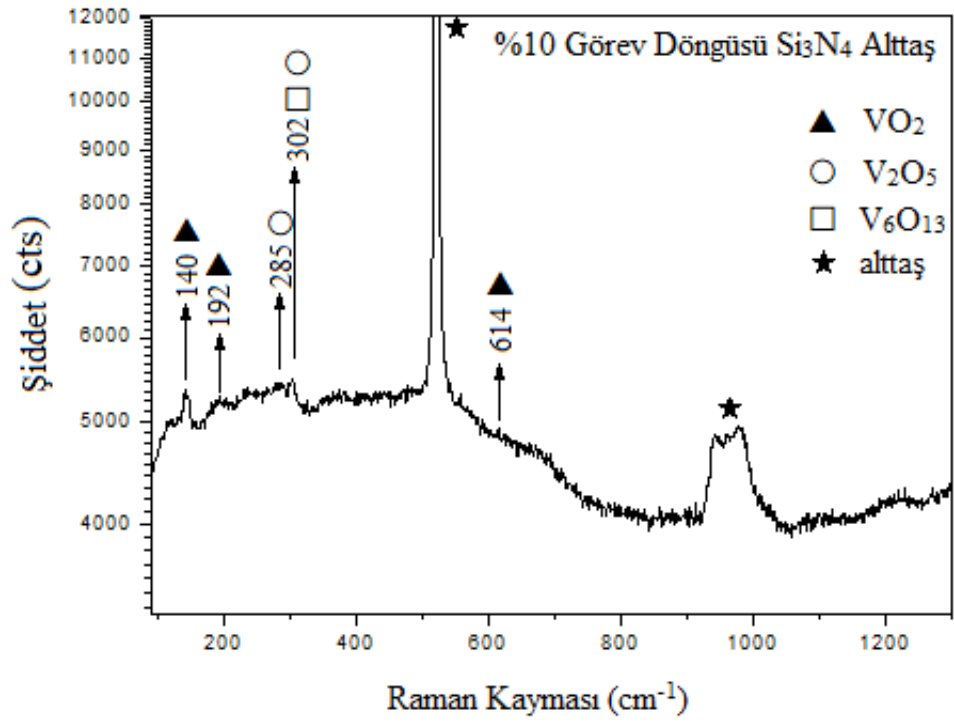
döngülerine sahip ince filmlerin ρ öz direnci (Bkz. Tablo 1.2) Denklem (3.1) kullanılarak kabuk derinliğinin 3733 - 7436 nm arasında olduğu bulunmuştur.

Laboratuvarımızda daha önce yapılan çalışmalarda belirtilen üretim parametreleri ile ince film numuneleri yaklaşık 100nm kalınlıklı üretilmiştir. Si/SiO₂ alttaş için 1000 nm SiO₂ kaplı olup, alttaşın toplam kalınlığı $381 \pm 0,25$ μm dir. Si/Si₃N₄ alttaş için 250 nm Si₃N₄ kaplıdır. Sonuç itibariyle, Raman spektroskopisi ile yapılan ölçümlerde tüm katmanlardan dönüt alındığı görülmektedir.

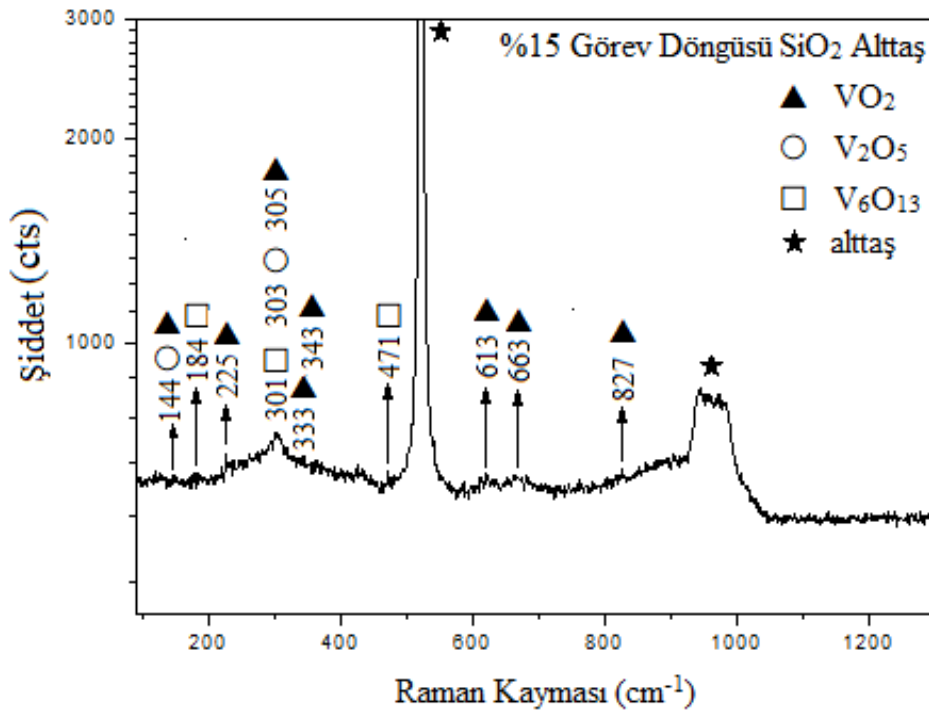
Farklı görev döngüsü değerleri ile SiO₂ ve Si₃N₄ alttaşlar üzerine büyütülen VO_x ince film numunelerin Raman spektrumları gösterilmiştir (Bkz. Şekil 3.19 - 3.34). Ayrıca iki farklı alttaşa göre numunelerin toplu Raman spektrumları grafik olarak gösterilmiştir (Bkz. Şekil 3.35 ve 3.36).



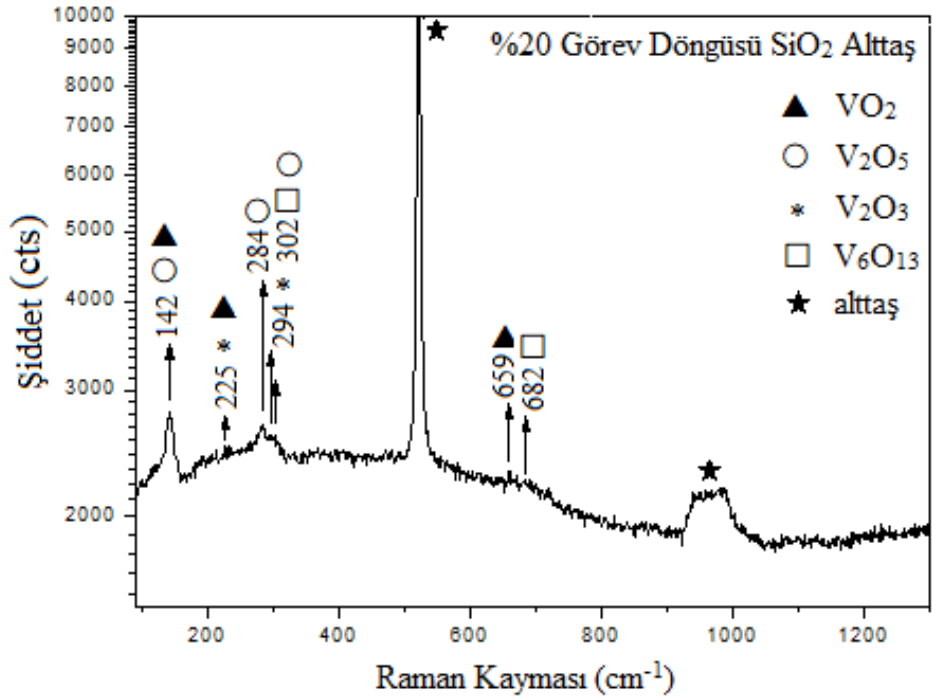
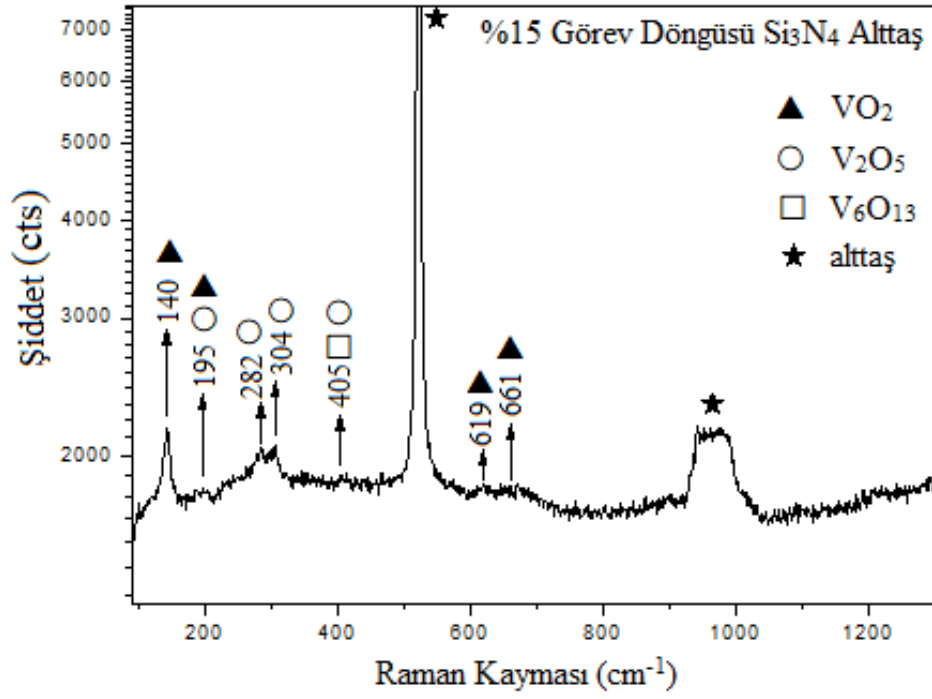
Şekil 3. 19. SiO₂ alttaş üzerine büyütülen %10 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu

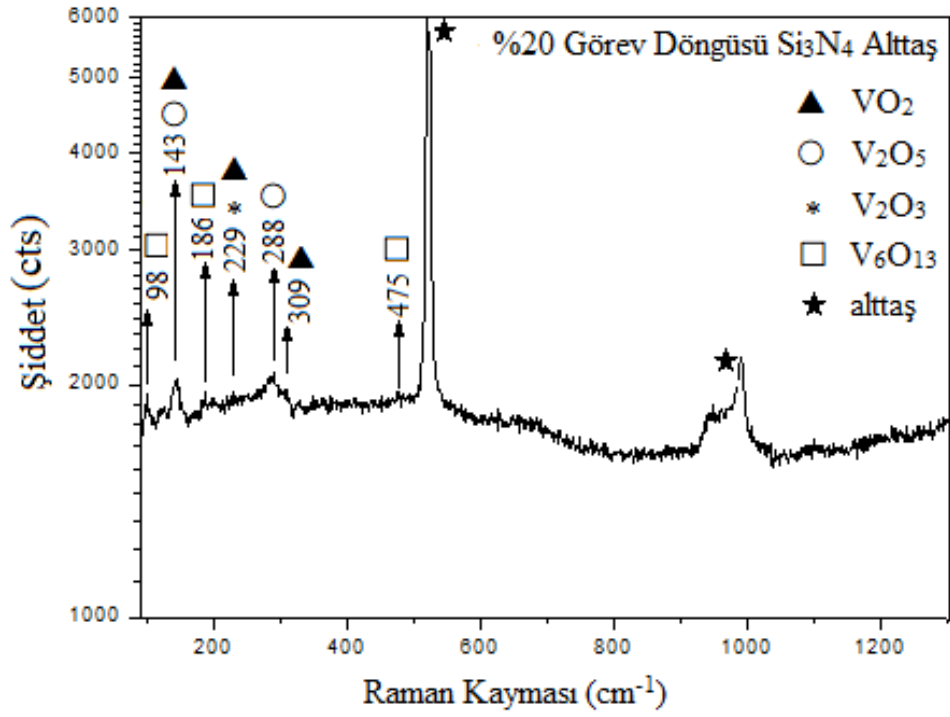


Şekil 3. 20. Si_3N_4 alttaşı üzerine büyütülen %10 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu

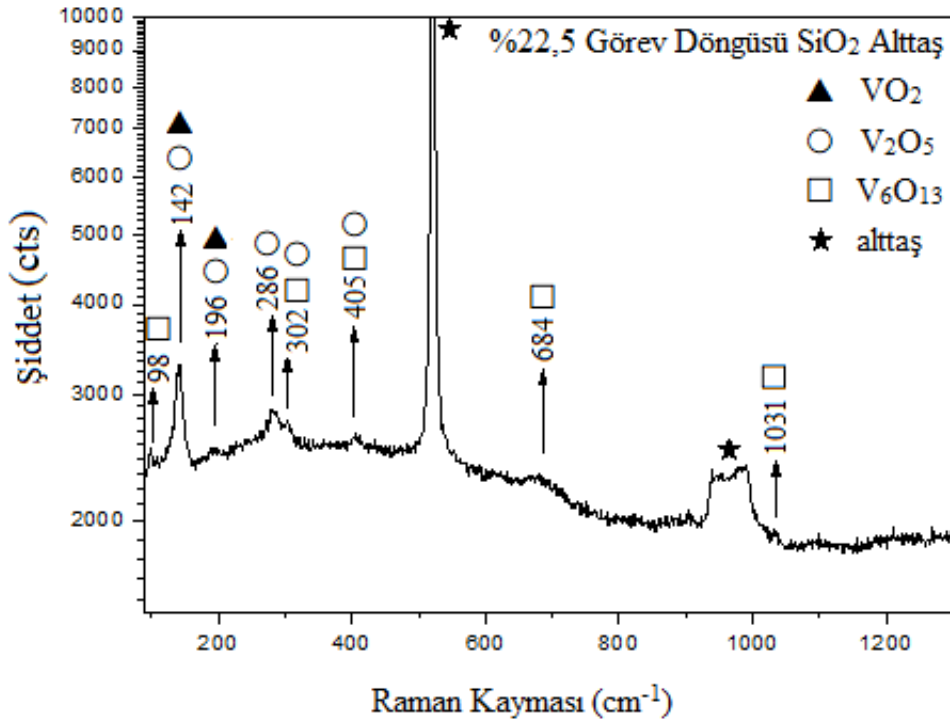


Şekil 3. 21. SiO_2 alttaşı üzerine büyütülen %15 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu

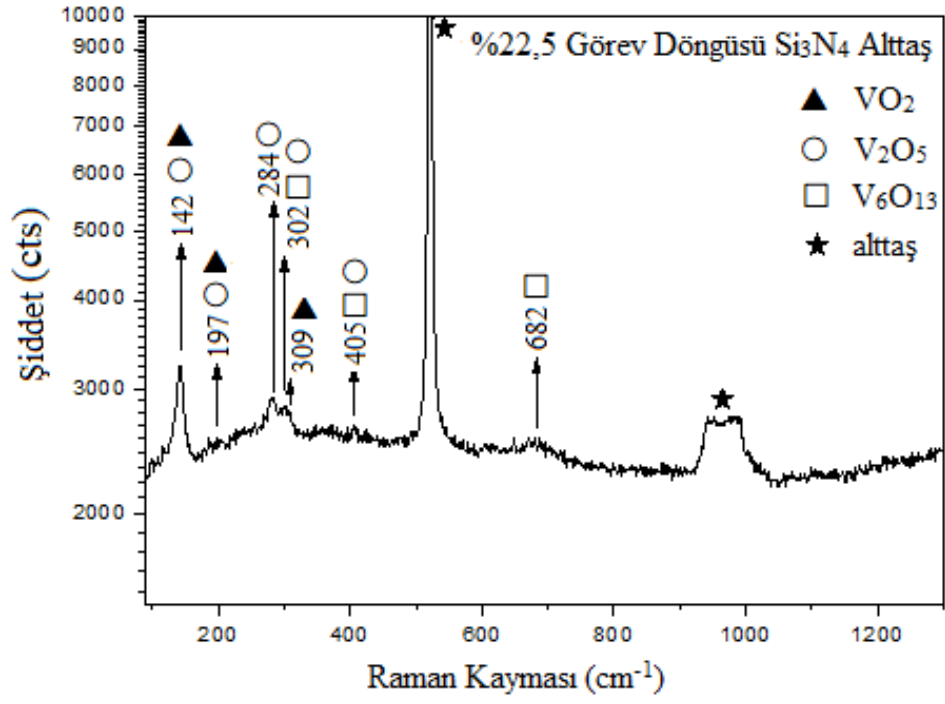




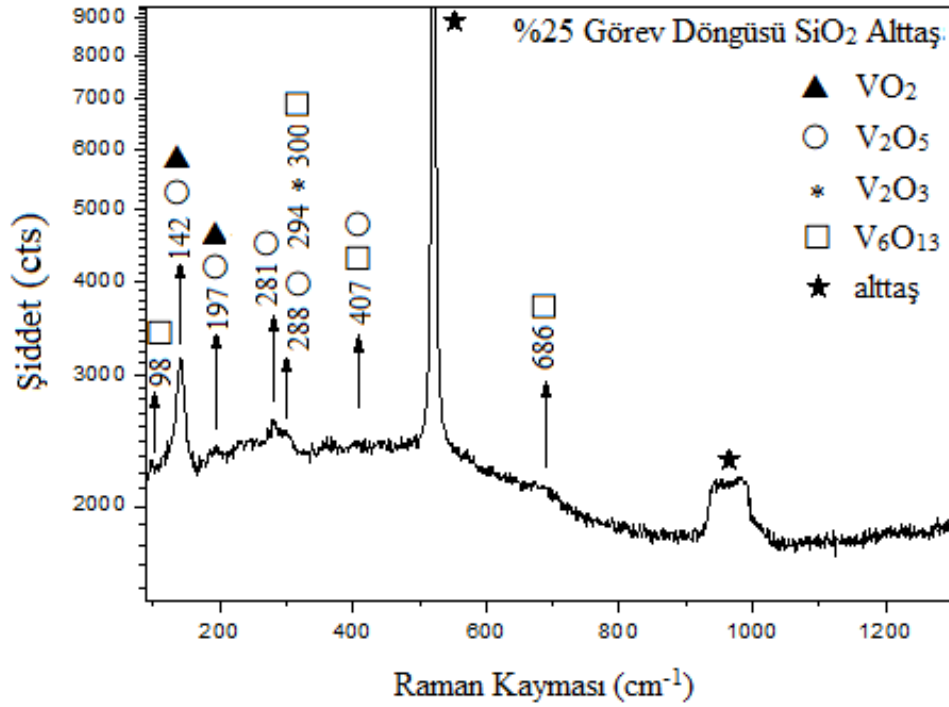
Şekil 3. 24. Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen %20 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu



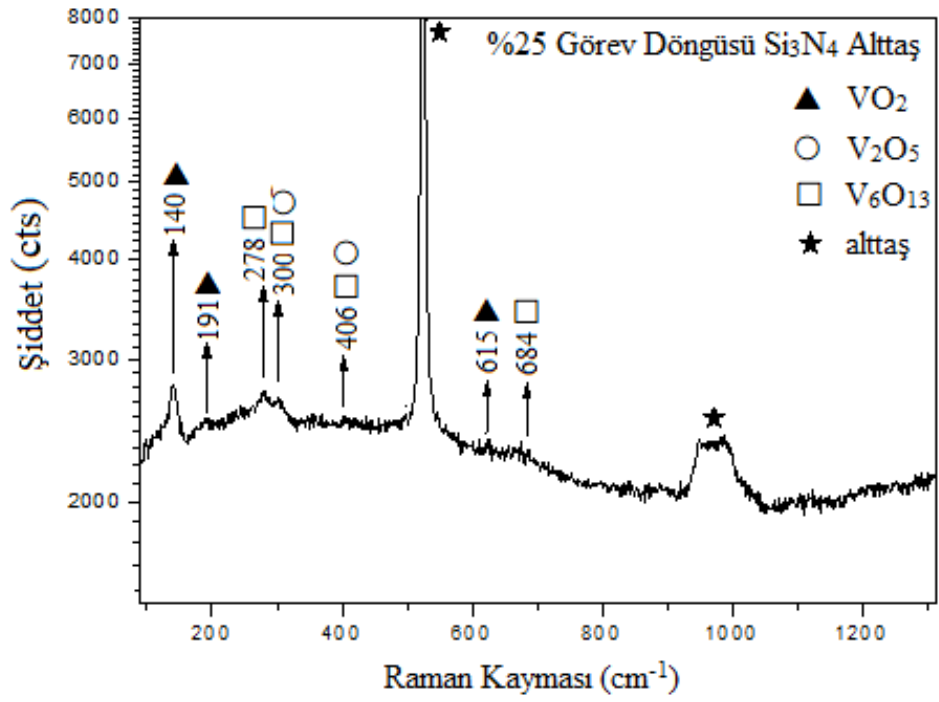
Şekil 3. 25. SiO₂ alttaş üzerine büyütülen %22,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu



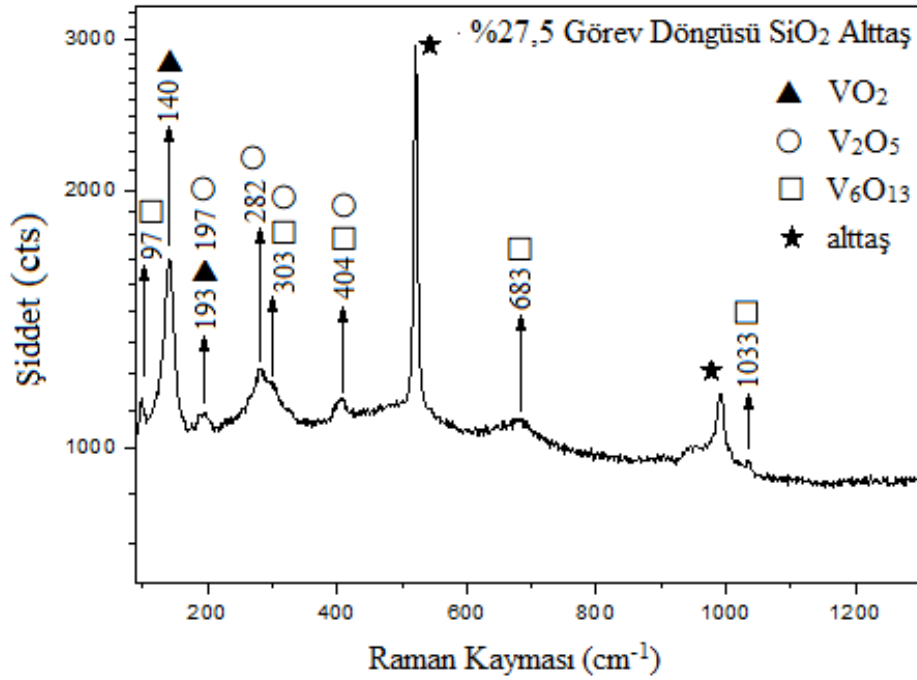
Şekil 3. 26. Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen %22,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu



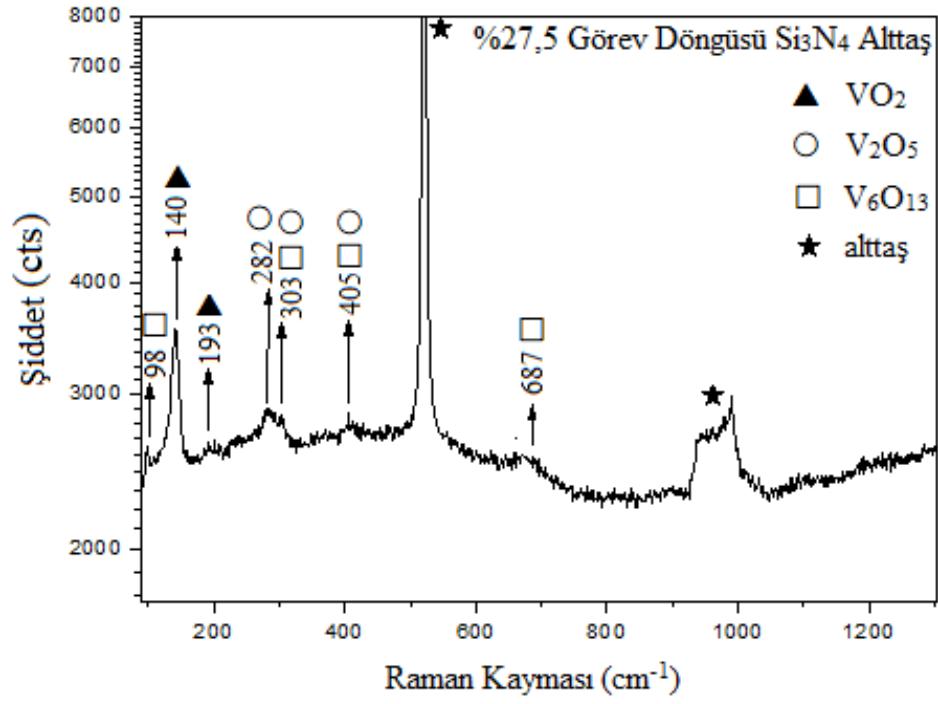
Şekil 3. 27. SiO₂ alttaş üzerine büyütülen %25 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu



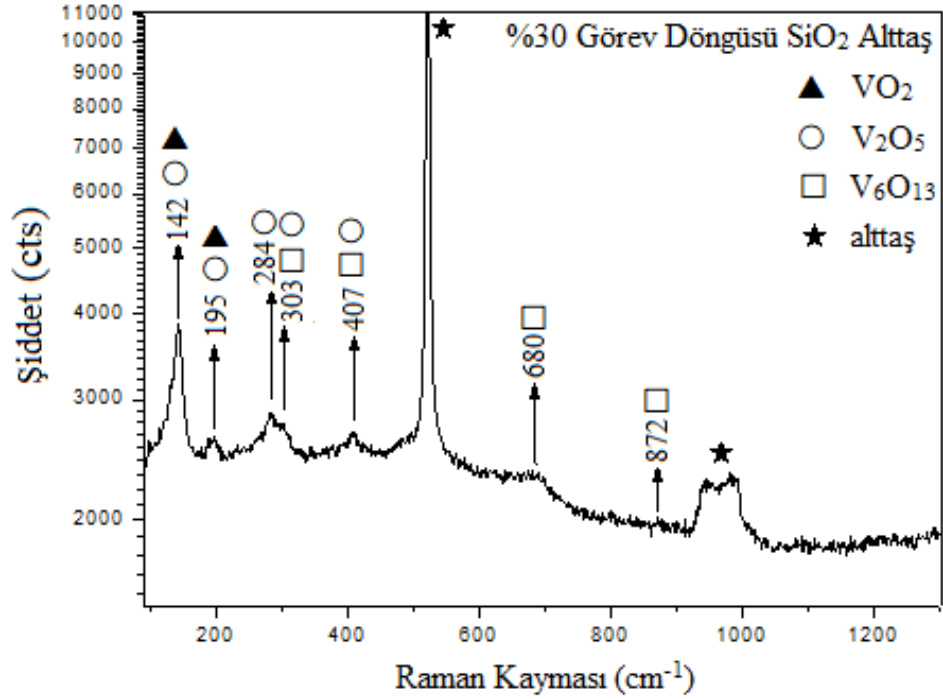
Şekil 3. 28. Si₃N₄ alttaşı üzerine büyütülen %25 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu



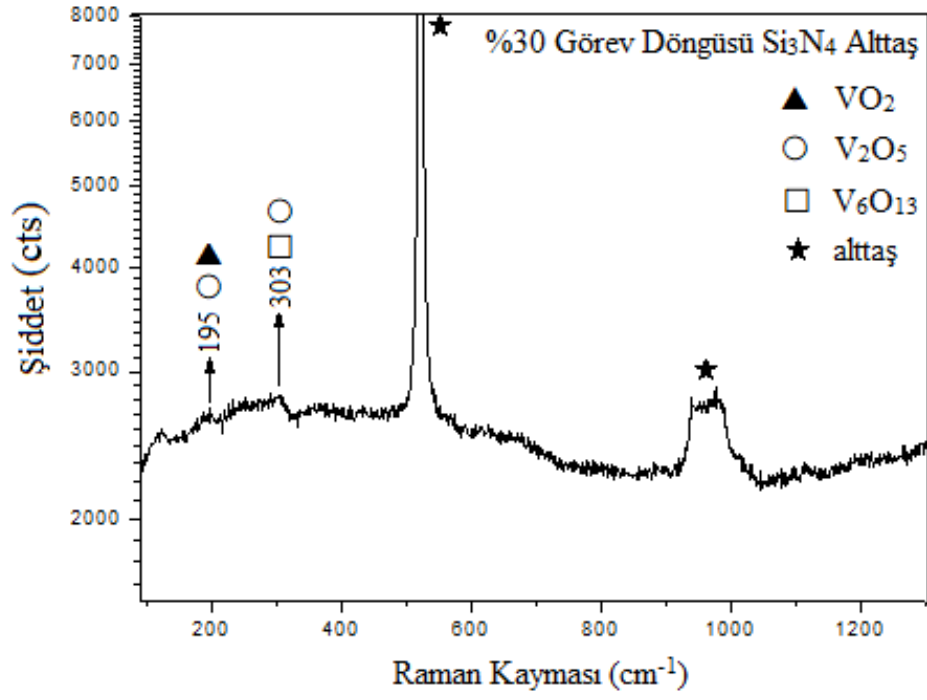
Şekil 3. 29. SiO₂ alttaşı üzerine büyütülen %27,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu



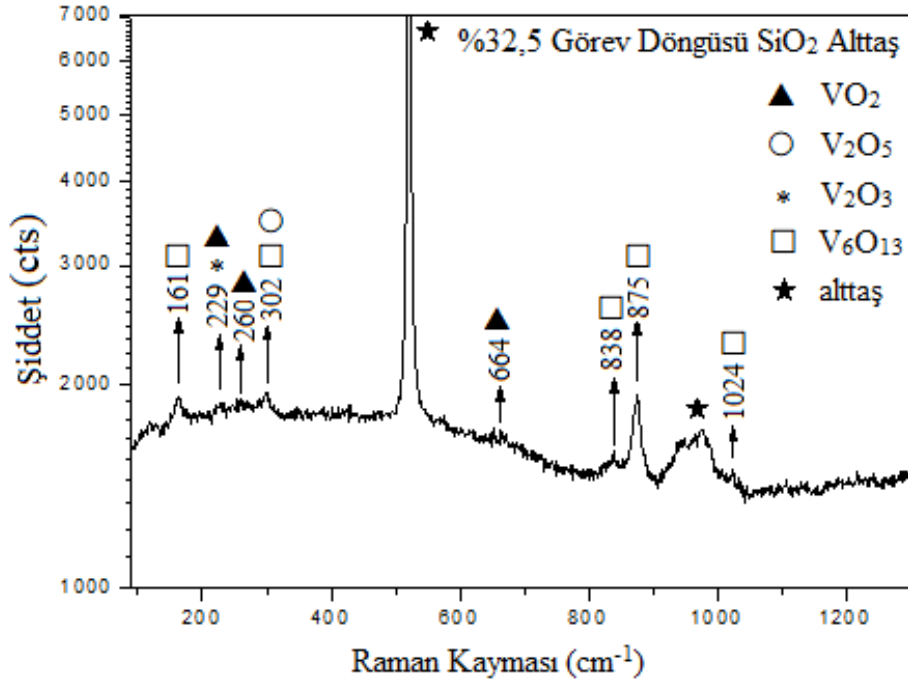
Şekil 3. 30. Si₃N₄ alttaşı üzerine büyütülen %27,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu



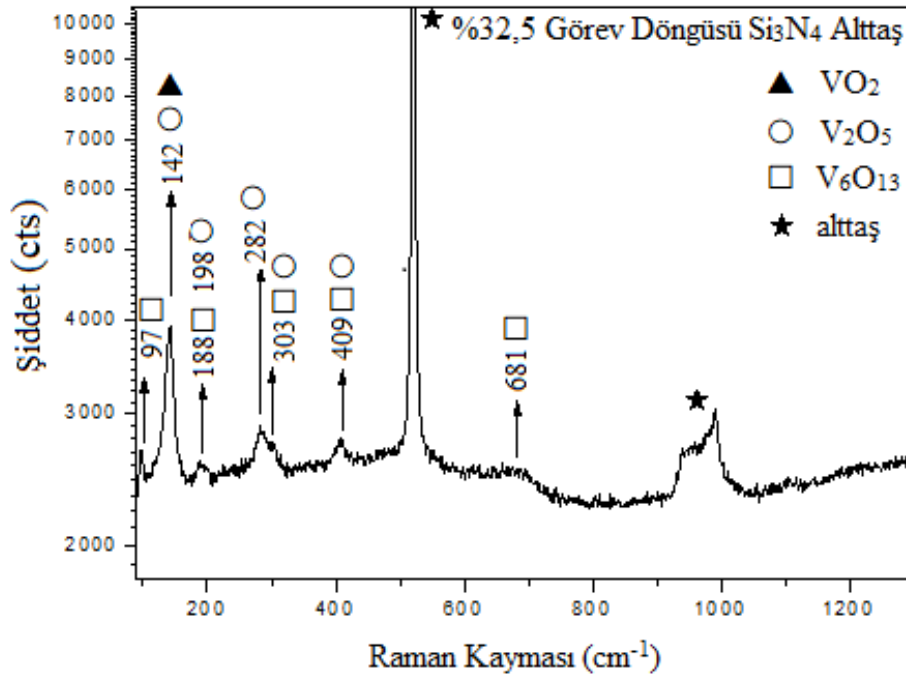
Şekil 3. 31. SiO₂ alttaşı üzerine büyütülen %30 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu



Şekil 3. 32. Si_3N_4 alttaş üzerine büyütülen %30 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu



Şekil 3. 33. SiO_2 alttaş üzerine büyütülen %32,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu



Şekil 3. 34. Si_3N_4 alttaş üzerine büyütülen %32,5 görev döngüsü değerli numune için Raman spektrumu

SiO_2 ve Si_3N_4 alttaşda üretilen ince filmlerin oda sıcaklığındaki Raman spektrumlarının en şiddetli pikinin yaklaşık $140\text{-}142\text{cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip olan VO_2 fazının V-V bağına karşılık gelen örgü titreşimi [55, 60] ve 144 cm^{-1} dalga sayısına sahip V_2O_5 fazına ait -V-O-V- atomlarının titreşimi olarak belirlenmiştir [61]. Diğer piklerin kısmen geniş ve düşük şiddetli olduğu belirlenmiştir. $100\text{-}300\text{cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler genellikle atom veya moleküllerin birbirlerine göre nispi hareketlerini tanımlar. 192 ve 223 cm^{-1} civarındaki gözlenen pikler, VO_2 fazının V-V bağına karşılık gelen örgü titreşimi olarak belirlenmiştir [60, 62]. Dalga sayısının $300\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ aralığında görülen geniş Raman pikleri V-O-V esneme modlarına ve düzensiz vanadyum oksit yapılarındaki bağlanma modlarına karşılık gelmektedir [63, 64]. $260, 309, 497, 613, 661$ ve 827 cm^{-1} 'deki pikler VO_2 fazının V-O bağlarının titreşimsel modlarına tahsis edilmiştir [59].

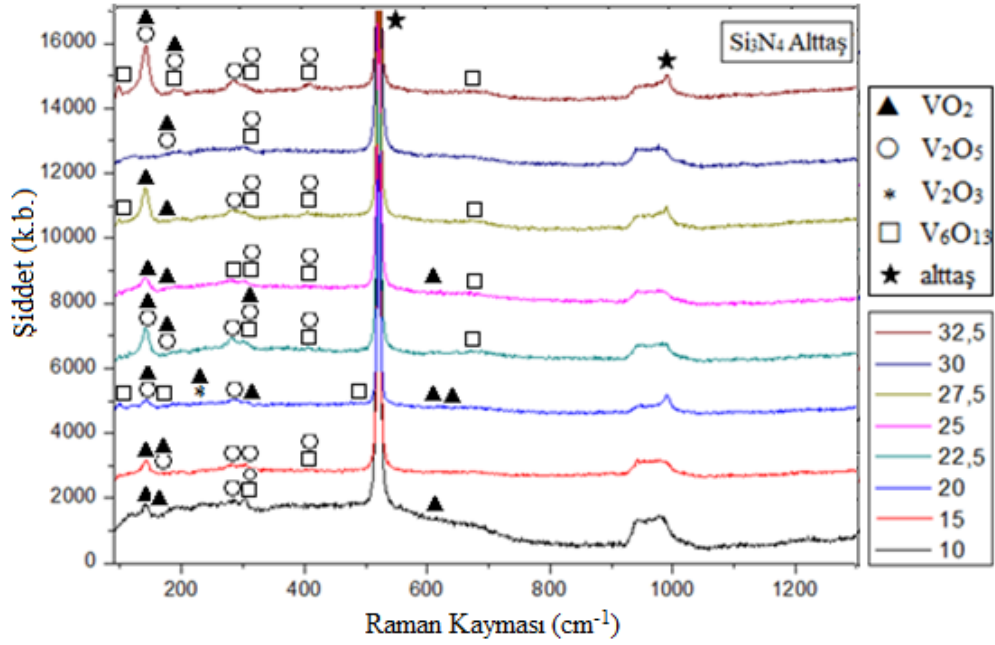
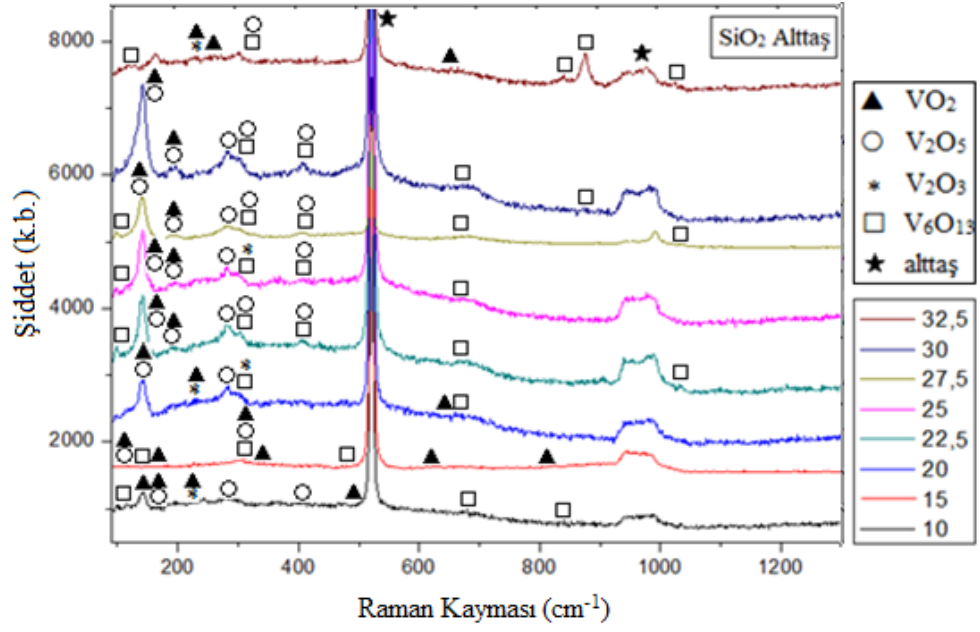
Spektrumda, bazı pikler ($\sim 282, 285, 288, 294, 301, 303, 305\text{ cm}^{-1}$) çok yakın dalga sayılarında yer alır ve çoklu tepe yapısını oluştururlar. Bu frekanslarda V_2O_5 ve V_6O_{13} fazları ön plana çıkar. Ancak, bu piklerin bazılarını doğrudan iki fazdan biriyle eşleştirmek kolay değildir, çünkü V_2O_5 'in ve V_6O_{13} 'ün her ikisi de katmanlı oksitlerdir ve benzer yapı gösterirler. Bu nedenle, bu iki faz spektrumda yakın Raman pikleri gösterebilirler [57]. Bu iki fazın birbirinden ayırt edilmesindeki güçlüğü aşılmasında,

V_6O_{13} fazına göre V_2O_5 fazının daha yüksek direnç gösterme özelliğinden yararlanılmıştır. Yüksek levha direnci gösteren numunelerde bu piklerin çoğunlukla V_2O_5 fazının (yüksek direnç fazı [61, 65]) göstergesi olduğunu varsayabiliriz. 302 cm^{-1} civarındaki piklerin her iki alttaşıda büyütülen ince filmlerde en az iki farklı fazın ($V_6O_{13}+V_2O_5$) birlikte bulunabileceği söylenebilir. Bu pik, levha direncinin yüksek olduğu VO_x -10dc- Si_3N_4 , VO_x -15dc- SiO_2 , VO_x -15dc- Si_3N_4 , VO_x -20dc- SiO_2 , VO_x -22,5dc- SiO_2 numunelerinde V_2O_5 fazına atfedilebilir. Bu pik, düşük levha direnci için ise VO_x -22,5dc- Si_3N_4 ve görev döngüsü değeri bu numuneden yüksek olan numunelerde V_6O_{13} fazına atfedilebilir. Ayrıca, 280, 285, 400, 403, 405 ve 410 cm^{-1} 'deki pikler de V_2O_5 ya da V_6O_{13} fazlarına atfedilebilir. Bu pikler, V-O bağlarının bükülme ve esneme titreşimlerini (iç modları) temsil eder [57, 60]. Yaklaşık 98 cm^{-1} dalga sayısına sahip Raman piki V_6O_{13} fazının titreşim modu olarak belirlenmiştir.

Bu bağlamda, Raman modları düşük dalga sayısına sahip harici titreşim modu ve yüksek dalga sayısına sahip iç titreşim modu içerir. Harici modlar, VO_x fazlarına ait moleküllerin titreşimlerinden, iç modlar ise V-O bağlarının germe ve bükülme titreşimlerinden meydana gelir [57].

Raman piklerinin analizinden SiO_2 ve Si_3N_4 alttaşlar üzerine büyütülen VO_x ince filmlerin VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 ve V_6O_{13} fazlardan oluşan karışık fazlı yapı olduğu belirlenmiştir. SiO_2 alttaşın kullanıldığı %10, %20, %25 ve %32,5 görev döngüsü değerlerinde büyütülen ince filmlerin Raman spektra analizinden VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 ve V_6O_{13} ve %15, %22,5, %27,5 ve %30 görev döngüsü değerlerinde üretilen ince filmde ise VO_2 , V_2O_5 ve V_6O_{13} fazlarının olduğu belirlenmiştir. Si_3N_4 alttaşın kullanıldığı %20 görev döngüsü değerinde büyütülen ince filmin Raman spektra analizinden VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 ve V_6O_{13} fazları ve diğer görev döngüsü değerlerinde üretilen ince filmlerde ise V_6O_{13} fazının olduğu belirlenmiştir.

SiO_2 ve Si_3N_4 alttaşlı tüm numuneler için 520 cm^{-1} 'deki tepe noktası tüm spektrumlarda yaygındır ve alttaşın kaynaklanan silikon pikini gösterir. Ayrıca, 920-1000 cm^{-1} arasında uzanan geniş tepe de alttaşın kaynaklanmaktadır.



4. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, P-DC reaktif magnetron sıçratma tekniği ile büyütülen vanadyum oksit ince filmlerin yapısal ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Görev döngüsü değeri hariç diğer tüm büyütme parametreleri sabit tutulmuştur. 8 farklı görev döngüsü değeri için SiO_2 ve Si_3N_4 alttaşlar üzerine büyütülen toplamda 16 VO_x ince film incelenmiştir. Numunelerin yapı analizi için Raman spektroskopisi, elektriksel özelliklerinin analizi için dört nokta iğne tekniği kullanılmıştır.

Isıtma sürecinde %10, %15 ve %32,5 görev döngüsüne sahip ince filmlerin direnç sıcaklık katsayısı ortalama $-4,25\%/^{\circ}\text{C}$ değeri civarında, soğutma sürecinde ise ortalama $-3,65\%/^{\circ}\text{C}$ değeri civarında gözlenmiştir. Diğer görev döngüsü değerlerine sahip numunelerin ise ısıtma ve soğutma sürecinde direnç sıcaklık katsayıları ortalama $-0,3\%/^{\circ}\text{C}$ ve $-0,27\%/^{\circ}\text{C}$ dir.

Bütün ince filmler için direnç sıcaklık katsayısının negatif olması, anılan sıcaklık aralığı için VO_x ince filmlerinin yarı iletken özellik taşıdığını gösterir. Diğer yandan, yarı iletkenlerin karakteristik özelliği olan sıcaklık artışıyla $R(T)$ değerlerinde gözlenen azalma (dolayısıyla elektriksel iletkenlikteki artış) bütün VO_x ince filmlerinde gözlenmiştir.

VO_x -10dc- SiO_2 , VO_x -32,5dc- SiO_2 ve VO_x -15dc- Si_3O_4 filmlerinin aktivasyon enerji değerleri sırasıyla, 0,37eV, 0,31eV ve 0,36eV olarak beklenen mertebede bulunmuştur. VO_x -10dc- Si_3O_4 filminin aktivasyon enerjisi ise iki sıcaklık aralığı ($25-65^{\circ}\text{C}$ ve $65-90^{\circ}\text{C}$) için, sırasıyla, 0,27eV(E_{a1}) ve 0,10eV(E_{a2}) dir Diğer görev döngüsü değerlerindeki numuneler için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin ortalaması 0,02eV civarında değere sahiptir.

Oda sıcaklığında yapılan Raman ölçümleri, SiO_2 ve Si_3N_4 alttaşlarda üretilen tüm ince filmlerde VO_2 , V_2O_5 ve V_6O_{13} fazlarının olduğunu göstermiştir. SiO_2 alttaşın kullanıldığı %10, %20, %25 ve %32,5 görev döngüsü değerlerinde büyütülen ince filmlerde ve Si_3N_4 alttaşda %20 görev döngüsü değerinde üretilen ince filmde V_2O_3 fazı belirlenmiştir. Gözlenen tüm piklerin birçoğu teorik olarak belirlenmiş olan Raman piklerinin dalga sayısına hemen hemen eşittir.

Sonuç itibariyle, bu tez çalışmasında, vanadyum oksit ince film akıllı malzemelerin üretim sürecinde görev döngüsü değerlerine bağlı olarak elektriksel ve yapısal özellik ilişkisine etkisi incelenmiştir. Filmlerin dört nokta iğne tekniği kullanılarak 25°C - 95°C aralığında ölçülen levha dirençlerinden hesaplanan TCR direnç

sıcaklık katsayısı, daima, negatiftir. TCR değerin negatif gözlenmesi, tüm malzemelerin sıcaklığın fonksiyonu olarak yarı iletken özellikli olduğunu işaret etmektedir. Bunun yanı sıra, Raman spektra analizi ile tüm filmlerin karışık fazlı yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

VO_x ince filmlerin Raman modlarının hemen hemen hepsi mevcut ölçülen Raman spektrumlarında temsil edilir. Bu modların simetrileri A_g ve B_g dir. Spektrumlarda, A_g simetrisine sahip modların pik şiddetleri bağl olarak B_g simetrisine sahip modların pik şiddetlerinden daha büyüktür. Yapılan çalışmalar ya VO₂ ya da V₂O₅ tek kristali Raman modlarının simetrisi üzerinedir. Bu tez çalışmasında ise ince film numunelerinin karışık fazlı olduğu görülmektedir. Bu yüzden, her bir Raman modunun A_g veya B_g simetrisine sahip olup olmadığı çalışılamamıştır. Ancak, ilerleyen çalışmalarda, tek kristal numune üretimi ile bu yönde çalışma yapılması önerilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] Lv, Y., Hu, M., Wu, M. and Liu, Z. (2007). Preparation of vanadium oxide thin films with high temperature coefficient of resistance by facing targets d.c. reactive sputtering and annealing process. *Surf. Coatings Technol.*, 201 (9–11), 4969–4972.
- [2] Haber, J. , Witko, M. and Tokarz, R. (1997). Vanadium pentoxide I. Structures and properties. *Appl. Catal. A Gen.*, 157 (1–2) 3–22.
- [3] Zhang, Y. (2016). VO₂(B) conversion to VO₂(A) and VO₂(M) and their oxidation resistance and optical switching properties. *Mater. Sci. Pol.*, 34 (1), 169–176.
- [4] Bahlawane, N. and Lenoble, D. (2014). Vanadium oxide compounds: Structure, properties, and growth from the gas phase. *Chem. Vap. Depos.*, 20 (7–9), 299–311.
- [5] Schwingenschloegl, U. and Eyert, V. (2004). The vanadium Magneli phases VnO(2n-1). *Annalen der physik.* 13 (9), 475-510.
- [6] Giannetta, H. M. R., Calaza, C., Fraigi, L. and Fonseca, L. (2017). Vanadium Oxide Thin Films Obtained by Thermal Annealing of Layers Deposited by RF Magnetron Sputtering at Room Temperature. *Mod. Technol. Creat. Thin-film Syst. Coatings.* 9, 151-168.
- [7] Inorganic Crystal Structure Database.
- [8] https://www.webelements.com/compounds/vanadium/vanadium_oxide.html.
- [9] Frenkel, A. I., Stern, E. A. and Chudnovsky, F. A. (1997). Local Structure Changes in V₂O₃ Below and Above the Metal-Insulator Transition. *Solid State Communications.* 102 (9), 637–641.
- [10] Kolczewski, C., Hermann, K., Guimond, S., Kühlenbeck, H. and Freund, H. J. (2007). Identification of the vanadyl terminated V₂O₃(0001) surface by NEXAFS spectroscopy: A combined theoretical and experimental study. *Surf. Sci.*, 601 (23), 5394–5402.
- [11] Luo, Z., Wu, Z., Xu, X., Wang, T. and Jiang, Y. (2011). Electrical and optical properties of nanostructured VO_x thin films prepared by direct current magnetron reactive sputtering and post-annealing in oxygen. *Thin Solid Films*, 519 (19), 6203–6207.
- [12] Mjejri, I., Rougier, A. and Gaudon, M. (2017). Low-Cost and Facile Synthesis of the Vanadium Oxides V₂O₃, VO₂, and V₂O₅ and Their Magnetic, Thermochromic and Electrochromic Properties. *Inorg. Chem.*, 56 (3) 1734–1741.
- [13] Yılmaz, E., (2017). Çözelti Yanma Senteziyle Üretilen Vanadyum Oksitlerin İnce

Film Kaplanması Ve Optik Ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul:İstanbul Teknik Üniversitesi

- [14] Bayati, R., Molaei, R., Wu, F., Narayan, J. and Yarmolenko, S. (2015). Dependence of semiconductor to metal transition of $\text{VO}_2(011)/\text{NiO}\{100\}/\text{MgO}\{100\}/\text{TiN}\{100\}/\text{Si}\{100\}$ heterostructures on thin film epitaxy and nature of Strain. *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 (4), 1201–1208.
- [15] Vasanth Raj, D., Ponpandian, N., Mangalaraj, D. and Viswanathan, C. (2013). Effect of annealing and electrochemical properties of sol-gel dip coated nanocrystalline V_2O_5 thin films. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 16 (2), 256–262.
- [16] Goodenough, J. B. (1971). The Two Components of the Crystallographic Transition in VO_2 . *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 276 (1365), 490–500.
- [17] Li, Y., Ji, S., Gao, Y., Luo, H. and Kanehira, M. (2013). Core-shell $\text{VO}_2@\text{TiO}_2$ nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings. *Sci. Rep.*, 3, 1–13.
- [18] Shin, S., Suga, S., Taniguchi, M., Fujisawa, M., Kanzaki, H., Fujimori, A., Daimon, H., Ueda, Y., Kosuge, K. And Kachi, S.(1990). Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO_2 , V_6O_{13} , and V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 41 (8), 4993–5009.
- [19] Lee, S. H., Cheong, H. M., Seong, M. J., Liu, P., Tracy, C. E., Mascarenhas, A., Pitts, J. R. And Deb, S. K. (2003). Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films. *Solid State Ionics*, 165 (1–4), 111–116.
- [20] Kim, H. S., Chauhan, K. R., Kim, J. and Choi, E. H. (2017). Flexible vanadium oxide film for broadband transparent photodetector. *Appl. Phys. Lett.*, 110 (101907).
- [21] Liu, F., Song, S., Xue, D. and Zhang, H. (2012). Selective crystallization with preferred lithium-ion storage capability of inorganic materials. *Nanoscale Res. Lett.*, 7 (1), 1–17.
- [22] Gurulakshmia, M., Selvaraj, M., Selvamani, A., Vijayan, P., Sasi Rekha, N.R. and Shanthia, K. (2012). Enhanced visible-light photocatalytic activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{S-TiO}_2$ nanocomposites. *Applied Catalysis A: General*, 449, 31-46.
- [23] Azhan, N. H., Su, K., Okimura, K. and Sakai, J. (2015). Radio frequency substrate biasing effects on the insulator-metal transition behavior of reactively sputtered VO_2 films on sapphire (001). *J. Appl. Phys.*, 117 (185307).

- [24] Deutschmann, L., Messellhauser, J., Suhr, H., Hermann, W. A. and Harter, P. (1994). Plasma enhanced chemical vapor deposition of vanadium carbide VC1-x and VOx from vanadocene Cp2V. *Adv. Mater.*, 6 (5).
- [25] Slusar, T., Cho, J.-C., Kim, B.-J., Yun, S. J. and Kim, H.-T. (2016). Epitaxial growth of higher transition-temperature VO₂ films on AlN/Si. *APL Mater.*, 4 (026101).
- [26] Wang, H., Yi, X. and Chen, S. (2006). Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors. *Infrared Phys. Technol.*, 47 (3), 273–277.
- [27] Subrahmanyam, A., Reddy, Y. B. K. and Nagendra, C. L. (2008). Nano-vanadium oxide thin films in mixed phase for microbolometer applications. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 41 (195108).
- [28] Han Y. H., Choi I.-H., Kang, H.-K., Park, J.-Y., Kim, K.-T., Shin, H.-J., Moon, S. (2003). Fabrication of vanadium oxide thin film with high-temperature coefficient of resistance using V₂O₅/V/V₂O₅ multi-layers for uncooled microbolometers. *Thin Solid Films*, 425 (1–2), 260–264.
- [29] Chen, S., Ma, H., Wang, S., Shen, N., Xiao, J., Zhou, H., Zhao, X., Li, Y. And Yi, X. (2006). Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 497 (1–2), 267–269.
- [30] Öksüzöğlu, R. M., Bilgiç, P., Yıldırım, M. and Deniz, O. (2013). Influence of post-annealing on electrical, structural and optical properties of vanadium oxide thin films. *Opt. Laser Technol.*, 48, 102–109.
- [31] Chen, C., Yi, X., Zhang, J. and Zhao, X. (2001). Linear uncooled microbolometer array based on VOx thin films. *Infrared Phys. Technol.*, 42 (2), 87–90.
- [32] Andreev, V. N. and Klimov, V. A. (2007). Electrical conductivity of the semiconducting phase in vanadium dioxide single crystals. *Phys. Solid State*, 49 (12), 2251–2255.
- [33] Fieldhouse, N., Pursel, S. M., Carey, R., Horn, M. W. and Bharadwaja, S. S. N. (2009). Vanadium oxide thin films for bolometric applications deposited by reactive pulsed dc sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 27 (4), 951–955.
- [34] Fieldhouse, N., Pursel, S. M., Carey, R., Horn, M. W. and Bharadwaja, S. S. N. (2009). Electrical properties of vanadium oxide thin films for bolometer

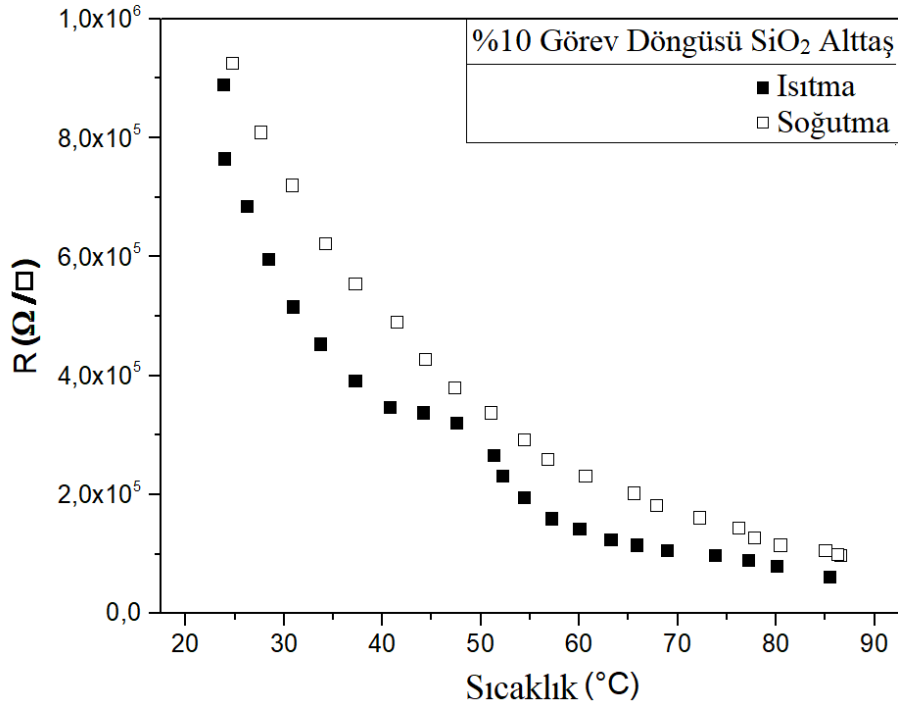
- applications: processed by pulse dc sputtering. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 42 (055408).
- [35] Jin, P., Yoshimura, K. and Tanemura, S. (1997). Dependence of microstructure and thermochromism on substrate temperature for sputter-deposited VO₂ epitaxial films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 15 (3), 1113–1117.
 - [36] Dong, X., Wu, Z., Xu, X., Wang, T. and Jiang, Y. (2014). Effects of duty cycle and oxygen flow rate on the formation and properties of vanadium oxide films deposited by pulsed reactive sputtering. *Vacuum*, 104, 97–104.
 - [37] Rizzo, A., Valerini, D., Capodieci, L., Mirengi, L., Di Benedetto, F. and Protopapa, M. L. (2018). Reactive bipolar pulsed dual magnetron sputtering of ZrN films: The effect of duty cycle. *Appl. Surf. Sci.*, 427, 994–1002.
 - [38] Özgün, S., (2018). Effect Of Duty Cycle On The Properties Of Vanadium Oxide Thin Films Deposited by Pulsed DC Reactive Magnetron Sputtering. Master of Science Thesis, Eskişehir:Anadolu University
 - [39] Thornton, J. A. (1983). Plasma-assisted deposition processes: theory, mechanisms and applications. 107, 3–19.
 - [40] Sheng, Y., Zhang, Z. and Li, W. (2017). Effects of pulse frequency and duty cycle on the plasma discharge characteristics and surface microstructure of carbon steel by plasma electrolytic nitrocarburizing. *Surf. Coatings Technol.*, S0257-8972(17)30933-7
 - [41] Wu, B. H., Wang, Y., Yu, Y., Jiang, F., Sun, H., Jing, F.J., Zhu, S., Wu, Y., Leng, Y.X. and Huang, N. (2015). Modulate the deposition rate through changing the combination of frequency and pulse width at constant duty cycle. *Surf. Coatings Technol.*, 281, 27–34.
 - [42] Chang, C. L., Shih, S. G., Chen, P. H., Chen, W. C., Ho, C. T. and Wu, W. Y. (2014). Effect of duty cycles on the deposition and characteristics of high power impulse magnetron sputtering deposited TiN thin films. *Surf. Coatings Technol.*, 259, 232–237.
 - [43] Advanced Energy Industries Inc. (2013). Pinnacle Plus+ 5 kW Power Supply 325 VDC-800VDC User Manual.
 - [44] Wasa, K. (2004). Thin film materials technology. William Andrew Publishing.
 - [45] Yağcı, A. M. (2016). Nano Ölçekli Vanadyum Oksit İnce Filmlerde Elektriksel Özelliklerinin Ve 1/F Gürültüsünün Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi,

- [46] Arnell, R. D. and Kelly, P. J. (1999). Recent advances in magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.*, 112, (1–3), 170–176.
- [47] Sagdeo, P. R., Shinde, D. D., Misal, J. S., Kamble, N. M., Tokas, R. B., Biswas, A., Poswal, A. K., Thakur, S., Bhattacharyya, D., Sahoo, N. K and Sabharwal, S. C. (2010). Deposition and characterization of titania-silica optical multilayers by asymmetric bipolar pulsed dc sputtering of oxide targets. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 43 (045302).
- [48] Dirican, E., (2017). Investigation of correlation between 1/f electronic noise and structural properties in nano sized vanadium oxide films. Master of Science Thesis, Eskişehir:Anadolu University
- [49] Li, M.-Y., Yang, M., Vargas, E., Neff, K., Vanli, A. and Liang, R. (2016). Analysis of variance on thickness and electrical conductivity measurements of carbon nanotube thin films. *Meas. Sci. Technol.*, 27 (095004).
- [50] Dearnaley, G., Stoneham, A. M. and Morgan, D. V. (1970). Electrical phenomena in amorphous oxide films. *Rep. Prog. Phys.*, 33, 1129–1191.
- [51] Bumrah, G. S. and Sharma, R. M. (2016). Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egypt. J. Forensic Sci.*, 6 (3), 209–215.
- [52] <http://www.spectroscopyonline.com>.
- [53] <https://www.witec.de/products/alpha300-series/alpha300-r-confocal-raman-imaging/>.
- [54] Wang, X. J., Li, H. D., Fei, Y. J., Wang, X., Xiong, Y. Y., Nie, Y. X and Feng, K. A. (2001). XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 177 (1–2), 8–14.
- [55] Zhang, C., Yang, Q., Koughia, C., Ye, F., Sanayei, M., Wen, S.-J. and Kasap, S. (2016). Characterization of vanadium oxide thin films with different stoichiometry using Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 620, 64–69.
- [56] Wu, X., Lai, F., Lin, L., Li, Y., Lin, L., Qu, Y. And Huang, Z. (2008). Influence of thermal cycling on structural, optical and electrical properties of vanadium oxide thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 255, 2840–2844.
- [57] Julien, C., Nazri, G. A. and Bergström, O. (1997). Raman Scattering Studies of Microcrystalline V_6O_{13} . *Physica Status Solidi b*, 201 (1), 319-326.

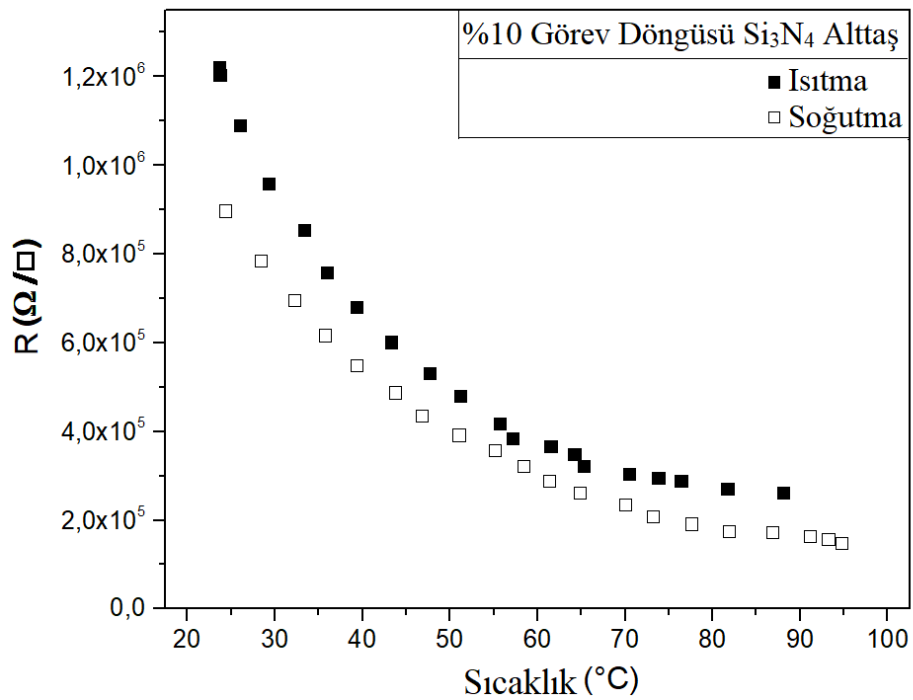
- [58] Hebert, C., Willinger, M., Su, D.S., Pongratz, P., Schattschneider, P. And Schlögl, R. (2002). Oxygen K-edge in vanadium oxides: simulations and experiments. *Eur. Phys. J. B*, 28, 407-414.
- [59] <https://www.britannica.com/science/magnetic-permeability>
- [60] Ureña-Begara, F., Crunteanu, A. and Raskin, J.-P. (2017). Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. *Appl. Surf. Sci.*, 403, 717–727.
- [61] Benmoussa, M. (1995). Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films. *Thin Solid Films*, 265 (1–2), 22–28.
- [62] Marini, C., Arcangeletti, E., Di Castro, D., Baldassare, L., Perucchi, A., Lupi, S., Malavasi, L. And Boeri, L. (2008). Optical properties of $V_{1-x}Cr_xO_2$ compounds under high pressure. *Phys. Rev. B*, 77 (23511).
- [63] Bergström, Ö., Björk, H., Gustafsson, T. and Thomas, J. O. (1999). Direct XRD observation of oxidation-state changes on Li-ion insertion into transition-metal oxide hosts. *J. Power Sources*, 81–82, 685–689.
- [64] Schreckenbach, J. P., Witke, K., Butte, D. and Marx, G. (1999). Characterization of thin metastable vanadium oxide films by Raman spectroscopy. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 363 (2), 211–214.
- [65] Deepak Raj, P., Gupta, S. and Sridharan, M. (2015). Nanostructured V_2O_5 thin films deposited at low sputtering power. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 39, 426–432.

EKLER

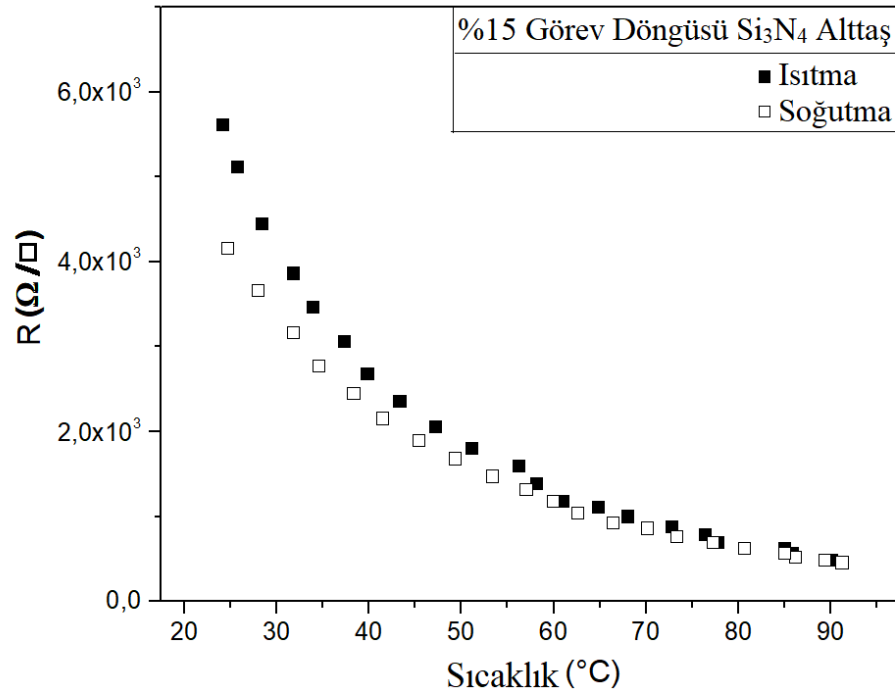
EK – 1. SiO₂ alttaş üzerine büyütülen %10 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]



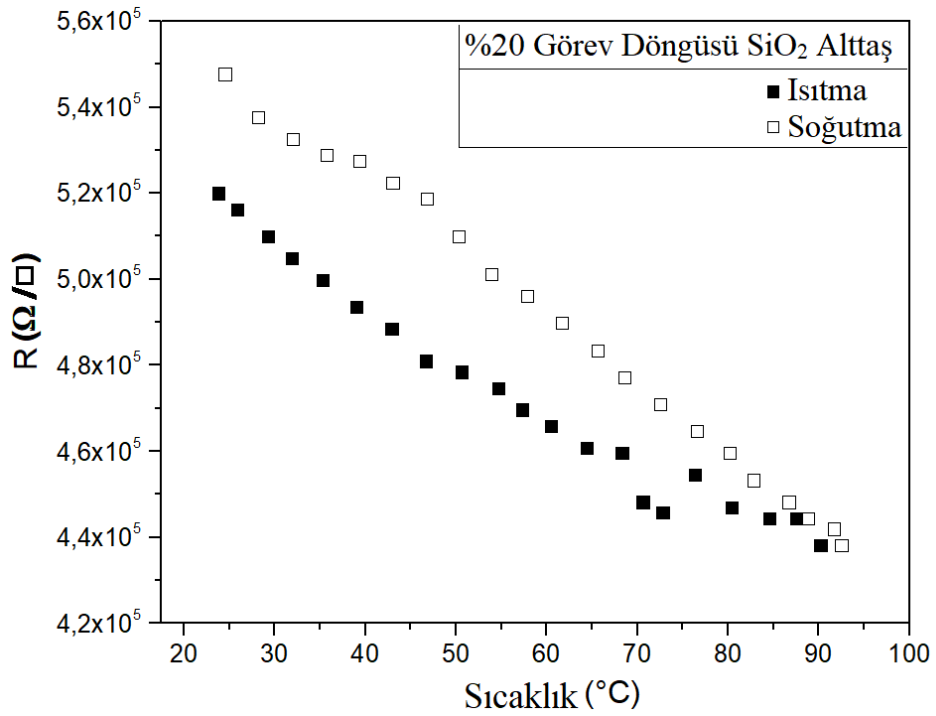
EK – 2. Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen %10 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]



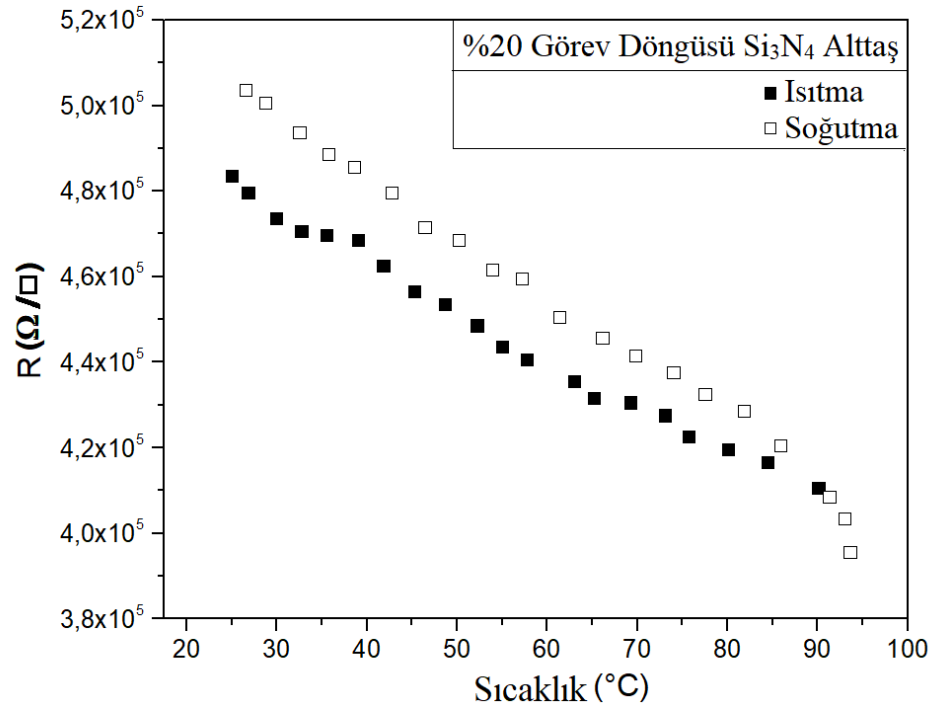
EK – 3. Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen %15 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]



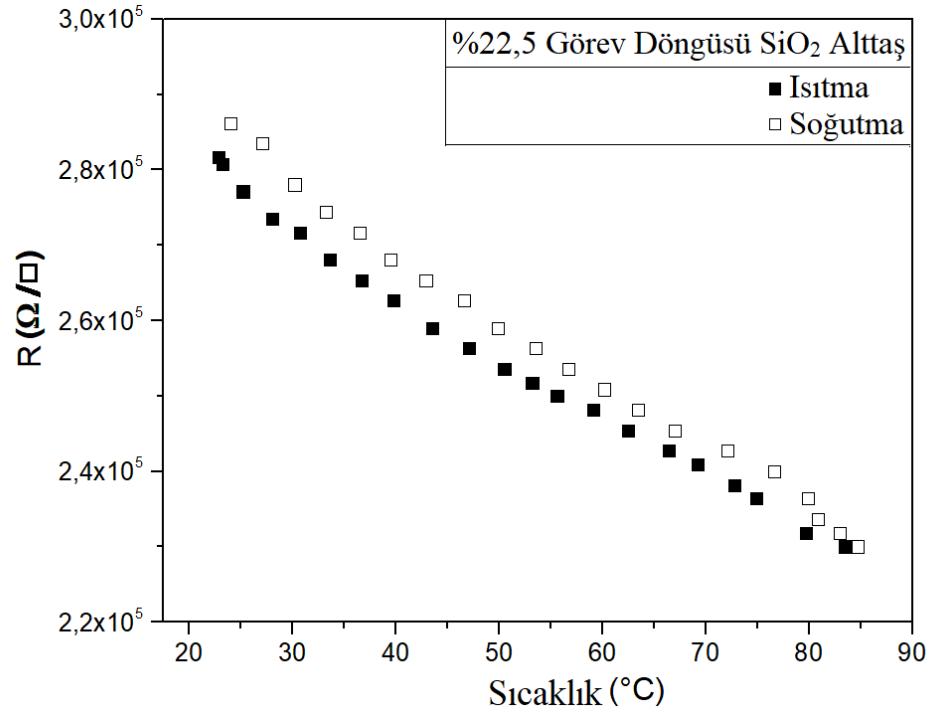
EK – 4. SiO₂ alttaş üzerine büyütülen %20 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]



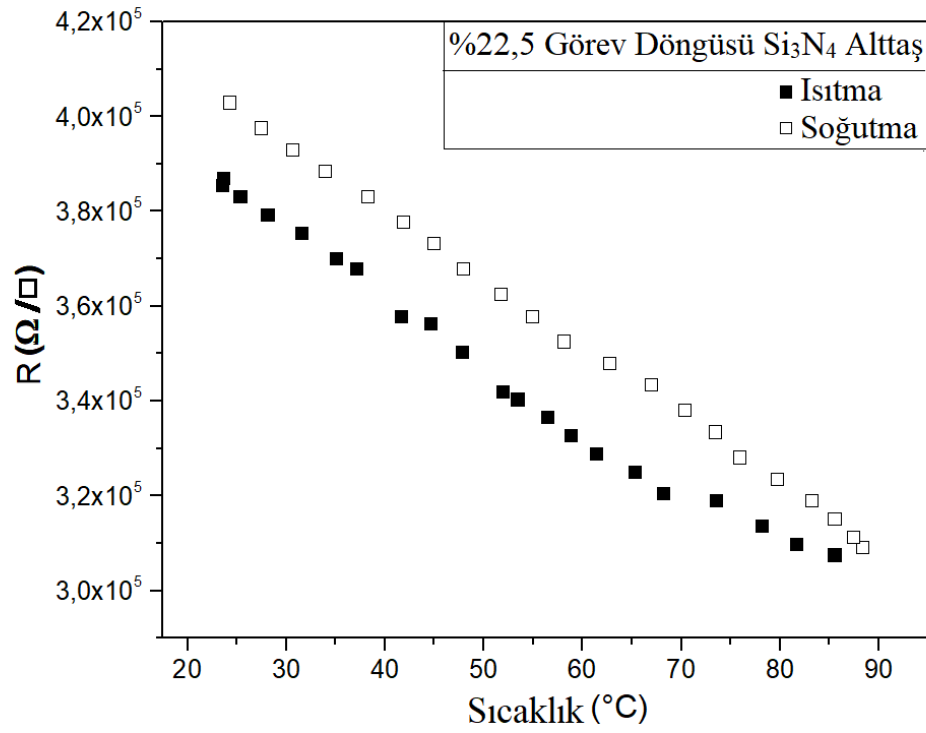
EK – 5. Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen %20 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]



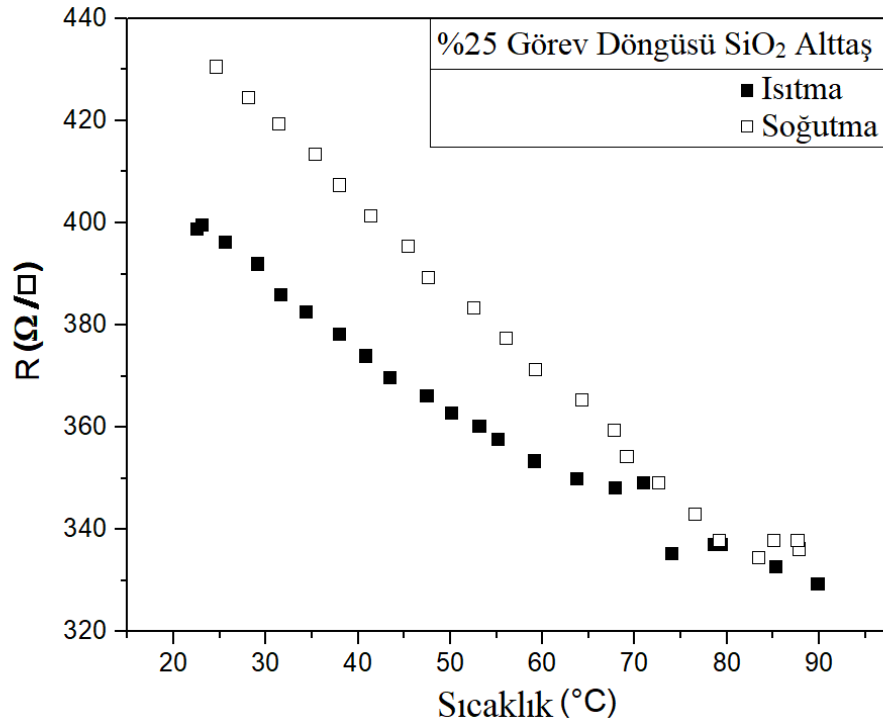
EK – 6. SiO₂ alttaş üzerine büyütülen %22,5 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]



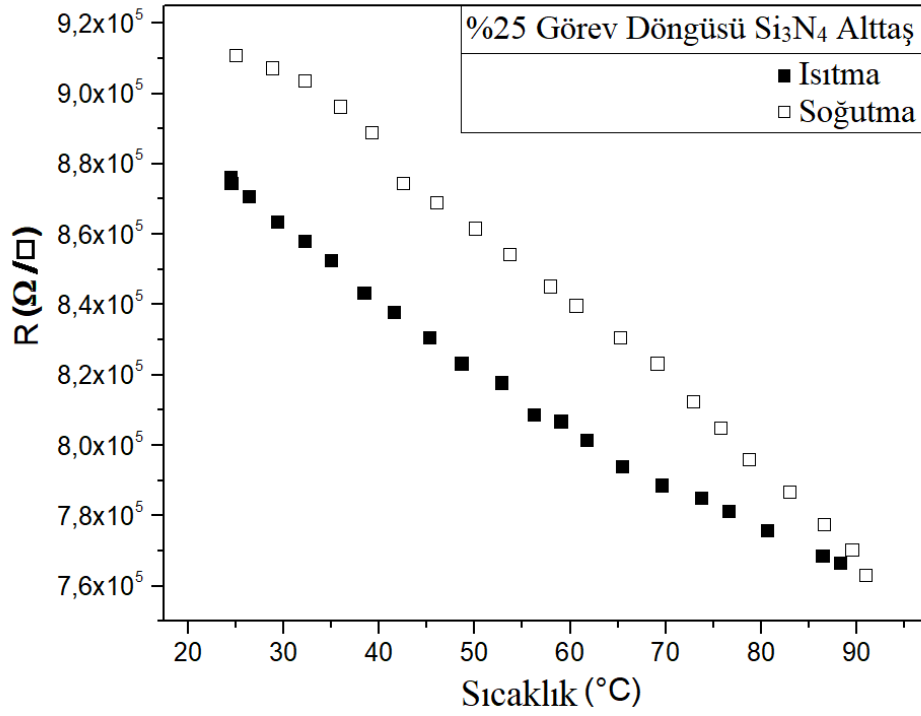
EK – 7. Si_3N_4 alttaş üzerine büyütülen %22,5 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı $R(T)$ değişim eğrisi [38]



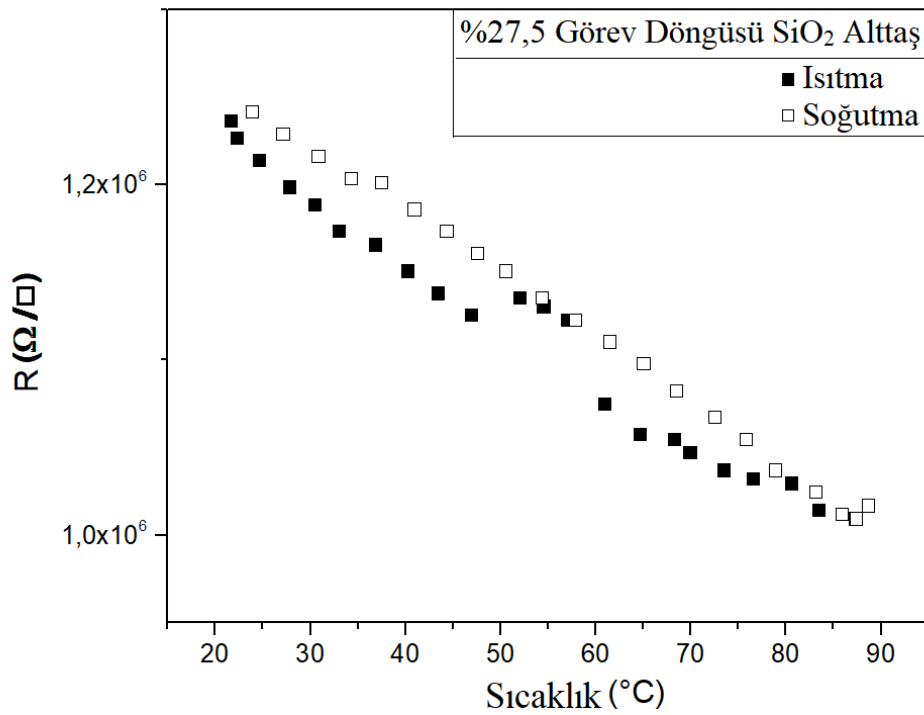
EK – 8. SiO_2 alttaş üzerine büyütülen %25 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı $R(T)$ değişim eğrisi [38]



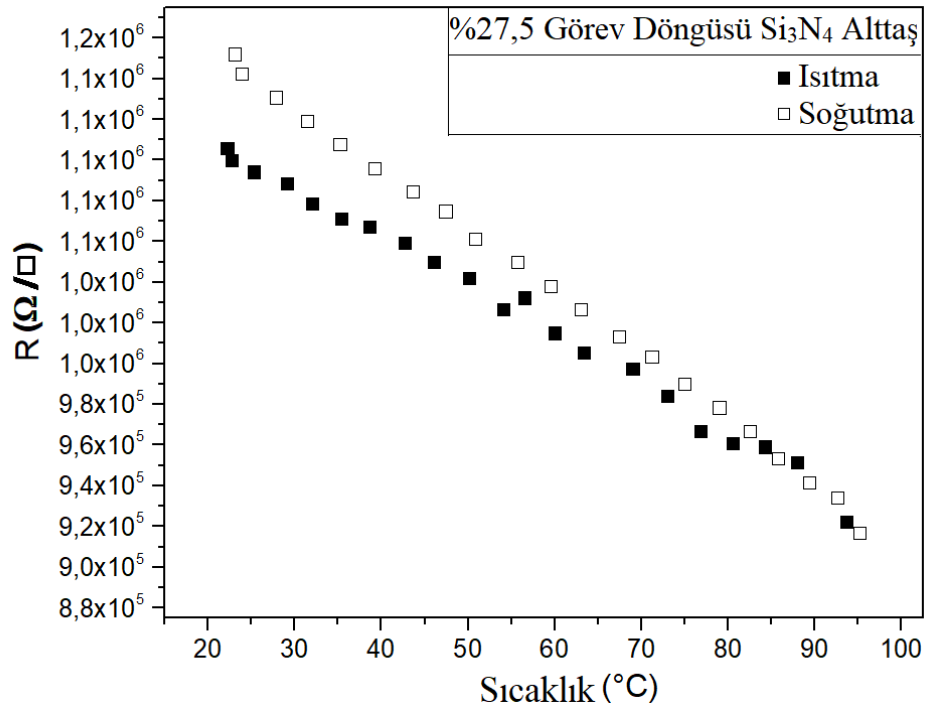
EK – 9. Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen %25 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]



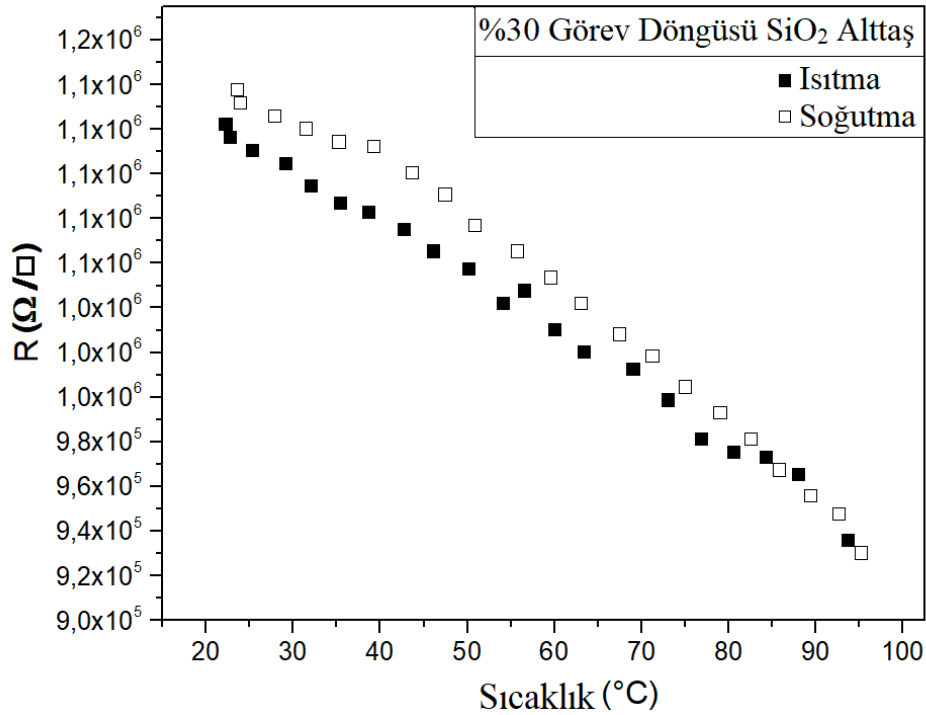
EK – 10. SiO₂ alttaş üzerine büyütülen %27,5 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]



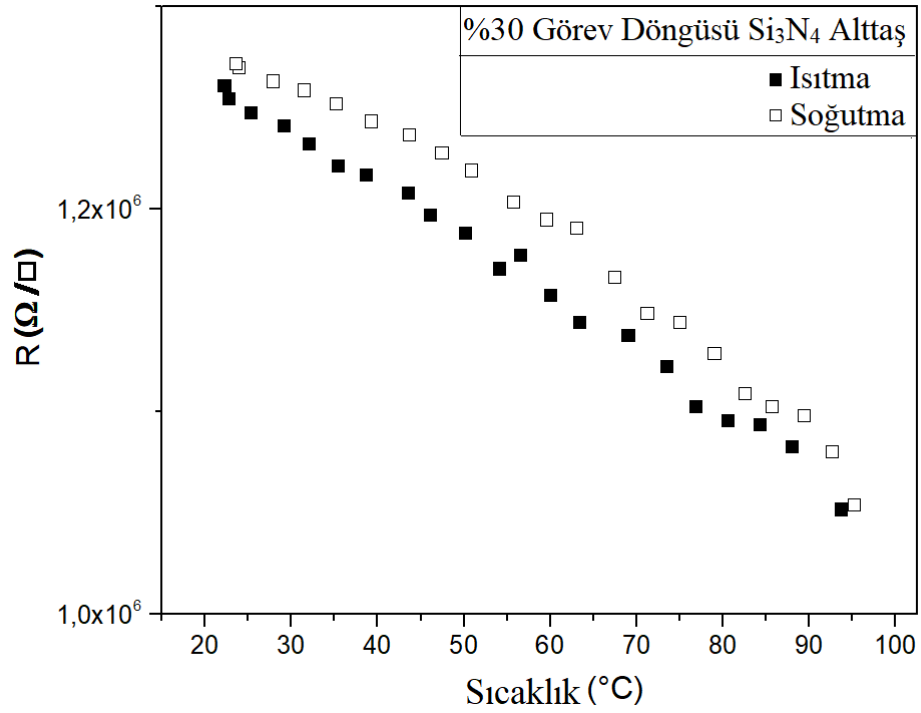
EK – 11. Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen %27,5 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]



EK – 12. SiO₂ alttaş üzerine büyütülen %30 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]



EK – 13. Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen %30 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]



EK – 14. SiO₂ alttaş üzerine büyütülen %32,5 duty cycle değerli numune için sıcaklığa bağlı R(T) değişim eğrisi [38]

