

**NANO ÖLÇEKLİ VANADYUM OKSİT
İNCE FİLMLERİN TAVLAMA
SÜREÇLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ercan ŞENER

Eskişehir 2018

**NANO ÖLÇEKLİ VANADYUM OKSİT İNCE FİLMLERİN
TAVLAMA SÜREÇLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ercan ŞENER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. R. Mustafa ÖKSÜZOĞLU**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Haziran 2018**

*Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)
tarafından 213M494' nolu proje kapsamında desteklenmiştir.*

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ercan Şener'in “Nano ölçekli vanadyum oksit ince filmlerin tavlama süreçlerinin geliştirilmesi ve karakterizasyonu” başlıklı tezi 05/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
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

NANO ÖLÇEKLİ VANADYUM OKSİT İNCE FİLMLERİN TAVLAMA SÜREÇLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Ercan ŞENER

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2018

Danışman: Prof. Dr. R. Mustafa ÖKSÜZOĞLU

Bu tez çalışmasında, düşük sıcaklıklarda gösterdiği yarı iletken fazdan iletken faza geçiş (SMT) özelliği ile kızıl ötesi termal dedektörlerde, mikro-elektronik ve optoelektronik cihazlarda, sensörlerde ve mikroeletromekanik (MEMS) sistemlerde yaygın olarak kullanılan vanadyum oksit ince filmlerin üretimi ve tavlama koşulları incelenmiştir. Nano ölçekli vanadyum oksit (VO_x) ince filmlerin, endüstriyel uygulamalar için gerekli olan elektriksel direnç (R), elektriksel öz direnç (ρ) ve yapısal optimizasyonuna yönelik üretimleri Vurmalı DC Reaktif Magnetron Sıçratma tekniği ile Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine yapılmıştır. Üretilen vanadyum oksit filmler azot ve argon atmosferinde sabit basınçta ve gaz akışı ile ve vakum ortamında 200 °C ve 275 °C de 1 ve 2 saat süre ile tavllanmış, tavlama koşulları ısı iletim mekanizmaları açısından değerlendirilmiştir. Üretilen ve ısı iletim uygulanan filmlerin elektriksel özellikleri Dört Nokta İğne Tekniği (FPP) yöntemi ile, yapısal özellikleri X-ışını Temelli Teknikler ve Raman yöntemi ile, yüzey özellikleri ise Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) yöntemi ile belirlenmiştir. Üretim sonrası gerçekleştirilen ısı iletimler sonrası, nano boyutlu, yüksek oranda VO₂ fazı içeren vanadyum oksit ince filmler elde edilmiş ve bu filmlerin, elektriksel direnç ve öz direnç, yüksek sıcaklığa bağlı direnç sabiti (TCR) ile yapısal özellikleri arasındaki ilişki ve termal kameralarda kullanıma potansiyeli değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vanadyum Oksit, Vurmalı DC Magnetron Reaktif Sıçratma, tavlama.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF ANNEALING PROCESSES OF NANOSCALE VANADIUM OXIDE THIN FILMS

Ercan ŞENER

Department of Materials Science and Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences, June 2018

Supervisor: Prof. Dr. R. Mustafa ÖKSÜZOĞLU

In this thesis, the production and annealing conditions of vanadium oxide thin films widely used in infrared thermal detectors, microelectronic and optoelectronic devices, sensors and microelectromechanical (MEMS) systems due to semiconductor to metal phase transition (SMT) of vanadium oxide have been investigated. Nano-scale vanadium oxide (VO_x) thin films growth on Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ and quartz substrates by pulsed DC reactive magnetron sputtering technique for industrial applications with required electrical resistance (R), electrical resistivity (ρ), temperature coefficient of resistance (TCR) and structural optimization of vanadium oxide thin films. The produced vanadium oxide films were annealed at 200 ° C and 275 ° C for 1 and 2 hours in a nitrogen and argon atmosphere at constant pressure and gas flow and in a vacuum atmosphere. Annealing conditions were evaluated in terms of thermal conduction mechanisms. Electrical characterization of produced and post-annealed films were determined by the Four Point Probe (FPP) method. Structural properties of the films have investigated by X-ray based techniques and the Raman method, and the surface characteristics were determined by the Atomic Force Microscopy (AFM) method. By post-annealing process, nano-scale, high amount containing VO₂ vanadium oxide thin films, indicating suitable electrical resistance and resistivity and high temperature coefficient of resistance vanadium oxide thin films were produced and potential of these films for use in thermal cameras were evaluated.

Keywords: Vanadium Oxide, Pulsed DC Magnetron Reaktif Sputtering, post-annealing.

TEŞEKKÜR

Bu tezin çalışmam süresince kıymetli fikirlerini benimle paylaşan, tecrübesiyle yönlendiren ve yol gösteren yüksek lisans tez danışmanım Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU'na teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca birlikte çalışma fırsatı bulduğum Anadolu Üniversitesi, İnce Film Grubu üyeleri Emrah DİRİCAN, Gökçenur ÇAKMAK, Ulviyya GOZALİ, Erdal Volkan BATUR ve Meryem TUNÇKANAT'a numunelerin üretimi ve karakterizasyonlarında yardımlarından dolayı teşekkür eder, tüm çalışma arkadaşlarıma hayatları boyunca sağlık ve başarı dilerim.

Tez çalışmamı Eskişehir'de gerçekleştirmemde gerekli izinleri veren Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne ve Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Hilmi YURDAKUL'a ve bölüm öğretim üyelerine teşekkür ederim. Ayrıca, Araştırma Görevlisi arkadaşlarım Alperen AKSOY ve Ayşe Nur KARABAYIR'a bana vermiş oldukları manevi destekten dolayı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen ve maddi manevi her zaman yanımda olan aileme ve nişanlım Ebru DEĞİRMENCİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, tezimi yüksek lisansım sırasında rahmetli olan anneanneme ithaf ediyorum.

Ercan ŞENER

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.

Ercan ŞENER

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
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLOLAR DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Tezin Yapısı	1
1.2. Tezin Amacı	2
2. VANADYUM OKSİT VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1. VO ₂ Fazı ve Özellikleri	5
2.2. V ₂ O ₅ Fazı ve Özellikleri	6
2.3. V ₂ O ₃ Fazı ve Özellikleri	7
2.4. VO Fazı ve Özellikleri.....	7
2.5. Diğer Vanadyum Oksit Fazları ve Özellikleri.....	8
2.6. Karışık Vanadyum Oksit Fazları	8
3. İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ	9
3.1. Magnetron Sıçratma Tekniği.....	9
3.2. Magnetron Sıçratma Tekniği Türleri	11
3.2.1. Vurmalı DC magnetron sıçratma tekniği.....	11
4. VANADYUM OKSİT İNCE FİMLERİN ISIL İŞLEMLERİ	14
4.1. Tavlama Ortamı ve Basıncının VO _x İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi....	14
4.2. Tavlama Sıcaklığı ve Süresinin VO _x İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi....	16
4.3. Tavlama Koşullarının Değerlendirilmesi	16
4.4. Termodinamik Açından Isıl İletim Mekanizmaları.....	16
4.4.1. Tavlama koşullarının ısı iletim mekanizmaları ile ilişkilendirilmesi	18
4.4.1.1. Vakum ortamı koşullarının ısı iletim mekanizmaları	19
4.4.1.2. Azot ve argon gazı atmosferinde tavlama koşullarının	19
incelenmesi	19

4.4.1.3. Kapalı sistem tavlama koşullarının incelenmesi.....	20
4.4.1.4. Gaz akışı ile yapılan tavlama koşullarının incelenmesi	20
5. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	22
5.1. Altaş Seçimi ve Hazırlanması	22
5.1.1. Altaş seçimi	22
5.1.2. Altaşların üretim için hazırlanması ve temizleme işlemleri	22
5.2. Vanadyum oksit ince filmlerin üretimi	24
5.3. Vanadyum oksit ince filmlerin tavlama	26
5.4. VOx ince filmlerin karakterizasyonları	28
5.4.1. Elektriksel karakterizasyonlar	29
5.4.1.1. Dört nokta iğne tekniği	29
5.4.1.2. Sıcaklığa Bağlı Direnç Sabiti (TCR) ve Hesaplanması	31
5.4.2. X-Işını temelli teknikler	31
5.4.2.1. XRD ve GIXRD yöntemi	32
5.4.2.2. XRR yöntemi.....	33
5.4.3. Raman spektroskopisi	34
5.4.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM).....	38
6. DENEYSEL BULGULAR	42
6.1. Elektriksel Bulgular	42
6.1.1. Tavlama numunelerinin elektriksel sonuçları	43
6.1.2. Vakum ortamında tavlama numunelerinin elektriksel sonuçları	45
6.1.3. Azot atmosferinde tavlama numunelerinin elektriksel sonuçları.....	53
6.1.4. Argon atmosferinde tavlama numunelerinin elektriksel sonuçları.....	61
6.1.5. Azot ve argon atmosferinde gaz akışı altında tavlama numunelerinin elektriksel sonuçları	70
6.2. Raman Spektroskopisi.....	73
6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu	78
6.3.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile film kalınlığının belirlenmesi	78
6.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile yüzey özelliklerinin belirlenmesi.....	79
6.4. X-ışını Ölçümleri.....	90
6.4.1. XRR yöntemi.....	90
6.4.2. XRD ve GIXRD yöntemi.....	90
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	94
7.1. Genel Sonuçlar	94
7.2. Öneriler	96
KAYNAKÇA.....	98
ÖZGEÇMİŞ	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Vanadyum-oksijen faz diyagramı [4].....	3
Şekil 2.2 Stabil vanadyum oksit stokiyometrilere göre oluşum enerjileri [4]	4
Şekil 2.3 VO, VO ₂ , V ₂ O ₃ fazlarının sıcaklığa bağlı iletkenlik özelliklerinin değişimi [8]	4
Şekil 2.4 VO ₂ 'nin kristal yapısı a) tetragonal yapı b) monoklinik yapı [11]	5
Şekil 2.5 VO ₂ 'nin göstermiş olduğu yarıiletken fazdan metal faza geçiş özelliği [12]....	6
Şekil 2.6 V ₂ O ₅ fazının kristal yapısı [17]	6
Şekil 2.7 V ₂ O ₃ fazının kristal yapısı [21]	7
Şekil 2.8 VO fazının kristal yapısı [22]	7
Şekil 3.1 Magnetron Sıçratma Sistemi'nin şematik gösterimi [31].....	10
Şekil 3.2 Magnetron sıçratma yönteminde kullanılan güç türleri a) alternatif akım (RF) b) doğru akım c) vurmali doğru akım.....	11
Şekil 3.3 Vurmali DC Magnetron Sıçratma Tekniği'nin hedef malzeme üzerindeki etkisi [35].....	12
Şekil 3.4 Vurmali jeneratörün tipik vurma tanımı [36].	13
Şekil 4.1 Termodinamik açıdan ısı transferinin iletim mekanizması ile gerçekleşmesi [47].....	17
Şekil 4.2 Termodinamik açıdan ısı transferinin taşınım mekanizması ile gerçekleşmesi [47].....	17
Şekil 4.3 Termodinamik açıdan ısı transferinin ışıyım mekanizması ile gerçekleşmesi [47].....	18
Şekil 4.4 Vakum ortamı tavlama koşulu için ısı iletim mekanizması	19
Şekil 4.5 Kapalı sistem azot-argon ortam koşulu için ısı iletim mekanizması.....	20
Şekil 4.6 Azot-argon gazı akışında gerçekleştirilen tavlama koşulu için ısı iletim mekanizması.....	21
Şekil 5.1 Lazerle kesilen 10x10 mm boyutlarında kesilen altaş malzemesi	22
Şekil 5.2 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ altaşların üretim için numune tutuculara yerleştirilme pozisyonları	23
Şekil 5.3 Quartz altaşların üretim için numune tutuculara yerleştirilme pozisyonları ..	24
Şekil 5.4 Magnetron Sıçratma Sistemi (Anadolu Üniversitesi, İnce Film Laboratuvarı)	25
Şekil 5.5 Tavlama esnasında tavlınmamış numunelerin altaş tutucuya yerleştirilme pozisyonu	27
Şekil 5.6 Lucas Labs marka Pro4-4000 model Dört Nokta İğne Tekniği (Anadolu Üniversitesi, İnce Film Laboratuvarı)	29

Şekil 5.7 Dört Nokta İğne Tekniği düzeni ve iğne ve film üzerinde meydana gelen dirençler [48]	30
Şekil 5.8 Dört Nokta İğne Tekniği'nde iğneler arası mesafenin filmlerin yaprak direnci üzerinde etkisi	30
Şekil 5.9 XRD ve GIXRD ölçümlerinde ölçüm geometrileri	32
Şekil 5.10 Bruker D8 Advance XRD cihazı (Anadolu Üniversitesi, İnce Film Laboratuvarı)	32
Şekil 5.11 XRR yöntemi ile ince filmlerin kalınlık, pürüzlülük ve yoğunluğunun belirlenmesi [52]	33
Şekil 5.12 VOx ince filmlerin XRR eğrisi ile Fourier dönüşümü yapılarak film kalınlıklarının belirlenmesi	34
Şekil 5.13 Raman cihazının çalışma prensibi [55]	35
Şekil 5.14 Witec Alpha 300R Raman Cihazı (Anadolu Üniversitesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, Mikro ve Nano Aygıtlar Laboratuvarı)	36
Şekil 5.15 Atomik Kuvvet Mikroskobu çalışma mekanizması [66]	39
Şekil 5.16 Atomik Kuvvet Mikroskobu cihazının görüntüsü (Anadolu Üniversitesi, İnce Film Laboratuvarı)	39
Şekil 5.17 SiN tipin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü [67]	40
Şekil 5.18 SiN tipin Atomik Kuvvet Mikroskobu tutucu mekanizmasına yerleştirilmesi	40
Şekil 5.19 Atomik Kuvvet Mikroskobu kalibrasyon numunesinin AKM görüntüsü.....	41
Şekil 5.20 Atomik Kuvvet Mikroskobu tip ucunun kirlenmesi ve temizliği.....	41
Şekil 6.1 Si/SiO ₂ alttaş üzerine 0,4/2 sccm O ₂ /Ar gaz akışı altında büyütülmüş VOx ince film numunesinin elektriksel sonuçları.....	43
Şekil 6.2 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine 0,4/2 sccm O ₂ /Ar gaz akışı altında büyütülmüş VOx ince film numunesinin elektriksel sonuçları.....	44
Şekil 6.3 Quartz alttaş üzerine 0,4/2 sccm O ₂ /Ar gaz akışı altında büyütülmüş VOx ince film numunesinin elektriksel sonuçları.....	44
Şekil 6.4 Si/SiO ₂ alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	45
Şekil 6.5 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları.....	46
Şekil 6.6 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	46
Şekil 6.7 Si/SiO ₂ alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 °C'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	47
Şekil 6.8 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 °C'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	48
Şekil 6.9 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 °C'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	48

Şekil 6.10 Si/SiO ₂ altaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	49
Şekil 6.11 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ altaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	50
Şekil 6.12 Quartz altaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	50
Şekil 6.13 Si/SiO ₂ altaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	51
Şekil 6.14 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ altaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	52
Şekil 6.15 Quartz altaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	52
Şekil 6.16 Si/SiO ₂ altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	54
Şekil 6.17 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	54
Şekil 6.18 Quartz altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	55
Şekil 6.19 Si/SiO ₂ altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	56
Şekil 6.20 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	56
Şekil 6.21 Quartz altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	57
Şekil 6.22 Si/SiO ₂ altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	58
Şekil 6.23 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	58
Şekil 6.24 Quartz altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	59
Şekil 6.25 Si/SiO ₂ altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	60
Şekil 6.26 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	60
Şekil 6.27 Quartz altaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	61
Şekil 6.28 Si/SiO ₂ altaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	62
Şekil 6.29 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ altaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	63

Şekil 6.30 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	63
Şekil 6.31 Si/SiO ₂ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	64
Şekil 6.32 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	65
Şekil 6.33 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	65
Şekil 6.34 Si/SiO ₂ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	66
Şekil 6.35 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	67
Şekil 6.36 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	67
Şekil 6.37 Si/SiO ₂ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	68
Şekil 6.38 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	69
Şekil 6.39 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	69
Şekil 6.40 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş azot gazı akışında 200 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	71
Şekil 6.41 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş azot gazı akışında 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	71
Şekil 6.42 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş argon gazı akışında 200 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	72
Şekil 6.43 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş argon gazı akışında 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları	72
Şekil 6.44 Vakum ortamında Si/SiO ₂ alttaş üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu	73
Şekil 6.45 Vakum ortamında Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu	73
Şekil 6.46 Azot ortamında Si/SiO ₂ alttaş üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu	74
Şekil 6.47 Azot ortamında Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu	75
Şekil 6.48 Azot ortamında quartz alttaş üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu	75
Şekil 6.49 Argon ortamında Si/SiO ₂ alttaş üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu	76

Şekil 6.50 Argon ortamında Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu	77
Şekil 6.51 Argon ortamında quartz alttaş üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu	77
Şekil 6.52 Belirlenen üretim parametrelerinde Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş VOx filmin kaplama kalınlığının AKM ile belirlenmesi	78
Şekil 6.53 AKM ile film kaplama kalınlığının yüksekliğinin belirlenmesi	79
Şekil 6.54 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş tavlannmamış numunenin AKM görüntüsü	80
Şekil 6.55 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş tavlannmamış numunenin AKM görüntüsü	80
Şekil 6.56 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş tavlannmamış numunenin AKM görüntüsü	80
Şekil 6.57 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin vakum ortamında 200 °C’de 1 saat tavlannması sonucu yüzey özelliklerinin değışimi	81
Şekil 6.58 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin vakum ortamında 200 °C’de 2 saat tavlannması sonucu yüzey özelliklerinin değışimi	82
Şekil 6.59 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin vakum ortamında 275 °C’de 1 saat tavlannması sonucu yüzey özelliklerinin değışimi	82
Şekil 6.60 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin vakum ortamında 275 °C’de 1 saat tavlannması sonucu yüzey özelliklerinin değışimi	83
Şekil 6.61 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot atmosferinde 200 °C’de 1 saat tavlannması sonucu yüzey özelliklerinin değışimi	84
Şekil 6.62 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot atmosferinde 200 °C’de 2 saat tavlannması sonucu yüzey özelliklerinin değışimi	84
Şekil 6.63 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot atmosferinde 200 °C’de 1 saat tavlannması sonucu yüzey özelliklerinin değışimi	85
Şekil 6.64 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot atmosferinde 200 °C’de 1 saat tavlannması sonucu yüzey özelliklerinin değışimi	85
Şekil 6.65 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin argon atmosferinde 200 °C’de 1 saat tavlannması sonucu yüzey özelliklerinin değışimi	86

Şekil 6.66 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin argon atmosferinde 200 °C’de 2 saat tavlanması sonucu yüzey özelliklerinin değişimi.....	87
Şekil 6.67 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin argon atmosferinde 275 °C’de 1 saat tavlanması sonucu yüzey özelliklerinin değişimi.....	87
Şekil 6.68 Si/SiO ₂ ve Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin argon atmosferinde 275 °C’de 2 saat tavlanması sonucu yüzey özelliklerinin değişimi.....	88
Şekil 6.69 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot ve argon gazı akışında 200 °C ve 275 °C’de 2 saat tavlanması sonucu yüzey özelliklerinin değişimi.....	89
Şekil 6.70 0,4/2,00 sccm O ₂ /Ar gaz akışında 600 sn boyunca büyütülen vanadyum oksit ince filmin XRR eğrisi ile Fourier dönüşümü yapılarak film kalınlıklarının belirlenmesi	90
Şekil 6.71 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş ve tavlanmamış VO _x filmlerin XRD kırınım desenleri	91
Şekil 6.72 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş ve vakum ortamında tavlanmış numunelerin GIXRD kırınım desenleri.....	91
Şekil 6.73 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş ve azot atmosferinde tavlanmış numunelerin GIXRD kırınım desenleri.....	92
Şekil 6.74 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülmüş ve argon atmosferinde tavlanmış numunelerin GIXRD kırınım desenleri.....	92
Şekil 6.75 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülüp tüp fırın ile tavlanan VO _x ince filmlerin XRD kırınım desenleri	93
Şekil 7.1 Tavlama ortamı ve sıcaklığa bağlı olarak vanadyum oksitin indirgenme miktarı	95

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 5.1 Üretimde kullanılan proses parametreleri.....	26
Tablo 5.2 Si/SiO ₂ , Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin argon gazı atmosferinde tavlama sonucu elektriksel özelliklerinin değişimi	27
Tablo 5.3 Vakum ortamında argon ve azot atmosferlerinde kapalı sistem ve gaz akışı altında 200 °C ve 275 °C'ye ulaşmak için gerekli ısıtıcı sıcaklıkları.....	28
Tablo 5.4 Literatürdeki VO ₂ 'nin göstermiş olduğu Raman kayma frekansları (cm ⁻¹) ..	37
Tablo 5.5 Literatürdeki V ₂ O ₅ 'in göstermiş olduğu Raman kayma frekansları (cm ⁻¹) ...	37
Tablo 5.6 Literatürdeki V ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ ve stabil olmayan VOx fazlarının göstermiş olduğu Raman kayma frekansları (cm ⁻¹)	38
Tablo 6.1 Üretim aşamasında numunelerin isimlendirilmesi	42
Tablo 6.2 Tavlama aşamasında numunelerin isimlendirilmesi.....	42
Tablo 6.3 Si/SiO ₂ , Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin vakum ortamında tavlama sonucu elektriksel özelliklerinin değişimi	45
Tablo 6.4 Si/SiO ₂ , Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin azot gazı atmosferinde tavlama sonucu elektriksel özelliklerinin değişimi	53
Tablo 6.5 Si/SiO ₂ , Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin argon gazı atmosferinde tavlama sonucu elektriksel özelliklerinin değişimi	62
Tablo 6.6 Azot ve argon atmosferinde gaz akışı altında tavlama sonucu numunelerin elektriksel sonuçları.....	70
Tablo 6.7 Si/SiO ₂ , Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin vakum ortamında tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi	81
Tablo 6.8 Si/SiO ₂ , Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin azot gazı atmosferinde tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi	83
Tablo 6.9 Si/SiO ₂ , Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin argon gazı atmosferinde tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi ...	86
Tablo 6.10 Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot ve argon gazı akışında 200 °C ve 275 °C'de 2 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi	88
Tablo 6.11 GIXRD verilerinin PDF data bankası verileri ile karşılaştırması	93

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ρ	: Elektriksel Özdirenç
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
Å	: Angstrom (10^{-10} metre)
AKM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy, AFM)
Ar	: Argon gazı
CVD	: Kimyasal buharlaştırma ile biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
DC	: Doğru akım
Ea	: Aktivasyon enerjisi
Eg	: Yasak enerji bant aralığı
eV	: Elektron volt
FPP	: Dört nokta iğne (Four Point Probe)
GIXRD	: Sıyırma Açısında X-Işını Kırınımı (Grazing Incidence X-Ray Diffraction)
I	: Akım
IBSD	: İyon Demetiyle Sıçratma (Ion Beam Sputtering Deposition)
IR	: Kızılaltı (Infrared)
J	: Joule
K	: Kelvin
Kg	: Kilogram
kHz	: Kiloherz
kΩ	: Kilo Ohm
MBE	: Molekül Işınlı Bırakım (Molecular Beam Epitaxy)
MIT	: Metal-yalıtkan geçişi (Metal-Insulator Transition)
mm	: Milimetre (10^{-3} metre)
MST	: Metal-yarıiletken geçişi (Metal-Semiconductor Transition)
MΩ	: Mega Ohm
N ₂	: Azot (Nitrogen)
nm	: Nanometre (10^{-9} metre)
O ₂	: Oksijen
PDT	: Vurma zamanı
PLD	: Darbeli Lazer Biriktirme (Pulsed Laser Deposition)
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapor Deposition)
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapour Deposition)
R	: Elektriksel Direnç (Electrical Resistance)
RF	: Radyo Frekansı
rpm	: Dakikadaki devir sayısı (rotation per minute)
sccm	: Standart santimetreküpten dakika başına akan gaz miktarı (Standard cubic centimeters per minute)
Si	: Silisyum
Si ₃ N ₄	: Silisyum Nitrür
SiO ₂	: Silisyum Dioksit
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy)
TCR	: Sıcaklığa bağlı direnç sabiti (Temperature Coefficient of Resistance)
T _k	: Kritik sıcaklık
V	: Voltaj
VO _x	: Vanadyum Oksit
VO ₂	: Vanadyum Dioksit
V ₂ O ₃	: Vanadyum Seskiyoksit

V_2O_5	: Vanadyum Pentoksit
W	: Watt
XRD	: X-Işını kırınımı (X-Ray Diffraction)
XRR	: X-Işını Reflaktometresi (X-Ray Reflectivity)
μm	: Mikrometre (10^{-6} metre)
μs	: Mikrosaniye
Ω	: Ohm
σ	: Elektriksel iletkenlik

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Soğutmasız mikrobolometre uygulamalarında sensör malzemesi olarak yarı iletken malzemeler kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda yarı iletken malzemenin kullanılmasının sebebi kullanılan malzemenin farklı koşullarda göstermiş olduğu direnç değişiminden kaynaklanmaktadır. Kullanılan bu malzemelerin sahip olması gereken en önemli özellik direncin sıcaklık katsayısı (Temperature Coefficient of Resistance, TCR) değeridir ve bu değer yüksek olması istenir. Bu değer yanında büyütülen filmin uygun direnç (R) ve öz direnç (ρ) değerlerine sahip olması istenir.

Üretilen filmlerin elektriksel değerlerinde birden fazla mekanizma etkili olabilir. Öncelikle, üretilen filmlerin elektriksel sonuçları filmlerin yapısal özellikleri ile doğrudan alakalıdır. Örneğin, VO_2 fazı düşük elektrik direnci gösterirken V_2O_5 fazı yüksek elektriksel direnç göstermektedir. Filmlerin elektriksel sonuçlarını etkileyen bir diğer faktör de filmlerde meydana gelen kusurlar olarak değerlendirilebilir. Bu kusurlara yapıya giren impurite (saflığı bozan yabancı maddeler) ya da filmlerde meydana gelen gözenekler de örnek gösterilebilir. Bu tez çalışmasında vanadyum oksit ince filmlerin üretimi sonrasında farklı koşullar (farklı sıcaklık, tavlama süresi ve tavlama atmosferi) altında ısıtma işlemleri sonucu filmlerde meydana gelen yapısal değişimler sonucu filmlerin direnç, öz direnç, TCR gibi elektriksel özelliklerine etkisi incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle filmler Vurmalı DC Magnetron Sıçratma Tekniği üretim koşulları altında Si/SiO_2 , $Si/SiO_2/Si_3N_4$ ve quartz alttaşlar üzerine karışık vanadyum oksit fazlarına sahip olan filmler büyütülmüştür. Büyütülen filmlere uygun elektriksel değerleri yakalamak amacıyla azot, argon atmosferinde ve vakum ortamında farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtma işlem uygulanmıştır.

1.1. Tezin Yapısı

Bu tezin Giriş ve Amaç bölümünde tez çalışması hakkında ve kısaca bilgi verilmiş, tezin içeriği ve amacı ortaya konmuştur. Tezin ikinci bölümünde vanadyum oksit fazları ve bu fazların göstermiş olduğu özellikleri hakkında bilgi verilmiştir. Tezin üçüncü bölümünde ise ince film üretim yöntemlerinden bahsedilerek, tez çalışmasının gerçekleştirildiği magnetron sıçratma yöntemi ile ilgili literatür taraması verilmiştir. Dördüncü bölümde literatürdeki vanadyum oksit ince filmlerin ısıtma işlemleri hakkında bilgi verilip, tavlama koşullarının ısıtma iletim mekanizmaları açısından değerlendirilmesi yapılmıştır. Beşinci bölümde tez çalışması kapsamında üretimde ve karakterizasyon

tekniklerinde kullanılan deneysel yöntemler hakkında bilgi verilmiştir. Altıncı bölümde ise FPP yöntemi ile elektriksel, X-Işını Temelli Teknikler ve Raman yöntemi ile yapısal, Atomik Kuvvet Mikroskobu ile yüzey özellikleri ile ilgili gerçekleştirilen deneysel bulgular verilmiştir. Yedinci bölümde tez çalışmasında elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş, öneriler verilmiştir.

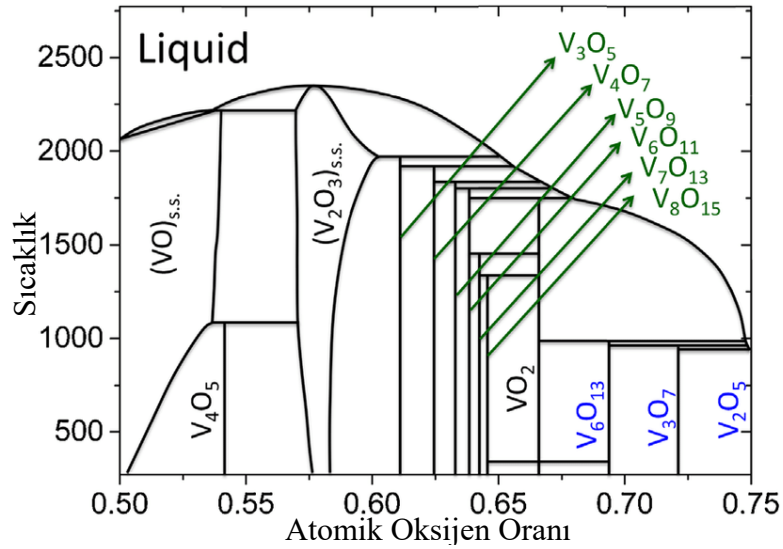
1.2. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında vurmali DC Magnetron Sıçratma yöntemi ile üretilen vanadyum oksit ince filmlerin elektriksel direnç (R), özdirenç (ρ) ve sıcaklığa bağlı direnç sabiti (TCR) gibi elektriksel özelliklerinin vakum, oksijen ve argon gazı atmosferlerinde tavlansarak yapısal ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, vakum ortamında, azot ve argon gazı atmosferlerinde gerçekleştirilen tavlamalarda elde edilen filmlerin özelliklerinin termodinamik açıdan ısı transfer mekanizmaları ile ilişkilendirilmesi amaçlanmıştır.

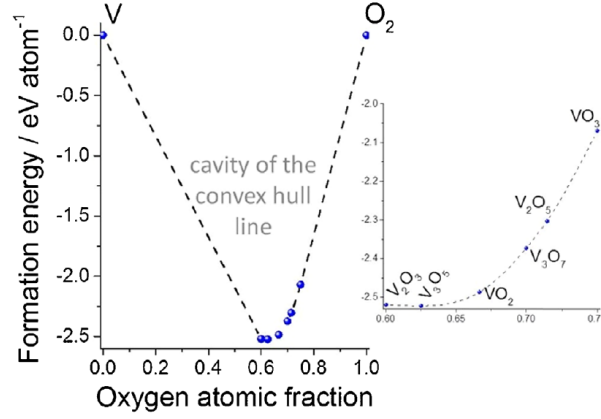
2. VANADYUM OKSİT VE ÖZELLİKLERİ

Vanadyum $[Ar]3d^34s^2$ elektron dizilimine sahip bir geçiş metalidir ve periyodik cetvelde dördüncü periyot 5B grubunda bulunmaktadır. Vanadyum geçiş metali olduğu için valans elektronları en dış iki yörüngede yer alır ve bu sayede oksijen ile çok sayıda oksit bileşiği yapabilmektedir. Birbirinden çok farklı özellikler gösteren vanadyum oksit ve vanadyum oksit bazlı bileşiklerin elektronik, manyetik, optik ve katalitik gibi uygulama alanlarında kullanılması vanadyumun kısmen dolu d-bandından gelmektedir [1, 2]. Vanadyum +2 ile +5 arasında aldığı değerlik ile farklı oksitler yapabilmektedir.

Vanadyumun bazı oksitleri kararlı yapıda bulunurken bazı yapıları kararsız (unstable) bazı yapıları ise yarı kararlı (metastable) yapıda bulunur. Vanadyum oksitin V_nO_{2n-1} konfigürasyonunda bulunan fazları Magnéli fazı, $V_{2n}O_{5n-1}$ konfigürasyonunda bulunan fazları ise Wadsley fazı olarak bilinirler [3]. Genel olarak vanadyum yapısal düzen olarak Magnéli fazlarına uyum göstermektedir. Şekil 2.1’de V-O faz diyagramından da görüldüğü gibi vanadyum oksit bileşiklerinde atomik oksijen oranı 0.50-0.75 arasında değer alabilmektedir [4].

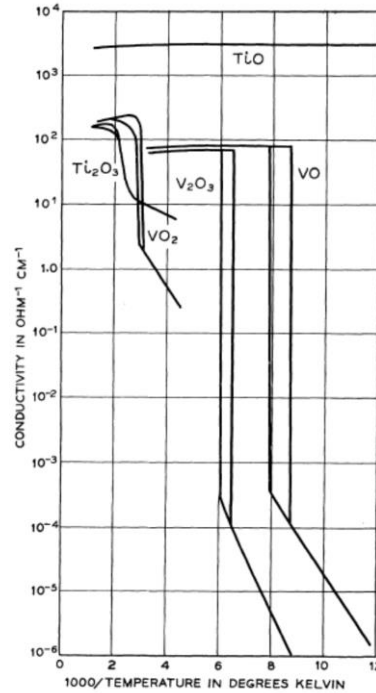


Şekil 2.1 Vanadyum-oksijen faz diyagramı [4]



Şekil 2.2 Stabil vanadyum oksit stokiyometrilerine göre oluşum enerjileri [4]

Vanadyum oksit sıcaklık, basınç ve elektrik alan gibi değişiklikler ile yarıiletken fazdan metal faza geçiş özelliği (Semiconductor to Metal Transition, SMT) göstermektedir [5-7]. Vanadyum oksitin geçirmiş olduğu faz dönüşümleri sebebiyle başta elektriksel olmak üzere optik ve manyetik özelliklerinde de değişiklik görülmektedir [5, 8]. Vanadyum oksitin göstermiş olduğu yarıiletken fazdan metal faza geçişi vanadyum oksit fazları arasında yalnızca VO, V₂O₃ ve VO₂ fazlarında gözlenmektedir [8]. Vanadyum oksit fazları ile gerçekleştirilen çalışmalarda özellikle VO₂ ve V₂O₅ fazları dikkat çekmektedir. Vanadyum oksitin en kararlı fazı olan V₂O₅ katmanlı bir yapıda olduğu için bu faza eklenecek katkı malzemeleri V₂O₅ yapısı içerisine kolayca girer. Bu yüzden, bu faz ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır [9, 10].

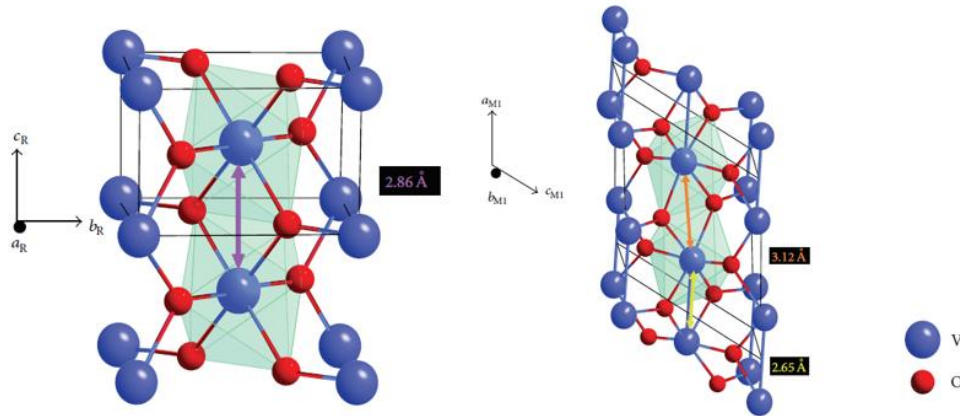


Şekil 2.3 VO, VO₂, V₂O₃ fazlarının sıcaklığa bağlı iletkenlik özelliklerinin değişimi [8]

F. Morin VO, VO₂, V₂O₃ fazlarının SMT ve iletkenlik özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada Şekil 2.3'de görüldüğü gibi bu fazların göstermiş olduğu SMT özelliklerinde VO ve V₂O₃ fazının VO₂ fazına göre çok daha hızlı faz dönüşümü ve daha büyük oranda iletkenlik değişimi gösterdiği belirlenmiştir [8]. Bu faz dönüşümleri oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleştiği için farklı karakterizasyon yöntemlerinin kullanılması ve bu faz dönüşümlerinin incelenmesi mümkün olmaktadır.

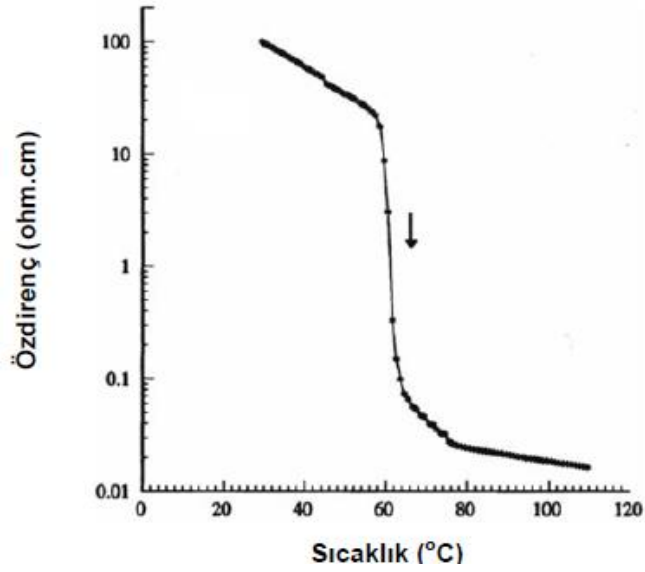
2.1. VO₂ Fazı ve Özellikleri

Vanadyum oksit fazları arasında VO₂ fazı yaklaşık 68 °C civarında faz dönüşümü göstermektedir [11, 12]. VO₂ fazı yapısal olarak düşük sıcaklıklarda düşük simetriye sahip olan monoklinik yapıdan sıcaklığın artışı ile yüksek simetriye sahip olan tetragonal yapıya dönüşüm gösterir. VO₂ fazının yapısal olarak gösterdiği bu değişiklik sebebiyle bant yapısı da değişmektedir. VO₂ fazının göstermiş olduğu yapısal dönüşüm başta elektriksel özelliklerinde olmak üzere birçok özelliğinde değişime neden olmaktadır. Bu yüzden, VO₂ fazı birçok uygulama açısından dikkat çekici bir malzeme olarak öne çıkmaktadır [13, 14]. VO₂'nin düşük sıcaklıktaki monoklinik ve yüksek sıcaklıktaki tetragonal kristal yapısı Şekil 2.4'de verilmiştir [11].



Şekil 2.4 VO₂'nin kristal yapısı a) tetragonal yapı b) monoklinik yapı [11]

Jarominek vd. gerçekleştirdikleri çalışmada 68 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yaklaşık olarak 20 Ω.cm öz dirence sahip yarıiletken fazda bulunan VO₂'nin sıcaklığın artırılmasıyla birlikte metalik davranış göstererek öz direncinin 8x10⁻² Ω.cm'ye kadar düşerek SMT özelliği gösterdiğini belirlemiştir [12].



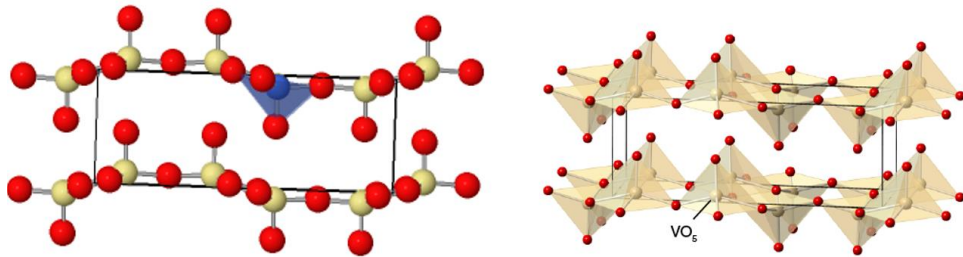
Şekil 2.5 VO₂'nin göstermiş olduğu yarıiletken fazdan metal faza geçiş özelliği [12]

VO₂ fazının göstermiş olduğu faz dönüşümünü sıcaklık, basınç ve elektrik alanının dışında stokiometri, tane boyutu, film üzerindeki stres, taneler arasındaki yönelim, film kalınlığı, yapısal hatalar ve takviye edilen malzemelerden de etkilenmektedir. Bu etkenler faz geçiş sıcaklığını, sıcaklık artışı ile azalışında oluşan farkı ve yarı iletken metal faza geçişin keskinliğini etkilemektedir [14-16].

İstenen özelliklerde VO₂ ve karışık fazlı VO_x ince filmlerin üretim zorluğu bu malzemelerin üretiminin farklı teknikler ile denenmesini zorunlu hale getirmiş çok sayıda yöntem denenmiştir.

2.2. V₂O₅ Fazı ve Özellikleri

Vanadyum pentoksit (V₂O₅) katmanlı ortorombik kristal yapısına sahiptir [17]. V₂O₅ kristal yapısı Şekil 2.6'da verilmiştir. V₂O₅ kristal yapısı c eksenini boyunca birbiri ardına istiflenmiş V₂O₅ tabakalarından oluşur. Her bir V₂O₅ tabakasında V₂O₅ kare piramitlerinden oluşur.



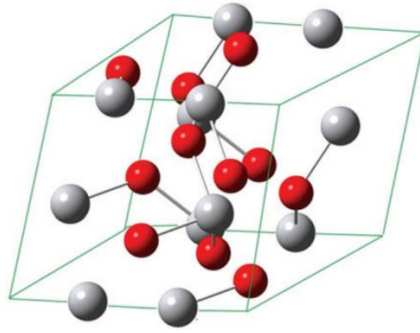
Şekil 2.6 V₂O₅ fazının kristal yapısı [17]

V_2O_5 vanadyum oksit fazları içinde en kararlı ve valans hali en yüksek vanadyum oksit bileşimidir [18]. V_2O_5 fazı termokromik ve elektrokromik davranış gösterir [19, 20]. Göstermiş olduğu termokromik ve elektrokromik özellikler sayesinde gaz sensörü, pil elektrotları ve katalist gibi birçok uygulama alanında yaygın olarak kullanımı mevcuttur.

Subrahmanyam vd. V_2O_5 fazında bulunan ince filmlerin yüksek TCR değerine sahip olduğunu ancak yüksek elektriksel direnç ve $1/f$ gürültüsü gösterdiğini açıklamaktadır [15].

2.3. V_2O_3 Fazı ve Özellikleri

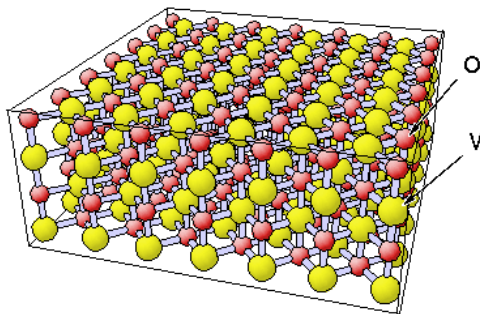
V_2O_3 fazı rombohedral kristal yapıya sahiptir ve kristal yapısı corundum yapısına benzemektedir [21]. V_2O_3 fazının kristal yapısı Şekil 2.7’de verilmiştir. V_2O_3 fazı sıcaklık, basınç ve elektrik alan gibi değişiklikler ile yarıiletken fazdan metal faza geçiş özelliği göstermektedir. Düşük elektriksel direnç göstermektedir [8].



Şekil 2.7 V_2O_3 fazının kristal yapısı [21]

2.4. VO Fazı ve Özellikleri

VO fazı kübik kristal yapısında bulunur ve yapısı bozunmuş kaya tuzu (NaCl) yapısına benzemektedir [22]. VO fazının kristal yapısı Şekil 2.8’de verilmiştir. VO fazı sıcaklık, basınç ve elektrik alan gibi değişiklikler ile yarıiletken fazdan metal faza geçiş özelliği göstermektedir [8].



Şekil 2.8 VO fazının kristal yapısı [22]

2.5. Diğer Vanadyum Oksit Fazları ve Özellikleri

Vanadyum oksidin ayrıntılı olarak verilen VO_2 , V_2O_5 , V_2O_3 ve VO fazlarının dışında V_3O_5 , V_6O_{11} , V_4O_9 , V_6O_{13} , V_8O_{15} , V_7O_{13} ve V_6O_{11} gibi oksit fazlarının dahil olduğu yaklaşık 20 kadar türü bulunmaktadır [4]. Birbirinden farklı özellikler gösteren bu fazlar tez çalışması kapsamında üretilen numunelerde kararlı yapıda bulunmaması sebebiyle ayrıntılı olarak incelenmemiştir.

2.6. Karışık Vanadyum Oksit Fazları

Kararlı yapıda üretilen VO_2 ince filmleri uygun TCR ve elektriksel direnç gösterdiği için bu fazda üretilen filmler mikrobolometre uygulamaları açısından dikkat çekici bir malzeme olarak öne çıkarmaktadır. Ancak, sadece VO_2 fazını içeren ince filmlerinin üretim zorlukları bu fazın yanında oluşan başka vanadyum oksit fazları sebebiyle son yıllarda kararlı VO_2 fazı içeren ince filmlerin yerine düşük direnç ve yüksek TCR değeri gösteren VO_2 ağırlıklı karışık VO_x ince filmlerin üretilmesi üzerine çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir [13, 14].

3. İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Literatürde temel olarak ince filmlerin üretiminde fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapor Deposition, PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) yöntemi bulunmaktadır [6]. PVD yönteminde gaz fazın elde edilme yöntemine göre sıçratma (sputtering) ve buharlaştırma (evaporation) olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır [23]. Fiziksel sıçratmada reaktif ve reaktif olmayan sıçratma, RF ve DC sıçratma, magnetron sıçratma (Magnetron Sputtering) [18], iyon demeti ile sıçratma (Ion-Beam Sputtering) [24] gibi yöntemler kullanılmaktadır. Buharlaştırma yöntemlerine ise termal buharlaştırma [25], molekül demeti ile buharlaştırma (Molecular Beam Epitaxy, MBE) [13], elektron demeti ile buharlaştırma (Electron Beam Evaporation) teknikleri örnek gösterilebilir. Bu tekniklerin yanında sol-gel [26], sprey proliz [27], elektrospinning [28] gibi yöntemlerin bulunduğu çözelti temelli teknikler ile ve lazerle yüzey işleme gibi yöntemlerle ince filmlerin üretimi yapılabilmektedir.

Bu tez çalışmasında nano ölçekli vanadyum oksit ince filmlerin üretimi magnetron sıçratma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

3.1. Magnetron Sıçratma Tekniği

Bu tez çalışmasında nano ölçekli vanadyum oksit ince filmlerin üretiminde bir PVD yöntemi olan Magnetron Sıçratma Tekniği kullanılmıştır. Bu tekniğin temel prensibi vakum ortamında bulunan üretim çemberinin argon (Ar) gazı ile doldurulması ve plazma oluşturup hedef olarak kullanılan vanadyum malzemedan fiziksel olarak atom koparması sonucu alttaşlar üzerinde film büyütülmesidir [29].

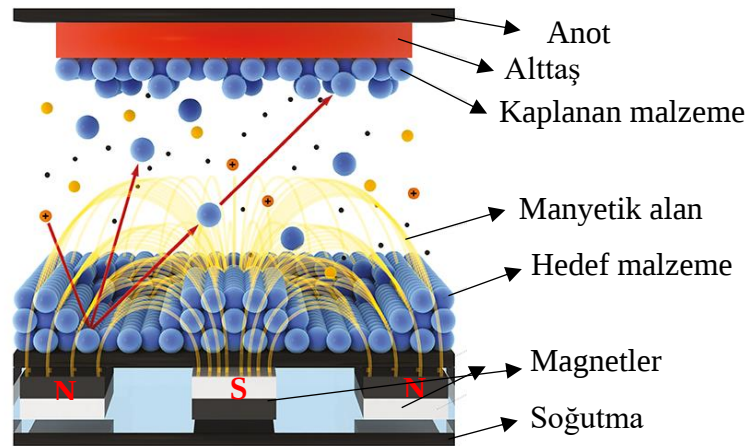
Sistemin DC güç kaynağı ile çalıştırılması sonucu ortamda bulunan serbest elektronlar uygulanan elektrik alana ters yönde hızlanır ve ortama verilen nötr Ar atomları ile çarpışarak Ar atomlarının dış yörüngesinden bir elektron koparır. Bu etkileşim sonunda argon atomları Ar^+ şeklinde pozitif yüklü iyon durumuna gelirler. Pozitif yüklü Ar^+ iyonları hedef malzemeye doğru ilerleyerek yüksek hızda hedefe çarpıp bombardıman eder. Ar^+ iyonlarının hedef malzemeye çarpmasının etkisiyle hedef malzemedan atom koparılır ve koparılan atomlar hızla anoda yani alttaş üzerine tutunarak nano ölçekte biriktirme sağlanmış olur. Bunun yanında, Ar^+ iyonlarının hedef malzemeye çarptıkça ortamda bulunan serbest elektronların miktarında artış görülür. Bu elektronlar Ar^+ iyonlarını tekrar nötr Ar atomlarına dönüştürür ve kazandıkları enerjiyi yayımlayarak

plazmanın parlamasını sağlayarak üretim için gerekli olan plazmayı oluşturur ve plazmanın devamlılığı sağlanır.

Proses gazı olarak argon gazının seçilmesinin sebebi bu gazın atom çapının He, Ne gibi soygazlara göre büyük ve prosesin daha verimli olması Xenon gibi büyük kütleli soygazlara göre ise düşük maliyetli olduğu için tercih edilmiştir.

Sıçratma yöntemi hedef malzemenin enerjiye sahip parçacıklarla dövülerek malzeme koparılması ile gerçekleşir. Sıçratma işleminde pozitif iyonların kullanılması durumunda bu yöntem aynı zamanda katodik sıçratma (Cathodic Sputtering) şeklinde de adlandırılır [30].

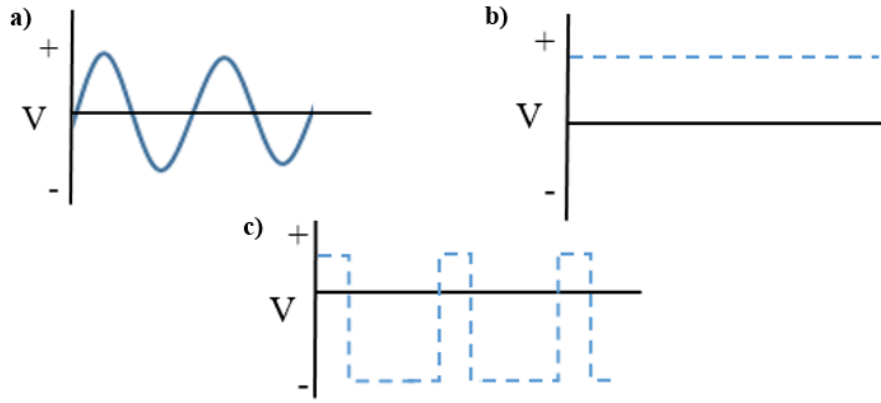
Sıçratma anında kaplama yapılmak istenen hedef malzeme üzerine pozitif yüklü iyonların çarpması ile yansıyan iyonlar, ikincil elektronlar, sıçrayan hedef malzeme atomları, iyon implantasyonu, x-ışını ışıması ve fotonlar görülür. Sıçratma yönteminde oluşan ikincil elektronlar sebebiyle plazmadaki iyonlaşma miktarının ve biriktirme hızının düşük olması, altta sıcaklığının yükselmesi sistemin kullanılabilirliğini sınırlandırmaktadır. Bu problem sıçratma işleminin manyetik alanda yapılmasıyla giderilebilmiştir ve bu işlem manyetik alanda gerçekleştiği için magnetron sıçratma ismini almıştır. Manyetik alanın kullanılması ile plazma yoğunluğu artmasıyla birlikte katot üzerindeki akım ve hedef malzemenin sıçratma oranında artış gözlenir. Manyetik alan ile elektronlar bir yörüngede yönlendirilerek sürüklenir. Manyetik alan altında yük boşalımı yapan elektronlar dairesel hareket yaparak $E \times B$ yönünde E/B hızında (E yük boşalımı sırasındaki elektrik alan, B katot üzerindeki manyetik alan) sürüklenir [18].



Şekil 3.1 Magnetron Sıçratma Sistemi'nin şematik gösterimi [31]

3.2. Magnetron Sıçratma Tekniği Türleri

Magnetron sıçratma yönteminde uygulanan güç türüne göre alternatif akım (RF), doğru akım (DC) ve vurmali doğru akım (PDC) ile gerçekleştirilebilmektedir. Magnetron sıçratma yönteminde kullanılan güç türleri Şekil 3.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Magnetron sıçratma yönteminde kullanılan güç türleri a) alternatif akım (RF) b) doğru akım c) vurmali doğru akım

DC akım ile gerçekleştirilen sıçratma işleminde kaplanmak istenen hedef malzeme iletken olmak zorundadır. Pozitif yükün hedef malzeme üzerinde birikmesi ile yalıtkan bir tabaka oluşarak malzemenin birikme hızını ciddi bir şekilde düşürür. Bu yalıtkan tabakayı uzaklaştırmak için yüksek voltaj uygulamak gerekir. Ancak, yüksek voltajın kullanılması gerek hedef malzemeye gerekse kaplanmak istenen altaşa zarar verir ve üretim sürecini olumsuz etkiler. Bu problemi aşmak için Wehner radyo frekansı ile alternatif akım uygulayarak pozitif yükün hedef malzeme yüzeyine gitmesini engellemiştir. Bu yöntem RF sıçratma yöntemi olarak bilinmektedir.

3.2.1. Vurmali DC magnetron sıçratma tekniği

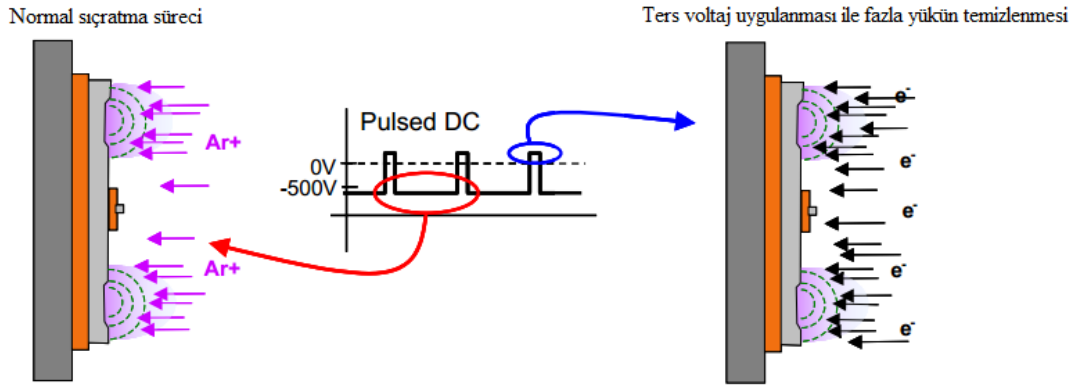
Magnetron sıçratma tekniğinde sistem içerisine verilen reaktif gaz ilavesi ile hedef metal atomları ile reaktif gaz arasında bağ oluşumu gerçekleşmesi yolu ile oksitlerin, nitrürlerin, borürlerin ve karbürlerin oluşumu mümkün kılınmaktadır. Magnetron sıçratma sisteminin temel olarak fiziksel biriktirme yöntemi olmasına karşın üretim reaktif süreç ile gerçekleştirildiği için bu yöntem fiziksel ve kimyasal biriktirme yöntemlerinin bir arada kullanıldığı hibrit sistem olarak da düşünülebilir.

Reaktif gaz ilavesi ile gerçekleştirilen sıçratma işlemine “reaktif sıçratma işlemi” adı verilmektedir. Reaktif sıçratma işleminde sıçratma yalnızca Ar gazı ile gerçekleştirilen prosese göre çok daha karmaşık yapıda seyreder. Plazmanın oluşumu,

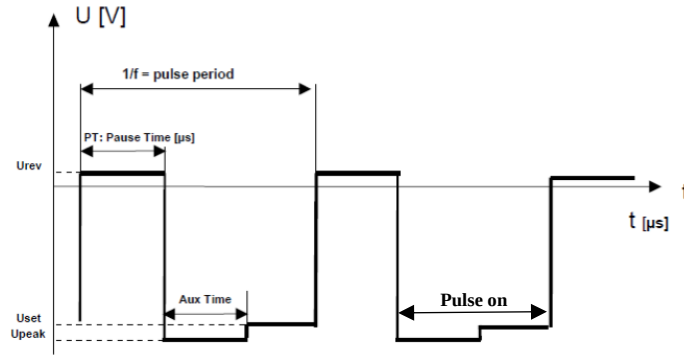
sıçratma işleminde ve çarpışan parçacıkların faz dönüşümleri birbirine bağlantılı şekilde ilerler ve plazmanın kimyasına, biriktirilen filmlerin yapısına ve kristalografik yönelimine etki gösterir [32, 33].

Reaktif gaz ilavesi ile gerçekleştirilen magnetron sıçratma yönteminde sıçratma davranışında değişiklikler gözlenir ve film üzerinde biriktirme miktarı reaktif gaz akışından etkilenir [34]. Berg vd. reaktif gaz ile gerçekleştirilen sıçratma işlemi üzerinde ayrıntılı çalışmalarda bulunmuştur. Bu çalışmalarda reaktif gaz ile gerçekleştirilen sıçratma işleminde karşılaşılan zorluklardan ve problemlerden detaylı bir şekilde bahsedilmektedir. Reaktif gaz ile gerçekleştirilen sıçratma işlemi alttaş üzerine büyütülen film üzerine gösterdiği etkinin yanında katot yüzeyine yani kullanılan hedef malzemenin zehirlenmesine de sebep olmaktadır [34, 35].

Magnetron sıçratma sisteminde reaktif süreç esnasında sıçratma verimini düşüren hedef malzemenin zehirlenmesi problemini aşmak için vurmali DC magnetron sıçratma tekniği kullanılmaktadır. Uygulanan DC gücün kesikli (nabız şeklinde) olmasından yararlanarak süreç esnasında zehirlenen hedef malzemenin yüzeyi elektronlarla bombardıman edilerek temizlenmektedir [35]. Vurmali DC magnetron sıçratma tekniğinin hedef malzeme üzerindeki etkisi Şekil 3.3’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 3.3 Vurmali DC Magnetron Sıçratma Tekniği'nin hedef malzeme üzerindeki etkisi [35]



Şekil 3.4 Vurmalı jeneratörün tipik vurma tanımı [36].

Vurmalı DC Magnetron Sıçratma Tekniğinde voltajın bir periyot boyunca uygulanma oranı çevrim sayısı (duty cyle) ile ifade edilir ve aşağıda verilen Denklem (3.1) ile hesaplanır [36].

$$\% \text{ Çevrim Sayısı} = \frac{\text{Pulse on}}{\text{Pulse Periyot}} \times 100 \quad (3.1)$$

4. VANADYUM OKSİT İNCE FİLMLERİN ISIL İŞLEMLERİ

Gerçekleştirilen tavlama süreçleriyle vanadyum oksit filmlerin içerisindeki oksijen oranında ve filmlerin yüzey özelliklerinde değişiklik yapılabilmekte bunun sonucunda da filmlerin başta elektriksel özellikleri olmak üzere birçok özelliklerinde değişiklikler görülmektedir. Üretim sonrası gerekli özellikleri göstermeyen ince filmler fazlar arası geçişler ile ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesiyle birlikte arzu edilen elektriksel direnç, öz direnç ve TCR gibi özelliklere sahip olur.

Şekil 2.1’de verilen vanadyum-oksijen faz diyagramında görüldüğü gibi vanadyum oksit bileşiklerinde atomik oksijen oranı 0.50-0.75 arasında değer alabilmektedir [4]. Faz diyagramından da görüldüğü gibi VO-V₂O₃-V₃O₅-V₄O₇-V₅O₉-VO₂-V₆O₁₃-V₃O₇-V₂O₅ fazları arasında sağa gittikçe yükseltgenirken sola gittikçe indirgenir. Buna göre ince filmlerin üretimi sonrası elde edilen faza bakılarak tavlama ortamı koşulları belirlenebilir.

Vanadyum oksit ince filmlerin tavlama işlemlerinde tavlama ortamı ve basıncı, tavlama sıcaklığı ve süresi gibi parametreler etkili olmaktadır.

4.1. Tavlama Ortamı ve Basıncının VO_x İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi

Literatürde vanadyum oksit ince filmlerin ısıt işlemleri üzerine azot [37-39], hidrojen [9, 37], argon [39, 40] atmosferinde ya da vakum [41, 42] ortamı gibi indirgeyici ortamlarda ya da oksijen [37] atmosferi gibi yükseltgeyici ortamlarda gerçekleştirilen çalışmalar bulunmaktadır. İndirgeyici ortamlarda vanadyum oksit ince filmler yüksek oksijen oranı içeren fazlardan düşük oksijen oranı içeren fazlara dönüşüm göstermektedir. Benzer şekilde oksijen atmosferi gibi yükseltgeyici ortamlarda gerçekleştirilen tavlamalarda ise vanadyum oksit yükseltgenerek daha yüksek oksidasyon seviyesine sahip vanadyum oksit fazlarına dönüşüm gösterir.

Gerçekleştirilen ısıt işlemler sayesinde ısıt işlem görmemiş (as-deposited) ince filmlerin mikrobolometreler için gerekli özellik gösteren fazları içeren fazlara dönüşümü sağlanabilmektedir [38, 39, 43].

Vanadyum oksitin göstermiş olduğu faz dönüşümleri tavlamanın gerçekleştirildiği ortam atmosferinin (azot, argon, hidrojen, vakum ya da oksijen) yanında bu ortamların sahip olduğu basınçtan ve tavlama ortamında kullanılan proses gazının ortama nasıl verildiğinden de etkilenmektedir. Tavlama esnasında kullanılacak proses gazı sistem içerisine iki yöntemle verilebilir. Birinci yöntemde vakuma alınarak temizlenen tavlama odacığı

proses gazı ile doldurulur ve kapalı sistem olarak ısınmaya başlar. İkinci yöntemde ise sistem içerisine verilen proses gazının sürekli akış olacak şekilde verilmesi yani sisteme bir taraftan verilen gazın diğer taraftan vakum pompaları yardımıyla sistemden uzaklaştırılması ile gerçekleştirilebilir.

Tavlanmamış numunelerin yüksek oksidasyon derecesine sahip vanadyum oksit fazları içermesi sebebiyle bu tez çalışmasındaki tavlama indirgeyici etki gösteren azot, argon atmosferinde ve vakum ortamında gerçekleştirilmiştir. Vakum ortamında gerçekleştirilen tavlama $<1 \times 10^{-8}$ Torr basınçta azot ve argon atmosferlerinde gerçekleştirilen tavlama ise $1,5 \times 10^{-1}$ Torr basınçta gerçekleştirilmiştir. Azot ve argon atmosferlerinin atmosfer basıncından daha düşük basınç değerlerinde gerçekleştirilmesinin sebebi tavlama magnetron sıçratma sistem odacıklarının pozitif basınç değerlerinde contalardan kaçak yapmasını engellenmesi amacıyla yapılmıştır.

Lili vd. Czochralski Silikonları üzerine büyütülen vanadyum oksit ile gerçekleştirdikleri ısıtma işlem süreçlerinde azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlamalarda argon atmosferinde gerçekleştirilen tavlama göre vanadyum oksitin daha fazla indirgendliğini tespit etmiştir [39]. Benzer şekilde Chen vd. Si/Si₃N₄ alttaşlar üzerine DC magnetron sıçratma yöntemi ile 55 nm kalınlıkta büyüttükleri filmleri tüp fırında azot atmosferinde ısıtma işleminden geçirmiştir. Bu çalışmada, üretilen filmlerin TCR değerinden çok ödün vermeden düşük dirençli VOx fazlarına indirgendliği rapor edilmiştir [38].

Oksijen ortamında gerçekleştirilen ısıtma işlemlerde mobilitesi artan oksijen atomlarının ortamda bulunan oksijenler ile kolay bir şekilde bağ yapabilmesi sayesinde vanadyum oksit daha yüksek oksidasyon derecesine sahip VOx fazlarına dönüşüm gösterir.

Goltvyanskyi vd. oksijen ortamında gerçekleştirilen tavlama vanadyum oksitin yükseltgenerek daha yüksek oksidasyon derecesine sahip olan fazlara geçiş yaptığını rapor etmiştir [37].

Vanadyum oksit filmlerin göstermiş olduğu faz dönüşümleri tavlama ortamının yanında tavlama sıcaklığı ve süresi gibi diğer tavlama parametrelerinden de etkilenmektedir. Devriendt vd. çalışmalarında oksijen atmosferinde gerçekleştirilen tavlama ile V₂O₅ fazının beklenenin aksine daha düşük oksidasyon derecesine sahip V₆O₁₃ fazına dönüştüğünü rapor etmiştir [43]. Bu nedenle gerçekleştirilen ısıtma işlem süreçlerinde tavlama koşullarının tasarlanmasında prosesi etkileyen tüm parametrelerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

4.2. Tavlama Sıcaklığı ve Süresinin VO_x İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi

İnce filmlerin üretiminde Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşılar kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama işlemlerinde Si/SiO₂/VO_x ara yüzeyinde oksijen alttaş ile etkileşime girer ve ara yüzeye oksijen taşınması ile tane sınırlarında difüzyon yoluyla gerçekleşir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısı işlemlerde alttaş üzerinde yüksek mobilitelere sahip olmayan oksijenin yapı içerisinde difüzyonu sınırlı olacağı için tavlama sıcaklığı ve süresi VO_x ince filmlerin ısı işlemlerinde önemli bir parametredir [39].

Park vd. gerçekleştirdikleri çalışmalarda filmlerin 350 °C altında gerçekleştirilen tavlama işlemlerinde yapısında ciddi değişiklikler göstermediğini, yapının amorf olarak kaldığını bu sıcaklıkların üzerinde ise kristal V₄O₉ ve V₆O₁₃ fazlarının belirgin olarak yapıda görüldüğünü rapor etmektedir [38].

Oksijen ortamında gerçekleştirilen tavlamlar vanadyumun termodinamik olarak yükseltgenmesine ve VO_x film içerisindeki difüzyon hızına bağlı olarak genellikle 30 dakikadan daha kısa sürede gerçekleştirilmiştir [37].

4.3. Tavlama Koşullarının Değerlendirilmesi

Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar ışığında 100 nm kalınlıkta amorf yapıda üretilen vanadyum oksit ince filmlerin termal kameralarda kullanımı için gerekli özellikleri gösteren fazların elde edilmesi için düşük sıcaklıklarda 200 ve 270 °C de 1 saat ve 2 saat süre ile tavlama uygun olduğu görülmüştür. Tavlamların düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi nedeniyle yapının amorf olarak kalmasını engellemek için tavlama süreleri uzun tutularak tanelerin birbirine difüzyonu sağlanarak yapının kristalleşmesi miktarının artırılması amaçlanmıştır.

4.4. Termodinamik Açından Isıl İletim Mekanizmaları

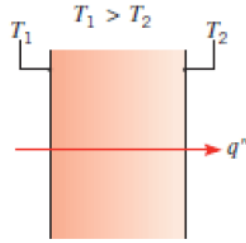
Isı sıcaklık farkından dolayı bir sistemden başka bir sisteme enerjinin transferi olarak tanımlanabilir [44]. Termodinamik açıdan ısı iletimi iletim (conduction), taşınım (convection) [45] ve ışıyım (radiation) [46] olmak üzere üç yolla mümkündür. Termodinamiğin II. Yasasına göre ısı transferinin yalnızca yüksek sıcaklıktaki ortamdan düşük sıcaklıktaki ortama doğru olduğu düşünüldüğünde ısı işlem fırınlarındaki ısı iletim mekanizmaları ile malzemelerin bu koşullarda davranışları arasında bir ilişki kurulabilir.

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi bir katı veya durgun halde bulunan akışkanın bulunduğu ortamda sıcaklık farkı bulunuyor ise ısı transferinin iletim mekanizması

etkilidir. Isının malzeme üzerindeki transferi malzemenin kalınlığına, kesit alanına, malzemenin iki tarafındaki sıcaklık farkına, kullanılan malzemenin ısı iletkenliği gibi çeşitli etmenlere bağlıdır.

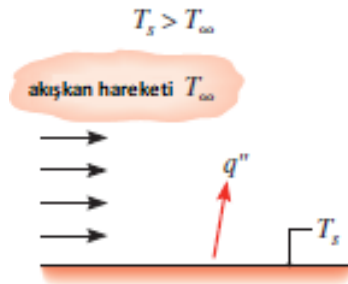
İletim mekanizması ile ısı transferi Fourier Isı İletim Yasası ile açıklanabilir. Bu yasaya ilişkin bağıntı Denklem 4.1’de verilmiştir. Verilen denklemde k ısı iletimin etkili olduğu malzemeye ait ısı iletim katsayısını, A malzemenin yüzey alanını, T_1 ve T_2 malzemenin iki tarafındaki sıcaklık değerlerini, L değeri ise malzemenin kalınlığını ifade etmektedir.

$$q = -kA \frac{T_2 - T_1}{L} \quad (4.1.)$$



Şekil 4.1 Termodinamik açıdan ısı transferinin iletim mekanizması ile gerçekleşmesi [47]

Taşıyım mekanizması yolu ile ısı transferi bir yüzey ile hareket halinde bulunan akışkanın sıcaklıklarının farklı olduğu durumlarda gerçekleşir (Bkz. Şekil 4.2)

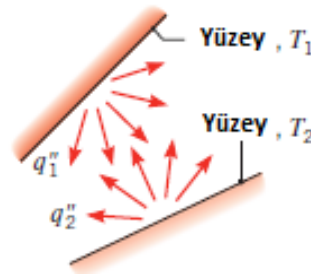


Şekil 4.2 Termodinamik açıdan ısı transferinin taşıyım mekanizması ile gerçekleşmesi [47]

Taşıyım ile ısı transferi Newton Soğuma Kanunu (Denklem 4.2) ile açıklanabilir. Bu eşitlikte q'' (W/m^2) ısı transferinin akış miktarını, T_s yüzey sıcaklığını, T_∞ : serbest akışkan sıcaklığını ifade ederken h (W/m^2K) ise taşıyım yolu ile ısı transferinin katsayısını ifade etmektedir. Isı transfer katsayısı h akışkanın termal ve fiziksel özelliklerine ve akışkanın hızına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, taşıyım yolu ile ısı transferinin doğru bir şekilde hesaplanmasında ısı transfer katsayısının doğru bir şekilde tespit edilmesi önem taşımaktadır.

$$q'' = h(T_s - T_\infty); \quad T_s > T_\infty \quad (4.2.)$$

Işınım (radyasyon) yolu ile ısı transferi farklı sıcaklıklardaki iki yüzey arasında enerjinin elektromanyetik dalga şeklinde yayılması ile meydana gelir (Bkz Şekil 4.3). Işınım yolu ile ısı transferinin gerçekleşmesi için yüzeyler arasında bir ortamın bulunması gerekmez. Isı elektromanyetik dalga şeklinde yayıldığı için ısı transferi ışık hızında çok hızlı bir şekilde gerçekleşir.



Şekil 4.3 Termodinamik açıdan ısı transferinin ısıtım mekanizması ile gerçekleşmesi [47]

Bir yüzeyden yayılabilen maksimum ısıtım miktarı Stefan-Boltzmann Kanunu ile belirlenir. Bir cismin ısıtım ile yaydığı enerji cisim üzerinden yansıyabilir (ρ), soğurulabilir (α) ya da cismin içinden geçerek başka bir yere akabilir (τ) (Denklem 4.3). Işınım yolu ile ısı transferinin miktarının belirlenmesinde malzemenin gelen ısıtım soğurma oranı önem taşımaktadır (Denklem 4.4). Stefan-Boltzmann Kanunu'na göre malzemenin ısıtım yolu ile ısı taşınımı Denklem 4.5 ile belirlenebilir. Bu denklemde ε yüzeyin ısıyı yayma gücünün aynı sıcaklıktaki siyah yüzeye yayma gücüne oranı şeklinde ifade edilir ve yayma katsayısı ya da emissivite olarak isimlendirilir. σ ise Stefan-Boltzmann Sabitidir ve $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W / (m}^2\text{K}^4)$ değerini alır.

$$\alpha + \tau + \rho = 1 \quad (4.3)$$

$$Q_{\text{soğurulan}} = \alpha Q_{\text{gelen}} \quad (4.4)$$

$$q = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (4.5)$$

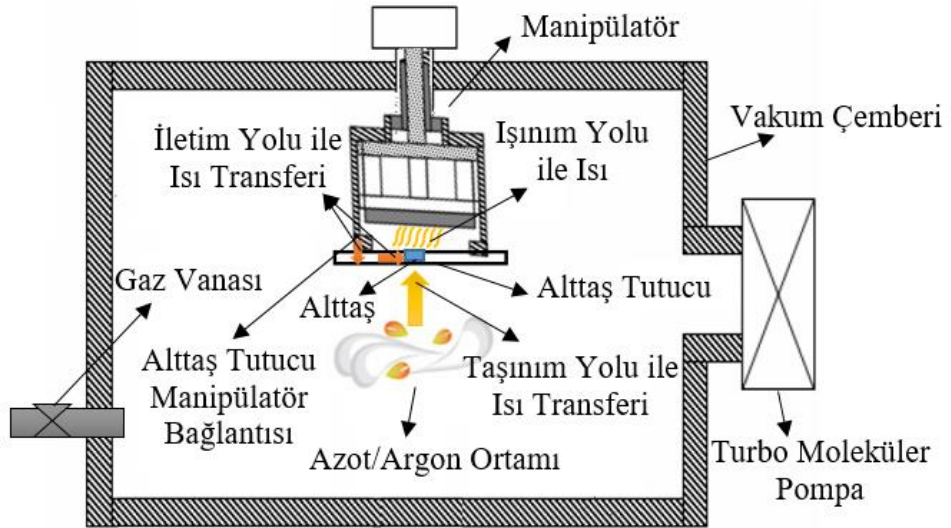
4.4.1. Tavlama koşullarının ısıtım iletim mekanizmaları ile ilişkilendirilmesi

Bu tez çalışmasında üretilen nano ölçekli VO_x ince filmler magnetron sıçratma sistemine entegre alttaşı ısıtım sistemi ile vakum ortamında, azot ve argon atmosferinde ısıtım işleminden geçirilmiştir. Farklı koşullarda gerçekleştirilen tavlama durumları ısıtım iletim mekanizmaları açısından değerlendirilmiştir.

4.4.1.3. Kapalı sistem tavlama koşullarının incelenmesi

Magnetron Sıçratma Sistemi üretim çemberi önce vakuma alınarak temizlenmiş daha sonra turbo moleküler pompa önünde bulunan valf kapatılarak basınç $1,5 \times 10^{-2}$ Torr oluncaya dek ultra yüksek saflıkta azot ya da argon gazı ile doyurulup kapalı bir sistem haline getirilmiştir. Sistem Magnetron Sıçratma Sistemine entegre edilmiş alttaş ısıtma sistemi ile 3-5 °C/dk hızla ısıtılarak alttaş üzerine 200 °C ve 275 °C sıcaklık gelecek şekilde argon ve azot gazı atmosferlerinde tavlama işlemi uygulanmıştır.

Gerçekleştirilen tavlama sisteminde Şekil 4.5’de görüldüğü gibi numune tutucusu ve manipülatorün temas ettiği bölgelerden iletim mekanizması, radyal ısınmanın gerçekleştiği ışıınım mekanizması ve azot ve argon gazlarının ısınmasında ve numuneyi ısıtmasında etkili olan taşınım mekanizmaları etkili olmuştur.



Şekil 4.5 Kapalı sistem azot-argon ortam koşulu için ısı iletim mekanizması

4.4.1.4. Gaz akışı ile yapılan tavlama koşullarının incelenmesi

Azot ve argon atmosferinde gaz akışı altında gerçekleştirilen tavlama işleminde vakum ortamında bulunan sistem azot ya da argon gazı ile doyurulurken aynı zamanda vakuma alma işlemine devam edilmiştir. Yani, sistem içerisine sürekli olarak belirlenen akış oranında verilen gaz sistemin vakumlanması sayesinde numune yüzeyini süpürerek sistemi terketmiştir. Gerçekleştirilen tavlama işleminde sistem içerisine verilen azot ya da argon gazı ısınmadan sistemi geri terketmekte olup, oda sıcaklığında sisteme girip ısınan numune yüzeyine temperleme benzeri bir mekanizma ile soğuttuğu söylenebilir.

Manipülör

İletim Yolu ile Isı Transferi

Işınım Yolu ile Isı

Vakum Çemberi

Gaz Vanası

Alttaş

Alttaş Tutucu Manipülör Bağlantısı

Alttaş Tutucu

Azot/Argon Ortamı

Turbo Moleküler Pompa

21

5. DENEYSEL YÖNTEMLER

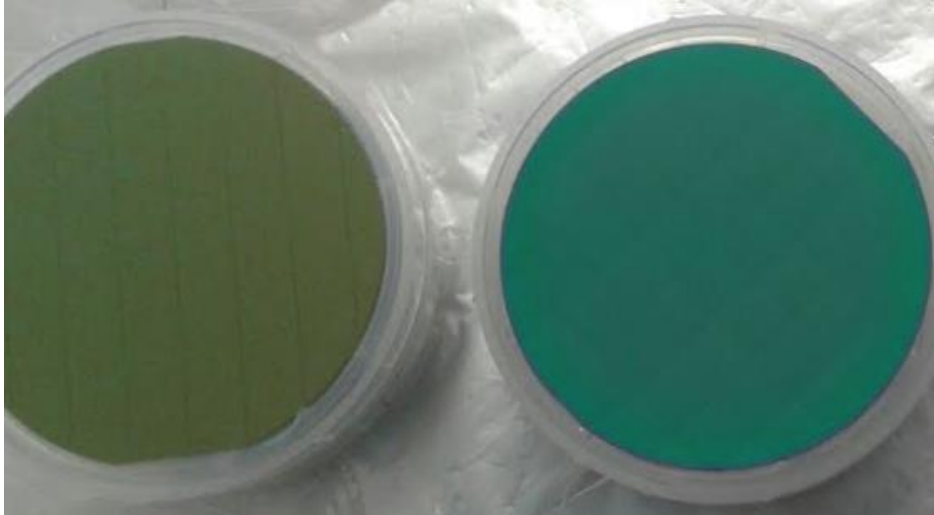
5.1. Alttaş Seçimi ve Hazırlanması

5.1.1. Alttaş seçimi

Bu tez çalışmasında nano ölçekli VO_x ince filmlerin üretiminde Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar kullanılmıştır. Kullanılan Si/SiO₂ alttaşlar n tipi, fosfor katkılı, öz direnç aralığı 1-30 ohm-cm olan, <100> yönelimine sahip olup üst yüzeyleri 1000 nm'lik termal oksitle kaplıdır. Bu alttaşların arka yüzeyleri ise dağlanmış olup toplam alttaş kalınlığı 381±0,25 µm dir. Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaşlar ise kullanılan Si/SiO₂ alttaşların üzerine 250 nm silisyum nitrür Si₃N₄ ve termal oksit kaplanarak kullanılmıştır. Quartz alttaşlar ise MTI marka, tek kristal SiO₂ içeren, x eksenini boyunca kesilmiş, bir tarafı parlatılmış, <5 Å yüzey pürüzlülüğüne sahip, temiz oda koşullarında paketlenmiş, 10x10 mm boyutlarında ve 2 mm kalınlığında temin edilerek kullanılmıştır.

5.1.2. Alttaşların üretim için hazırlanması ve temizleme işlemleri

Kurt J. Lesker firmasından 3 inç boyutunda temin edilen Si/SiO₂ alttaşlar ve 250 nm Si₃N₄ ve termal oksit kaplanarak elde edilen Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaşlar lazerle 10x10 mm boyutlarında kesilerek üretim için uygun boyutlara getirilmiştir (Bkz. Şekil 5.1). Alttaşların kesilerek küçük boyutlara getirilmesi sayesinde üretimde kullanılan alttaş maliyetinin minimuma indirilmesinin yanında üretim sonrasında gerçekleştirilen karakterizasyonlar için hızlı ve verimli analizlerin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.

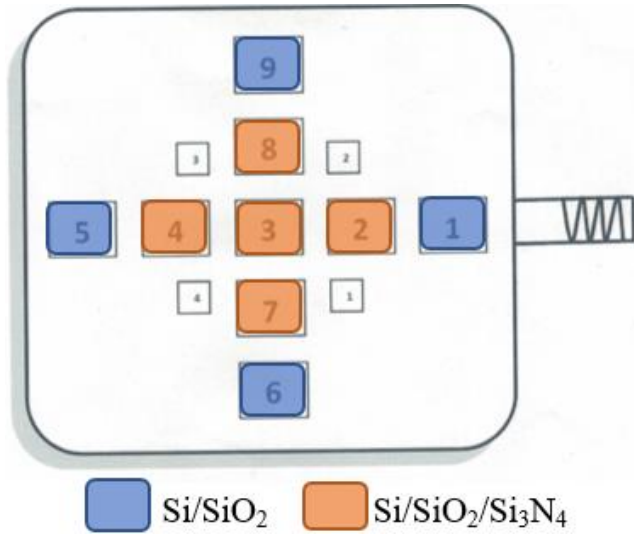


Şekil 5.1 Lazerle kesilen 10x10 mm boyutlarında kesilen alttaş malzemesi

Alttaş üzerine filmler nano boyutta biriktirileceği için alttaş yüzeyinin temiz olması gerekmektedir. Yüksek kalitede VO_x ince filmlerin üretilmesi için temizliğin üretim öncesi hassas bir şekilde yapılması gerekmektedir. Yaklaşık 1 µm boyutunda bir toz

tanesi dahi nano boyutta biriktirilen filmin tüm özelliklerini değiştirebilmektedir. Bu nedenle, kesilen alttaşlar üretime alınmadan önce kesim aşamasında sıçrayan alttaş parçacıklarının ve yüzeyde bulunabilecek toz ve organik parçacıklarının giderilmesi amacıyla temizleme işlemine tabi tutulmuştur.

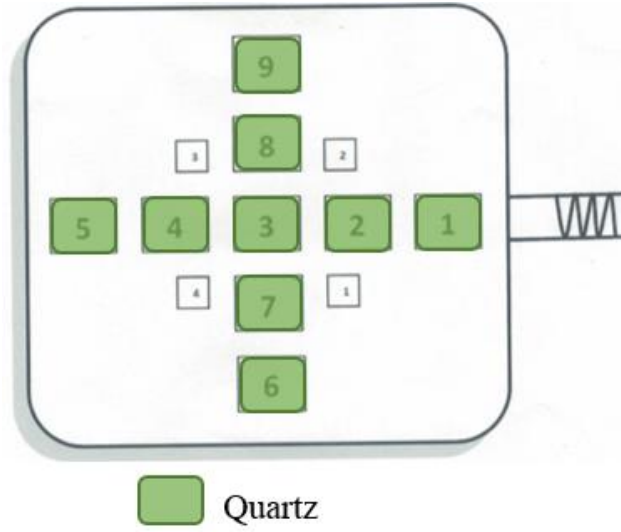
Temizleme işleminde Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaşlar, % 99,5 saflıkta aseton (Merck marka) ile 5 dakika temizlendikten sonra % 99,8 saflıkta 2-propanol (Merck marka) ile 5 dakika boyunca tekrar temizlenmiştir. Bu aşamalardan geçen alttaşlar üzerinde kalan kimyasalların temizlenmesi amacıyla saf su ile numune temizlendikten sonra % 99,999 saflıkta azot gazı ile kurulanmıştır. Temizlik işlemi gerçekleştirilen alttaşlar magnetron sıçratma sistemi için özel olarak tasarlanmış numune tutucularına yerleştirilerek üretim için hazırlanmıştır. Üretimde kullanılan Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaşların alttaş tutucu mekanizmasına yükleme pozisyonları Şekil 5.2’de verilmiştir. Alttaş tutucuların dış bölgelerine yerleştirilen Si/SiO₂ ve iç bölgelerine yerleştirilen Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaşlar sayesinde üretim esnasında dönen numunelerin her bir grup için aynı açıda ve homojen bir şekilde biriktirme yapması sağlanmıştır.



Şekil 5.2 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaşların üretim için numune tutuculara yerleştirilme pozisyonları

Quartz alttaşlar ise temiz oda koşullarında 10x10 mm boyutlarında paketlenip doğrudan üretime hazır bir şekilde temin edildiği için herhangi bir temizleme işlemine tabi tutulmadan vakum paketinden çıkarılıp doğrudan üretim için hazırlanmıştır. Quartz alttaşların alttaş tutucu mekanizmasına yükleme pozisyonu ise Şekil 5.3’te verilmiştir. Quartz alttaşların Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaşlar ile alttaş kalınlıklarının farklı olması

sebebiyle numune tutucu mekanizmalara birlikte yerleştirilememesinden dolayı aynı seri içerisinde üretilmemiştir.



şekil 5.3 Quartz alttaşların üretim için numune tutuculara yerleştirilme pozisyonları

5.2. Vanadyum oksit ince filmlerin üretimi

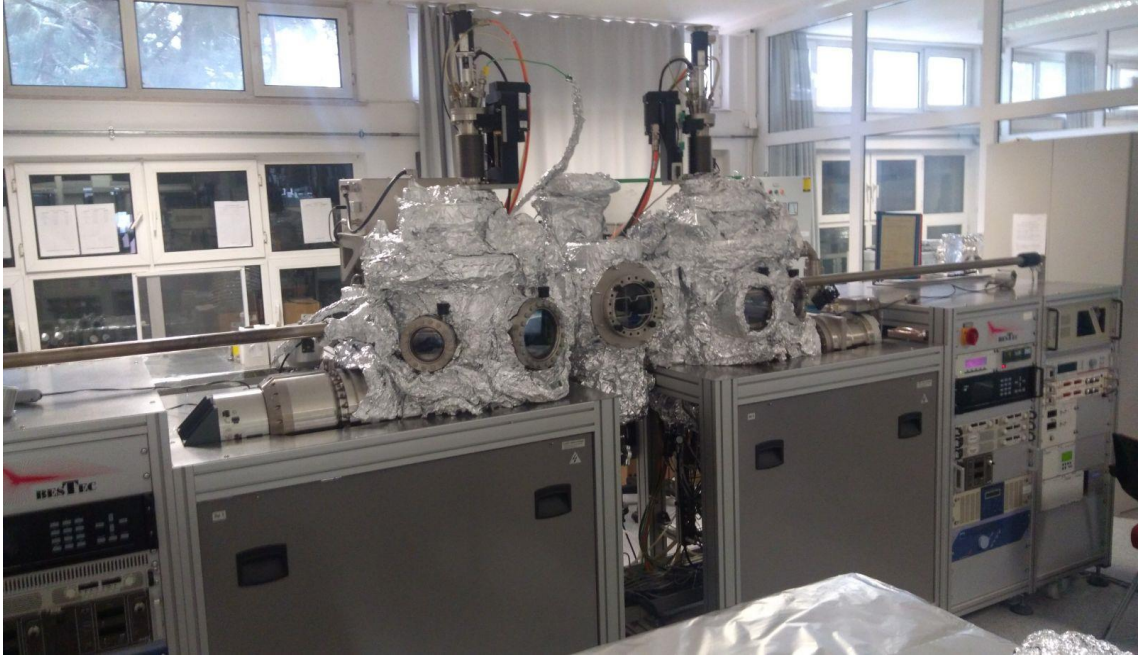
Vanadyum oksit ince filmlerin üretiminde üretim gerçekleştirildiği vakum odasının temizliği üretimde elde edilen filmin kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu yüzden, daha önce gerçekleştirilen üretimler neticesinde kirlenen vakum odası içerisindeki tüm parçaların yeni gerçekleştirilecek üretimler için temizlenmesi gerekmektedir. Üretim sistemi içerisinde yer alan manipülatör, hedef malzeme tutucu ekipman, shutter olarak adlandırılan hedef malzemenin ve alttaş tutucunun önündeki kapaklar, vakum odasını çevreleyen ceket ve bu malzemeleri sararak kaplanmasını engelleyen tüm parçalar Dremel marka zımparalama aletleri ile önceki üretimlerden kaplanan malzemelerden arındırılmıştır. Daha sonra zımparalanan tüm parçalar % 99,6 saflıkta etanol (Merck marka) ile 30 dakika süre ile ultrasonik banyo yaptırılmıştır. Ultrasonik banyo sonunda parçalar saf su ile tekrar temizlenip %99,999 saflıkta azot gazı ile kurutulmuştur.

Temizliği tamamlanan tüm parçaların tekrar sistem içerisine montajı tamamlanarak sistem içerisindeki gazların, parçalar üzerindeki nemin ve soğutma kanalları içerisindeki su buharlarının sistemden uzaklaştırılması için fırınlama (bake out) sürecine tabi tutulmuştur. Sistemin fırınlama koşulları 120 C’de 48 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu sayede çok düşük basınç değerlerine inilebilmiş ve sistem içerisinde istenmeyen

yabancı moleküllerin filmin yapısına katılması engellenmiştir. Sistem üretim odasının temizliği her 7 üretim sonrasında tekrarlanmıştır.

Sistemin temizleme ve fırınlanması bittikten sonra üretim için temizlenip hazırlanan alttaşlar numune tutuculara yerleştirilerek numune yükleme odasına yüklenmiş ve vakum ortamına alınmıştır. Numune yükleme odasının ve üretim odasının basınçları birbirine eşitlendiğinde arada bulunan valf açılıp manyetik transfer rotaları aracılığıyla alttaşlar üretim odasına transfer edilmiştir. Üretim sistem odasının basıncının 1×10^{-8} mTorr seviyesinin altına düştüğünde gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının gerçekleştirildiği magnetron sızratma sistemi Şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4 Magnetron Sızratma Sistemi (Anadolu Üniversitesi, İnce Film Laboratuvarı)

Üretimde hedef malzeme olarak katota % 99,99 saflıkta vanadyum (Kurt-Lesker marka) yerleştirilmiştir. Katota yerleştirilen vanadyum alttaş ile 21° açı yapacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu sayede, üretimde oluşan plazmanın alttaşlara uygun biçimde yönlendirilmesi sağlanmıştır. Alttaşların yerleştirildiği manipülatör vanadyum hedef malzemesi ile 50 mm mesafede 60 rpm dönüş hızı ile döndürülerek filmlerin homojen bir şekilde Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine biriktirilmesi sağlanmıştır. Üretim esnasında süreç gazı olarak %99,9999 saflıkta Air Products marka argon reaktif gaz olarak ise %99,9996 saflıkta Air Products marka oksijen gazı kullanılmıştır. Üretim daha önce gerçekleştirilen laboratuvar çalışmalarından elde edilen kazanımlar sonucunda

0,4/2 sccm O₂/Ar gazı akışında gerçekleştirilmiştir. Bu sayede, hedef vanadyum malzemesi kontrollü bir şekilde oksitlenerek alttaşlar üzerine biriktirilmiştir. Üretimde 70 W vurmali DC (Pulsed DC, PDC) güç kullanılmıştır. Üretimler vurmali DC parametresi olarak 50 kHz-5 µs yani % 25 çevrim sayısı şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.1 Üretimde kullanılan proses parametreleri

Proses No	Güç (W)	Uygulanan Voltaj (V)	Uygulanan Akım (mA)	Açı (derece)	Üretim Basıncı (Torr)	Gaz Akışı (sccm)	Biriktirme Hızı (nm/sec)	Biriktirme Süresi	Film Kalınlığı (Å)	Z (mm)	Dönme hızı (rpm)	Üretim Öncesi Basıncı (mTorr)	ARC (Mic/Hard)	Pulse F (kHz)	Pulse T (us)
Ön Temizlik	70	326/328/331 /333	22/21/21/21	21	3,30E-03	2 Ar	0,035	900	-	50	60	6,70 E-09	0/0	50	5
VOx üretim	70	327/332/337 /338/339/339/340	21/21/21/21 /21/21/21	21	3,30E-03	2 Ar 0,40 O ₂	0,035	2857	100	50	60	1,40 E-08	0/0	50	5

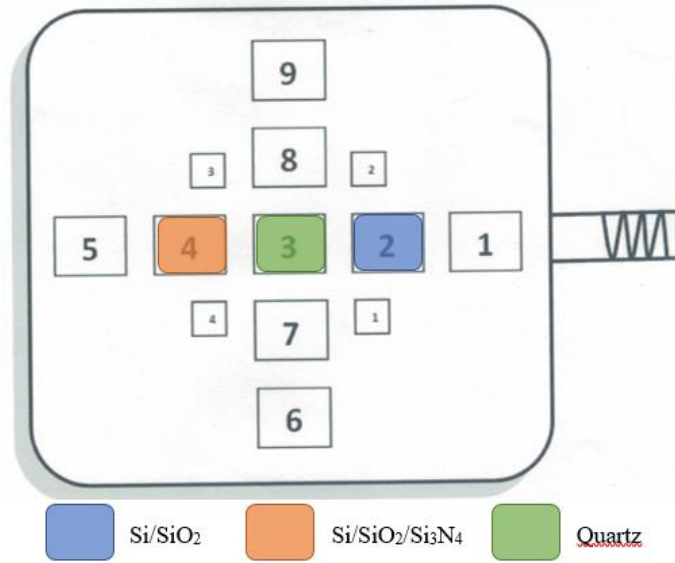
Tablo 5.1’de verilen üretim parametrelerinde filmler 0,40/2,00 O₂/Ar gaz akışı ile tahmini olarak 20 nm kalınlığında olacak şekilde üretilmiş filmlerin kalınlıkları XRR ve AFM ile belirlenmiştir. Belirlenen film kalınlıklarından üretim için geçen süre baz alınarak filmlerin biriktirme oranı 0,035 nm/saniye olarak belirlenmiş 100 nm film kalınlığına sahip olmak için 2857 saniye boyunca üretim yapılması gerektiği modellenerek hesaplanmıştır.

Her 100 nm kalınlığa sahip tavlama numune üretimi öncesinde üretim odasına yerleştirilen numune yüklenmemiş boş paslanmaz çelik numune tutucu kullanılarak 900 saniye boyunca üretim 2 sccm Ar gazı akışında yapılmıştır. Bu sayede, hem vakum odasındaki yabancı gazlar ve su buharı sistemden uzaklaştırılmış hem de vanadyum hedef malzemesinin yüzeyinde oluşan oksitin uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Üretim esnasında 70 W güç uygulamak için sistem tarafından uygulanan voltaj ve akım değerleri ön temizlik için her 5 dakikada bir, üretim için ise her 7 dakikada bir olacak şekilde not edilmiş tüm üretimlerin kontrolü sağlanmıştır.

5.3. Vanadyum oksit ince filmlerin tavlama

Her bir tavlama parametresi için Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülmüş filmlerden birer adet numune ısıtma süreçlerine tabi tutulmuştur. Tavlama esnasında numunelerin alttaş tutucuya yerleştirilme pozisyonları Şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.5 Tavlama esnasında tavlamanmamış numunelerin alttaş tutucuya yerleştirilme pozisyonu

Üretimde birbirine benzer elektriksel direnç, özdirenç ve TCR gösteren filmler Tablo 5.2’de belirlenen tavlama koşullarında ısıtılma işleminden geçirilmiştir. Tavlama esnasında uygulanan basınç değerleri vakum ortamı için $<1 \times 10^{-8}$ Torr, argon ve azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlamlar için ise $1,5 \times 10^{-1}$ Torr olarak uygulanmıştır. Gaz akışında gerçekleştirilen tavlamlar ise argon ve azot atmosferinde 5 sccm gaz akışı ile gerçekleştirilmiştir. Süreç esnasında bir tarafta gaz akışı ile içeri giren süreç gazı diğer tarafta vakuma almaya devam eden vakum pompası neticesinde sistemin basıncı 5×10^{-3} Torr olarak okunmuştur.

Tablo 5.2 Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VO_x filmlerin argon gazı atmosferinde tavlama sonucu elektriksel özelliklerinin değişimi

Sıcaklık	Si/SiO ₂			Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄			Quartz		
	Vakum	Azot	Argon	Vakum	Azot	Argon	Vakum	Azot	Argon
200 °C	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat
	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat
275 °C	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat	Sabit P 1 saat
	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat	Sabit P 2 saat

Tavlama esnasındaki atmosferik koşulların etkisini incelemek için tavlamların birbiriyle aynı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Isı iletimi termodinamik açıdan yüzde yüz verimle olmayacağı için alttaş üzerine temas ettirilerek tavlama odasına yerleştirilen termokupl ile VO_x ince filmler üzerindeki sıcaklık değerleri

ölçülmüştür. İnce filmlerin 200 °C ve 275 °C ye ulaşması için Magnetron Sıçratma Sistemine entegre edilmiş alttaş ısıtma sistemine (TDK-Lambda marka DC güç kaynağı ile kontrol edilebilir) uygulanması gereken sıcaklık belirlenerek tavlama koşulları vakum ortamında, azot ve argon gazı atmosferlerinde belirlenmiştir. Vakum ortamında, argon ve azot atmosferlerinde kapalı sistem ve gaz akışı olarak 200 °C ve 275 °C'ye ulaşmak için gerekli ısıtıcı sıcaklıkları Tablo 5.3'de verilmiştir. Bu sayede, ince filmlerin tavlama sıcaklıklarında farklılık olmaksızın tavlama atmosferinin ve ısı iletim mekanizmalarının 200 °C ve 300 °C için VO_x ince filmlerin yapı-özellik ilişkisi üzerine etkisini inceleme fırsatı elde edilmiştir.

Tablo 5.3 Vakum ortamında argon ve azot atmosferlerinde kapalı sistem ve gaz akışı altında 200 °C ve 275 °C'ye ulaşmak için gerekli ısıtıcı sıcaklıkları

Tavlama Koşulu	200 °C'ye ulaşmak için Isıtıcı Sıcaklığı	275 °C'ye ulaşmak için Isıtıcı Sıcaklığı
Vakum Ortamı	342	484
Azot Atmosferi (Kapalı Sistem)	348	489
Argon Atmosferi (Kapalı Sistem)	352	491
Azot Atmosferi (5sccm Gaz Akışı)	359	495
Argon Atmosferi (5sccm Gaz Akışı)	363	500

Tüm tavlamalar 200 °C ve 275 °C de gerçekleştirilmiş, ısınma hızı 5 derece/dakika olarak belirlenmiştir. Numunelerin bu sıcaklıklara ulaşma süreleri tavlama süresi olarak ihmal edilmiş ve bu sıcaklıklara ulaştıktan sonra 1 saat ve 2 saat süre ile tavlamalar gerçekleştirilmiştir.

5.4. VO_x ince filmlerin karakterizasyonları

Üretilen ve ısı iletme tabi tutulan numunelerin elektriksel karakterizasyonları dört nokta iğne tekniği (Four Point Probe, FPP) ile, yapısal karakterizasyonları ise X-ışını temelli teknikler ve Raman analizi ile, yüzey özellikleri ise Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy, AKM) ile belirlenmiştir.

5.4.1. Elektriksel karakterizasyonlar

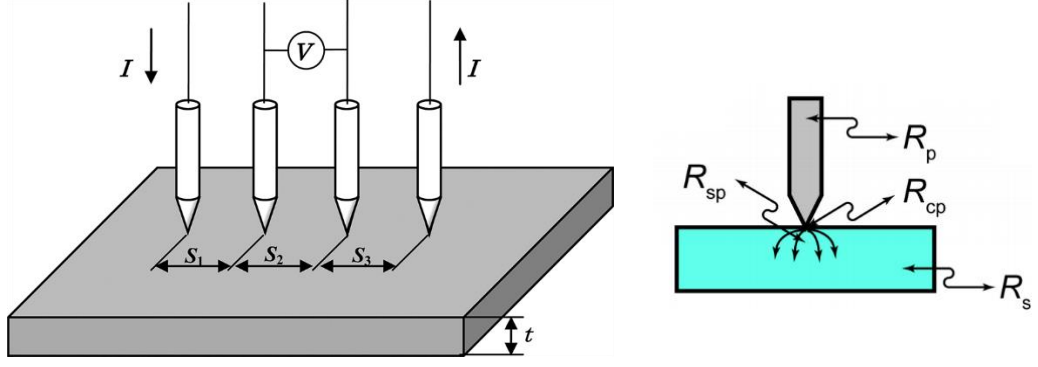
5.4.1.1. Dört nokta iğne tekniği

Üretilen VOx ince filmlerin elektriksel karakterizasyonları gösterilen Lucas Labs marka Pro4-4000 model dört nokta iğne tekniği ile gerçekleştirilmiştir (Bkz. Şekil 5.6). Sistemin sahip olduğu iğneler Osmiyum Karbür ve Tungsten malzemeden yapılmış olup iğneler arası mesafe 1,016 mm'dir. Kullanılan FPP tekniğinde sistemin ölçüm yapabildiği elektriksel direnç aralığı 1 mΩ ve 1 MΩ arasındadır.



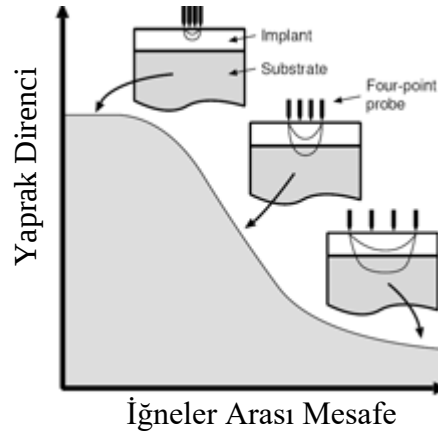
Şekil 5.6 Lucas Labs marka Pro4-4000 model Dört Nokta İğne Tekniği (Anadolu Üniversitesi, İnce Film Laboratuvarı)

Dört nokta iğne tekniği ince filmlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir. FPP yönteminin çalışma düzeni Şekil 5.7'da gösterilmiştir. Dört nokta iğne tekniğinde kullanılan temel prensip aralarında eşit mesafe bulunan dört probun ölçüm yapılacak numune üzerine temas ettirilerek dıştaki iki prob ile film üzerine verilen sabit akımda, ortadaki iki probdan okunan voltaj değerlerin belirlenmesi ile filmin elektriksel karakterizasyonunun gerçekleştirilmesidir [48].



Şekil 5.7 Dört Nokta İğne Tekniği düzeni ve iğne ve film üzerinde meydana gelen dirençler [48]

Şekil 5.7’da ince filmlerin yüzey direnci ölçümü sırasındaki iğnelerin düzeni gösterilmiştir. Dış tarafta bulunan iğnelerden akım verilirken, ortadaki iki iğneden ise gerilim ölçülmektedir. İğneler arasındaki S_1 , S_2 ve S_3 mesafeleri eşittir. İğneler arası mesafe filmin yaprak direnci üzerinde etki etmektedir. İğneler arası mesafenin azalması ile filmde daha yüzeyssel tarama yapılabilir (Bkz. Şekil 5.8).



Şekil 5.8 Dört Nokta İğne Tekniği’nde iğneler arası mesafenin filmlerin yaprak direnci üzerindeki etkisi

FPP yönteminde kullanılan uçlar ölçüm almak için numune yüzeyine belirli bir kuvvet ile bastırılması gerekir. Bu sebeple, üretilen filmlerin yüzeyinde çok şiddetli olmasa da film üzerinde deformasyon yaratması ve filmi zedelemesi bu yöntemin dezavantajı olarak söylenebilir. Buna rağmen her ölçüm için sürekli kalibrasyonlara ihtiyaç duymayan FPP yöntemi yarıiletken endüstrisinde elektriksel karakterizasyonların gerçekleştirilmesinde yıllardır kullanılan ölçüm tekniklerinden biri olarak öne çıkmaktadır.

5.4.1.2. Sıcaklığa Bağlı Direnç Sabiti (TCR) ve Hesaplanması

Elektriksel Direncin Sıcaklık Sabiti (Temperature Coefficient of Resistance, TCR) direnç değerlerinin birim sıcaklık başına değişim miktarını yani direncin sıcaklığa bağlı değişim katsayısını ifade etmektedir. TCR α ile gösterilir ve TCR değerinin belirlenmesinde FPP ölçümlerinden ve/veya Aktivasyon enerjisinden yararlanılır.

Elektriksel Direncin Sıcaklık Sabiti ölçümü FPP sisteminde ve bu sisteme entegre edilmiş sıcaklık kontrol ünitesi ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen ince filmlerin TCR değerlerini hesaplamak için,

$$\alpha(TCR) = -\frac{1}{R} \times \frac{dR}{dT} \quad (5.1)$$

$$\alpha(TCR) = -\frac{d(\ln R)}{dT} \quad (5.2)$$

denklemlerinden yararlanılmıştır [1,2]. Bu denklemlerde yer alan R yüzey direncini, T ise sıcaklığı ifade etmektedir.

Direnç ve TCR değerleri belirlenmek üzere FPP sistemine yerleştirilen VOx ince filmler üzerine ısıtma anında numunenin sıcaklığını ölçmek amacıyla termokupl yerleştirilmiş ve ısıtıcı 120 °C'ye ulaşana kadar sıcaklık artırılmıştır. Isıtıcının her 5 °C sıcaklık artışında numunenin ulaştığı sıcaklık değeri termokupldan okunup elektriksel özellikleri kaydedilmiştir. Aynı işlem numune oda sıcaklığına soğutulurken de uygulanmıştır. Uygulanan akım ve ölçülen potansiyel fark değerleri kullanılarak filmlerin ulaştığı her bir sıcaklık değerleri için direnç değerleri hesaplanmış, buradan TCR'ı bulmak için sıcaklık-ln(R) grafiği üzerinden eğim hesaplanarak TCR değerine ulaşılmıştır. Ölçümlerin 120 °C'ye kadar gerçekleştirilmesinin sebebi bu teknikte kullanılan probların bu sıcaklık değerinin üzerine çıkıldığında zarar görmesidir.

5.4.2. X-Işını temelli teknikler

X-ışınları, 0.125 ile 125 keV enerji aralığında, dalga boyu 10 ile 0,01 nm aralığında olan ve sinüs osilasyonu yapan elektromanyetik dalgalardır. X-ışını enerjisi ve dalga boyuyla ilgili olarak,

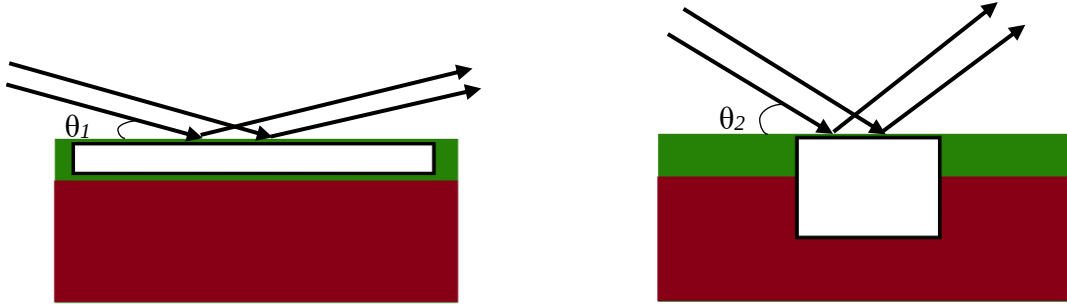
$$\lambda = \frac{12,4}{E} \quad (5.3)$$

şeklinde bir ilişki bulunur [49]. Burada λ ise dalga boyunu (Angström, Å), E ise x-ışını enerjisini (keV) ifade eder. X-ışınları, metal hedefin içinde elektronların uyarılmasıyla ortaya çıkmaktadırlar [50].

5.4.2.1. XRD ve GIXRD yöntemi

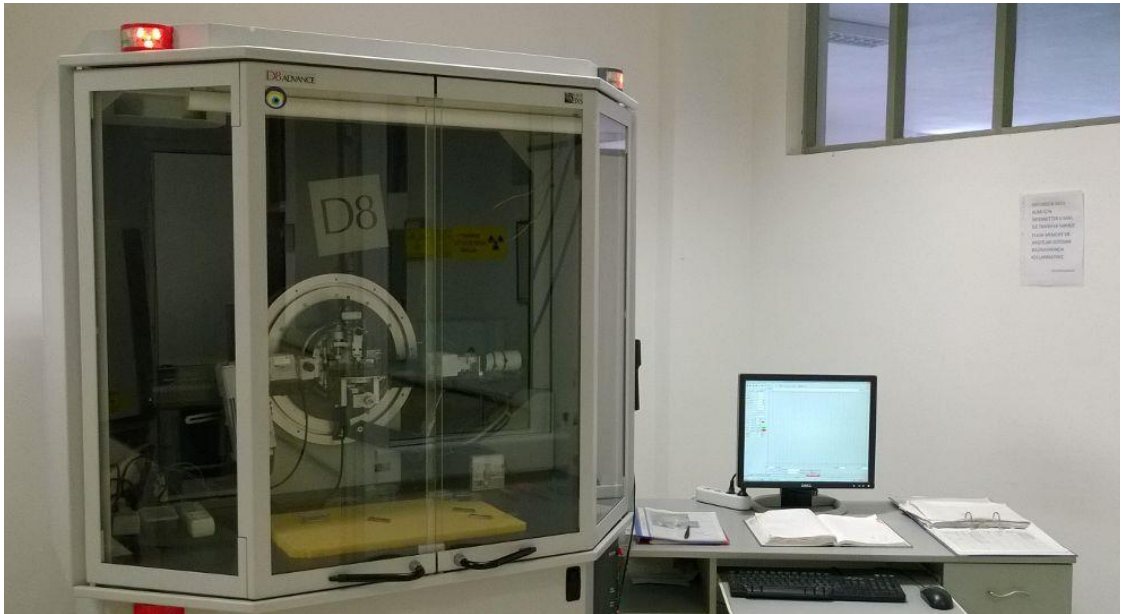
Sıyırma açısında X-ışını kırınımı (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD) tekniğinde X-ışınları numune yüzeyine çok küçük açılarla gönderilir. Böylelikle, film yüzeyinde yüzeysel bir tarama yapılır ve nano boyuttaki ince filmlerin yapısı incelenirken altta etkisi en aza indirilir [51].

XRD ölçümlerinde x-ışını tüpü ile dedektör karşılıklı olarak θ açısı ile hareket ederken yüzeyden difraksiyon olduğunda XRD kırınım deseninde pik gözlemlenir. GIXRD yönteminde ise x-ışını tüpü yüzeyle düşük açı ($0,1^\circ < \theta < 2^\circ$) yapacak şekilde sabitlenir ve dedektör tarama yapılacak açılarda hareket eder. Böylelikle, Şekil 5.9'da görüldüğü gibi film yüzeyi yüzeysel bir şekilde taranmış olur ve altta etkisi minimum seviyeye indirgenir.



Şekil 5.9 XRD ve GIXRD ölçümlerinde ölçüm geometrileri

Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen GIXRD ölçümleri Şekil 5.10'da verilen Bruker D8 Advance marka XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.10 Bruker D8 Advance XRD cihazı (Anadolu Üniversitesi, İnce Film Laboratuvarı)

5.4.2.2. XRR yöntemi

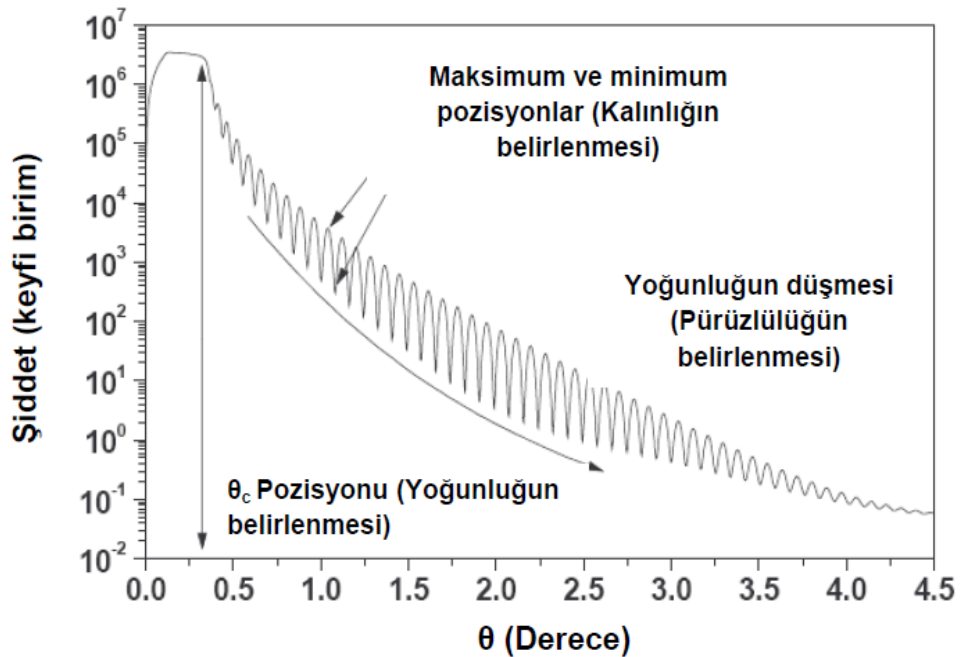
X-Işını Yansımaları (X-ray Reflectivity, XRR) yöntemi tabakaların elektron yoğunluğunu, tabaka kalınlığı ve pürüzlülüğünü belirlemekte kullanılan bir yöntemdir. XRR yöntemi numuneye temas etmeden ve yüzeye zarar vermeden ölçüm alınabilen bir yöntemdir.

XRR yönteminde farklı tabakaların kalınlıklarının belirlenmesi X-ışınının kırılma indisinin ortamdaki ortamdan ortama değişiklik göstermesiyle mümkün olmaktadır. X-ışınları için, numunenin kırılma indisi havanın kırılma indisinden daha düşüktür. Bu nedenle, X-ışının ortamdaki ortamdaki yansımaları için, kritik açıdan (θ_c) daha küçük geliş açısına sahip olması gerekir. Bu kritik açı θ_c ,

$$\frac{\theta_c^2}{\rho} = \frac{r_e \lambda^2}{\pi} \quad (5.4)$$

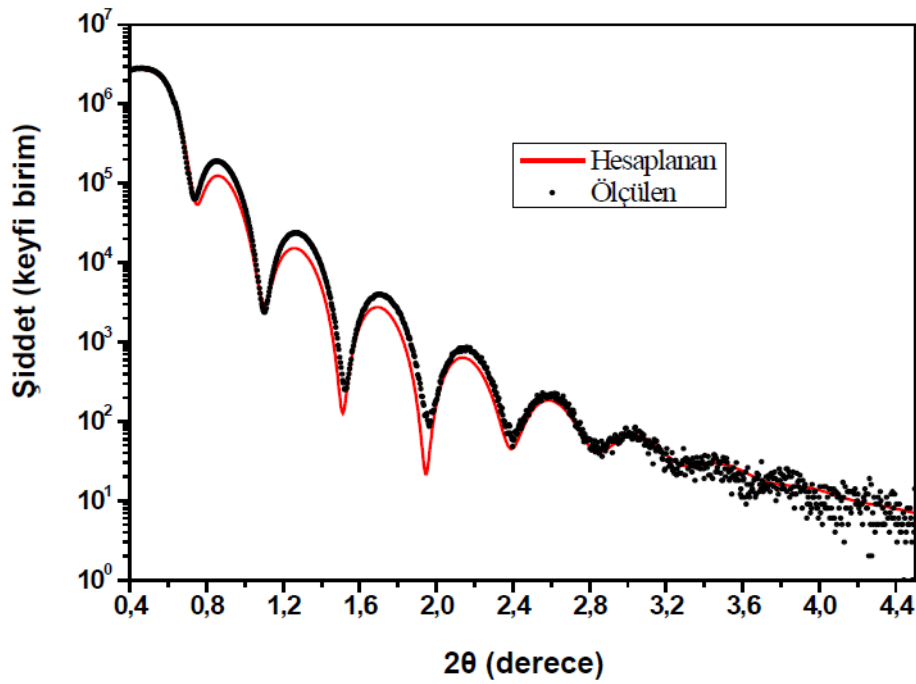
denklemleri ile belirlenir. Bu denklemde λ X-ışınının dalga boyunu, r_e ise elektron yarıçapını ($2,82 \times 10^{-15}$ m) ifade eder (Denklem 5.4). Gönderilen X-ışınının geliş açısı kritik açıdan büyük ise farklı ortamlarda ışığın kırılma ve yansımaları durumlarını ifade eden Fresnel yasaları geçerli olur [52].

X-Işını Yansımaları yönteminde gönderilen x-ışınlarının film ara yüzeylerinden yansımaları incelenmektedir [53]. Bu yöntem 200 nm'den daha ince kalınlıkta olan ince filmlerin kalınlık, yoğunluk ve yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesinde kullanılabilmektedir [52].



Şekil 5.11 XRR yöntemi ile ince filmlerin kalınlık, pürüzlülük ve yoğunluğunun belirlenmesi [52]

XRR ölçümlerindeki en büyük zorluk numunenin hizalaması esnasındadır. Bragg – Brentano geometrisine sahip XRD cihazında (Bruker D8) yatay ekseninde vakumlu tutucu ile sabitlenen numune z ekseninde haket eden goniometre ile x-ışını taraması yapılmış ve x ışınının numunenin tam ortasına düşeceği şekilde yükseklik taraması yapılmıştır. Daha sonra dedektör yansıma için gerekli kritik açıya yakın $2\theta = 0,4^\circ$ olacak şekilde Omega (ω) taraması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Rocking-Curve eğrisi ile numune hizalamasının doğruluğu teyit edilmiştir. Bu işlemin ardından gerçekleştirilen yansıma taraması ile Şekil 5.12’deki gibi XRR eğrisi elde edilmiş ve bu eğri üzerine Leptos programı aracılığıyla gerçekleştirilen Fourier dönüşüm yöntemi ile ince filmlerin kaplama kalınlıkları belirlenmiştir.

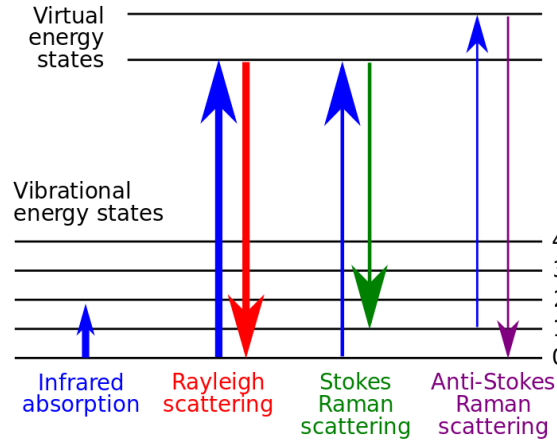


Şekil 5.12 VOx ince filmlerin XRR eğrisi ile Fourier dönüşümü yapılarak film kalınlıklarının belirlenmesi

5.4.3. Raman spektroskopisi

Raman tekniği, gelen ışığın malzemenin içerisinde farklı modlarda titreşen moleküllerle etkileşmesi sonucu enerjisinde değişim meydana gelerek saçılması prensibine dayanır [54]. Işığın malzeme ile etkileşmesi sonucu gerçekleşen saçılmaların çok büyük bir kısmı elastik saçılma değildir. Bu ışınların ancak çok azı inelastik olarak saçılır. Eğer gelen ışın enerjisini kaybederek daha düşük bir frekansta saçılıyorsa bu tür saçılmalara Stokes saçılması, eğer frekansında artış meydana geliyorsa bu tür saçılmalara anti-stokes saçılması denir (Şekil 5.13). Raman spektrumu numune üzerine düşürülen

lazerin saçılması sonucu frekans değerinde meydana gelen bu sapmaları gösterir. Bu spektrumda kristal ve amorf fazların karakteristik pikleri gözlenir. Dolayısıyla Raman analizi farklı kristal ve amorf bileşiklerin analizinde kullanılmaktadır. Bu yöntem ile XRD yönteminden farklı ve avantajlı olarak eser miktarda bulunan fazların analizi yapılabilmektedir [54-56].



Şekil 5.13 Raman cihazının çalışma prensibi [55]

Filmlerin Raman yöntemi ile karakterizasyonunda kullanılan lazerin gücü, uygulama süresi gibi parametreler elde edilen spektrumdaki piklerin şiddetini önemli bir şekilde etkilemektedir. Lazere uzun süre maruz kalan numunelerin lokal olarak ısındığı ve bu bölgelerde faz dönüşümü geçirdiği düşünüldüğü için bu ölçümlerde numunede minimum düzeyde faz dönüşümü gerçekleşecek koşullarda ölçümlerin alınması gerekir [54, 57].

Filmlerin Raman yöntemi ile karakterizasyonlarında Şekil 5.14’de gösterilen Witec Alpha 300R marka eş odaklı (confocal) Raman cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 532 nm dalga boylu, yeşil renkli, He-Ne lazer kaynağı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 50X büyütme oranına sahip objektif lens ile alınmış lazer gücü olarak 10 mW değeri belirlenmiştir. Lazer gücünün 10 mW olarak belirlenmesinde gerek literatürde gerçekleştirilen vanadyum oksit ince film çalışmaları gerekse numunenin lazer ışınından lokal olarak minimum seviyede ısınması sağlayarak bu esnada faz dönüşümü gerçekleşmeyecek şekilde ölçümler alınmasının sağlayacak parametrelerin belirlenmesi etkili olmuştur [57, 58].



Şekil 5.14 Witec Alpha 300R Raman Cihazı (Anadolu Üniversitesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, Mikro ve Nano Aygıtlar Laboratuvarı)

Raman ölçümlerinde biriktirme süresi (integration time) 30 saniye, biriktirme miktarı olarak ise 2 olarak belirlenmiştir. Başka bir ifade ile 30 saniye süre ile gerçekleştirilen 2 ölçümün ortalaması alınarak Raman Spektrumu elde edilmiştir. Elde edilen spektrumlar Project FOUR 4.1. programı ile analiz edilmiş, ilgili grafikler bu programdan alınarak Origin Pro 8 programı ile birbiriyle kıyaslama yapabilmek amacıyla birbiriyle aralık (offset) verilerek çizdirilmiştir. Raman spektrumundan elde edilen veriler vanadyum oksit bağlarının titreşim gösterdiği $90 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ aralığında analiz edilmiştir.

Literatürdeki vanadyum oksit fazlarının göstermiş olduğu Raman kayma frekansları Tablo 5.4, Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'de verilmiştir.

Tablo 5.4 Literatürdeki VO_2 'nin göstermiş olduğu Raman kayma frekansları (cm^{-1})

VO_2					
[59]			[60]		
Vanadyumun oksitlenmesi	V_2O_5 indirgenmesi	Reaktif sıçratma	1*	2*	3*
144	142	142	140	193	196
193	191	193	192	223	225
223	223	223	223	262	610
260	260	260	260	342	
308	308	308	308	386	
334	334	334	338	398	
389	389	389	387	440	
497	437	497	395	480	
613	611	612	440	498	
			482	581	
			497	614	
			588	662	
			613	829	
			661		
			823		
1* Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi ile 500°C altta sıcaklığında üretim					
2* 400°C de tavllanmış oda sıcaklığına soğutulmuş VO_2					
3* 450°C de tavllanmış oda sıcaklığına soğutulmuş VO_2					

Tablo 5.5 Literatürdeki V_2O_5 'in göstermiş olduğu Raman kayma frekansları (cm^{-1})

V_2O_5					
[59]			[60]		
Vanadyumun oksitlenmesi	V_2O_5 indirgenmesi	Reaktif sıçratma	1*	2*	3*
145	145	145	102	100	101
195	195	195	145	144	145
284	284	284	197	282	284
303	303	303	284	304	303
405	405	405	304	405	405
483	700	483	405	529	483
528	996	701	481	700	528
701		992	528	995	702
			700		996
			995		
1* 500°C de tavllanmış oda sıcaklığına soğutulmuş V_2O_5					
2* 400°C de tavllanmış oda sıcaklığına soğutulmuş V_2O_5					
3* 450°C de tavllanmış oda sıcaklığına soğutulmuş V_2O_5					

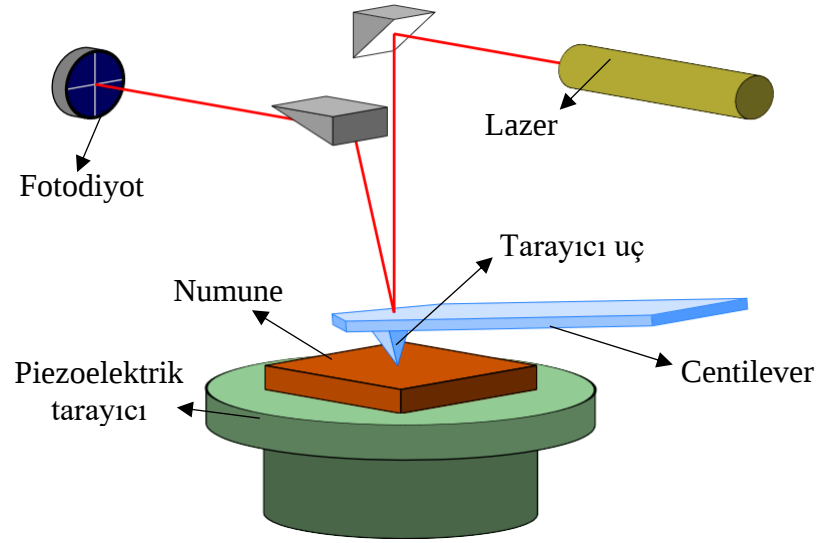
Tablo 5.6 Literatürdeki V_2O_3 , V_2O_5 ve stabil olmayan VO_x fazlarının göstermiş olduğu Raman kayma frekansları (cm^{-1})

V ₂ O ₃	V ₆ O ₁₃				VO _x
[59]	[59]			[61]	[60]
V ₂ O ₅ indirgenmesi i	Vanadyumun oksitlenmesi	V ₂ O ₅ indirgenmesi	Reaktif sıçratma		450°C' de tavlanmış
225	167	167	161	94	165
293	845	846	838	137	787
504	880	881	875	188	845
576	936	1033	925	275	881
	992		978	300	912
	1033		1025	403	934
				475	1031
				520	
				684	
				990	

*VO_x olarak adlandırılan Raman kayma frekansları stabil olmayan vanadyum oksit piklerini ifade etmektedir.

5.4.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu Binnig, Gerber ve Quate tarafından 1986 yılında geliştirilmiştir [62]. Atomik Kuvvet Mikroskobu'nun çalışma mekanizması Taramalı Tünelleme Mikroskobu'na (Scanning Tunneling Microscopy, STM) benzemektedir [63]. STM'den farklı olarak olduğu gibi prob ucunun yüzeye olan mesafesini ölçmek için elektron tünel akımı kullanmak yerine numune ile probun arasındaki etkileşimiyle oluşan kuvvet (10×10^{-11} - 10×10^{-6} Newton) nedeniyle probun sapma miktarını ölçer. AKM'de tarama yapan iğne cantilever denilen yaya sabitlenmiştir. Lazer kaynağından gelen cantilever üzerine yansıtılan ışın fotodedektörde merkez konumuna getirilir. Cantilever ve buna bağlı tarama yapan uç kendi rezonans frekansında osilasyon yapar. Probun numune yüzeyine yaklaşması sonucu oluşan kuvvetler sonucu cantileverın osilasyon frekansında azalma meydana gelir. Geridöngü mekanizması osilasyon şiddetini sabit tutmak için probun yüksekliğini değiştirir. Bu değişimler cantileverdan yansıyan lazer ışınının fotodiyot üzerinde sapmasına neden olur. Numune üzerinde dolaşan uç ve buna bağlı olarak fotodiyot üzerinde lazerin göstermiş olduğu yansımanın miktarına bağlı olarak numune yüzeyi hakkında topografik bilgi edinilmiş olur [63-65]. Atomik Kuvvet Mikroskobu çalışma mekanizması Şekil 5.15'de verilmiştir.



Şekil 5.15 Atomik Kuvvet Mikroskobu çalışma mekanizması [66]

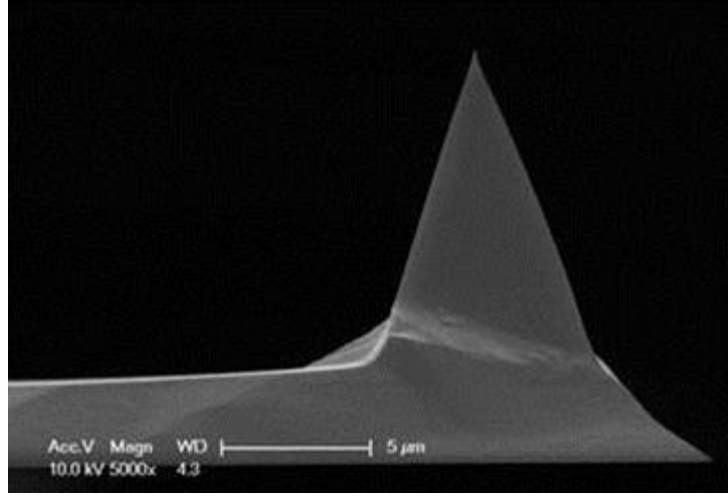
Üretilen ve tavlama işlemine tabi tutulan VOx ince filmlerin yüzey özellikleri Atomik Kuvvet Mikroskobu yöntemi ile belirlenmiştir. AKM ölçümleri Şekil 5.16’de verilen Veeco Nanoscope IV Multimode cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Filmlerin yüzey morfolojisi $1\mu\text{m}^2$ büyüklüğünde alanda atomik kuvvet mikroskobu (Veeco Nanoscope IV Multimode) ile “tapping mode” kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 5.16 Atomik Kuvvet Mikroskobu cihazının görüntüsü (Anadolu Üniversitesi, İnce Film Laboratuvarı)

AKM ölçümlerinde tarama yapacak tipin geometrisi elde edilen görüntü kalitesini etkilemektedir. Bu yüzden kullanılacak ucun yapılacak tarama işleminin türüne göre doğru bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında AKM ölçümleri tarama modunda ölçüm almak üzere SiN tipler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan SiN tipin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 5.17’de verilmiştir. SiN tipin AKM mekanizmasına yerleştirilmesi Şekil 5.18’de gösterilmiştir.



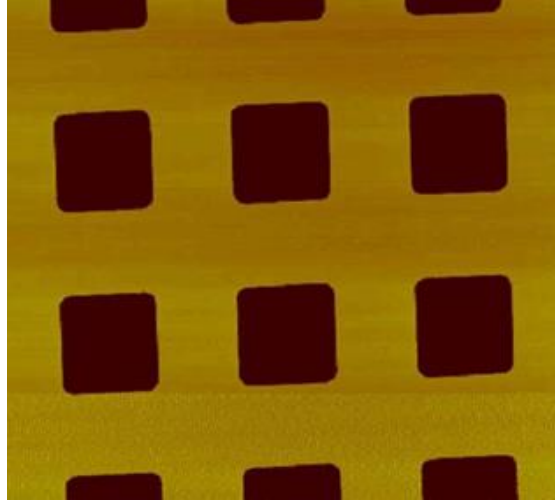
Şekil 5.17 SiN tipin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü [67]



Şekil 5.18 SiN tipin Atomik Kuvvet Mikroskobu tutucu mekanizmasına yerleştirilmesi

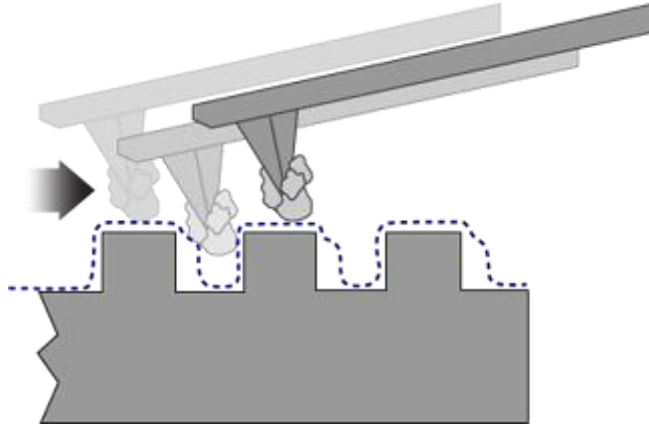
Tarama modu ile ölçüm alacak SiN tip (Bkz. Şekil 5.18) AKM mekanizmasına yerleştirildikten sonra lazer ayarı yapılarak fotodiyotta merkez konumuna getirilmiştir. Gerçekleştirilen ölçümlere Nanoscope Analysis v5.30r1 yazılımı kullanılarak ortalama tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğü analizleri yapılmıştır.

Atomik kuvvet mikroskobunu kalibre ederken kalibrasyon numunesi (calibration grid) tarama modunda görüntüsü alınmıştır. Kafes biçiminde örgü yapılarına sahip olan kalibrasyon numunesinin yüzey özelliklerinin doğru bir şekilde ölçüldüğüne emin olduktan sonra üretilen ve tavlanan nano ölçekli vanadyum oksit filmlerin atomik kuvvet mikroskobu ile görüntüsü alınmıştır.



Şekil 5.19 Atomik Kuvvet Mikroskobu kalibrasyon numunesinin AKM görüntüsü

Atomik kuvvet mikroskobu ile ölçüm yapılırken ortamdan bulunan ya da numune üzerinde bulunan toz parçacıkları üzerinden geçen AKM tipi bu parçacıkları üzerinde toplayarak hareketine devam eder. Parçacıkların tip üzerinde birikmesi sonucu tipin geometrisi bozularak hatalı ölçüm alınmasına sebep olur (Bkz. Şekil 5.20). Bu yüzden tipin üzerinde bulunan yabancı maddelerin tip üzerinden uzaklaştırılması gerekir. AKM tipi temizliğinde tip temizlik süngeri üzerinde gezdirilen tip üzerindeki istenmeyen partiküllerden arındırılır ve tekrar kullanılmak üzere hazırlanır.



Şekil 5.20 Atomik Kuvvet Mikroskobu tip ucunun kirlenmesi ve temizliği

6. DENEYSEL BULGULAR

Tez çalışması kapsamında vurmalı DC reaktif magnetron sıçratma yöntemi ile üretilen numuneler Tablo 6.1'e göre isimlendirilmiştir.

Tablo 6.1 Üretim aşamasında numunelerin isimlendirilmesi

V_	Üretim No	Seri No	Altaş Adı	Numune Altaş Pozisyonu
Vanadyum _ Serisi Adı	x	x	x	x

Örneğin VE-325-SiN numaralı üretim Vanadyum E serisi 3 numaralı üretimin 2 nolu serisinin 5 nolu üretim pozisyonunda Si/SiO₂/Si₃N₄ altaş üzerine yapılan kaplama için isimlendirilmiştir.

Gerçekleştirilen ısıtma işlemlerinde numunelerin isimlendirilmesi Tablo 6.2'ye göre yapılmıştır.

Tablo 6.2 Tavlama aşamasında numunelerin isimlendirilmesi

V_	Üretim	Tavlama	Tavlama	Altaş Adı	Tavlama	Tavlama	Tavlama
Seri	No-Seri-	No	Pozisyonu		Ortamı	Sıcaklığı	Süresi
adı	Pozisyon						(saat, h)
VT	x_x_x	X nolu	X	Si/SiO ₂	Vakum/Ar/N ₂	xxx °C	x h
Serisi		tavlama		Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄			
				Quartz			

Örneğin VT-312-24-SiN-Ar-200C-1h şeklinde isimlendirilen numune Vanadyum Tavlama Serisinde 3 nolu üretimin 1. serisinde 2 numaralı pozisyonda üretilen filmin 2 nolu tavlama 4 numaralı pozisyonda Argon gazı ortamında 200 °C de 1 saat tavlama yapılmış numuneye aittir.

6.1. Elektriksel Bulgular

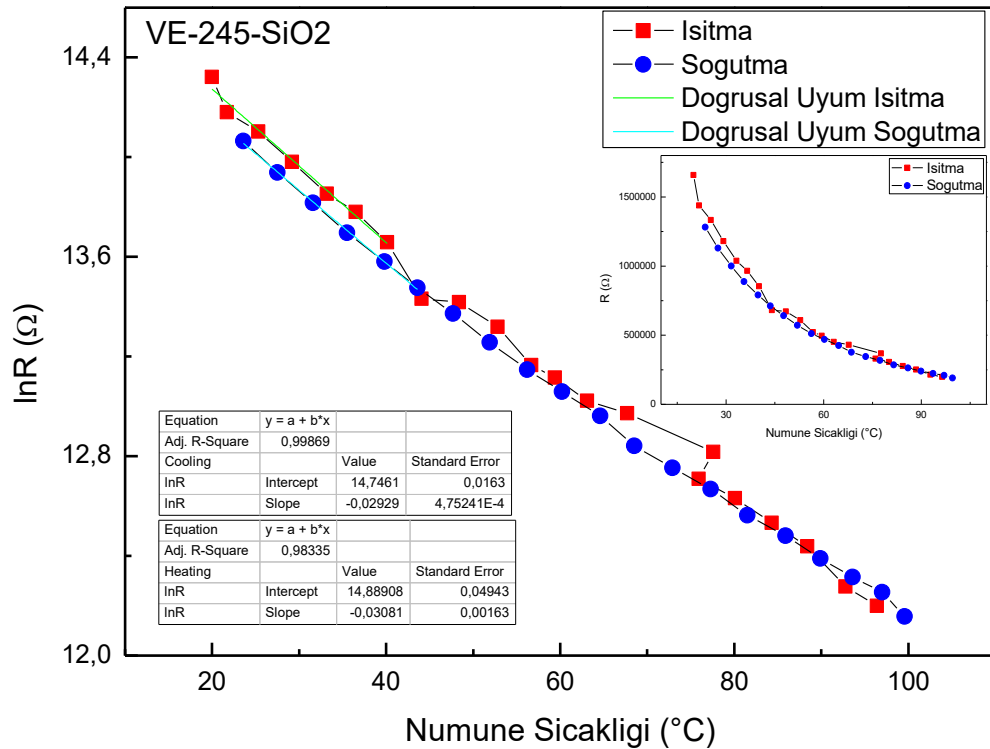
Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz altaşlar üzerine büyütülmüş vanadyum oksit ince filmlerin elektriksel özellikleri ve bu filmlerin vakum ortamında, azot ve argon gazı atmosferlerinde ısıtma işlemlerinin gerçekleştirilmesi sonucu elektriksel özelliklerinin değişimi dört nokta iğne tekniği ile belirlenmiştir. Dört nokta iğne tekniği ile gerçekleştirilen elektriksel karakterizasyonlar ile numunelerin elektriksel direnç ve öz direnç değerleri belirlenmiş, ln(R)-numune sıcaklığı grafiklerine altılan doğrusal uyum eğrilerinin eğimleri ile TCR değerleri hesaplanmıştır. TCR değerinin hesaplanmasında kullanılan doğrusal uyum eğrileri termal kameraların uygulama sıcaklıkları arasında kalan oda sıcaklığı ile 50 °C arasında direnç eğrileri ile lineer olarak eşleştirilmiştir. Tavlama yapılmamış numuneler ve vakum ortamında, azot ve argon atmosferlerinde ısıtma işleme

tabi tutulmuş numunelerin elektriksel özellikleri ve $\ln(R)$ -numune sıcaklığı grafikleri Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar için sırasıyla verilmiştir.

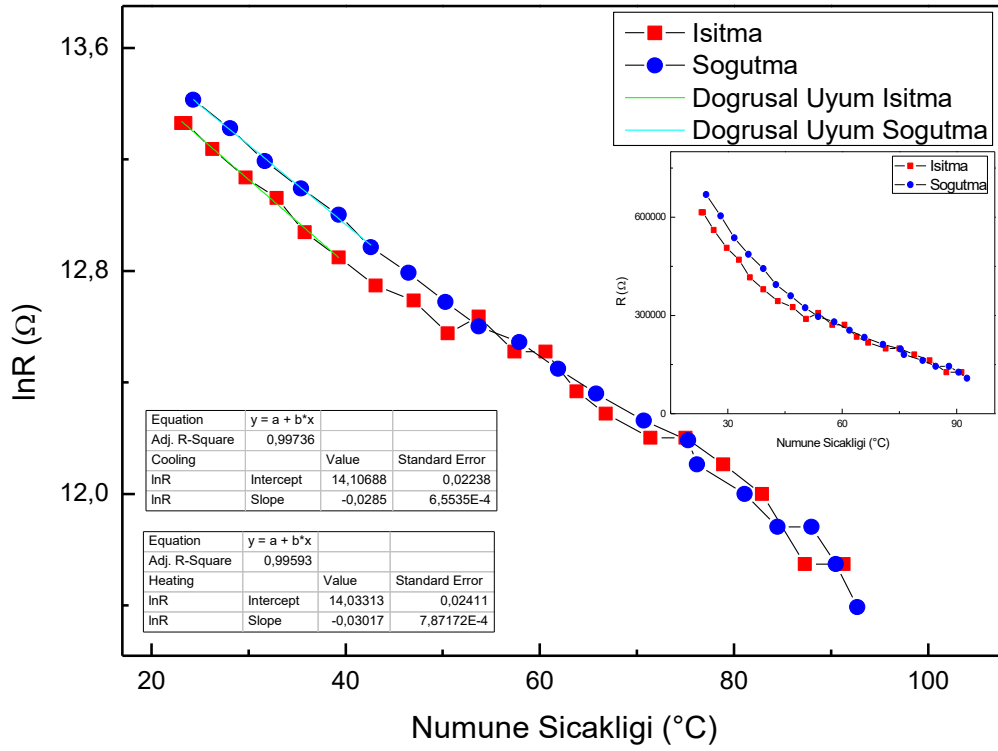
6.1.1. Tavlanmamış numunelerin elektriksel sonuçları

Bu bölümde, Bölüm 5.2’de belirtilen üretim koşulları altında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen herhangi bir ısıtma işlemi tabi tutulmamış numunelerin elektriksel özellikleri verilmiştir. Üretimlerin hepsi aynı vürmalı DC magnetron sıçratma sistemi üretim parametreleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu yüzden, filmlerin her bir alttaş grubu içerisinde birbiriyle aynı elektriksel özellikler göstermesi beklenmiştir. Ancak, gerçekleştirilen üretimler sonucu magnetron sıçratma vakum odacığının kondisyonunun değişmesi, sistemin bir miktar kirlenmesi ve üretimde gerçekleşen aksaklıklar vb. durumlar sebebiyle filmlerin elektriksel özelliklerinde farklılıklar tespit edilmiştir. Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen tavlanmamış numuneleri temsil edecek $\ln(R)$ – numune sıcaklığı grafikleri aşağıda sırasıyla verilmiştir.

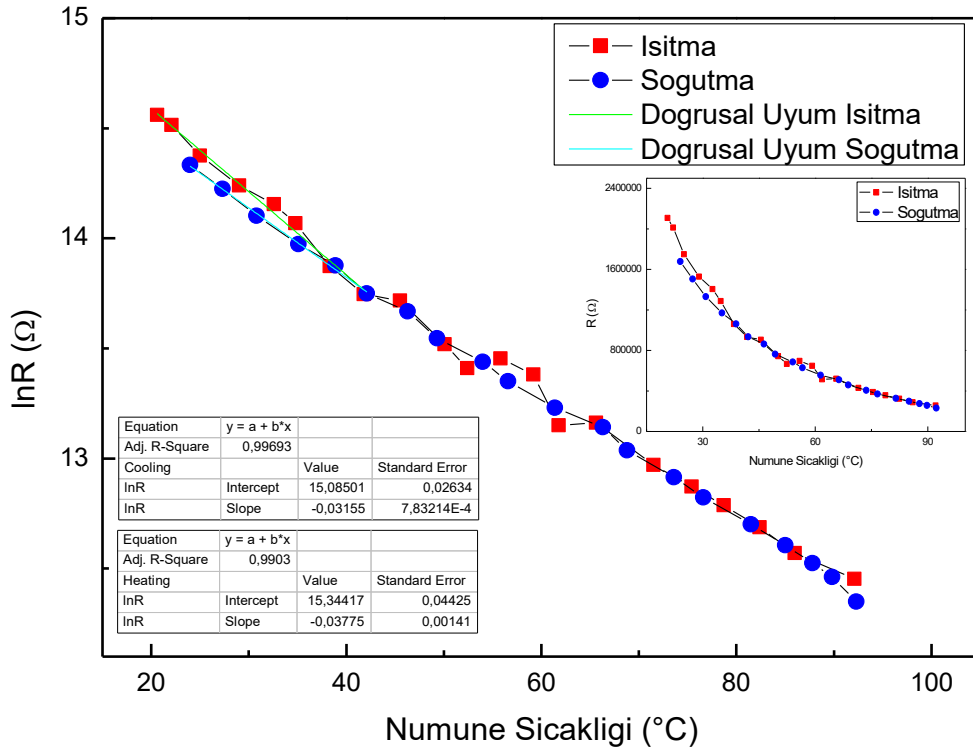
Isıl işlem öncesi tüm numunelerin elektriksel özellikleri tavlanmış numunelerin elektriksel sonuçları ile birlikte Tablo 6.3, Tablo 6.4 ve Tablo 6.5’de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 6.1 Si/SiO₂ alttaş üzerine 0,4/2 sccm O₂/Ar gaz akışı altında büyütülmüş VOx ince film numunesinin elektriksel sonuçları



Şekil 6.2 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine 0,4/2 sccm O₂/Ar gaz akışı altında büyütülmüş VOx ince film numunesinin elektriksel sonuçları



Şekil 6.3 Quartz alttaş üzerine 0,4/2 sccm O₂/Ar gaz akışı altında büyütülmüş VOx ince film numunesinin elektriksel sonuçları

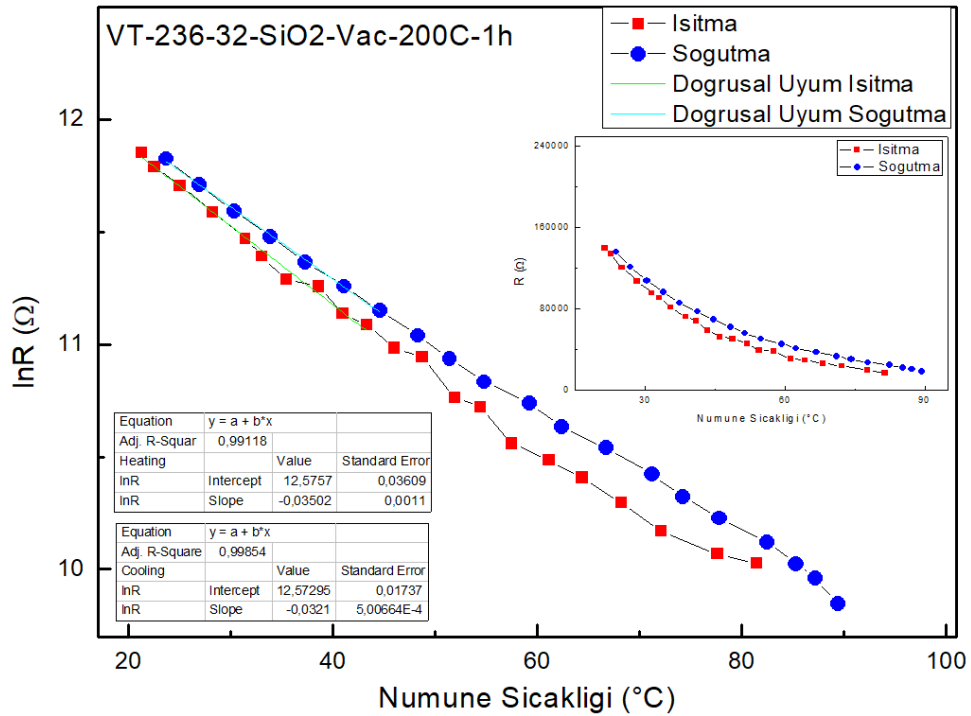
6.1.2. Vakum ortamında tavllanmış numunelerin elektriksel sonuçları

Vakum ortamında gerçekleştirilen ısıt işlemler sonucu Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülmüş vanadyum oksit ince filmlerin elektriksel direnç, öz direnç ve TCR değerlerinin değişimi Tablo 6.3’de verilmiştir.

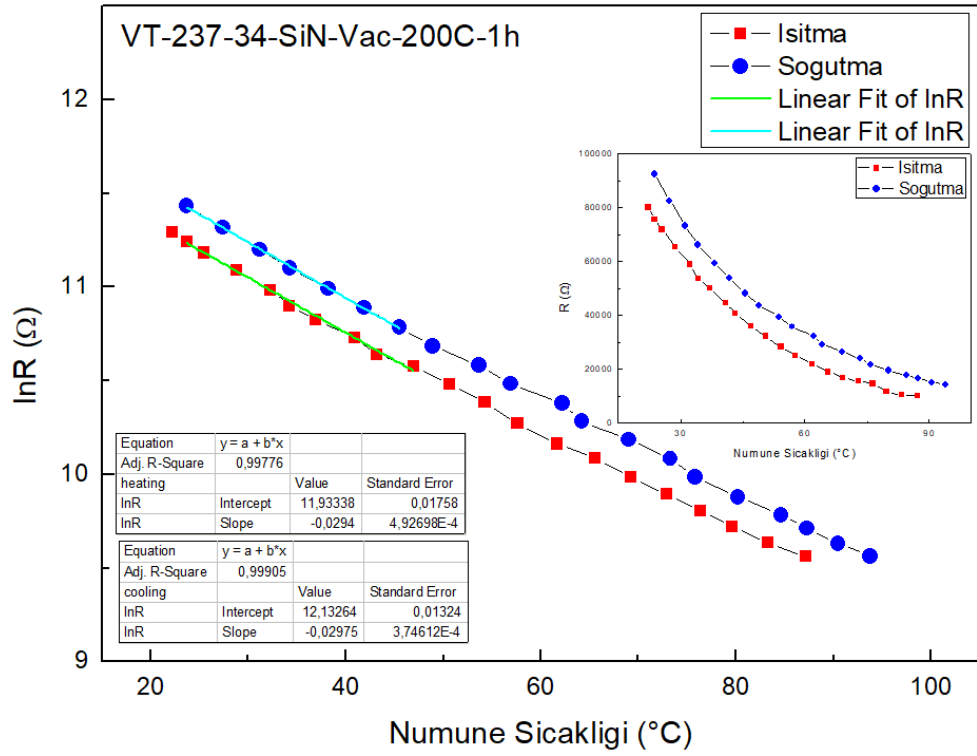
Tablo 6.3 Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin vakum ortamında tavlama sonucu elektriksel özelliklerinin değişimi

Numune	Tavlama Öncesi				Tavlama Sonrası			
	Direnç (Ω)	Özdirenç (Ωcm)	TCR (% °C ⁻¹)		Direnç (Ω)	Özdirenç (Ωcm)	TCR (% °C ⁻¹)	
			Isıtma	Soğutma			Isıtma	Soğutma
VT-236-32-SiO ₂ -Vac-200C-1h	534.560	53,45603	3,028	3,419	128.922	12,8923	3,502	3,210
VT-237-34-SiN-Vac-200C-1h	425.079	42,50791	2,940	2,975	96.246	9,62463	2,294	2,975
VT-Q2-33-Quartz-Vac-200C-1h	188.875	18,88752	2,327	2,395	26.870	2,68701	2,193	2,054
VT-239-42-SiO ₂ -Vac-200C-2h	619.407	61,94073	3,089	3,432	118.752	11,8753	3,038	2,926
VT-238-44-SiN-Vac-200C-2h	499.303	49,93032	3,635	3,265	80.467	8,04671	3,635	3,265
VT-Q3-43-Quartz-Vac-200C-2h	184.550	18,45504	2,338	2,401	26.039	2,60398	2,523	2,358
VT-224-12-SiO ₂ -Vac-275C-1h	614.196	0,061419	3,196	2,250	117	0,01172	0,533	0,508
VT-222-14-SiN-Vac-275C-1h	1.235.258	123,5258	3,291	3,512	99	0,00998	0,430	0,427
VT-Q4-13-Quartz-Vac-275C-1h	199.963	19,99631	2,274	2,349	168	0,01689	0,502	0,511
VT-231-22-SiO ₂ -Vac-275C-2h	588.786	58,87864	3,054	3,427	125	0,01257	0,780	0,756
VT-227-24-SiN-Vac-275C-2h	452.474	45,24743	2,692	3,098	107	0,01078	0,563	0,570
VT-Q5-23-Quartz-Vac-275C-2h	201.453	20,1453	2,281	2,357	182	0,01828	0,285	0,218

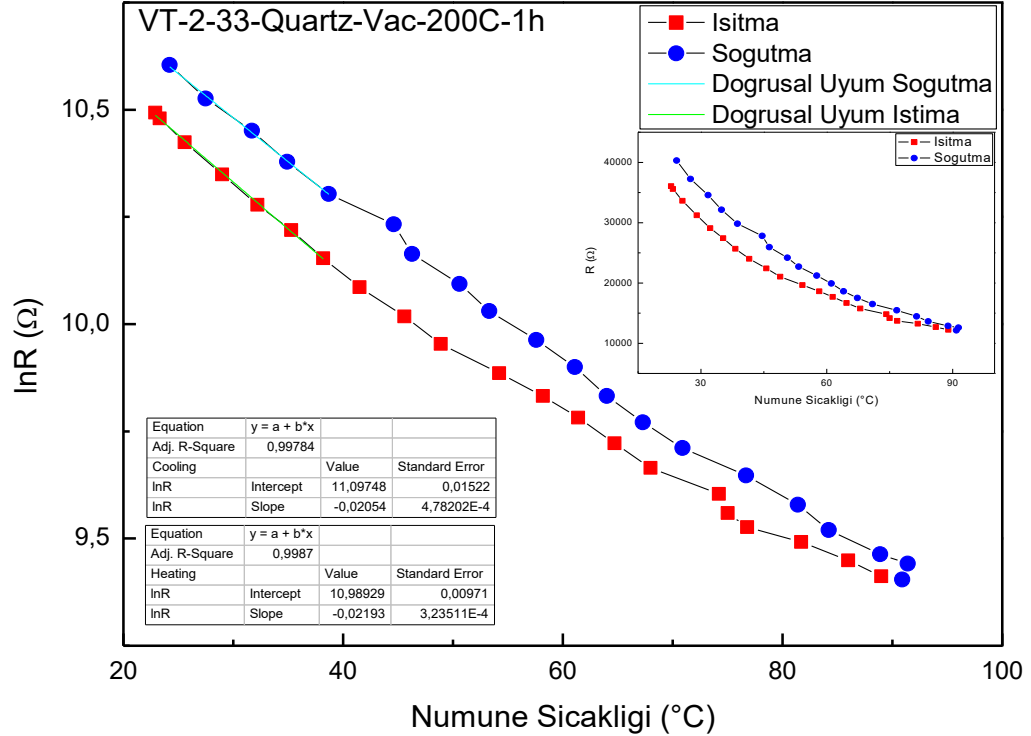
*Direnç ölçümlerinde ölçümsel hata oranı ölçümlerin tekrarlanabilirliği dikkate alındığında $\pm 5 \Omega$ olarak belirlenmiştir.
**TCR değerlerinin hesaplanmasında ise $\ln(R)$ -numune sıcaklığı grafiğinde atılan doğrusal uyum çizgisinin direnç değerleriyle eşleşmesindeki hata oranı ise % ± 2 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.4 Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

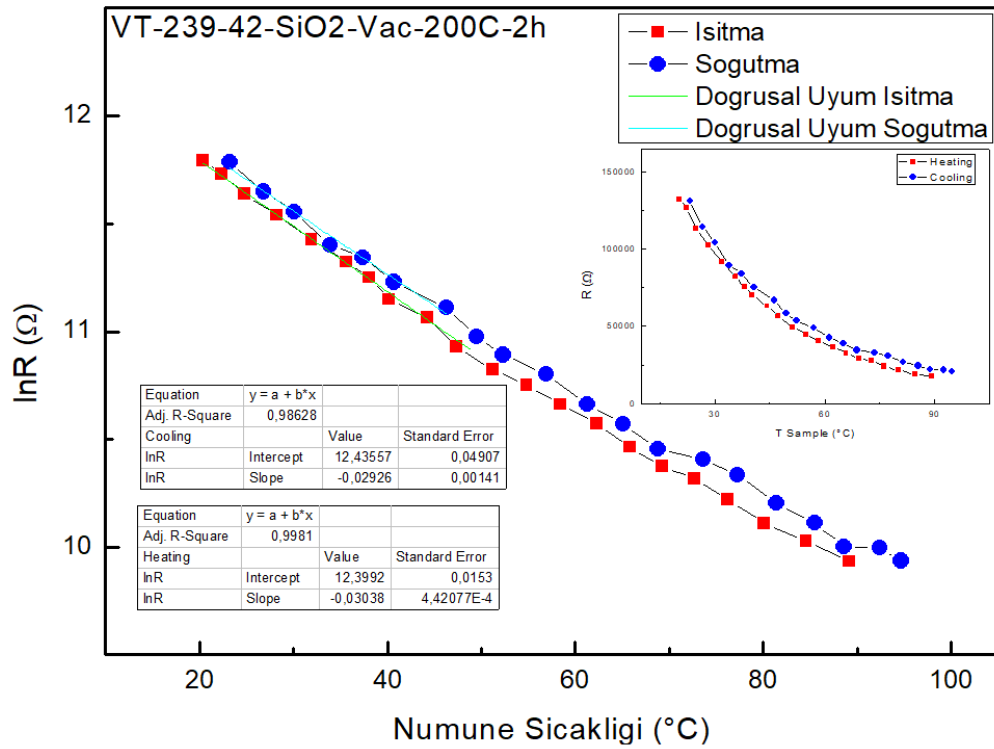


Şekil 6.5 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

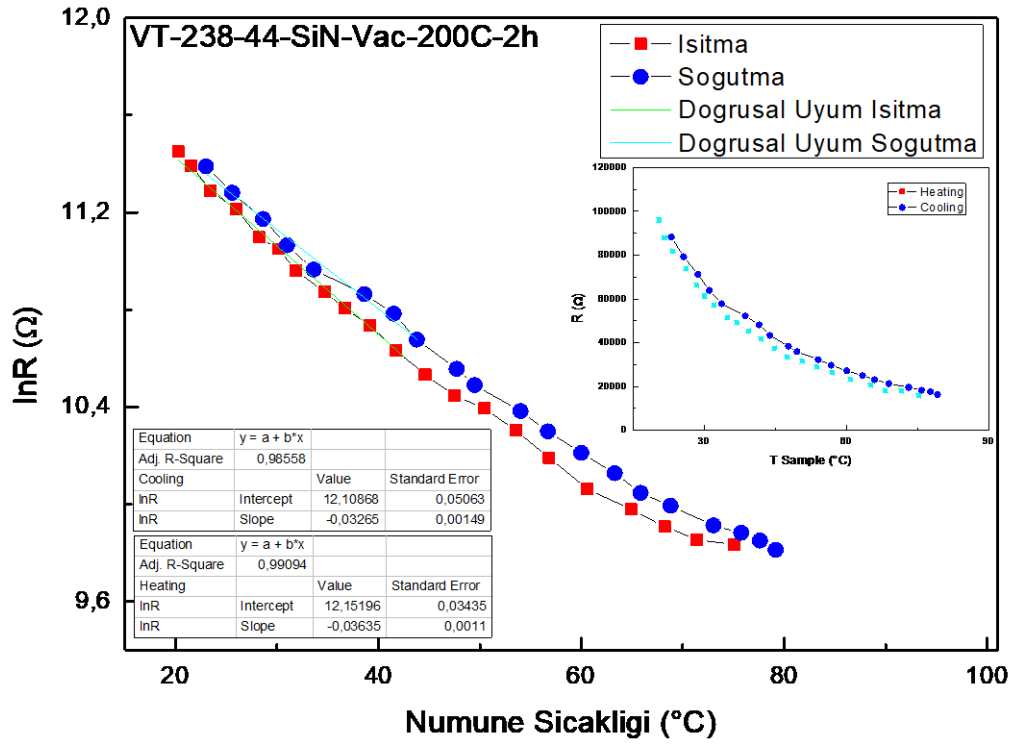


Şekil 6.6 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

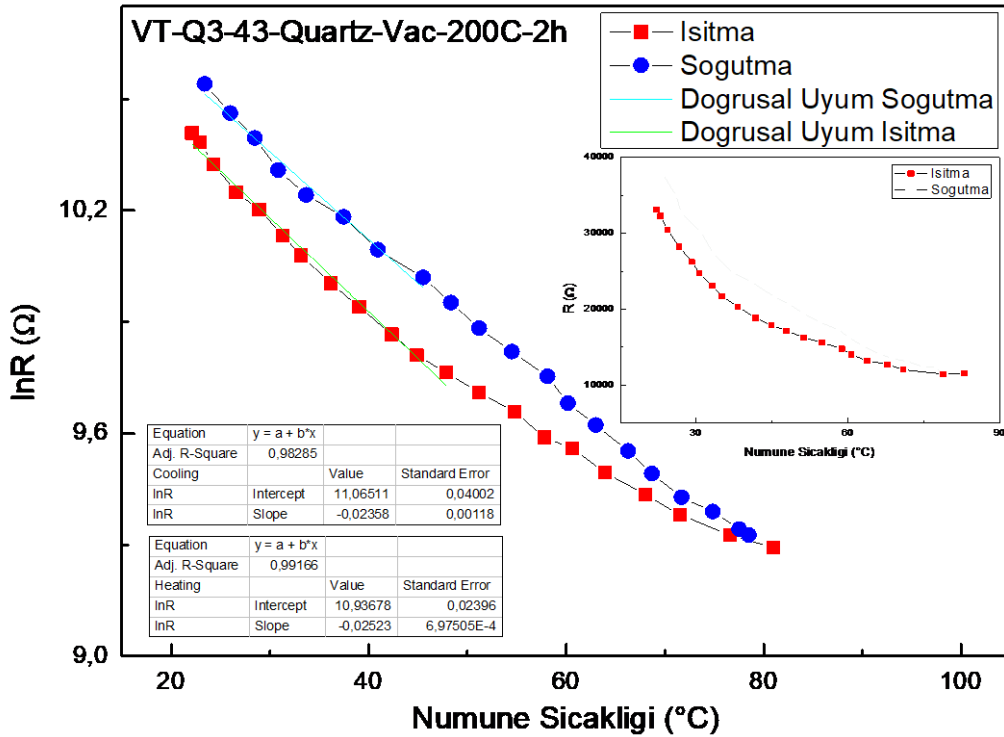
Vakum ortamında 200 °C’de 1 saat süre ile gerçekleştirilen tavlamlar sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen vanadyum oksit filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 535 kΩ, 425 kΩ ve 189 kΩ’dan 129 kΩ, 96 kΩ ve 27 kΩ’a düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde ise ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmler için sırasıyla 3,028 %°C⁻¹, 3,413 %°C⁻¹ ve 2,327 %°C⁻¹’den 3,766 %°C⁻¹, 2,304 %°C⁻¹, 2,193 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında ise Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar için sırasıyla 3,419 %°C⁻¹, 2,975 %°C⁻¹ ve 2,395 %°C⁻¹’den 3,21 %°C⁻¹, 2,975 %°C⁻¹, 2,054 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6.7 Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

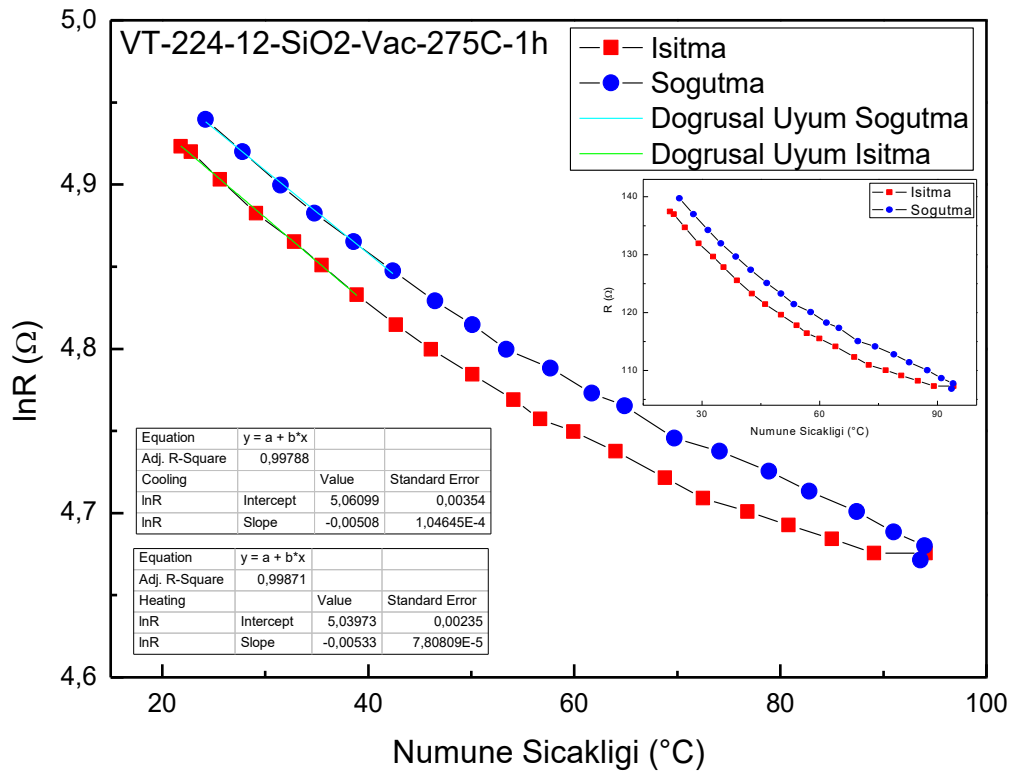


Şekil 6.8 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

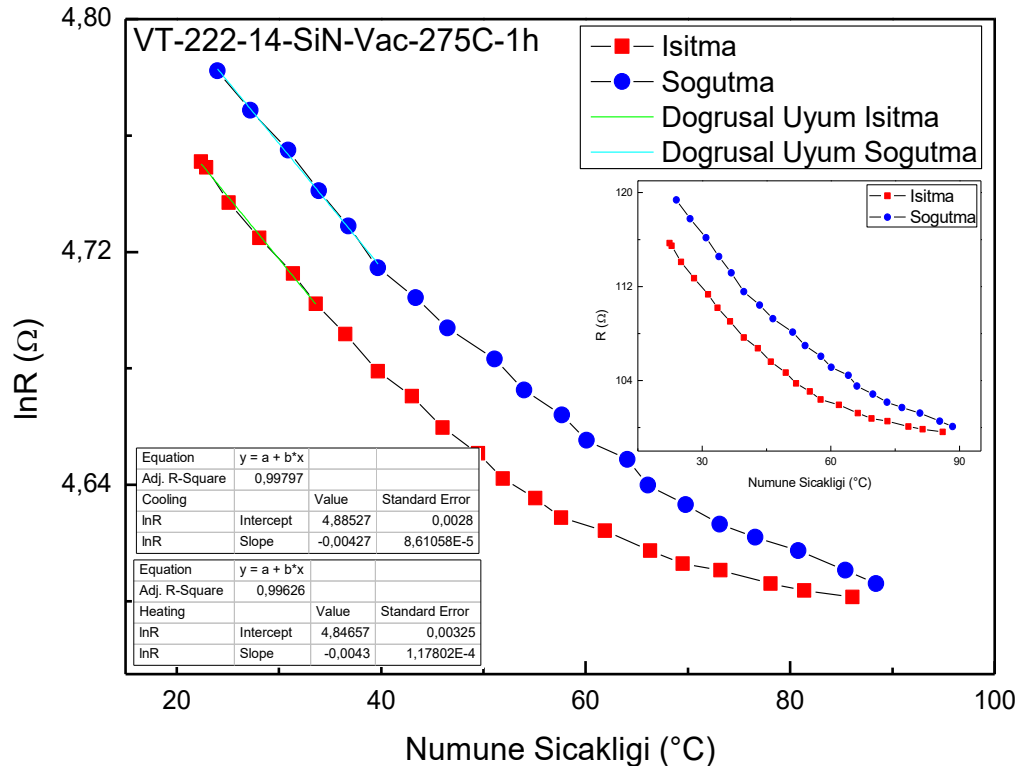


Şekil 6.9 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 200 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

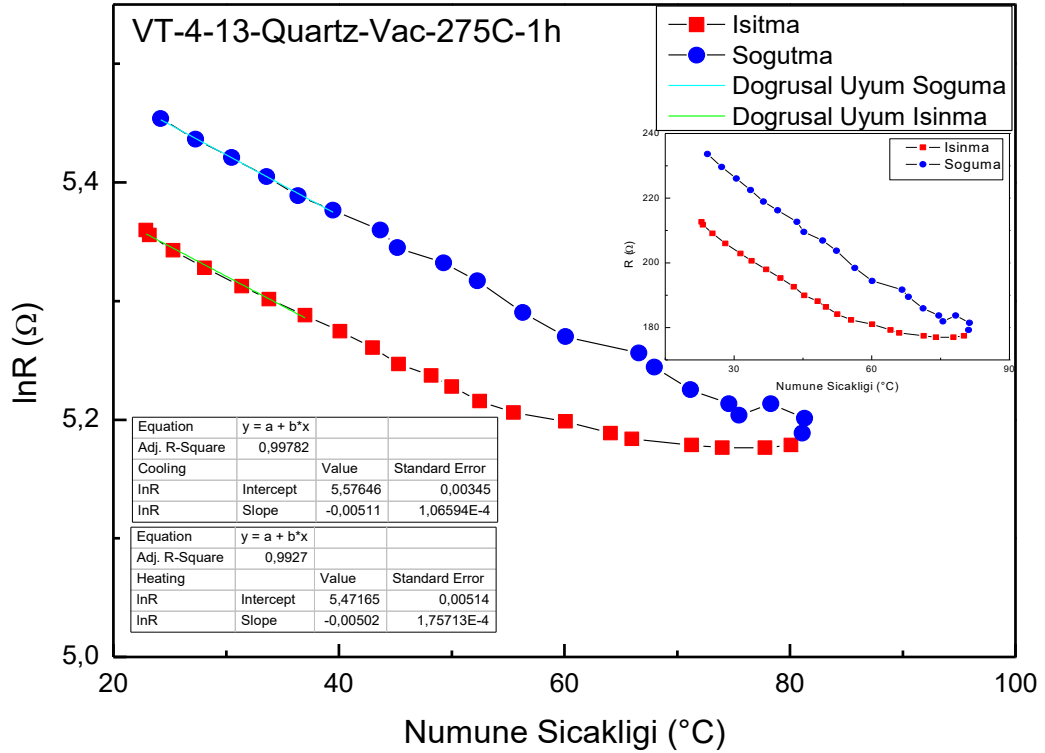
Vakum ortamında 200 °C’de 2 saat süre ile gerçekleştirilen tavlamlar sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşılar üzerine büyütülen VO_x filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 619 kΩ, 499 kΩ ve 185 kΩ’dan 119 kΩ, 80 kΩ ve 26 kΩ’a kadar düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde ise ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşılar için sırasıyla 3,192 %°C⁻¹, 3,541 %°C⁻¹ ve 3,132 %°C⁻¹’den 3,766 %°C⁻¹, 2,304 %°C⁻¹, 2,193 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşılar için sırasıyla 3,419 %°C⁻¹, 3,002 %°C⁻¹ ve 2,395 %°C⁻¹’den 3,21 %°C⁻¹, 2,975 %°C⁻¹, 2,054 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6.10 Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

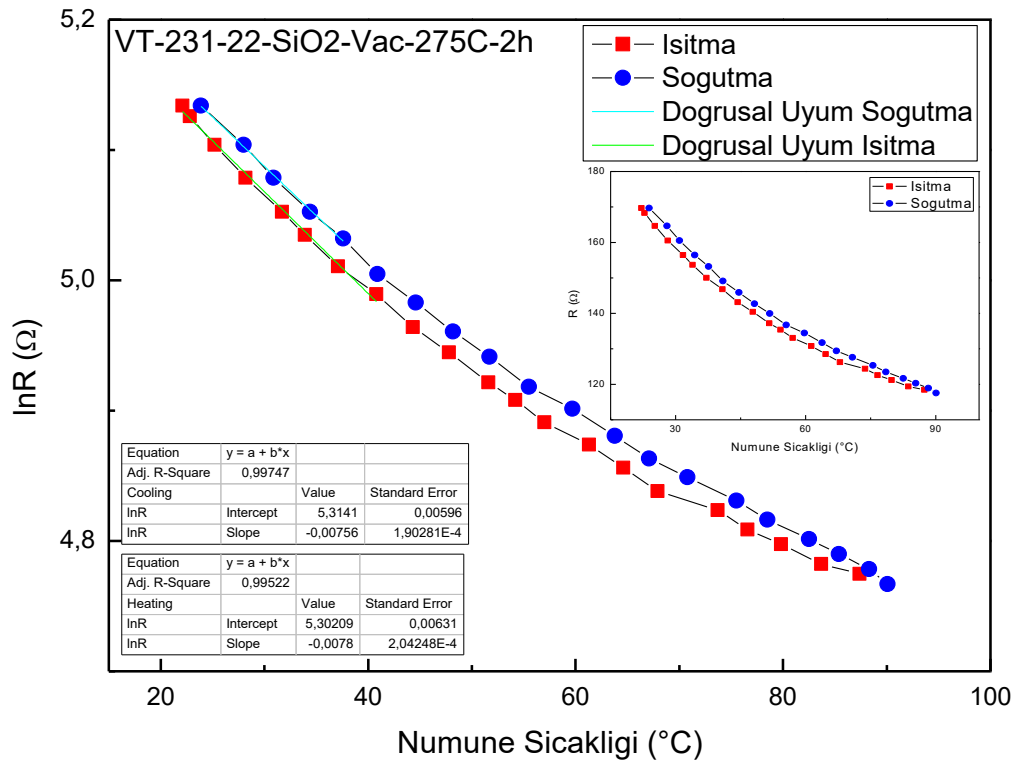


Şekil 6.11 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

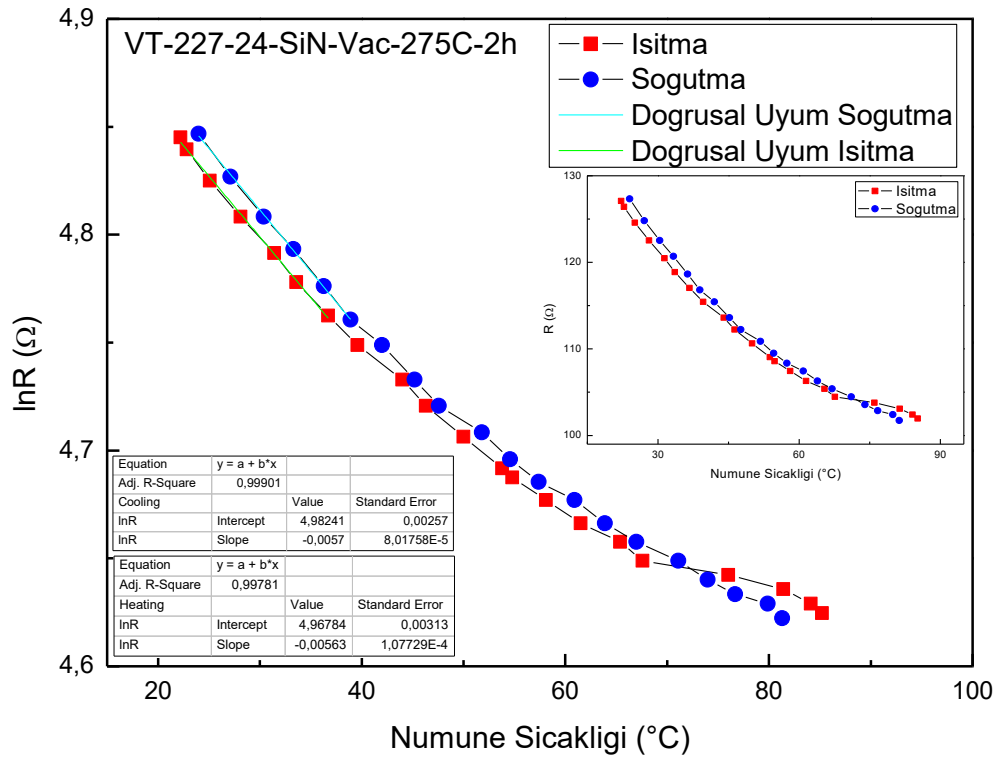


Şekil 6.12 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

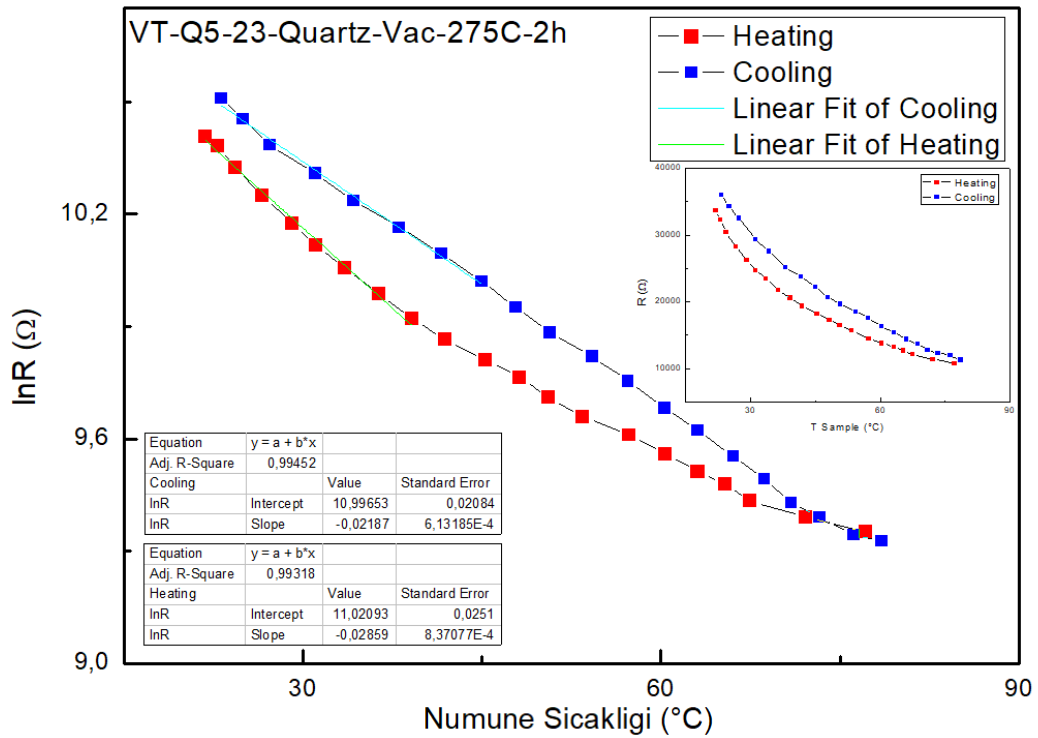
Vakum ortamında 275 °C’de 1 saat süre ile gerçekleştirilen tavlama sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşı üzerine büyütülen VO_x filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 614 kΩ, 1,235 MΩ ve 200 kΩ’dan 117 kΩ, 100 kΩ ve 169 kΩ’a düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde ise ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşı için sırasıyla 3,196 %°C⁻¹, 3,291 %°C⁻¹ ve 2,274 %°C⁻¹’den 0,533 %°C⁻¹, 0,430 %°C⁻¹, 0,502 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşı için sırasıyla 2,250 %°C⁻¹, 3,512 %°C⁻¹ ve 2,349 %°C⁻¹’den 0,508 %°C⁻¹, 0,427 %°C⁻¹, 0,511 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6.13 Si/SiO₂ alttaşı üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları



Şekil 6.14 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları



Şekil 6.15 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş vakum ortamında 275 °C'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

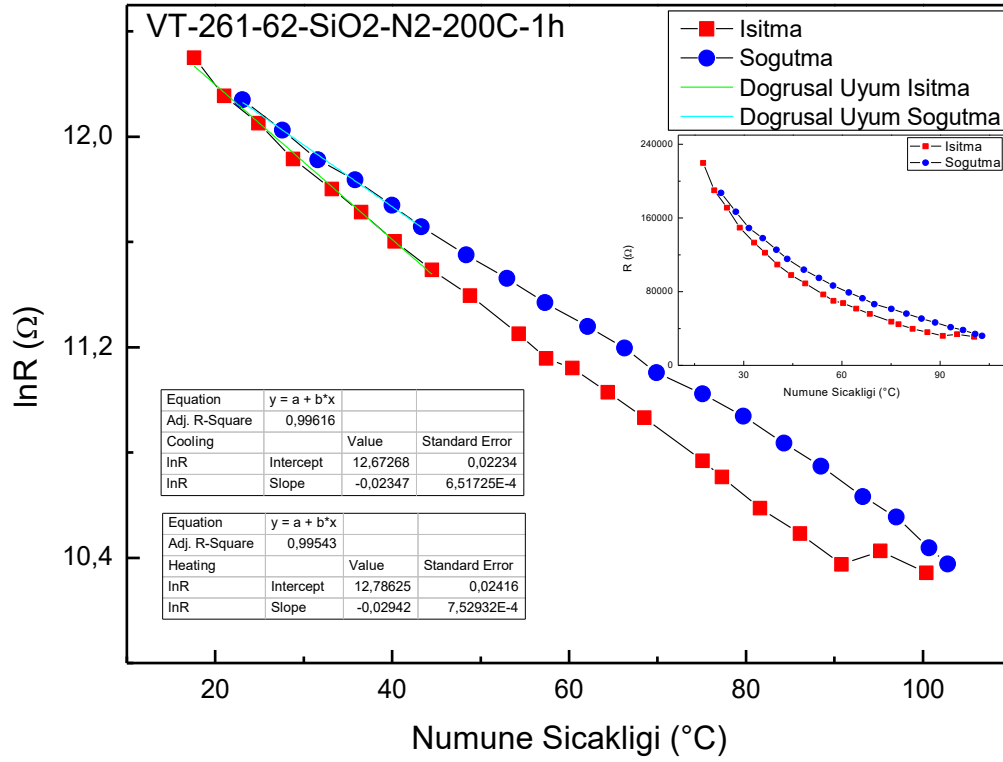
Vakum ortamında 275 °C’de 2 saat süre ile gerçekleştirilen tavlama sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşı üzerine büyütülen VO_x filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 589 kΩ, 452 kΩ ve 201 kΩ’den 126 kΩ, 108 kΩ ve 183 kΩ’a düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde, ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşı için sırasıyla 3,054 %°C⁻¹, 2,692 %°C⁻¹ ve 2,281 %°C⁻¹’den 0,780 %°C⁻¹, 0,563 %°C⁻¹, 0,313 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşı için sırasıyla 3,427 %°C⁻¹, 3,098 %°C⁻¹ ve 2,357 %°C⁻¹’den 0,756 %°C⁻¹, 0,570 %°C⁻¹, 0,223 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.3’de verilmiştir.

6.1.3. Azot atmosferinde tavllanmış numunelerin elektriksel sonuçları

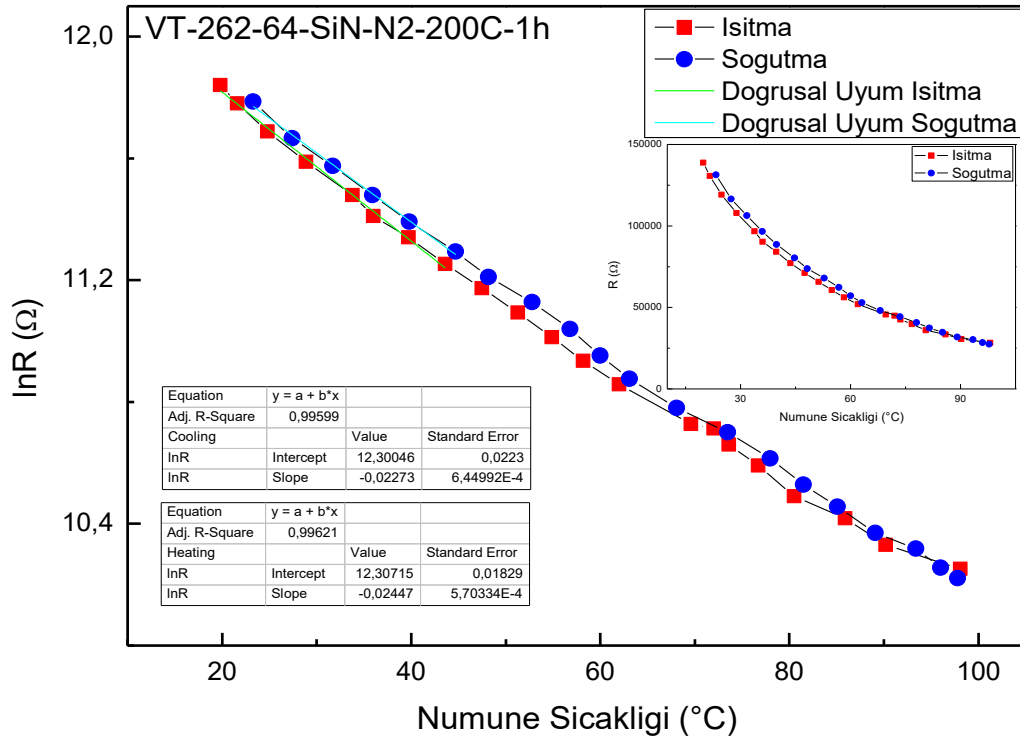
Azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıtma işlemler sonucu Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşı üzerine büyütülmüş vanadyum oksit ince filmlerin elektriksel direnç, öz direnç ve TCR değerlerinin değişimi Tablo 6.4’de verilmiştir.

Tablo 6.4 Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşı üzerine büyütülen VO_x filmlerin azot gazı atmosferinde tavlama sonucu elektriksel özelliklerinin değişimi

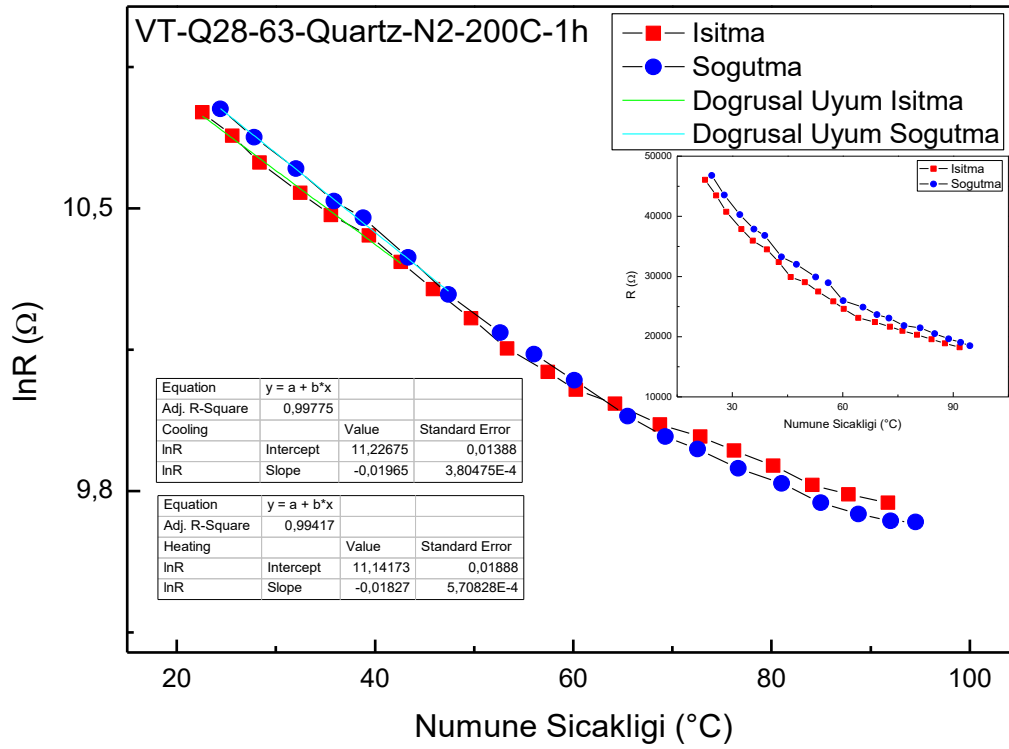
Numune	Tavlama Öncesi				Tavlama Sonrası			
	Direnç (Ω)	Özdirenç (Ωcm)	TCR (% °C ⁻¹)		Direnç (Ω)	Özdirenç (Ωcm)	TCR (% °C ⁻¹)	
			Isıtma	Soğutma			Isıtma	Soğutma
VT-261-62-SiO ₂ -N ₂ -200C-1h	601.355	60,1356	2,199	3,095	226.859	22,6859	2,942	2,347
VT-262-64-SiN-N ₂ -200C-1h	505.852	50,5852	2,499	2,971	141.501	14,1501	2,447	2,273
VT-28-63-Quartz-N ₂ -200C-1h	187.037	18,7037	2,330	2,412	47.680	4,7681	1,827	1,965
VT-266-72-SiO ₂ -N ₂ -200C-2h	543.955	54,3956	2,188	3,042	120.714	12,0714	2,919	2,736
VT-263-74-SiN-N ₂ -200C-2h	398.956	39,8956	2,518	2,976	101.613	10,1613	2,567	2,894
VT-27-73-Quartz-N ₂ -200C-2h	172.614	17,2615	2,237	2,318	38.046	3,80461	1,127	1,319
VT-249-82-SiO ₂ -N ₂ -275C-1h	588.786	58,8786	2,734	3,029	68.031	6,8031	0,193	0,189
VT-267-84-SiN-N ₂ -275C-1h	509.398	50,9398	2,503	2,974	57.016	5,7017	0,212	0,198
VT-43-83-Quartz-N ₂ -275C-1h	1.067.810	106,7810	3,155	3,775	234.318	23,4319	2,668	2,381
VT-451-92-SiO ₂ -N ₂ -275C-2h	706.078	70,6078	3,211	3,663	27.586	2,7586	1,240	1,208
VT-232-94-SiN-N ₂ -275C-2h	502.919	50,2919	3,002	3,413	24.097	2,4097	0,071	0,114
VT-46-93-Quartz-N ₂ -275-2h	1.073.934	107,3934	3,158	3,772	231.137	23,1137	0,709	0,670
*Direnç ölçümlerinde ölçümsel hata oranı ölçümlerin tekrarlanabilirliği dikkate alındığında ± 5 Ω olarak belirlenmiştir. **TCR değerlerinin hesaplanmasında ise ln(R)-numune sıcaklığı grafiğinde atılan doğrusal uyum çizgisinin direnç değerleriyle eşleşmesindeki hata oranı ise % ±2 olarak belirlenmiştir.								



Şekil 6.16 Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

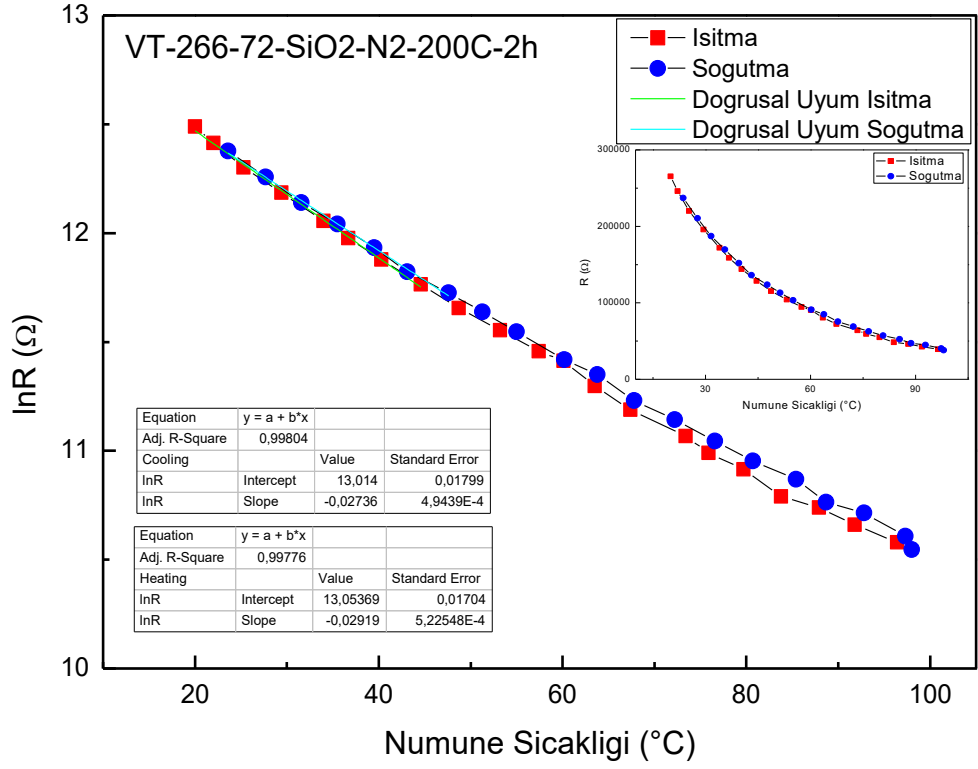


Şekil 6.17 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

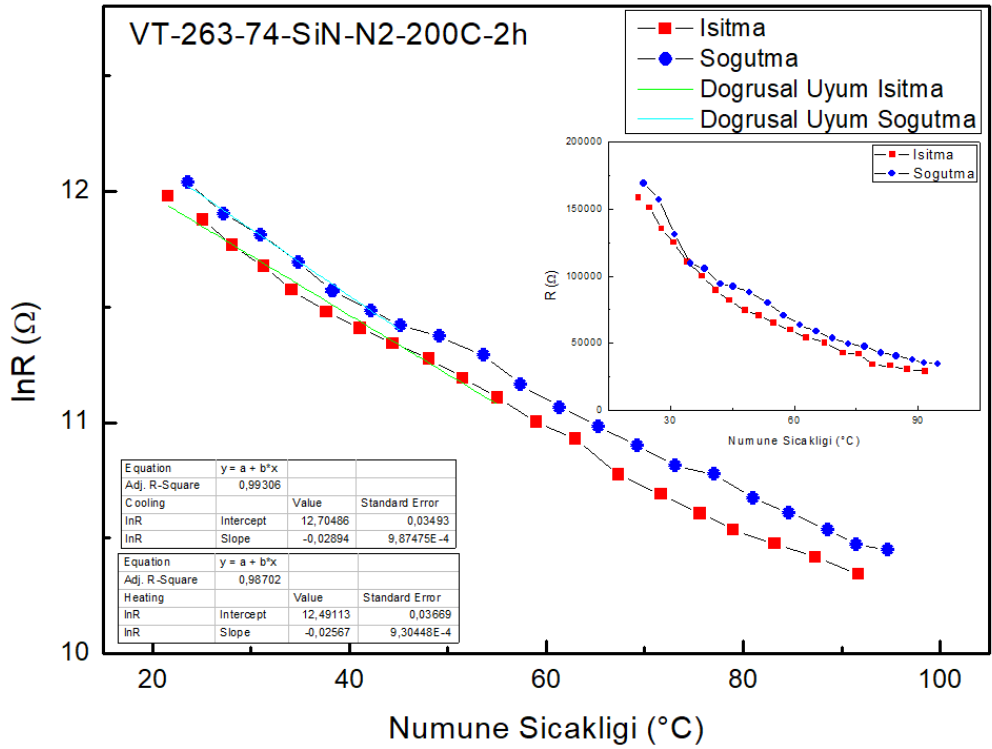


Şekil 6.18 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

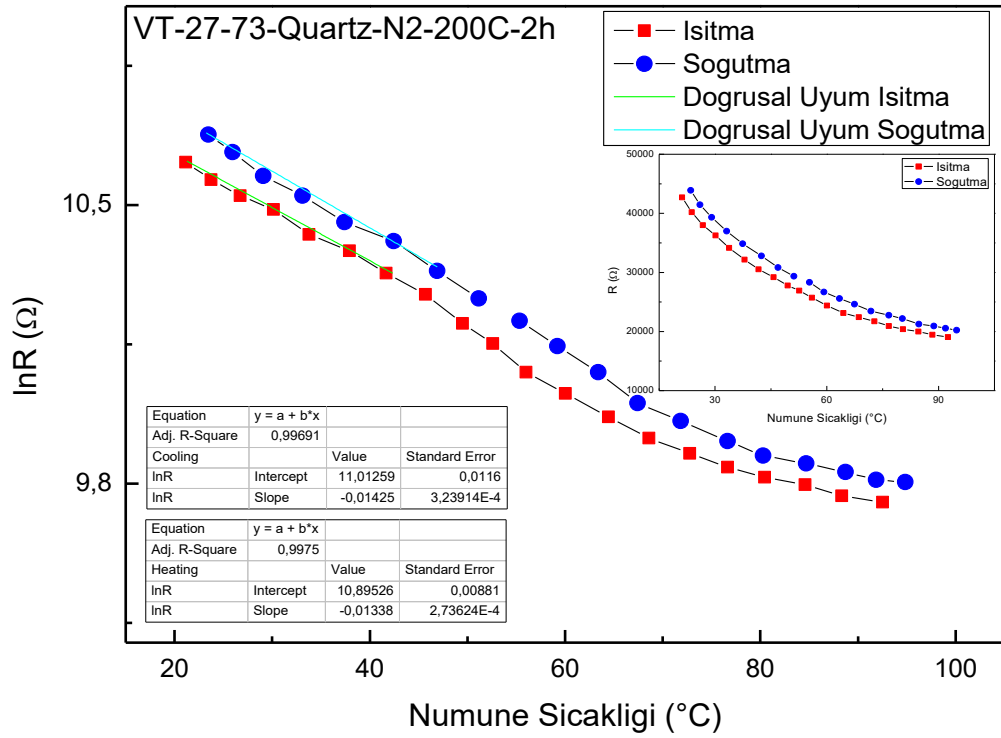
Azot atmosferinde 200 °C’de 1 saat süre ile gerçekleştirilen tavlama sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen VO_x filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 601 kΩ, 506 kΩ ve 187 kΩ’den 227 kΩ, 142 kΩ ve 48 kΩ’a düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar için sırasıyla 2,199 %°C⁻¹, 2,499 %°C⁻¹ ve 2,330 %°C⁻¹’den 2,942 %°C⁻¹, 2,447 %°C⁻¹, 1,827 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar için sırasıyla 3,095 %°C⁻¹, 2,971 %°C⁻¹ ve 2,412 %°C⁻¹’den 2,347 %°C⁻¹, 2,273 %°C⁻¹, 1,965 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.4’de verilmiştir.



Şekil 6.19 Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

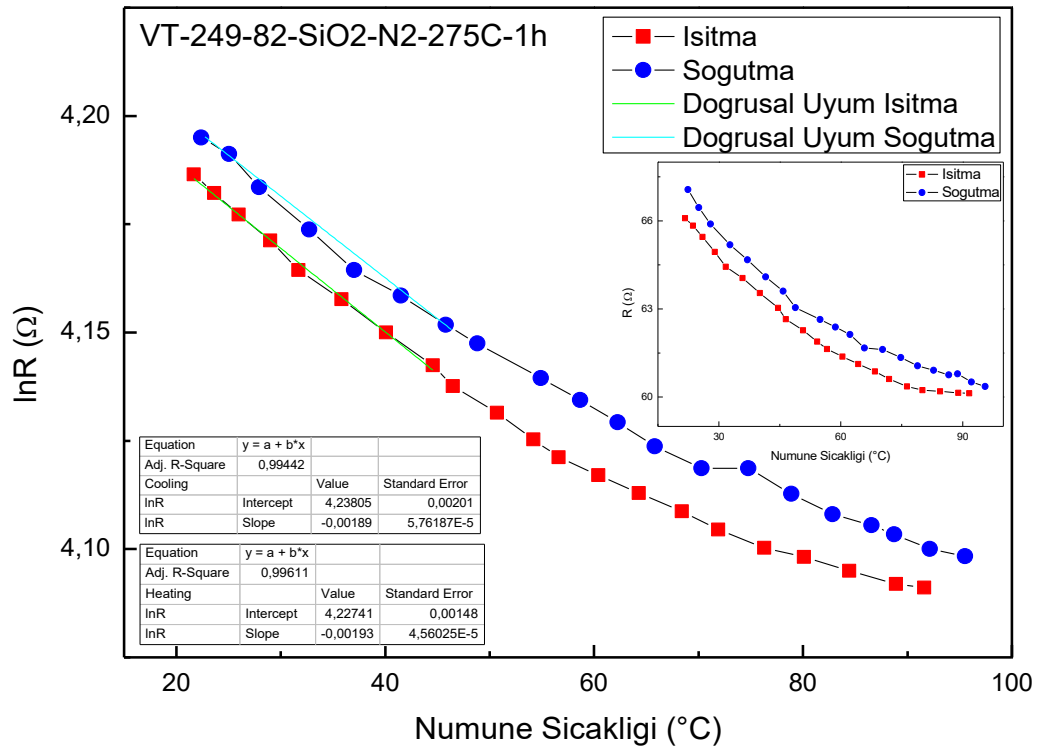


Şekil 6.20 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

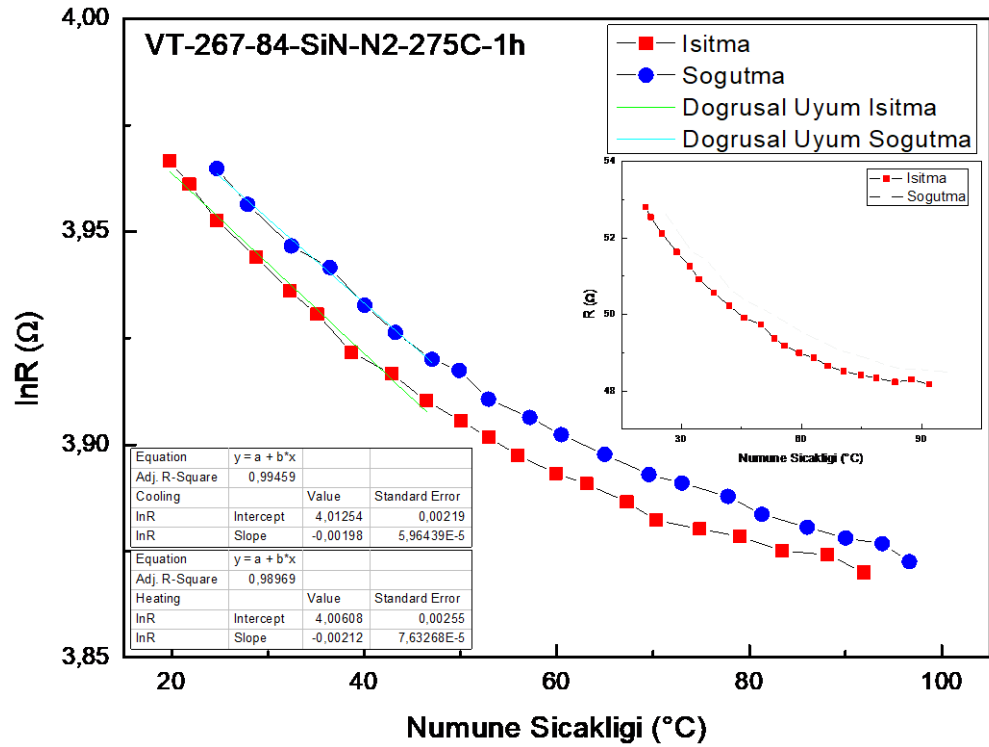


Şekil 6.21 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 200 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

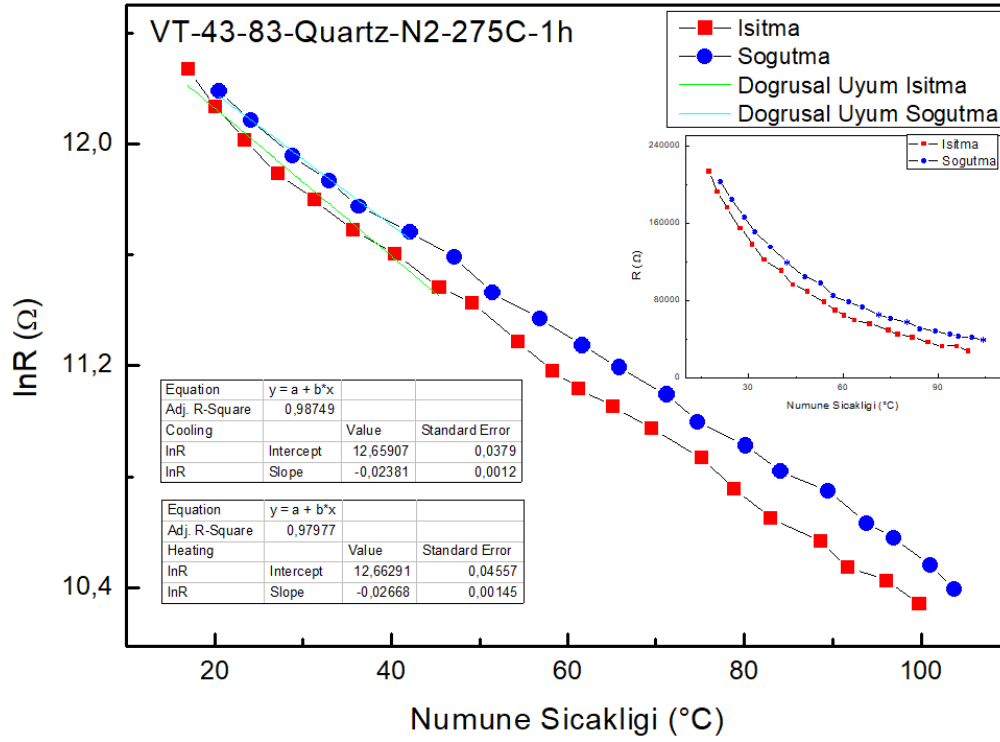
Azot atmosferinde 200 °C’de 2 saat süre ile gerçekleştirilen tavlamlar sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen VO_x filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 544 kΩ, 399 kΩ ve 173 kΩ’ dan 121 kΩ, 102 kΩ ve 38 kΩ’a düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar için sırasıyla 2,188 %°C⁻¹, 2,518 %°C⁻¹ ve 2,237 %°C⁻¹’den 2,919 %°C⁻¹, 2,567 %°C⁻¹, 1,127%°C⁻¹, 1,338 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında ise Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmler için sırasıyla 3,042 %°C⁻¹, 2,976 %°C⁻¹ ve 2,318 %°C⁻¹’den 2,736 %°C⁻¹, 2,894%°C⁻¹, 1,425 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.4’de verilmiştir.



Şekil 6.22 Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

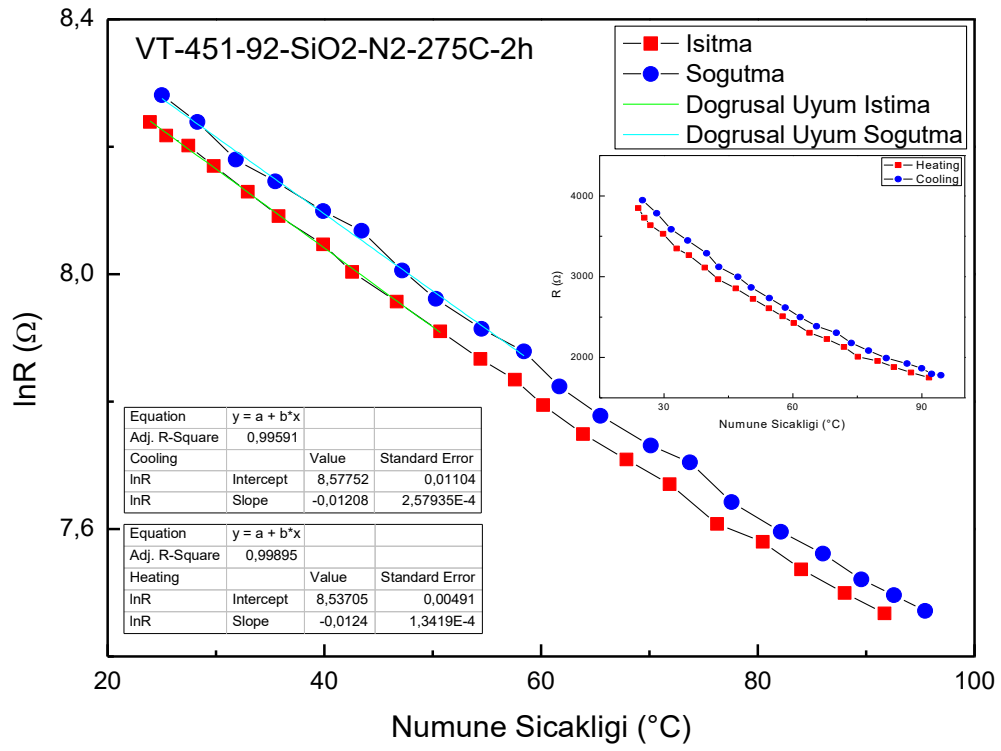


Şekil 6.23 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

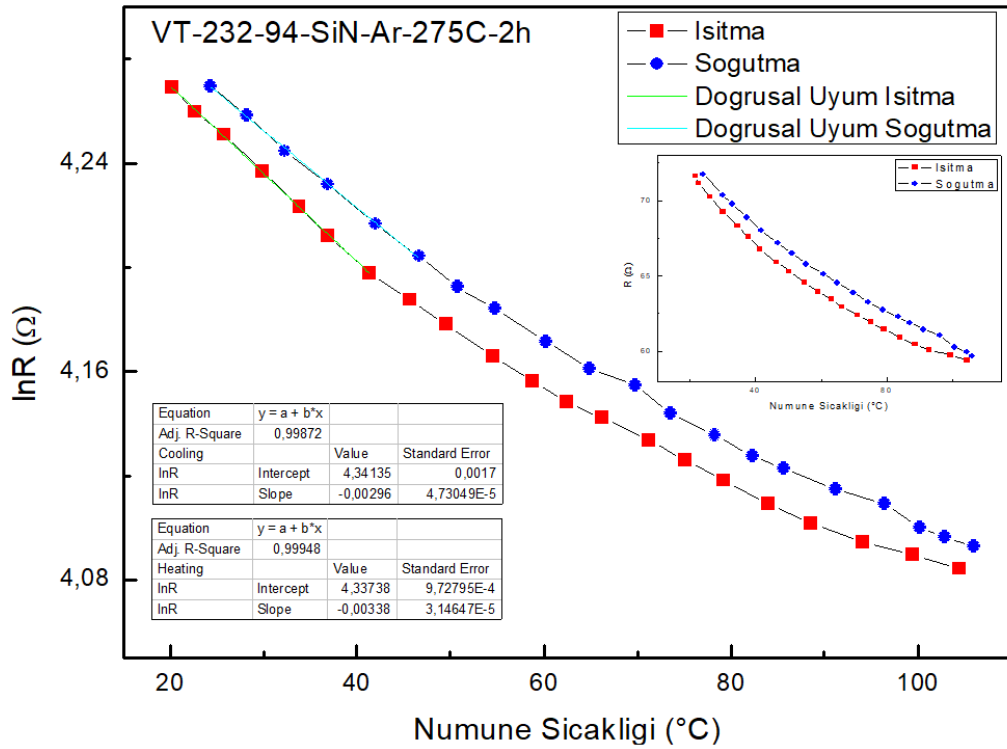


Şekil 6.24 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

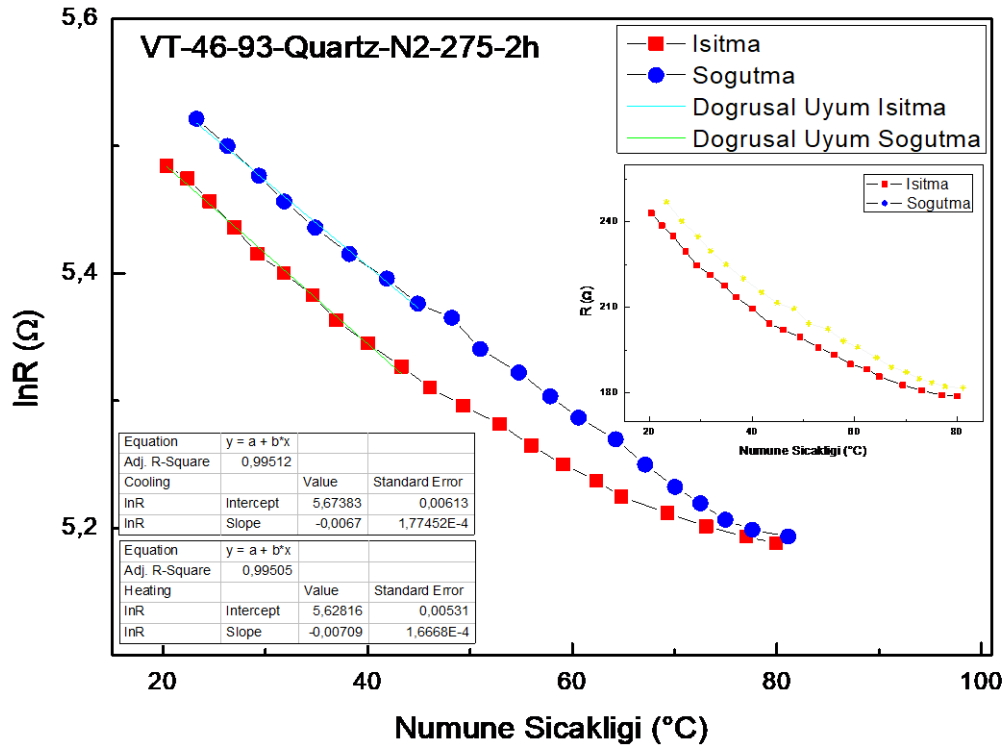
Azot atmosferinde 275 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat süre ile gerçekleştirilen tavlamlar sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen VO_x filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 589 k Ω , 509 k Ω ve 1,068 M Ω 'dan 68 k Ω , 57 k Ω ve 234 k Ω 'a düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde ise ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar için sırasıyla 2,734 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$, 2,503 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$, 3,155 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$ 'den 0,193 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$, 0,212 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$, 2,268 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$ değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında ise Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmler için sırasıyla 3,029 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$, 2,974 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$ ve 3,775 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$ 'den 0,189 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$, 0,198 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$, 2,381 $\%^{\circ}\text{C}^{-1}$ 'e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.4'de verilmiştir.



Şekil 6.25 Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 °C'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları



Şekil 6.26 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 °C'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları



Şekil 6.27 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş azot atmosferinde 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

Azot atmosferinde 275 °C’de 2 saat süre ile gerçekleştirilen tavlamlar sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen VO_x filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 706 kΩ, 503 kΩ ve 1,073 MΩ’dan 28 kΩ, 24 kΩ ve 231 kΩ’a düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde ise ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmler için sırasıyla 3,211 %°C⁻¹, 3,002 %°C⁻¹ ve 3,158 %°C⁻¹’den 1,240 %°C⁻¹, 0,338 %°C⁻¹, 0,709 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında ise Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmler için sırasıyla 3,663 %°C⁻¹, 3,413 %°C⁻¹ ve 3,772 %°C⁻¹’den 1,208 %°C⁻¹, 0,296 %°C⁻¹, 0,670 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.4’de verilmiştir.

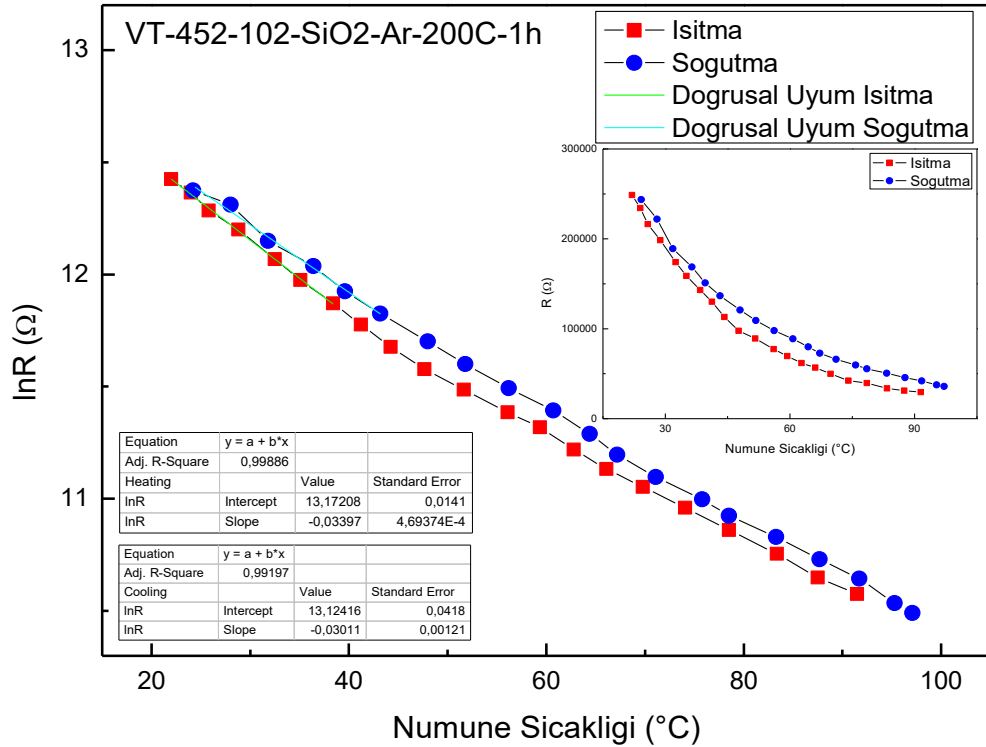
6.1.4. Argon atmosferinde tavllanmış numunelerin elektriksel sonuçları

Argon atmosferinde gerçekleştirilen ısıtma işlemleri sonucu Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülmüş vanadyum oksit ince filmlerin elektriksel direnç, öz direnç ve TCR değerlerinin değişimi Tablo 6.5’de verilmiştir.

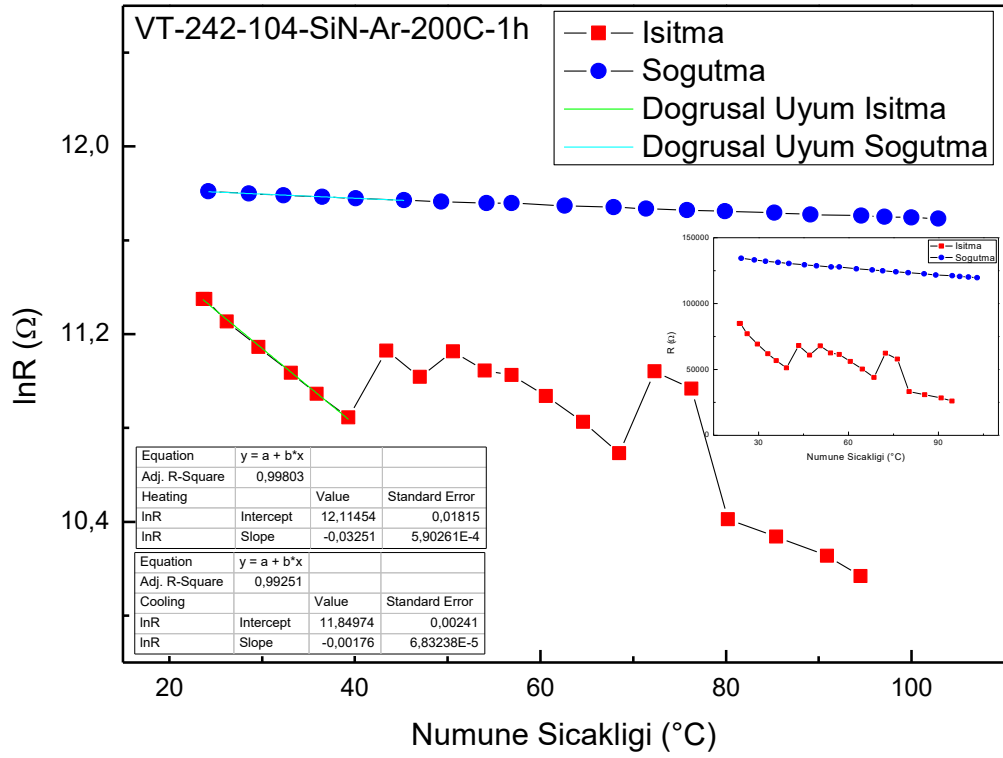
Tablo 6.5 Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin argon gazı atmosferinde tavlama sonucu elektriksel özelliklerinin değişimi

Numune	Tavlama Öncesi				Tavlama Sonrası			
	Direnç (Ω)	Özdirenç (Ωcm)	TCR (% °C ⁻¹)		Direnç (Ω)	Özdirenç (Ωcm)	TCR (% °C ⁻¹)	
			Isıtma	Soğutma			Isıtma	Soğutma
VT-452-102-SiO ₂ -Ar-200C-1h	709.235,9	70,9236	3,211	3,663	163.907	16,3907	3,397	3,011
VT-242-104-SiN-Ar-200C-1h	607.836,1	60,7836	2,571	2,937	84.351	8,4351	3,251	1,760
VT-46-103-Quartz-Ar-200C-1h	1.067.810	106,781	3,775	3,155	5.354	0,5354	1,707	1,542
VT-456-112-SiO ₂ -Ar-200C-2h	699.707,3	69,9707	3,210	3,661	65.176	6,5176	0,296	0,328
VT-247-114-SiN-Ar-200C-2h	688.138,4	68,8138	2,731	3,019	66.089	6,60894	0,217	0,230
VT-46-113-Quartz-Ar-200C-2h	1.073.974	107,397	3,779	3,157	9.529	0,9529	0,228	0,196
VT-457-122-SiO ₂ -Ar-275C-1h	716.637,1	71,6637	3,211	3,662	38.184	3,8184	1,245	1,296
VT-248-124-SiN-Ar-275C-1h	680.975,6	68,0976	2,712	3,148	142.324	14,2324	3,130	2,878
VT-46-123-Quartz-Ar-275C-1h	1.080.824	108,083	3,781	3,159	312	0,0312	0,144	0,123
VT-459-132-SiO ₂ -Ar-275C-2h	723.735,1	72,3735	3,213	3,668	72	0,007207	0,347	0,292
VT-268-134-SiN-Ar-275C-2h	575.687,4	57,5687	2,499	2,971	76	0,00762	0,183	0,176
VT-46-133-Quartz-Ar-275C-2h	1.073.924	107,392	3,778	3,158	289	0,0289	0,183	0,171

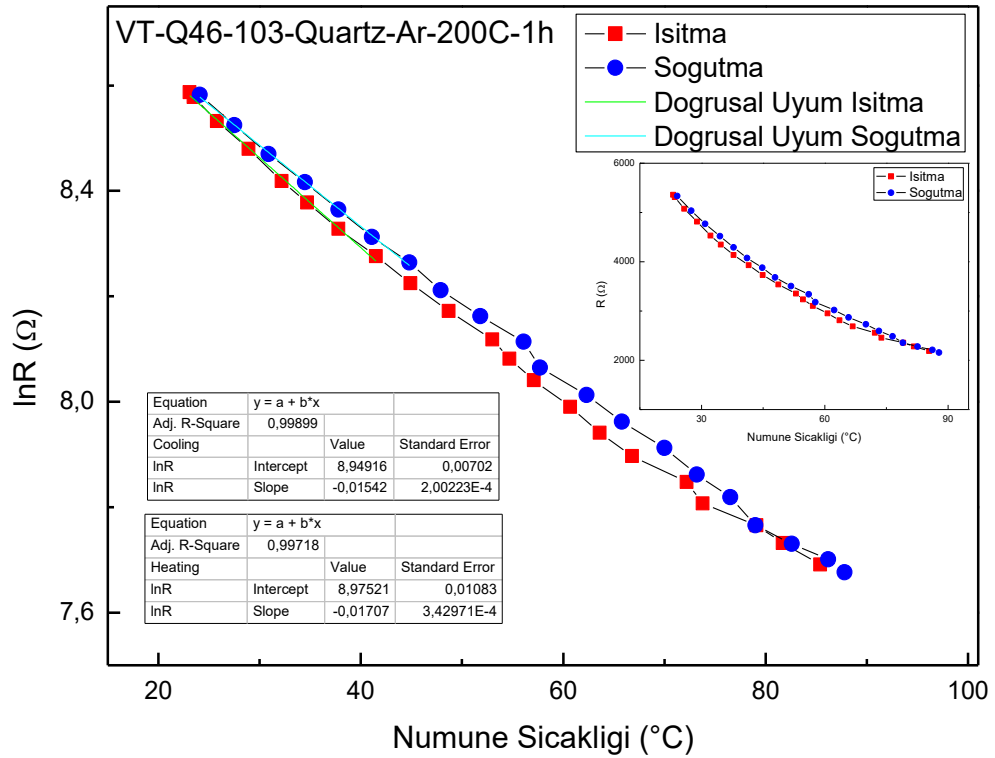
*Direnç ölçümlerinde ölçümsel hata oranı ölçümlerin tekrarlanabilirliği dikkate alındığında $\pm 5 \Omega$ olarak belirlenmiştir.
**TCR değerlerinin hesaplanmasında ise $\ln(R)$ -numune sıcaklığı grafiğinde atılan doğrusal uyum çizgisinin direnç değerleriyle eşleşmesindeki hata oranı ise % ± 2 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.28 Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 °C'de 1 saat tavlama sonucu numunenin elektriksel sonuçları

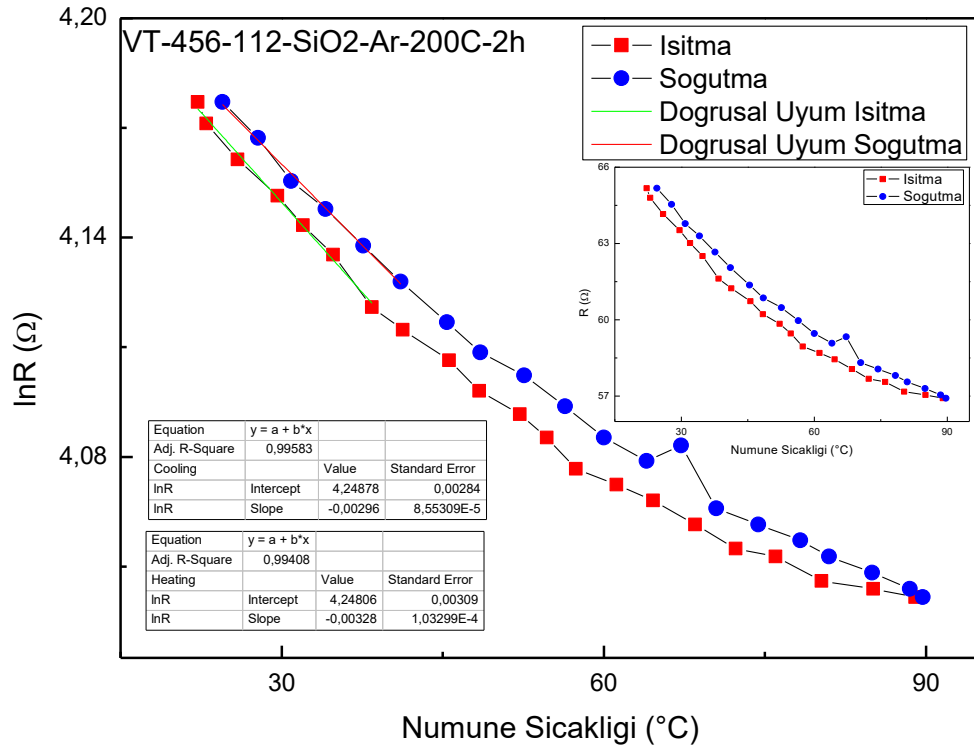


Şekil 6.29 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

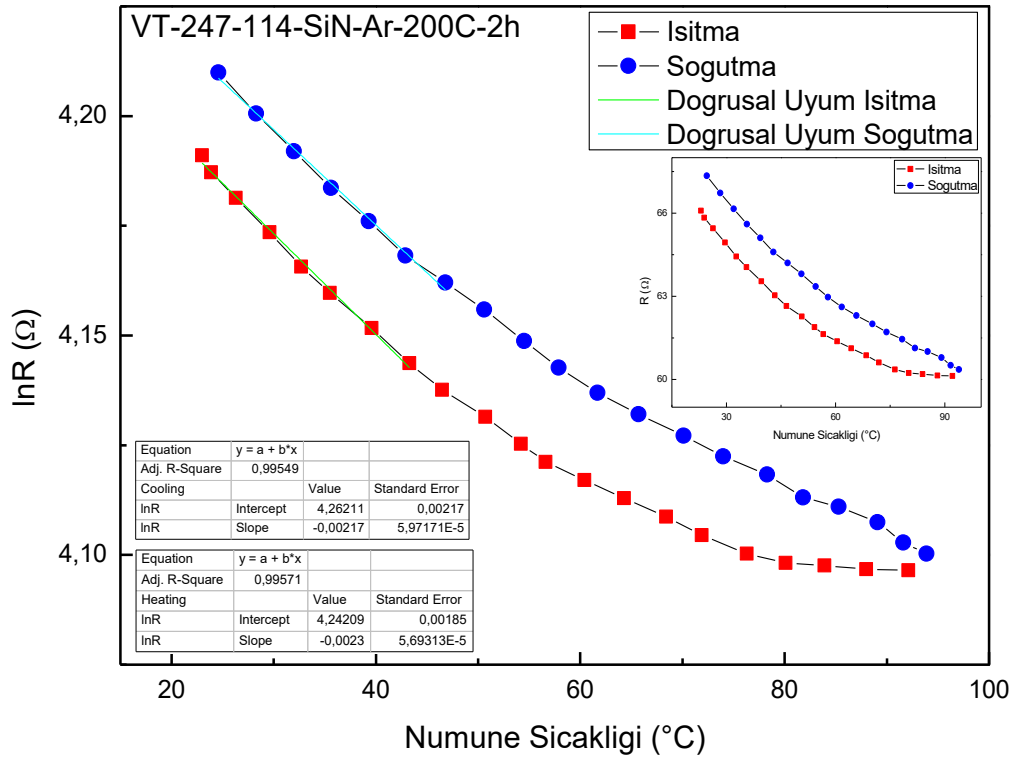


Şekil 6.30 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

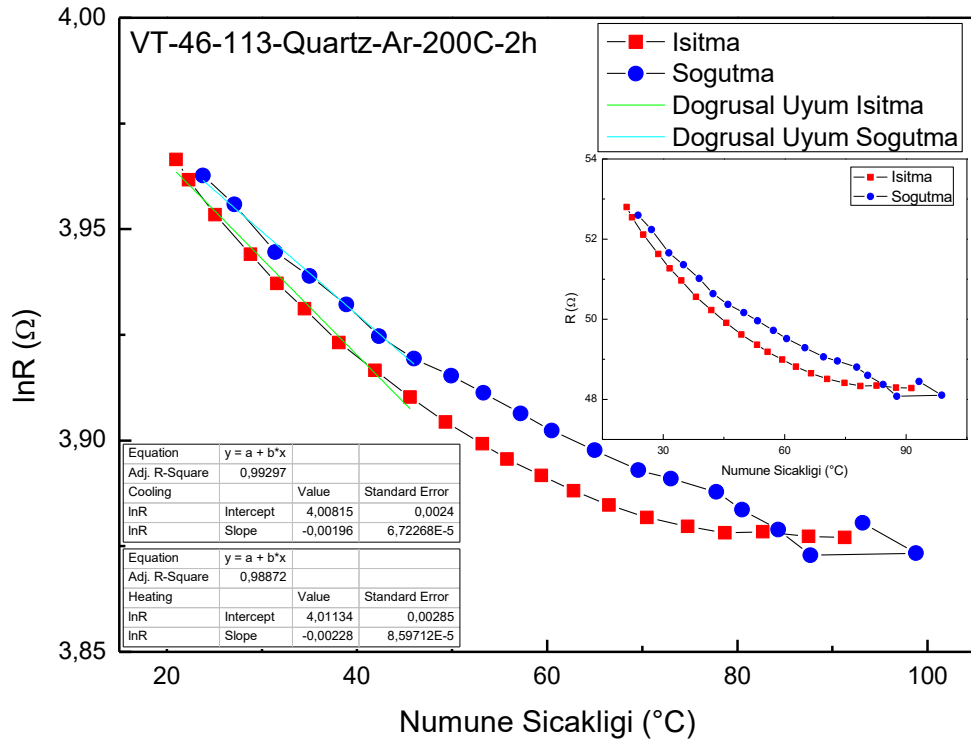
Argon atmosferinde 200 °C’de 1 saat süre ile gerçekleştirilen tavlama sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen VO_x filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 709 kΩ, 608 kΩ ve 1,067 MΩ’dan 164 kΩ, 84 kΩ ve 5 kΩ’a düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde ise ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar için sırasıyla 3,211 %°C⁻¹, 2,571 %°C⁻¹ ve 3,775 %°C⁻¹’den 3,397 %°C⁻¹, 3,251 %°C⁻¹, 1,542 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında ise Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmler için sırasıyla 3,663 %°C⁻¹, 2,937%°C⁻¹ ve 3,155 %°C⁻¹’den 3,011 %°C⁻¹, 1,760 %°C⁻¹, 0,707 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.5’de verilmiştir.



Şekil 6.31 Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

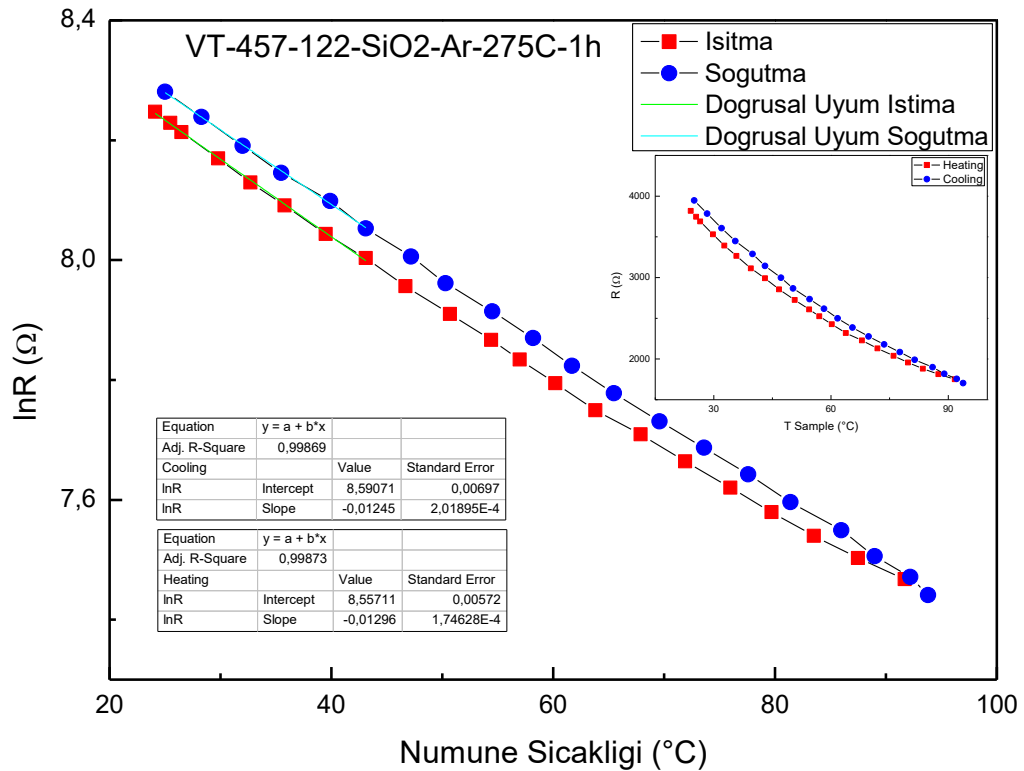


Şekil 6.32 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

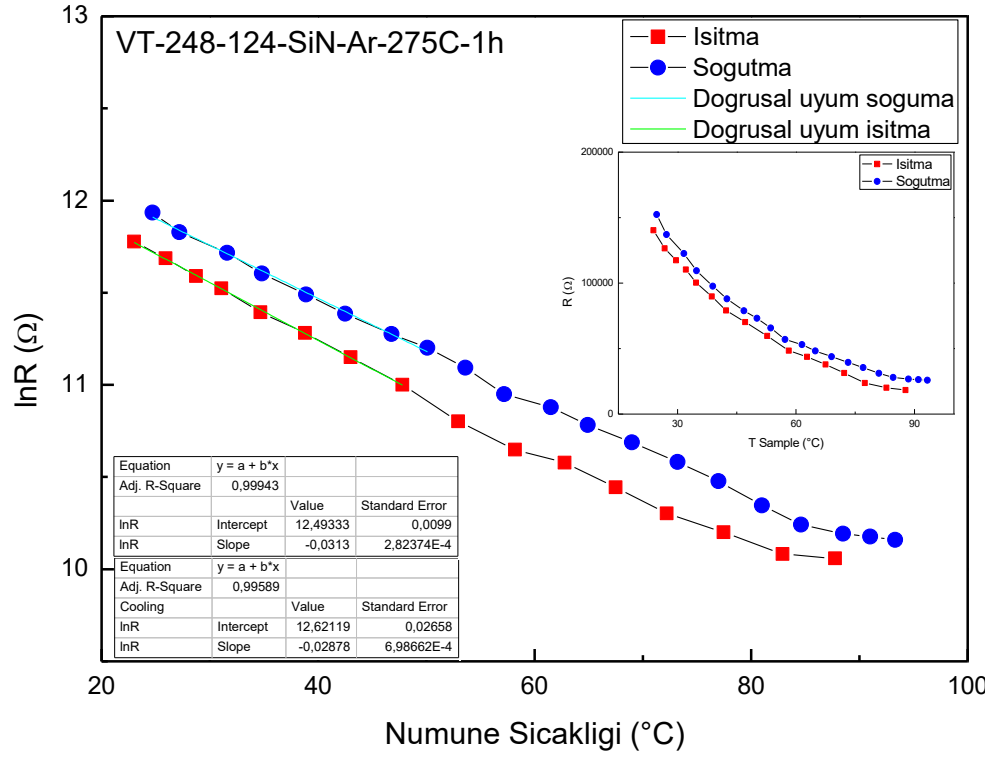


Şekil 6.33 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 200 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

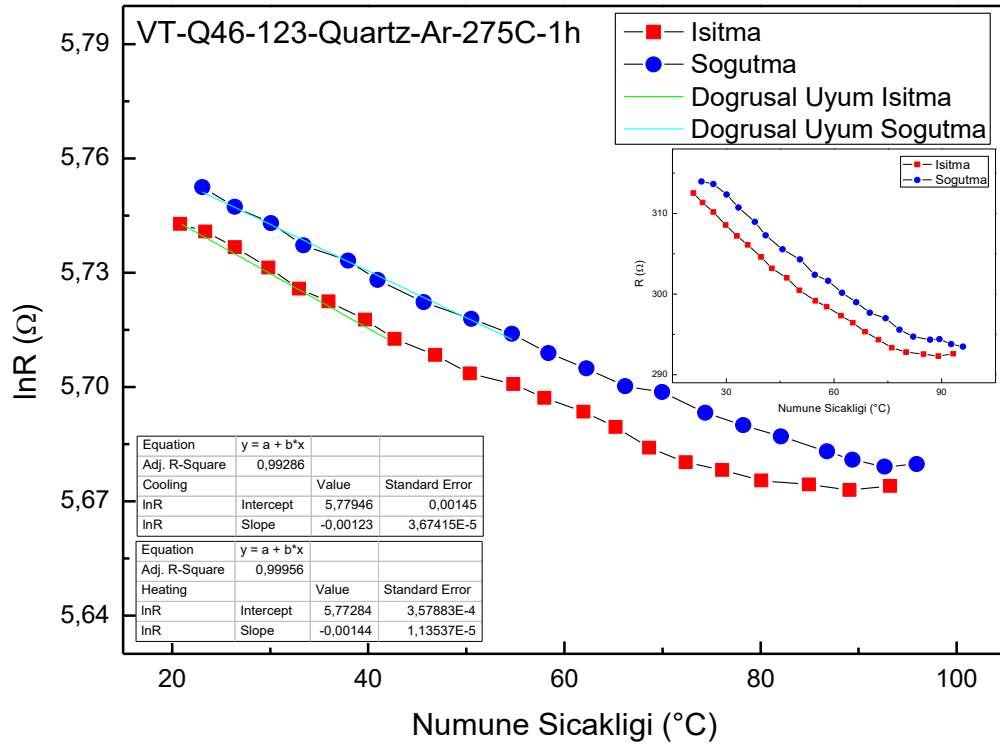
Argon atmosferinde 200 °C’de 2 saat süre ile gerçekleştirilen tavlamlar sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen VO_x filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 700 kΩ, 688 kΩ ve 1,073 MΩ’dan 65 kΩ, 66 kΩ ve 10 kΩ’a düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde ise ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar için sırasıyla 3,210 %°C⁻¹, 2,731 %°C⁻¹ ve 3,779 %°C⁻¹’den 0,296 %°C⁻¹, 0,217 %°C⁻¹, 0,228 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında ise Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmler için sırasıyla 3,661 %°C⁻¹, 3,019 %°C⁻¹ ve 3,157 %°C⁻¹’den 0,328 %°C⁻¹, 0,230 %°C⁻¹, 0,196 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.5’de verilmiştir.



Şekil 6.34 Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

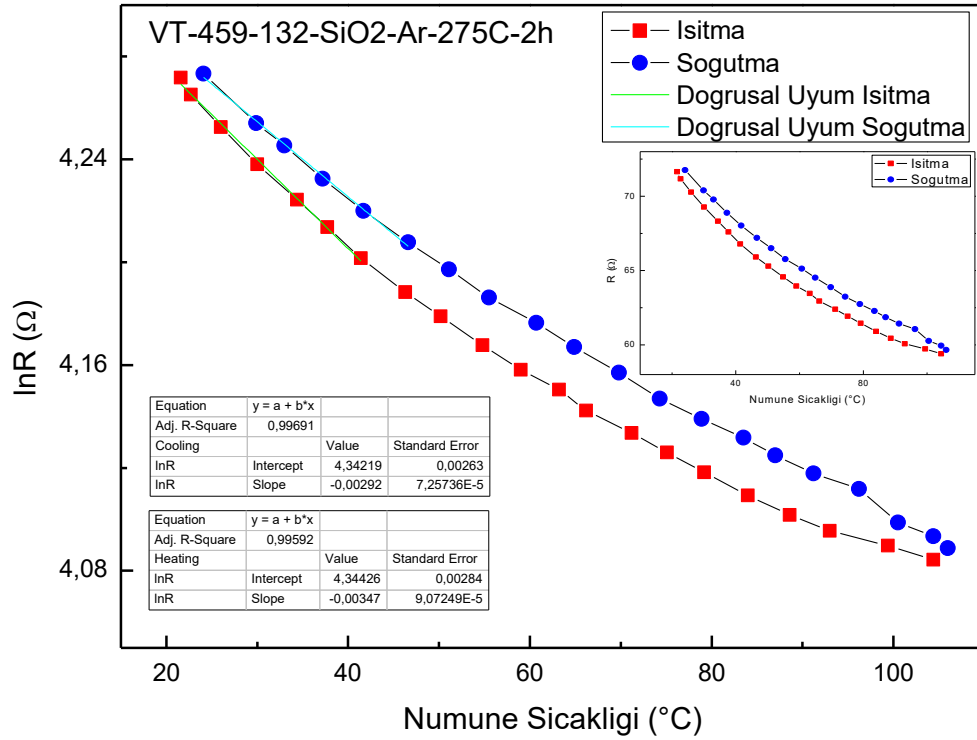


Şekil 6.35 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

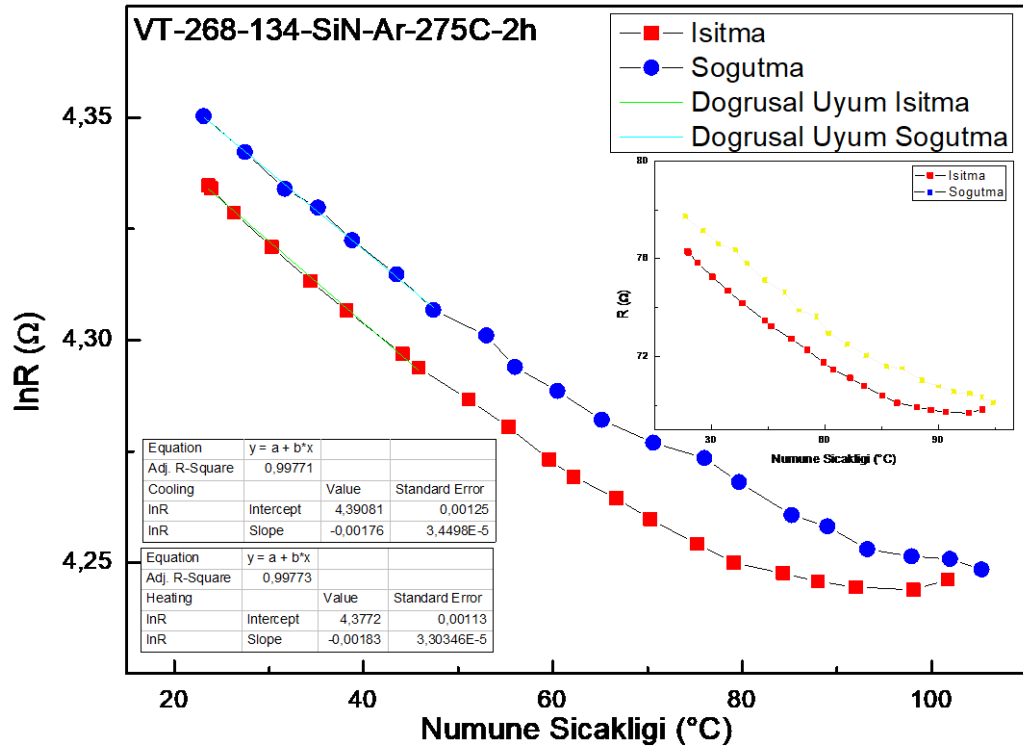


Şekil 6.36 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C’de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

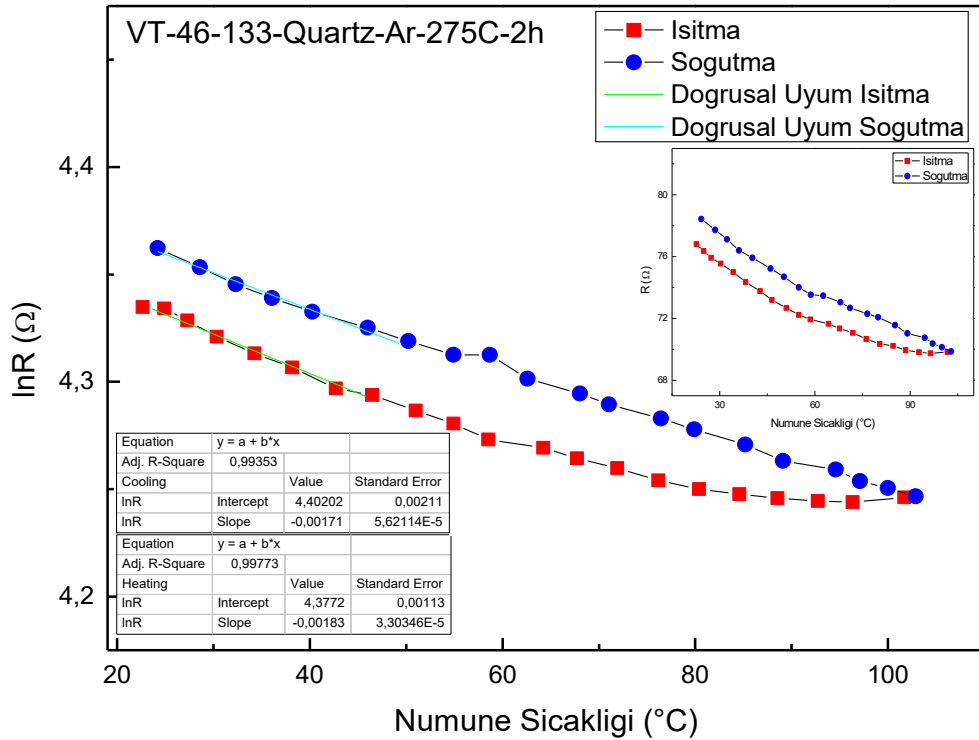
Argon atmosferinde 275 °C’de 1 saat süre ile gerçekleştirilen tavlama sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen VO_x filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 717 kΩ, 681 kΩ ve 1,080 MΩ’dan 38 kΩ, 142 kΩ ve 312 kΩ’a düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde ise ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar için sırasıyla 3,211 %°C⁻¹, 2,712 %°C⁻¹ ve 3,781 %°C⁻¹’den 1,296 %°C⁻¹, 3,130 %°C⁻¹, 0,144 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmler için sırasıyla 3,668 %°C⁻¹, 2,971%°C⁻¹ ve 3,158 %°C⁻¹’den 1,245 %°C⁻¹, 3,130 %°C⁻¹, 0,123 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.5’de verilmiştir.



Şekil 6.37 Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C’de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları



Şekil 6.38 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları



Şekil 6.39 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş argon atmosferinde 275 °C'de 2 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

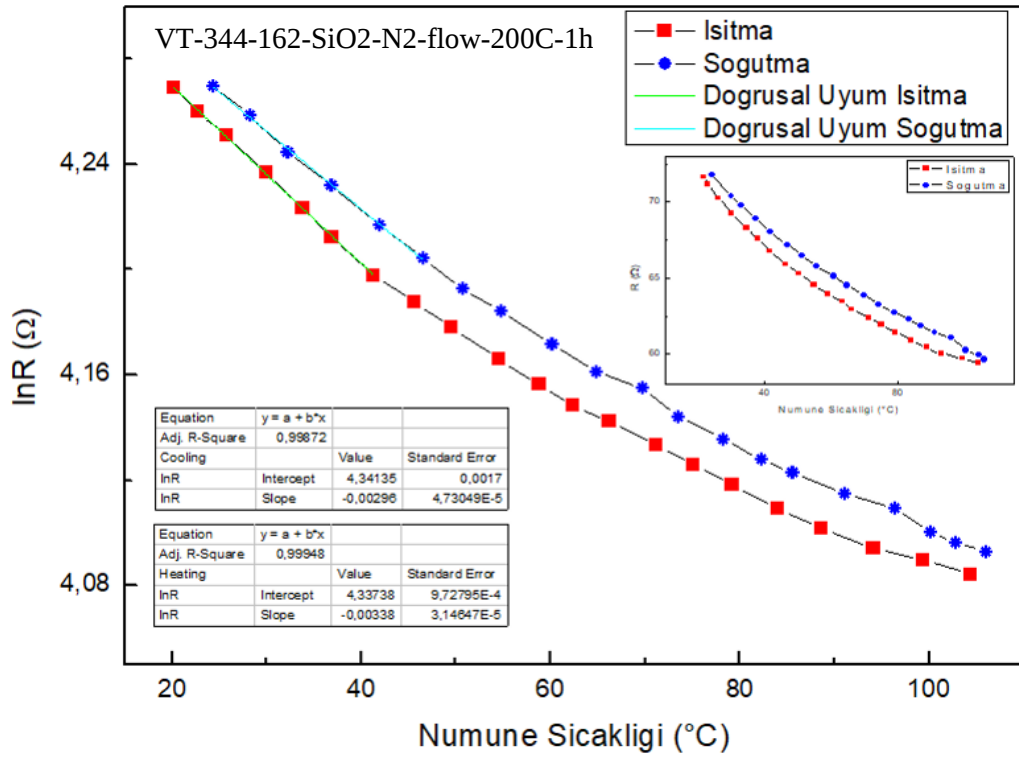
Argon atmosferinde 275 °C’de 2 saat süre ile gerçekleştirilen tavlama sonucunda Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen VO_x filmlerin elektriksel dirençlerinde sırasıyla 724 kΩ, 576 kΩ ve 1,074 kΩ’dan 72 kΩ, 76 kΩ ve 289 kΩ’a düşüş tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde ise ısıtma esnasında Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar için sırasıyla 3,213 %°C⁻¹, 2,499 %°C⁻¹ ve 3,778 %°C⁻¹’den 0,347 %°C⁻¹, 0,183 %°C⁻¹, 0,183 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin TCR değerlerinde soğutma esnasında ise Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmler için sırasıyla 3,668 %°C⁻¹, 2,971%°C⁻¹ ve 3,158 %°C⁻¹’den 0,292 %°C⁻¹, 0,176 %°C⁻¹, 0,171 %°C⁻¹’e değişim tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 6.5’de verilmiştir.

6.1.5. Azot ve argon atmosferinde gaz akışı altında tavllanmış numunelerin elektriksel sonuçları

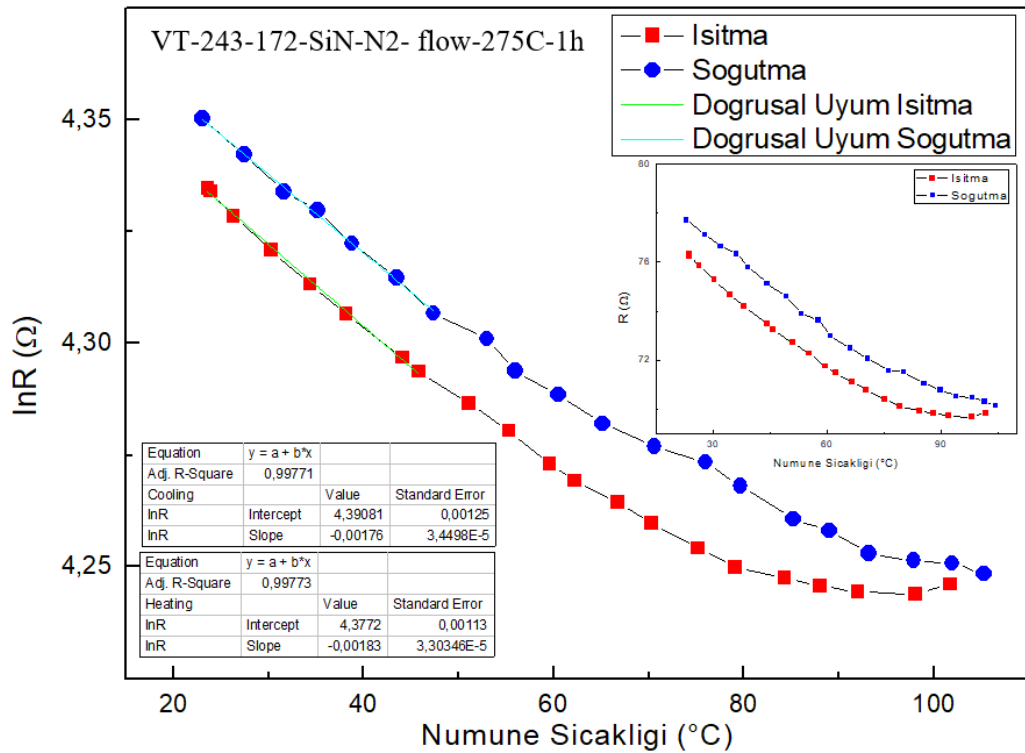
Azot ve argon atmosferinde gaz akışı altında tavllanmış numunelerin elektriksel sonuçları Tablo 6.6’da verilmiştir.

Tablo 6.6 Azot ve argon atmosferinde gaz akışı altında tavllanmış numunelerin elektriksel sonuçları

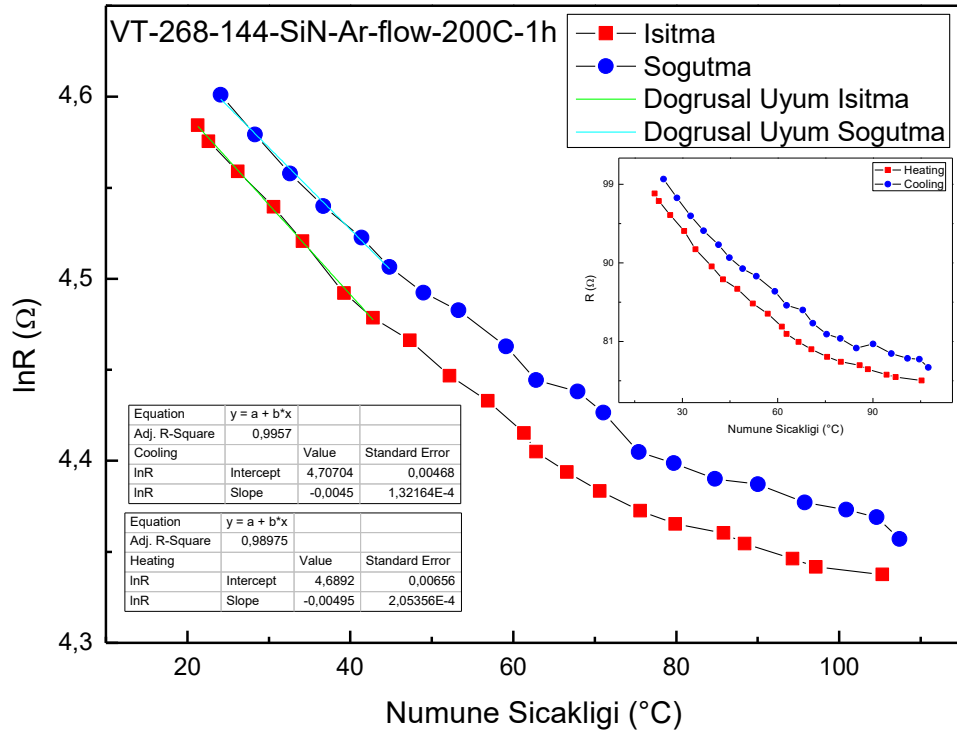
Numune	Tavlama Öncesi				Tavlama Sonrası			
	Direnç (Ω)	Özdirenç (Ωcm)	TCR (% °C ⁻¹)		Direnç (Ω)	Özdirenç (Ωcm)	TCR (% °C ⁻¹)	
			Isıtma	Soğutma			Isıtma	Soğutma
VT-344-162-SiO ₂ -N ₂ -flow-200C-1h	709.235	70,925	2,811	2,663	138	16,3907	0,183	0,176
VT-243-172-SiN-N ₂ - flow-275C-1h	752.836	75,284	2,971	2,737	84	8,4351	0,338	0,296
VT-268-144-SiN -Ar-flow-200C-1h	767.810	76,781	2,775	2,655	179	0,5354	0,495	0,450
VT-342-152-SiN-N ₂ -flow-275C-1h	719.707	71,971	2,589	2,461	95	6,5176	0,590	0,520
*Direnç ölçümlerinde ölçümsel hata oranı ölçümlerin tekrarlanabilirliği dikkate alındığında ± 5 Ω olarak belirlenmiştir. **TCR değerlerinin hesaplanmasında ise ln(R)-numune sıcaklığı grafiğinde atılan doğrusal uyum çizgisinin direnç değerleriyle eşleşmesindeki hata oranı ise % ±2 olarak belirlenmiştir.								



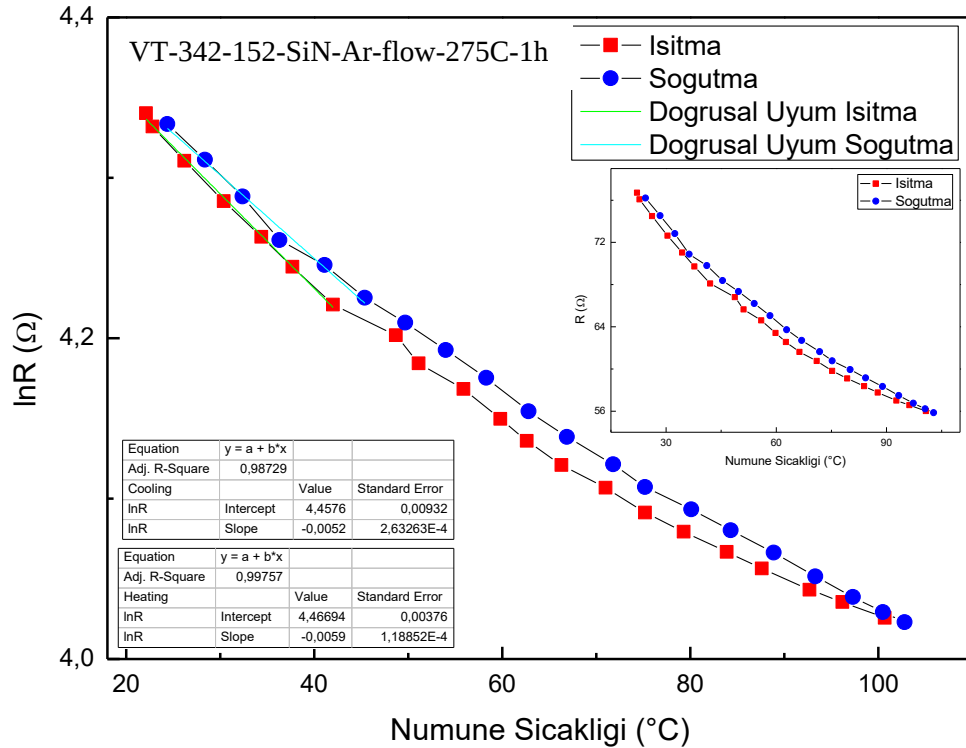
Şekil 6.40 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş azot gazı akışında 200 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları



Şekil 6.41 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş azot gazı akışında 275 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

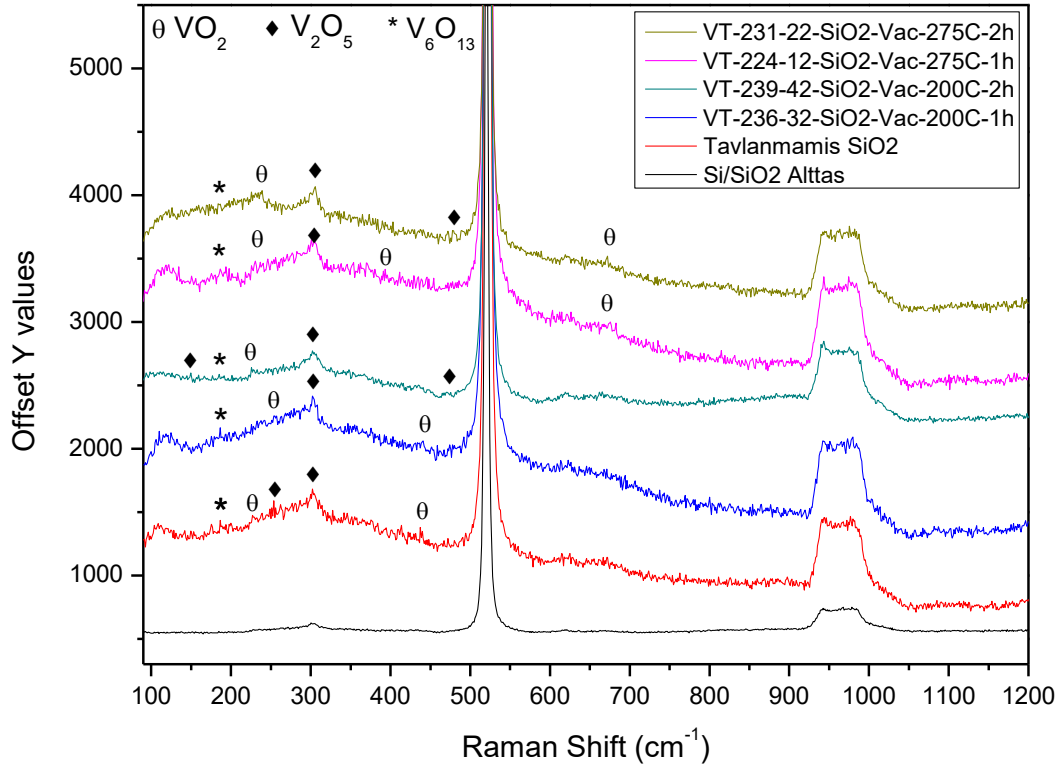


Şekil 6.42 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş argon gazı akışında 200 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

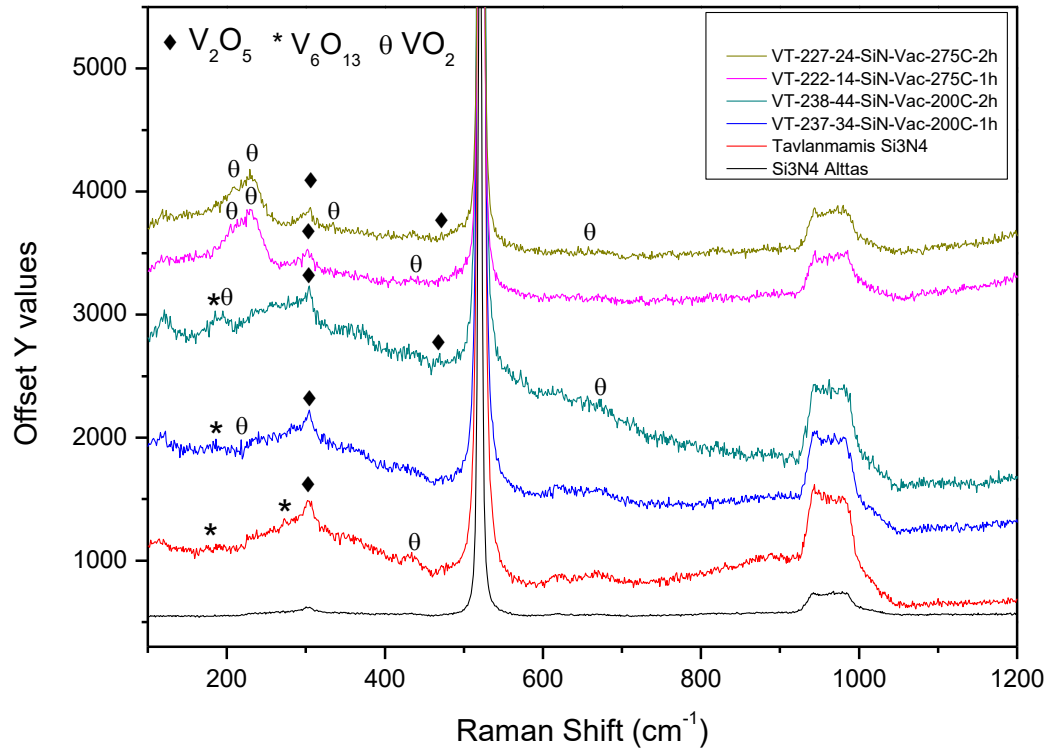


Şekil 6.43 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş argon gazı akışında 275 °C'de 1 saat tavlanan numunenin elektriksel sonuçları

6.2. Raman Spektroskopisi

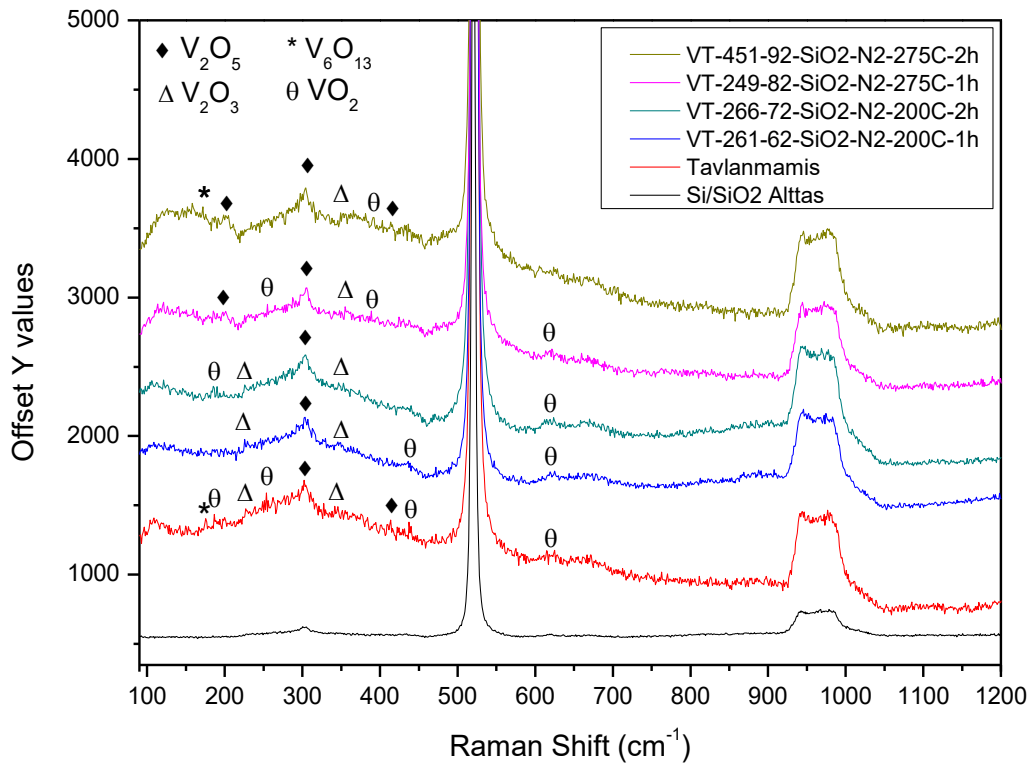


Şekil 6.44 Vakum ortamında Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş ve tavlanmış numunelerin Raman Spektrumu

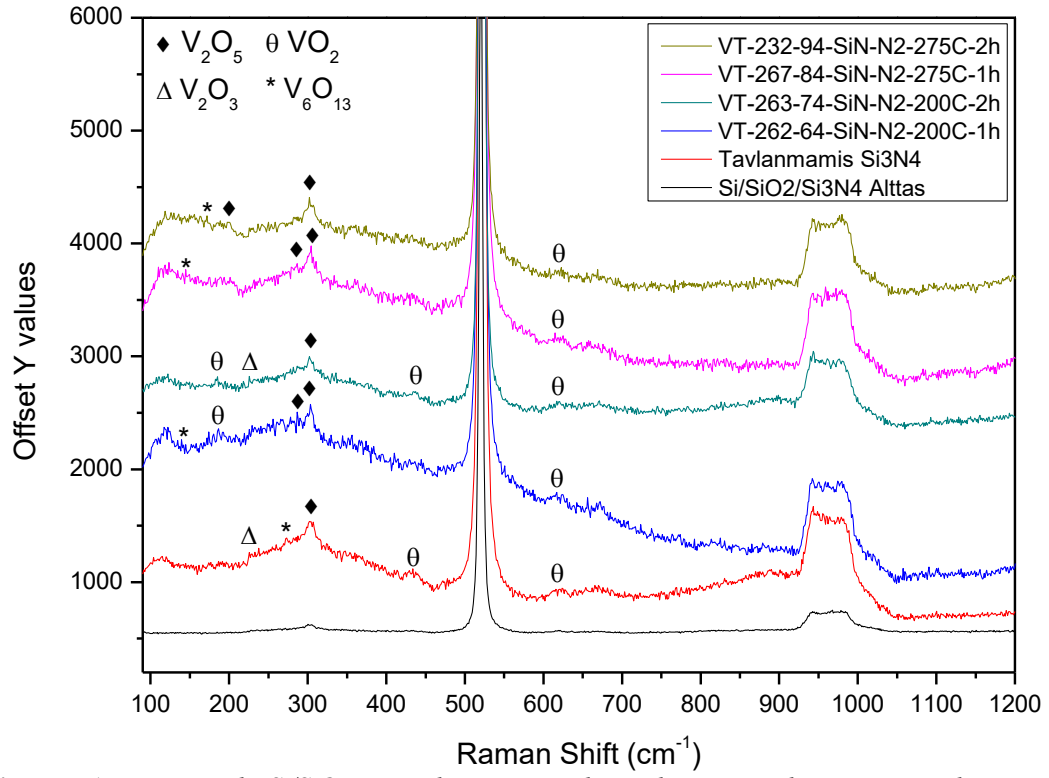


Şekil 6.45 Vakum ortamında Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş ve tavlanmış numunelerin Raman Spektrumu

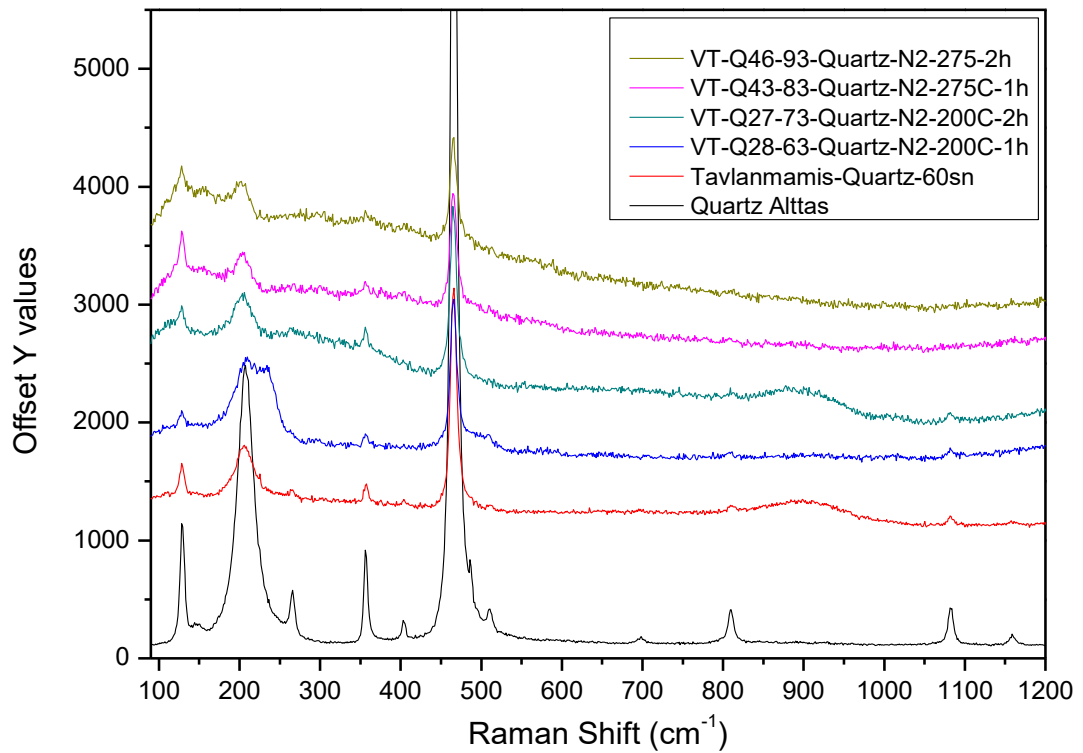
Şekil 6.44 ve Şekil 6.45’de Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ üzerine büyütülen filmlerin vakum ortamında gerçekleştirilen ısı işlemlerinde vanadyum oksit piklerinin şiddetinde ve pozisyonunda değişimler tespit edilmiştir. Ancak, her bir tavlama parametresi için benzer vanadyum oksit fazlarının yapı içerisinde bulunduğu belirlenmiştir. Tavlanmış filmlerin yapısında V₂O₅, V₆O₁₃ ve VO₂ fazları tespit edilmiştir. Artan tavlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak daha düşük oksidasyon seviyesine sahip fazların piklerinin şiddetinde artış görülmektedir. Bu da vakum ortamında gerçekleştirilen tavlamalarda filmlerin daha yüksek sıcaklıkta ve daha uzun süre tavllanması ile vanadyum oksit fazlarının indirgenme miktarının arttığını kanıtlamaktadır.



Şekil 6.46 Azot ortamında Si/SiO₂ alttaş üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu

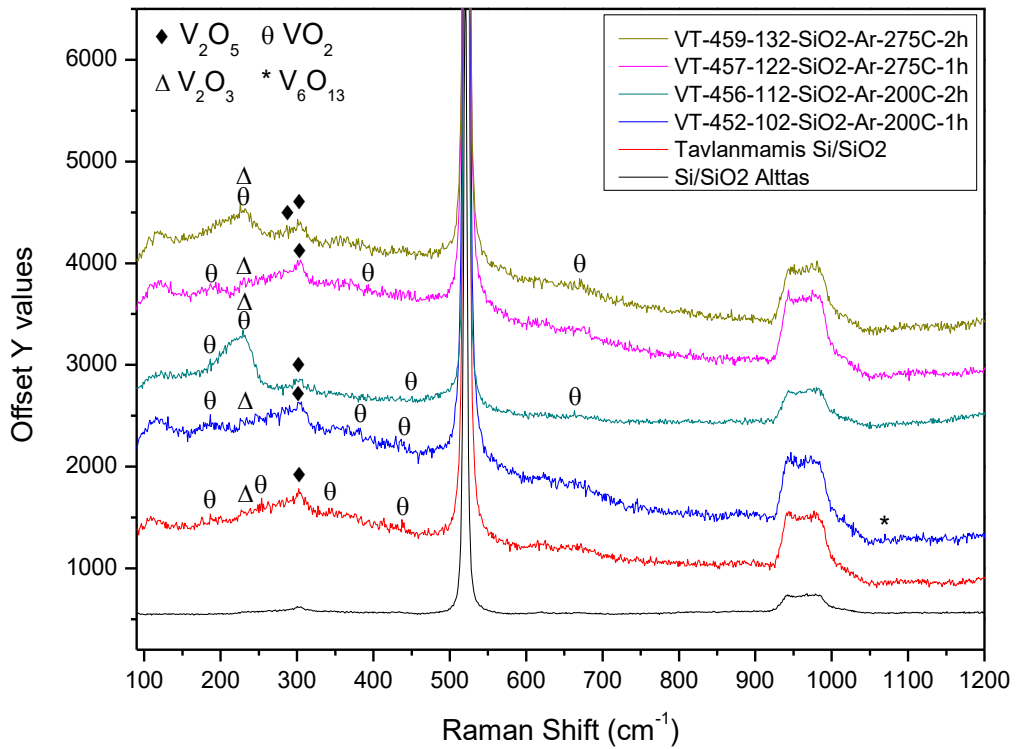


Şekil 6.47 Azot ortamında Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş ve tavlanmış numunelerin Raman Spektrumu

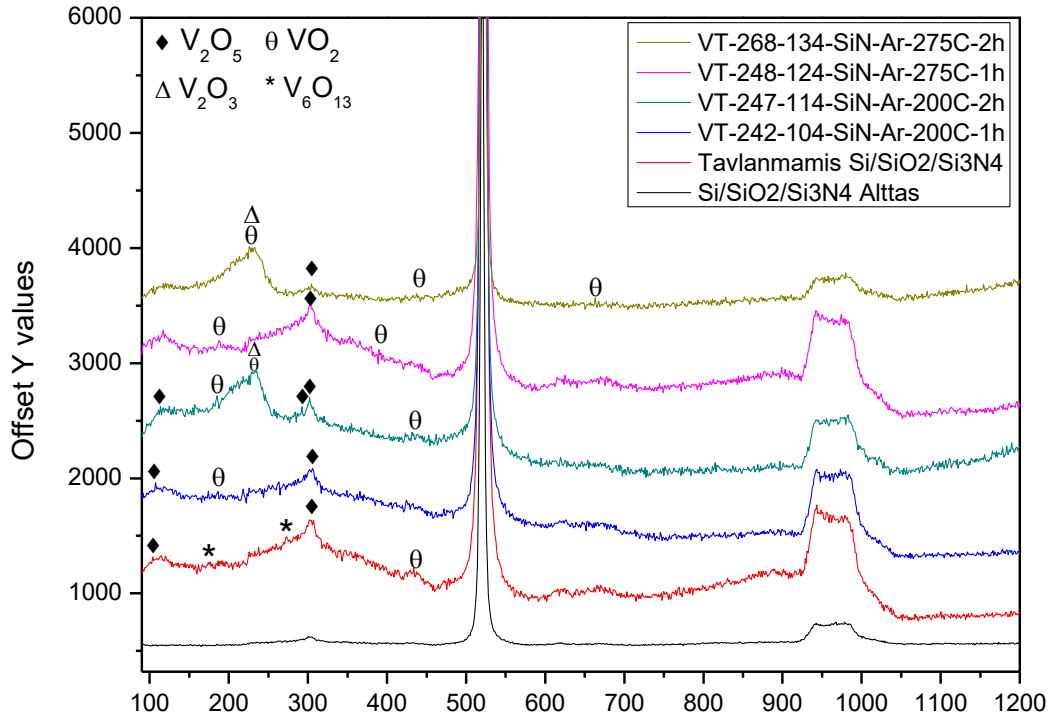


Şekil 6.48 Azot ortamında quartz alttaş üzerine büyütülmüş ve tavlanmış numunelerin Raman Spektrumu

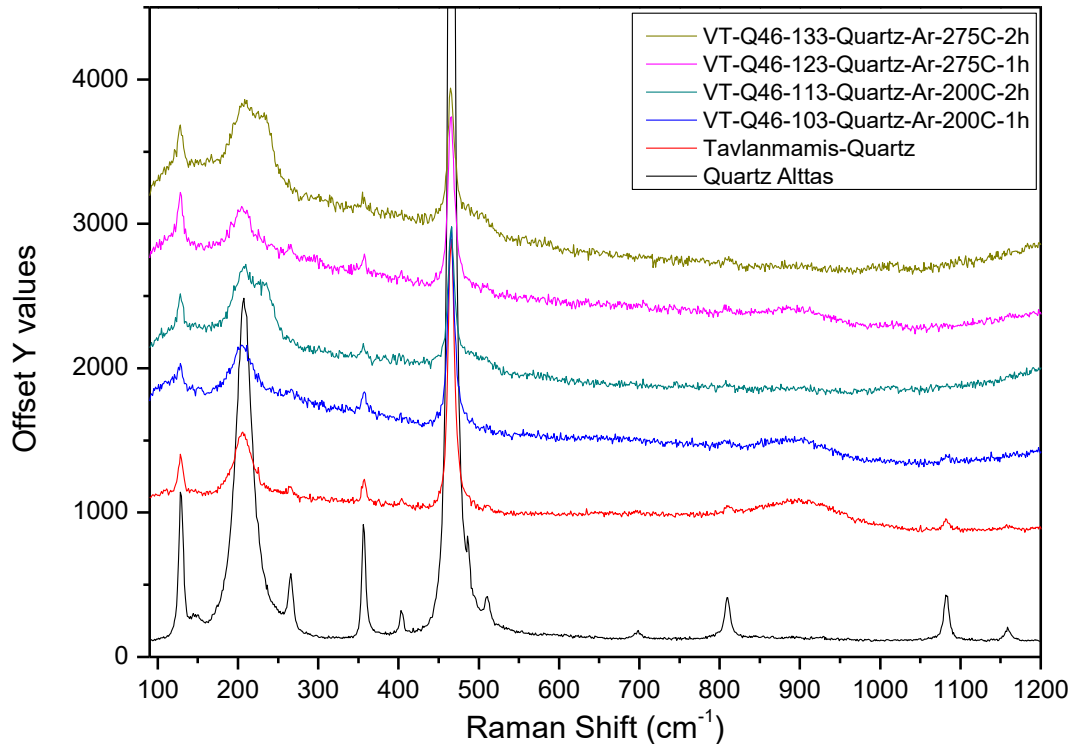
Şekil 6.46 ve Şekil 6.47’de Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ üzerine büyütülen filmlerin azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlamlarda vanadyum oksit piklerinin şiddetinde ve pozisyonunda değişimler tespit edilmiştir. Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaşılarında aynı koşullarda gerçekleştirilen tavlamlarda filmin yapısında birbirinden farklı fazlara ait pikler gözlenmemiştir. Filmin yapısında daha düşük oksidasyon derecesine sahip vanadyum oksit fazları yüksek tavlama sıcaklığı ve süresi ile elde edilmiştir. Ancak, daha düşük oksidasyon derecesine sahip vanadyum oksit fazlarının Raman pik şiddetleri vakum ortamına göre daha düşük düzeyde seyretmiştir. Bu da azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlamaların indirgeyici etkisinin vakum ortamına göre daha düşük düzeyde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 6.49 Argon ortamında Si/SiO₂ alttaşı üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu



Şekil 6.50 Argon ortamında Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaşı üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu



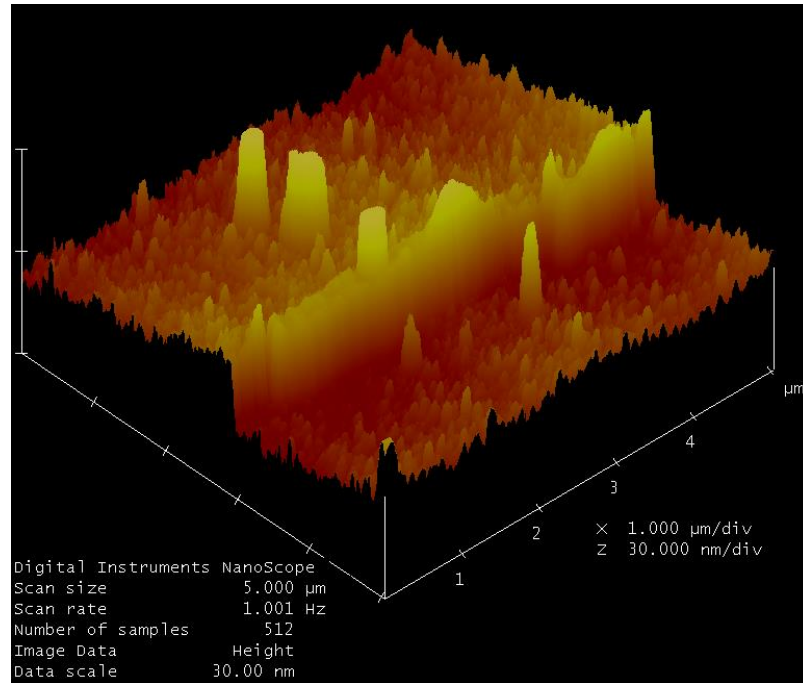
Şekil 6.51 Argon ortamında quartz alttaşı üzerine büyütülmüş ve tavllanmış numunelerin Raman Spektrumu

Argon atmosferinde gerçekleştirilen tavlamalarda Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen filmlerin yapısında V₂O₅, V₂O₃, V₆O₁₃ ve VO₂ fazları bulunmaktadır. Tavlama süresi 2 saat uygulanan numunelerde V₂O₃ ve VO₂ fazlarının yapıda bulunma oranı daha yüksek olarak belirlenmiştir. Raman kaymasında elde edilen piklerin şiddetlerinden artan tavlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak bu fazlardan daha düşük oksidasyon derecesine sahip fazların yapıda bulunma miktarında artış görülmektedir. Argon atmosferinde tavlama sonucu elde edilen filmlerin yapısında vakum ve azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlamalara göre daha yüksek oksidasyon derecesine sahip fazların bulunduğu tespit edilmiştir. Bu da, argon atmosferinde gerçekleştirilen tavlamaların vakum ortamı ve azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlamalara göre daha az indirgeyici etki gösterdiğine işaret etmektedir.

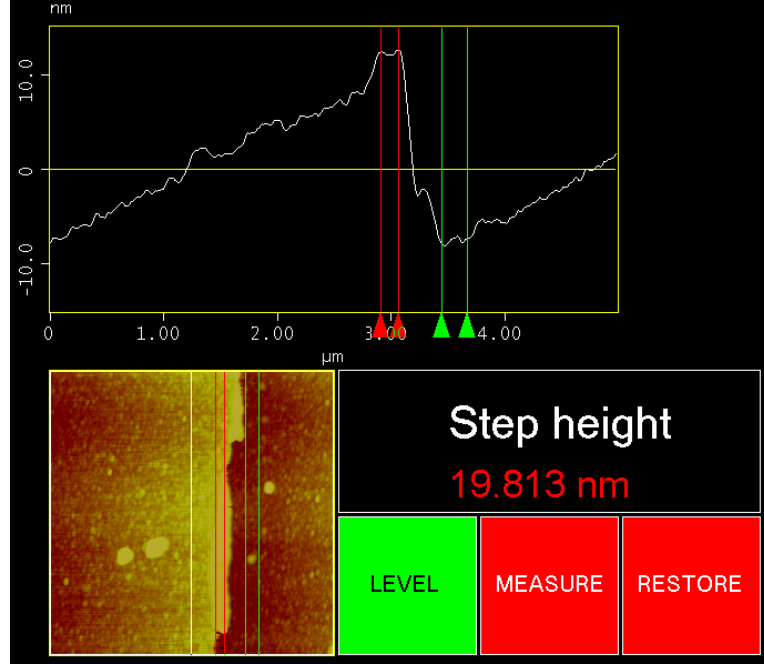
6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu

6.3.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile film kalınlığının belirlenmesi

Atomik kuvvet mikroskobu film kalınlığının belirlenerek üretimde kullanılan parametrelerde VOx filmlerin biriktirme oranının belirlenmesinde ve filmlerin yüzey özelliklerinin ve belirlenmesinde kullanılmıştır.



şekil 6.52 Belirlenen  retim parametrelerinde Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş VOx filmin kaplama kalınlığının AKM ile belirlenmesi

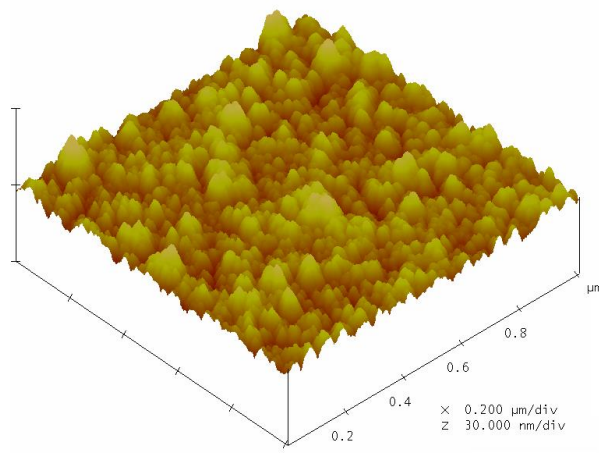


Şekil 6.53 AKM ile film kaplama kalınlığının yüksekliğinin belirlenmesi

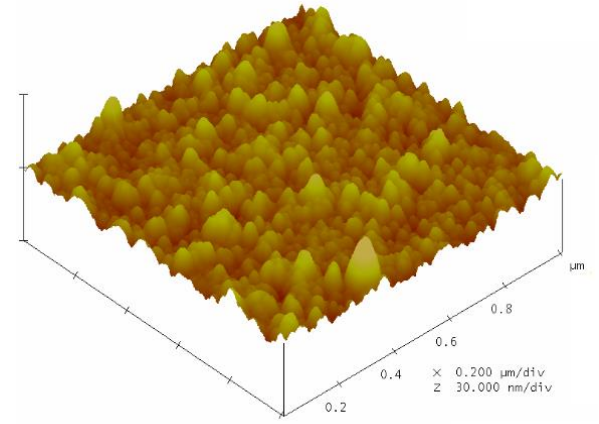
Film üzerine asetatlı kalem ile düz bir çizgi atılmıştır. Filmin üretimi belirlenen tavlama koşullarında yapıldıktan sonra üretilen film aseton içerisine 3 dakika boyunca batırılmış bu sayede asetatın çözünmesi sayesinde asetatlı kalem ile çizilen bölgeden kaplama yapılan film kaldırılmıştır. Daha sonra filmin yüzey özellikleri AKM yöntemi ile Şekil 6.52'deki gibi belirlenmiştir. Elde edilen görüntüye yükseklik (step height) taraması yapılarak Şekil 6.53'de görüldüğü gibi film kalınlığı 19,813 nm olarak tespit edilmiştir. Film kalınlığının belirlenmesiyle filmi üretmek için kullanılan üretim süresinden yararlanarak magnetron sıçratma sisteminin kullanılan üretim parametrelerinde biriktirme hızı 0,035 nm/sn olarak belirlenmiştir. Filmin biriktirme hızının belirlenmesinde AKM yöntemi ile birlikte Bölüm 6.4.1'de verilen XRR yöntemi kullanılmıştır.

6.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile yüzey özelliklerinin belirlenmesi

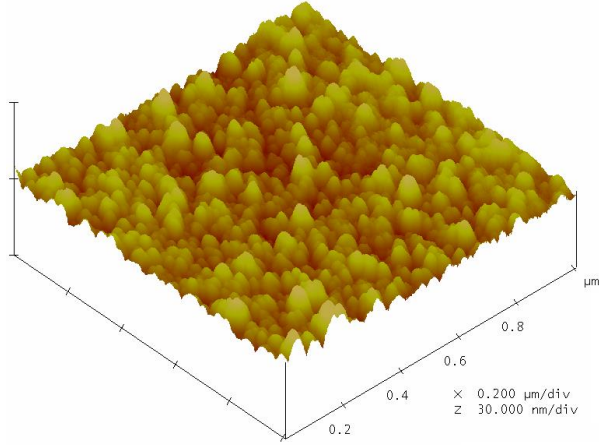
Isıl işlem öncesi tüm numunelerin AKM ile yüzey özellikleri belirlenmemiş aynı üretimde gerçekleştirilen her bir seri için yüzey özellikleri birbiriyle aynı olarak kabul edilmiştir. Tavlama öncesi üretilen numunelerin kabul edilen tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğü özellikleri Tablo 6.7, Tablo 6.8 ve Tablo 6.9' de verilmiştir.



Şekil 6.54 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş tavlannmamış numunenin AKM görüntüsü



Şekil 6.55 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş tavlannmamış numunenin AKM görüntüsü



Şekil 6.56 Quartz alttaş üzerine büyütülmüş tavlannmamış numunenin AKM görüntüsü

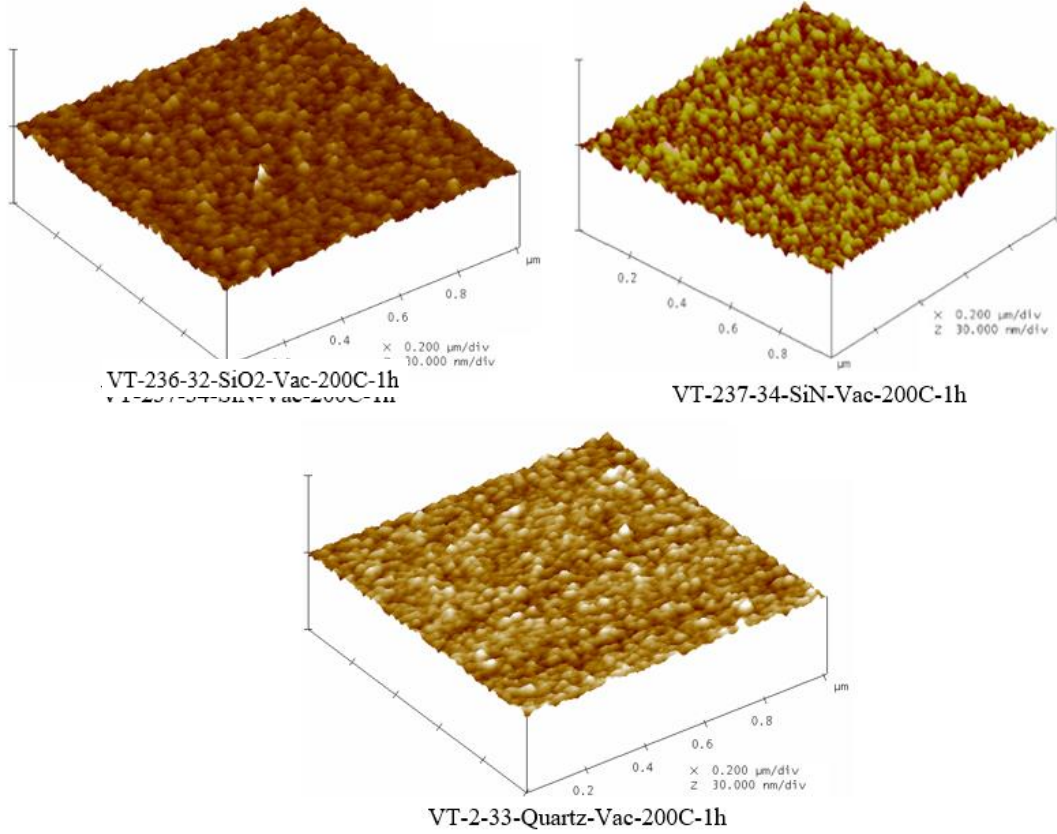
Tablo 6.7 Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin vakum ortamında tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi

Numune	Tavlama Öncesi		Tavlama Sonrası	
	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)
VT-236-32-SiO ₂ -Vac-200C-1h	36,7*	0,441**	33,7	1,658
VT-237-34-SiN-Vac-200C-1h	31,2*	0,584**	31,2	0,567
VT-2-33-Quartz-Vac-200C-1h	39,9*	0,377**	42,9	0,48
VT-239-42-SiO ₂ -Vac-200C-2h	36,7*	0,441**	58,7	1,917
VT-238-44-SiN-Vac-200C-2h	31,2*	0,584**	58,9	2,651
VT-3-43-Quartz-Vac-200C-2h	39,9*	0,377**	62,1	1,513
VT-224-12-SiO ₂ -Vac-275C-1h	36,7*	0,441**	51,3	1,534
VT-222-14-SiN-Vac-275C-1h	31,2*	0,584**	57,5	1,825
VT-4-13-Quartz-Vac-275C-1h	39,9*	0,377**	60,8	1,932
VT-231-22-SiO ₂ -Vac-275C-2h	36,7*	0,441**	87,4	1,578
VT-227-24-SiN-Vac-275C-2h	31,2*	0,584**	97,9	1,675
VT-5-23-Quartz-Vac-275C-2h	39,9*	0,377**	90,8	1,445

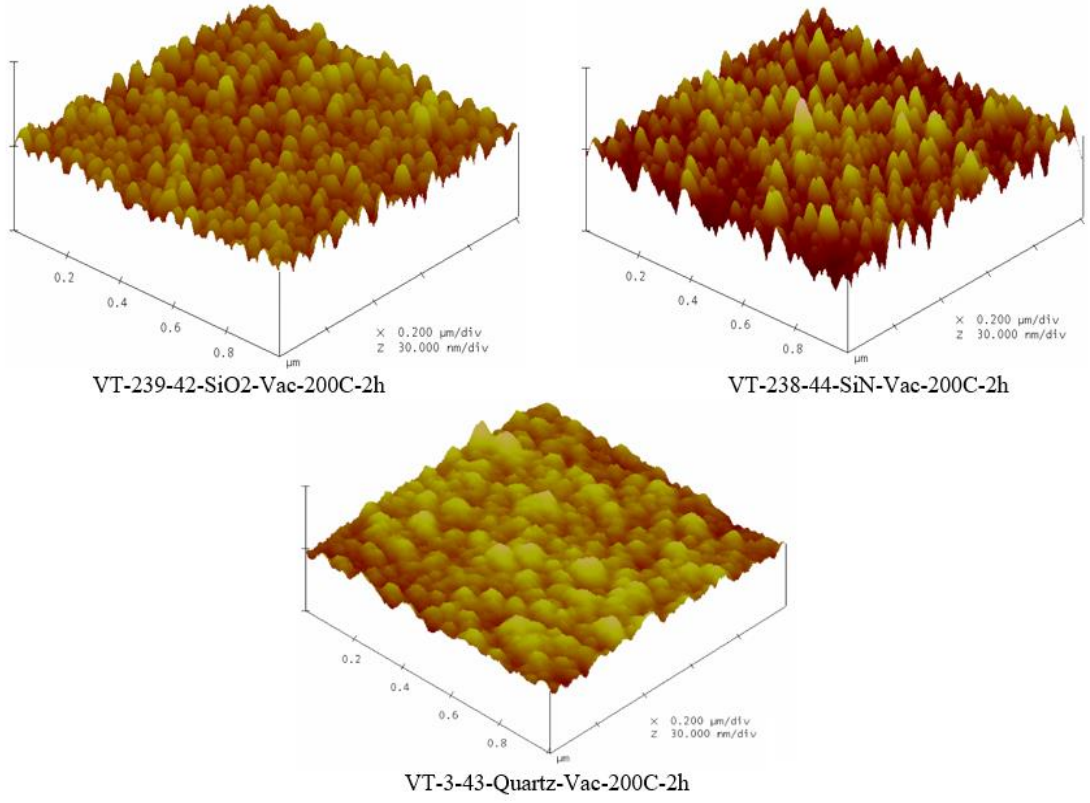
*Üretilen VOx filmlerde Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen numunelerin tane boyutları her bir alttaş grubu için aynı olarak kabul edilmiştir.

**Üretilen VOx filmlerde Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen numunelerin yüzey pürüzlülüğü her bir alttaş grubu için aynı olarak kabul edilmiştir.

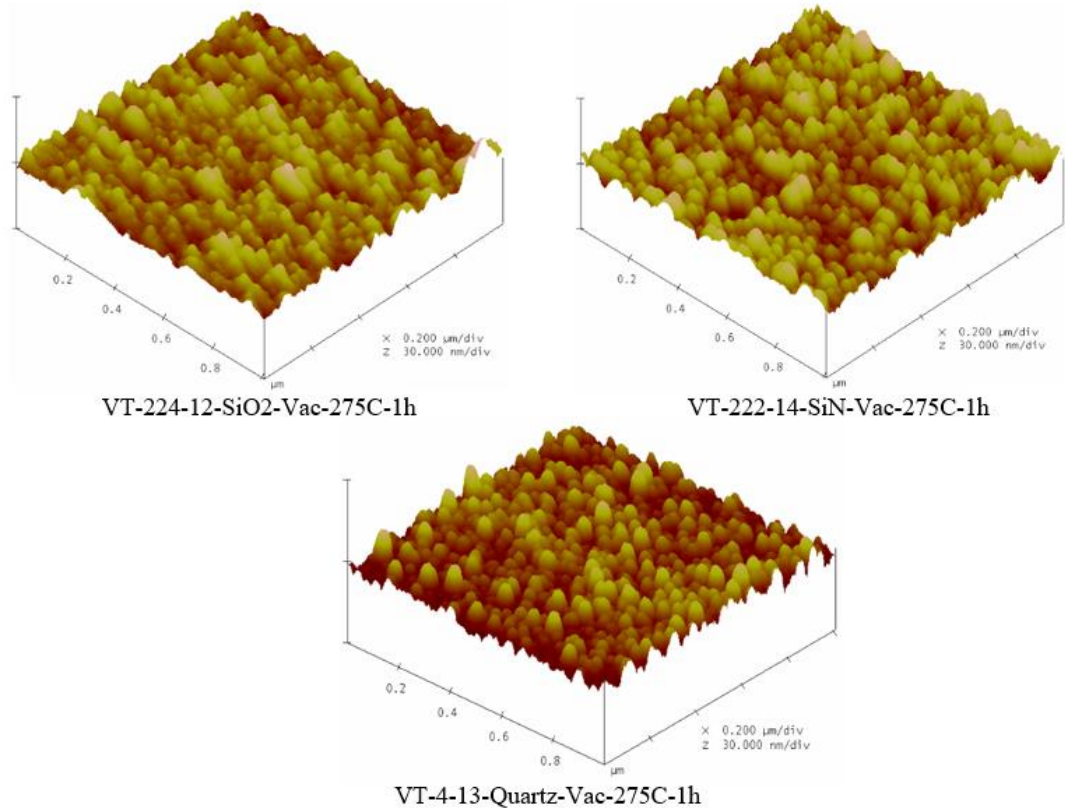
*** AKM ölçümlerinde ölçümsel hata oranı ortalama tane boyutu için % ±2 yüzey pürüzlülüğü için ise ±0,02 nm olarak belirlenmiştir.



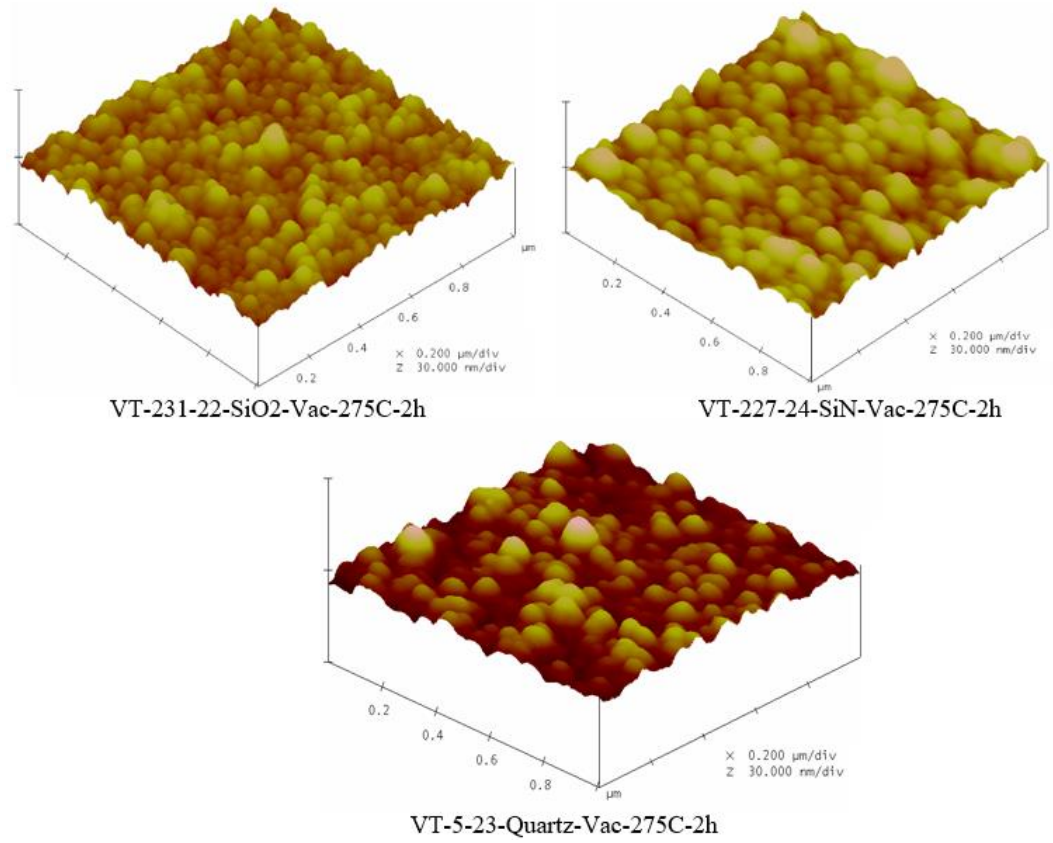
Şekil 6.57 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin vakum ortamında 200 °C'de 1 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi



Şekil 6.58 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin vakum ortamında 200 °C'de 2 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi



Şekil 6.59 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin vakum ortamında 275 °C'de 1 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi



Şekil 6.60 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin vakum ortamında 275 °C’de 1 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi

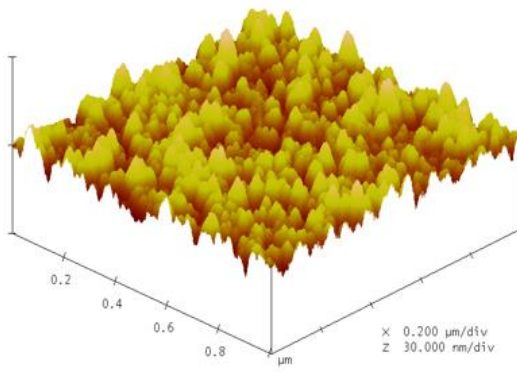
Tablo 6.8 Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin azot gazı atmosferinde tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi

Numune	Tavlama Öncesi		Tavlama Sonrası	
	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)
VT-261-62-SiO ₂ -N ₂ -200C-1h	36,7*	0,441**	45,3	2,241
VT-262-64-SiN-N ₂ -200C-1h	31,2*	0,584**	36,5	1,859
VT-28-63-Quartz-N ₂ -200C-1h	39,9*	0,377**	39,5	0,717
VT-266-72-SiO ₂ -N ₂ -200C-2h	36,7*	0,441**	75,1	1,699
VT-263-74-SiN-N ₂ -200C-2h	31,2*	0,584**	71,1	1,668
VT-27-73-Quartz-N ₂ -200C-2h	39,9*	0,377**	66,1	1,38
VT-249-82-SiO ₂ -N ₂ -275C-1h	36,7*	0,441**	51,4	2,008
VT-267-84-SiN-N ₂ -275C-1h	31,2*	0,584**	59,9	2,156
VT-43-83-Quartz-N ₂ -275C-1h	39,9*	0,377**	58,7	1,55
VT-451-92-SiO ₂ -N ₂ -275C-2h	36,7*	0,441**	86,5	1,655
VT-232-94-SiN-N ₂ -275C-2h	31,2*	0,584**	95,1	2,07
VT-46-93-Quartz-N ₂ -275-2h	39,9*	0,377**	91,9	1,451

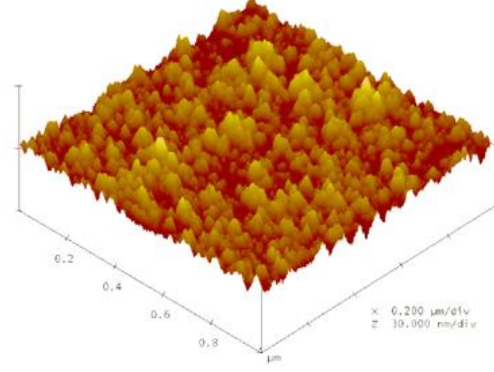
*Üretilen VOx filmlerde Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen numunelerin tane boyutları her bir alttaş grubu için aynı olarak kabul edilmiştir.

**Üretilen VOx filmlerde Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen numunelerin yüzey pürüzlülüğü her bir alttaş grubu için aynı olarak kabul edilmiştir.

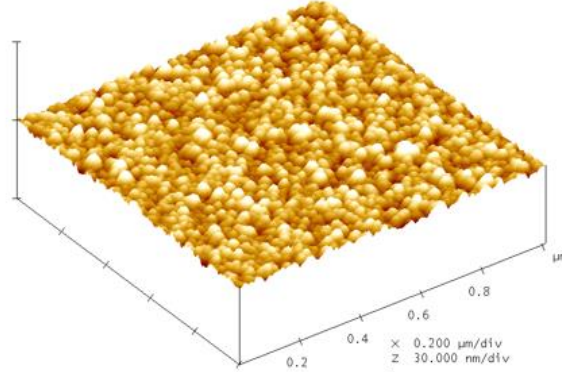
*** AKM ölçümlerinde ölçümsel hata oranı ortalama tane boyutu için % ±2 nm yüzey pürüzlülüğü için ise ±0,02 nm olarak belirlenmiştir.



VT-261-62-SiO₂-N₂-200C-1h

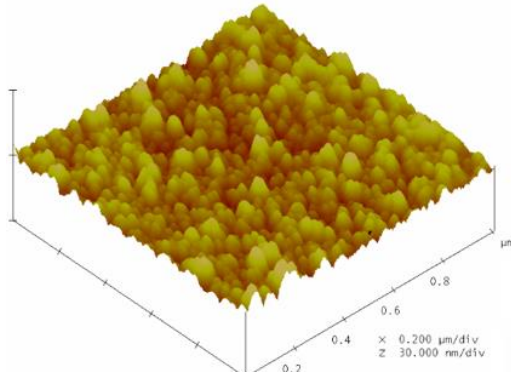


VT-262-64-SiN-N₂-200C-1h

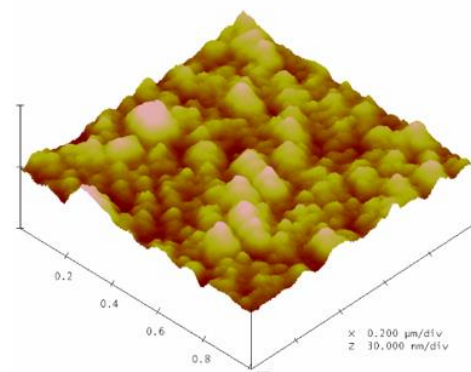


VT-28-63-Quartz-N₂-200C-1h

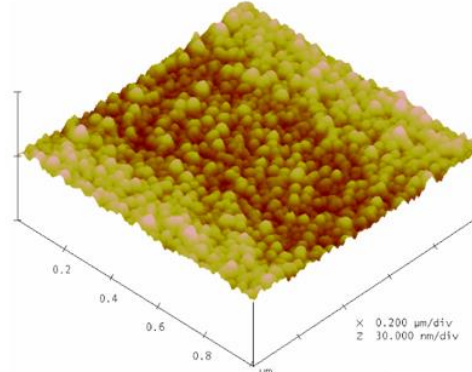
Şekil 6.61 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot atmosferinde 200 °C'de 1 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi



VT-266-72-SiO₂-N₂-200C-2h

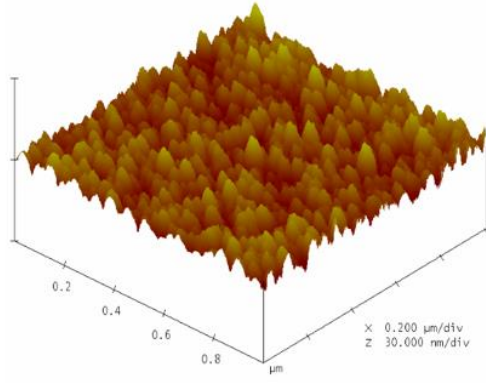


VT-263-74-SiN-N₂-200C-2h

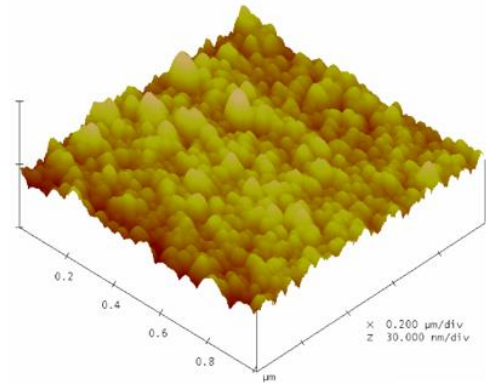


VT-27-73-Quartz-N₂-200C-2h

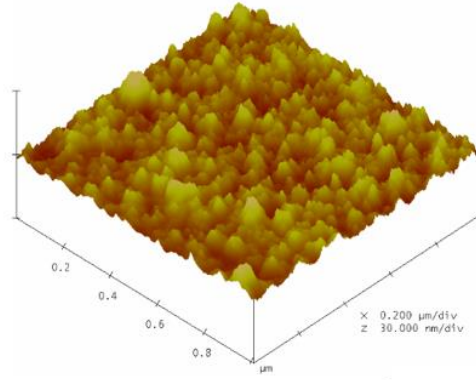
Şekil 6.62 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot atmosferinde 200 °C'de 2 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi



VT-249-82-SiO₂-N₂-275C-1h

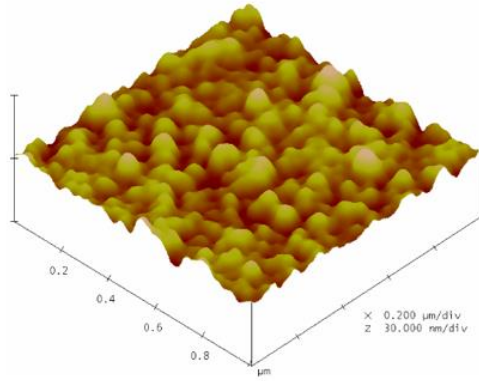


VT-267-84-SiN-N₂-275C-1h

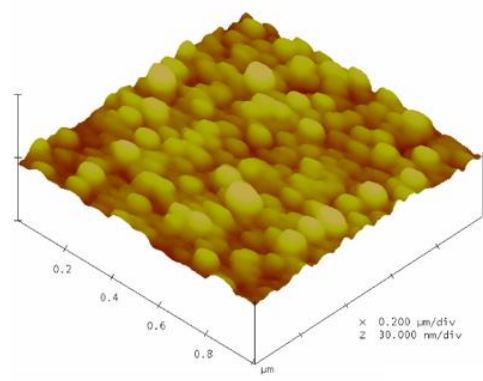


VT-43-83-Quartz-N₂-275C-1h

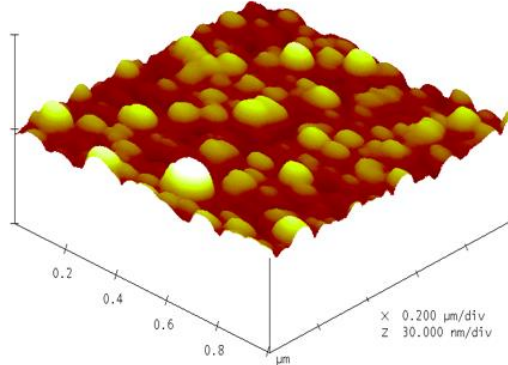
Şekil 6.63 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot atmosferinde 200 °C'de 1 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi



VT-451-92-SiO₂-N₂-275C-2h



VT-232-94-SiN-N₂-275C-2h



VT-46-93-Quartz-N₂-275-2h

Şekil 6.64 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot atmosferinde 200 °C'de 1 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi

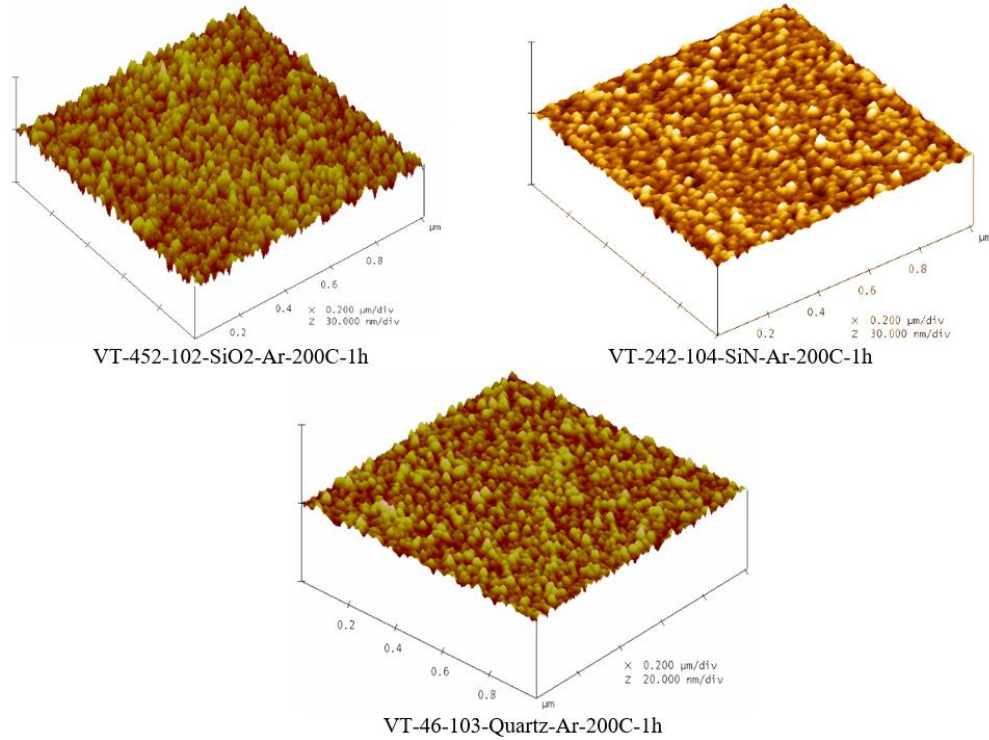
Tablo 6.9 Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen VOx filmlerin argon gazı atmosferinde tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi

Numune	Tavlama Öncesi		Tavlama Sonrası	
	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)
VT-452-102-SiO ₂ -Ar-200C-1h	36,7*	0,441**	28,7	1,604
VT-242-104-SiN-Ar-200C-1h	31,2*	0,584**	43,2	0,513
VT-46-103-Quartz-Ar-200C-1h	39,9*	0,377**	39,4	0,459
VT-456-112-SiO ₂ -Ar-200C-2h	36,7*	0,441**	65,5	1,858
VT-247-114-SiN-Ar-200C-2h	31,2*	0,584**	60,9	1,771
VT-46-113-Quartz-Ar-200C-2h	39,9*	0,377**	71,8	1,57
VT-457-122-SiO ₂ -Ar-275C-1h	36,7*	0,441**	60,9	1,771
VT-248-124-SiN-Ar-275C-1h	31,2*	0,584**	64,1	1,971
VT-46-123-Quartz-Ar-275C-1h	39,9*	0,377**	52,8	1,875
VT-459-132-SiO ₂ -Ar-275C-2h	36,7*	0,441**	94,4	1,381
VT-268-134-SiN-Ar-275C-2h	31,2*	0,584**	89,7	1,903
VT-46-133-Quartz-Ar-275C-2h	39,9*	0,377**	98,4	1,262

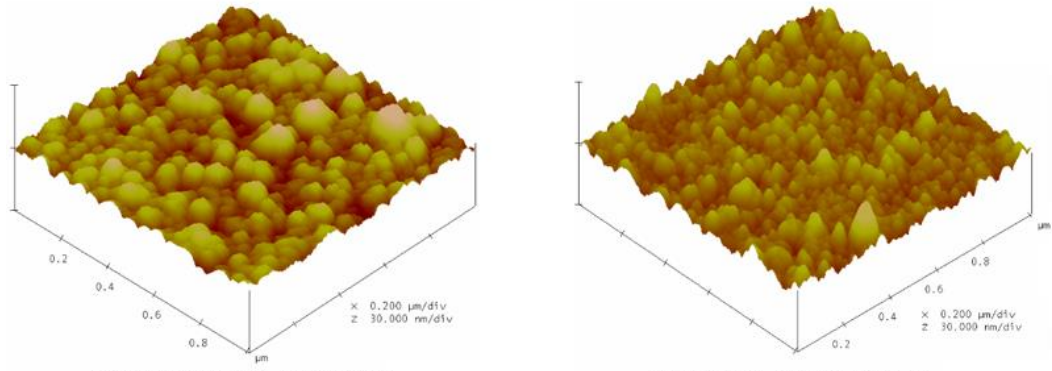
*Üretilen VOx filmlerde Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen numunelerin tane boyutları her bir alttaş grubu için aynı olarak kabul edilmiştir.

**Üretilen VOx filmlerde Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen numunelerin yüzey pürüzlülüğü her bir alttaş grubu için aynı olarak kabul edilmiştir.

*** AKM ölçümlerinde ölçümsel hata oranı ortalama tane boyutu için % ±2 nm yüzey pürüzlülüğü için ise ±0,02 nm olarak belirlenmiştir.

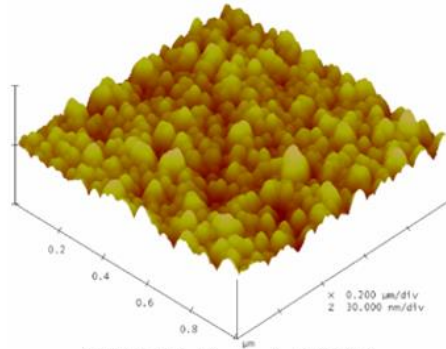


Şekil 6.65 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin argon atmosferinde 200 °C'de 1 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi



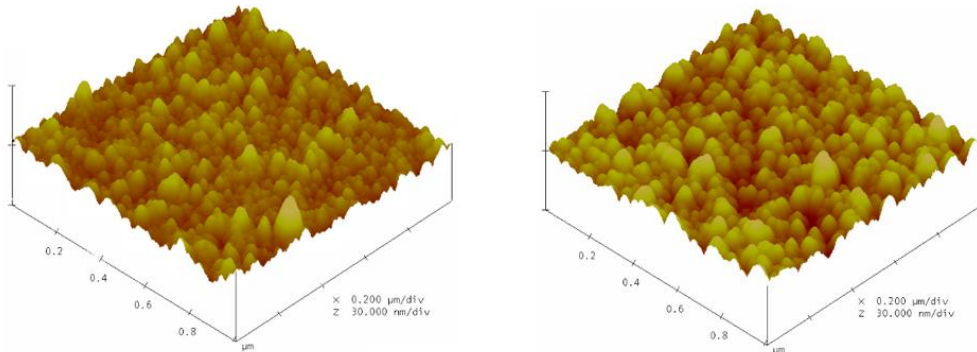
VT-456-112-SiO₂-Ar-200C-2h

VT-247-114-SiN-Ar-200C-2h



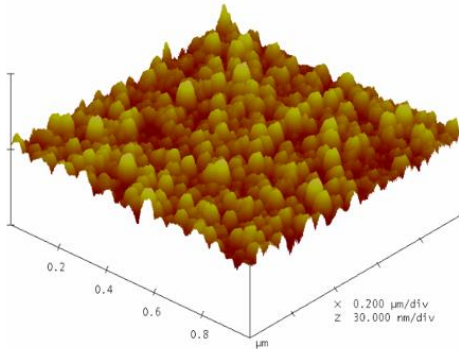
VT-46-113-Quartz-Ar-200C-2h

Şekil 6.66 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin argon atmosferinde 200 °C'de 2 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi



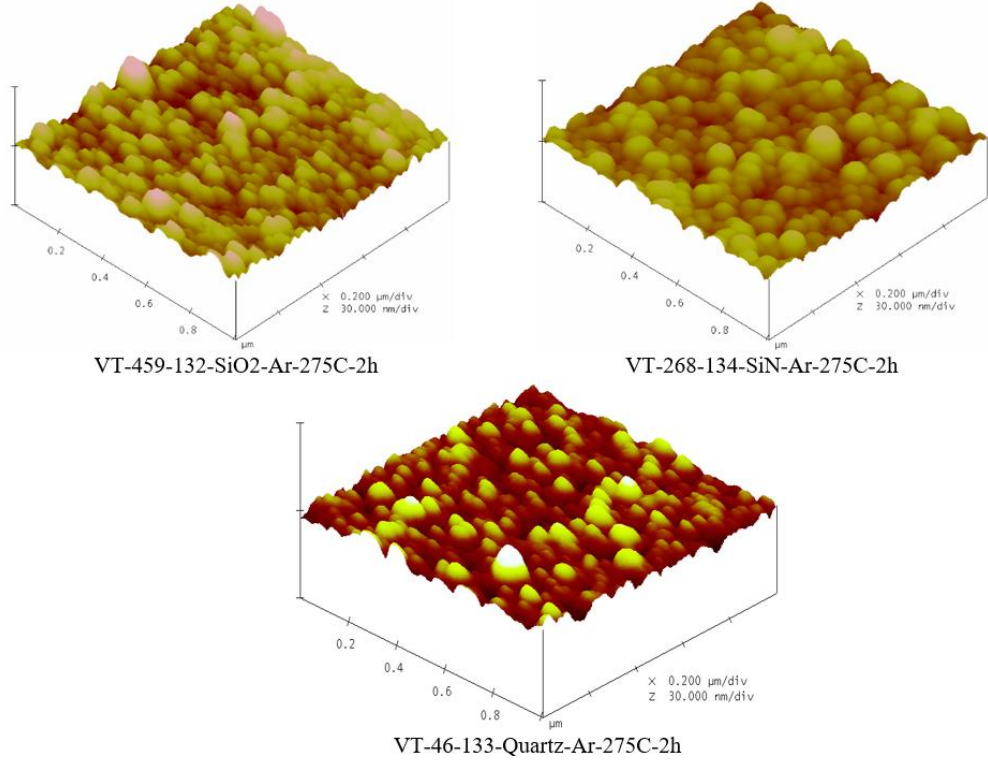
VT-457-122-SiO₂-Ar-275C-1h

VT-248-124-SiN-Ar-275C-1h



VT-46-123-Quartz-Ar-275C-1h

Şekil 6.67 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin argon atmosferinde 275 °C'de 1 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi



Şekil 6.68 Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen filmlerin argon atmosferinde 275 °C'de 2 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi

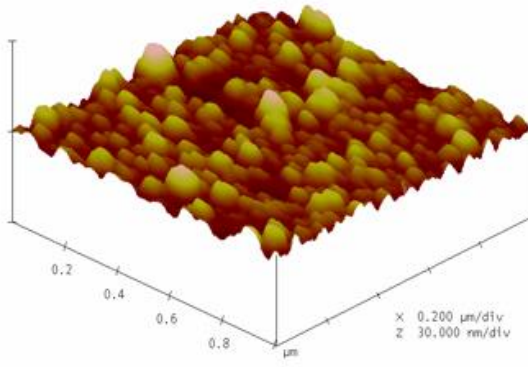
Tablo 6.10 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot ve argon gazı akışında 200 °C ve 275 °C'de 2 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi

Numune	Tavlama Öncesi		Tavlama Sonrası	
	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)
VT-344-162-SiO ₂ -N ₂ -flow-200C-1h	31,2*	0,584**	110,9	1,496
VT-243-172-SiN-N ₂ - flow-275C-1h	31,2*	0,584**	121,1	1,416
VT-268-144-SiN -Ar-flow-200C-1h	31,2*	0,584**	126,8	1,745
VT-342-152-SiN-N ₂ -flow-275C-1h	31,2*	0,584**	131,1	1,855

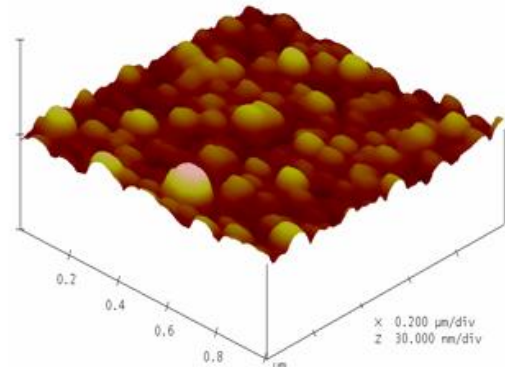
*Üretilen VOx filmlerde Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen numunelerin tane boyutları her bir alttaş grubu için aynı olarak kabul edilmiştir.

**Üretilen VOx filmlerde Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaş üzerine büyütülen numunelerin yüzey pürüzlülüğü her bir alttaş grubu için aynı olarak kabul edilmiştir.

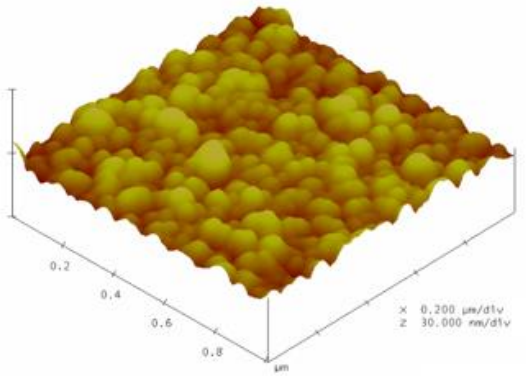
*** AKM ölçümlerinde ölçümsel hata oranı ortalama tane boyutu için % ±2 nm yüzey pürüzlülüğü için ise ±0,02 nm olarak belirlenmiştir.



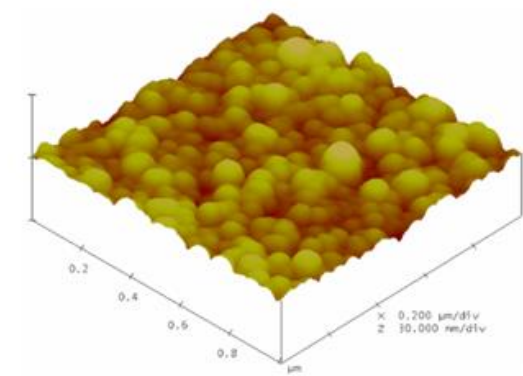
VT-344-162-SiO₂-N₂-flow-200C-1h



VT-243-172-SiN-N₂- flow-275C-1h



VT-268-144-SiN -Ar-flow-200C-1h

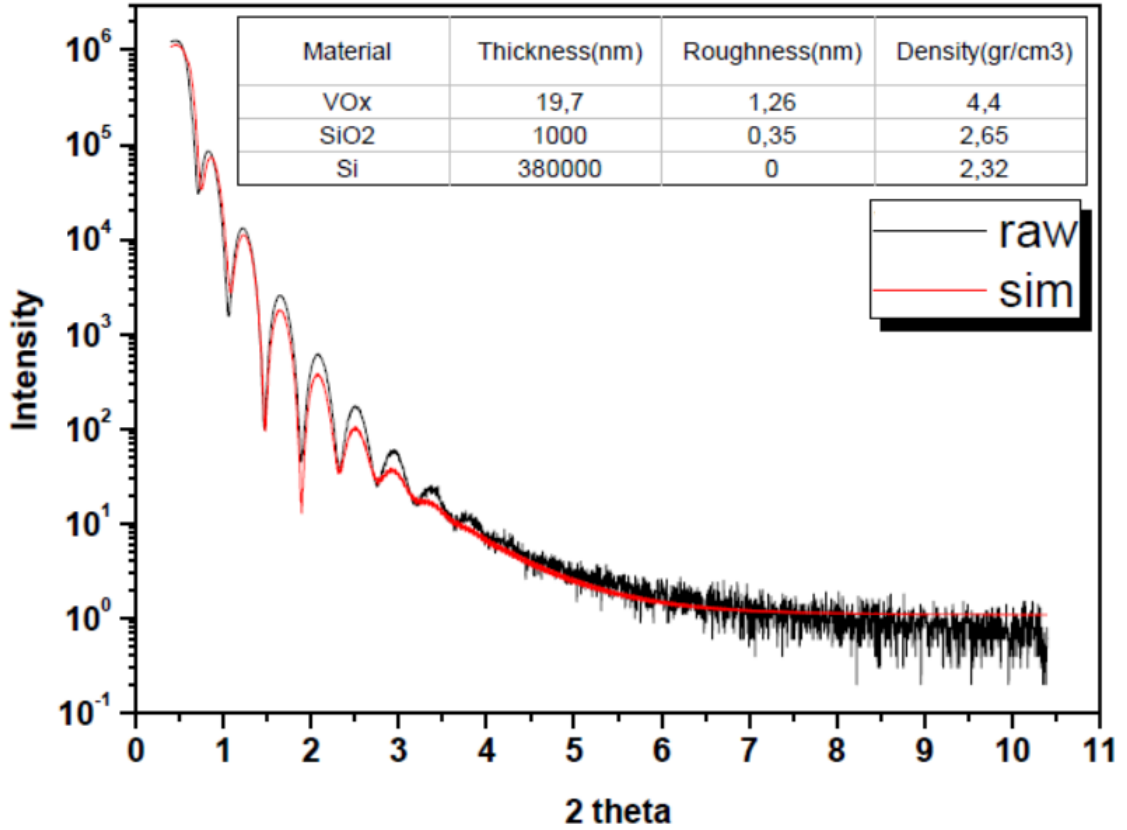


VT-342-152-SiN-N₂-flow-275C-1h

Şekil 6.69 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülen filmlerin azot ve argon gazı akışında 200 °C ve 275 °C'de 2 saat tavlama sonucu yüzey özelliklerinin değişimi

6.4. X-ışını Ölçümleri

6.4.1. XRR yöntemi

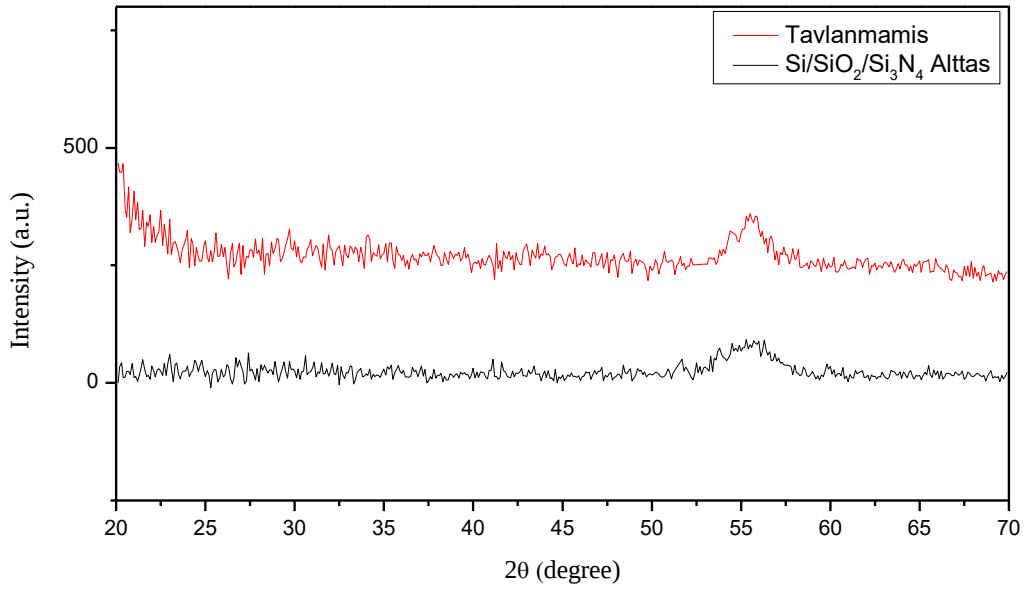


Şekil 6.70 0,4/2,00 sccm O_2/Ar gaz akışında 600 sn boyunca büyütülen vanadyum oksit ince filmin XRR eğrisi ile Fourier dönüşümü yapılarak film kalınlıklarının belirlenmesi

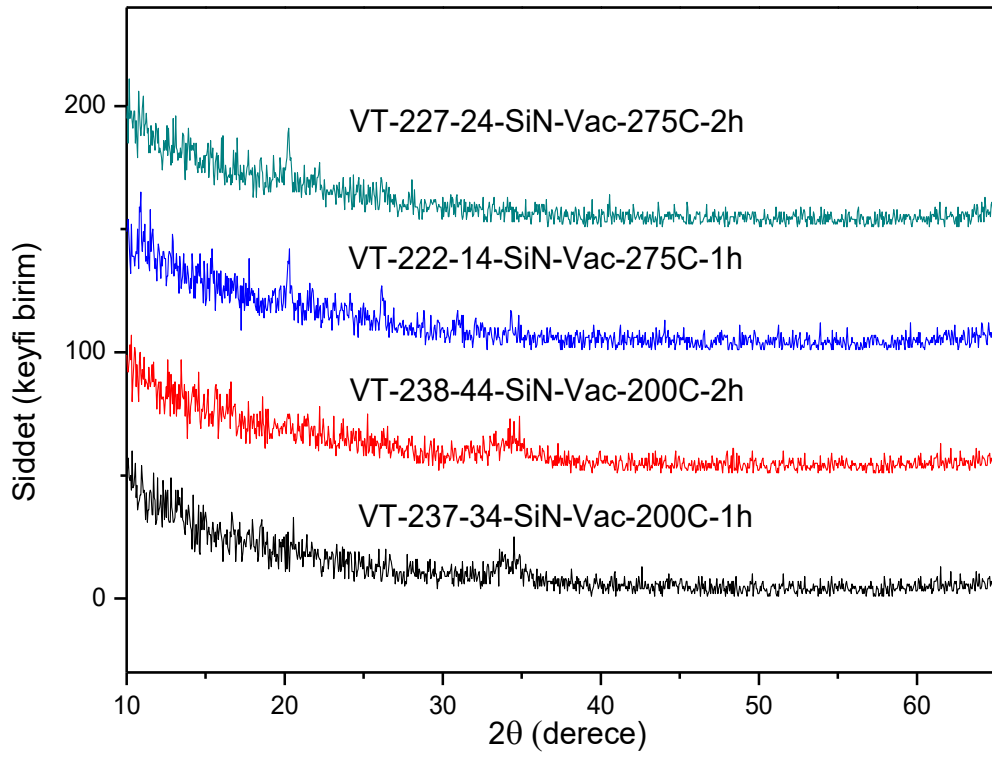
Magnetron sıçratma sisteminde kullanılan parametreler ile (Tablo 5.1) filmlerin birikme oranlarının belirlenmesi için filmler tahmini olarak 20 nm kalınlığında üretilmiştir. Üretilen filmin kalınlığının belirlenmesinde XRR yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen XRR desenine Fourier dönüşümü yapılarak gerçekleştirilen simülasyon sonucunda filmin kalınlığı 19,7 nm olarak belirlenmiştir. Film kalınlığının belirlenmesiyle filmi üretmek için kullanılan üretim süresinden yararlanarak magnetron sıçratma sisteminin kullanılan üretim parametrelerinde biriktirme hızı 0,035 nm/sn olarak belirlenmiştir.

6.4.2. XRD ve GIXRD yöntemi

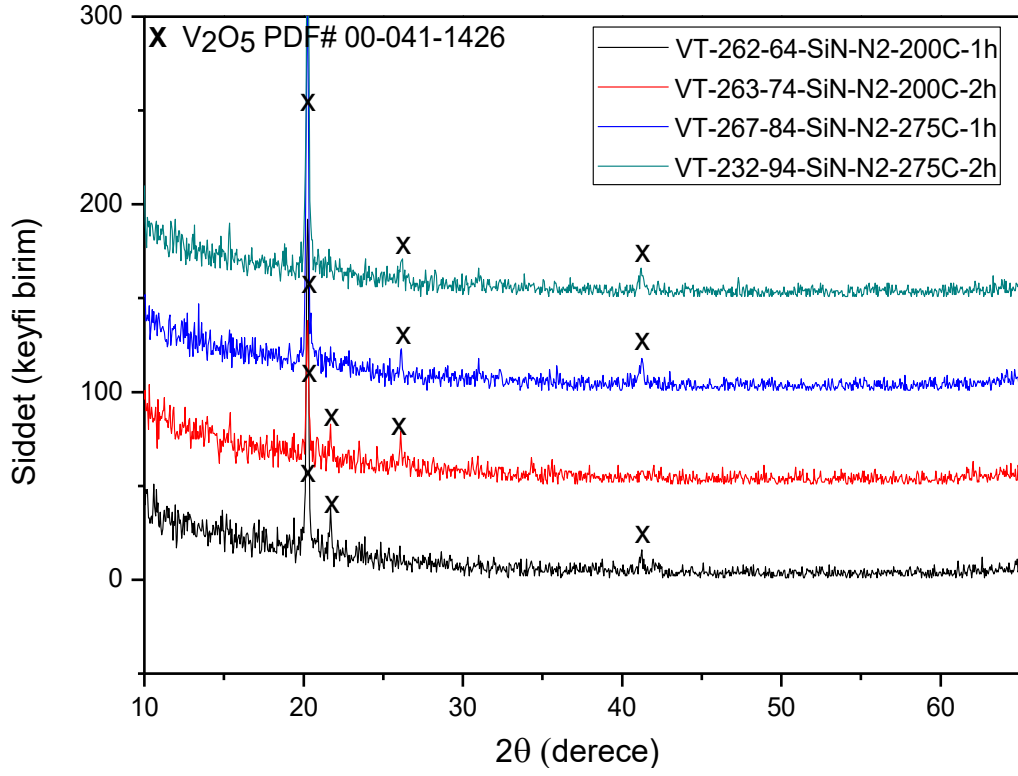
Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine 0,4/2 O_2/Ar gaz akışında büyütülmüş ve vakum ortamında, azot ve argon atmosferinde tavllanmış numunelerin GIXRD kırınım desenleri sırasıyla verilmiştir.



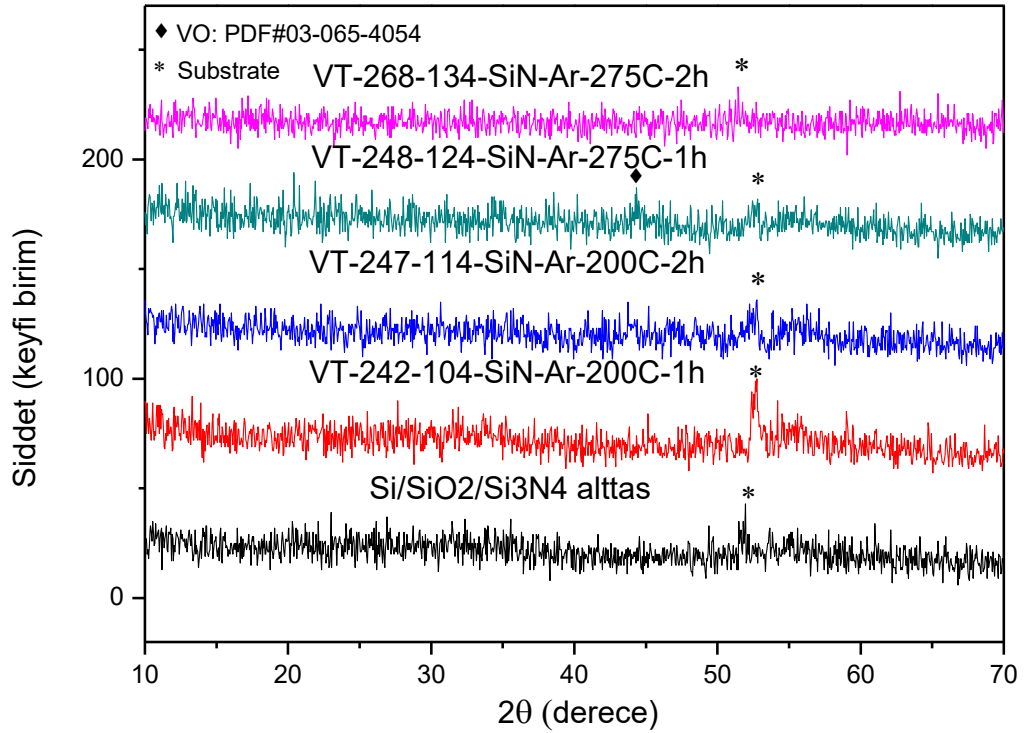
Şekil 6.71 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş ve tavlanmamış VOx filmlerin XRD kırınım desenleri



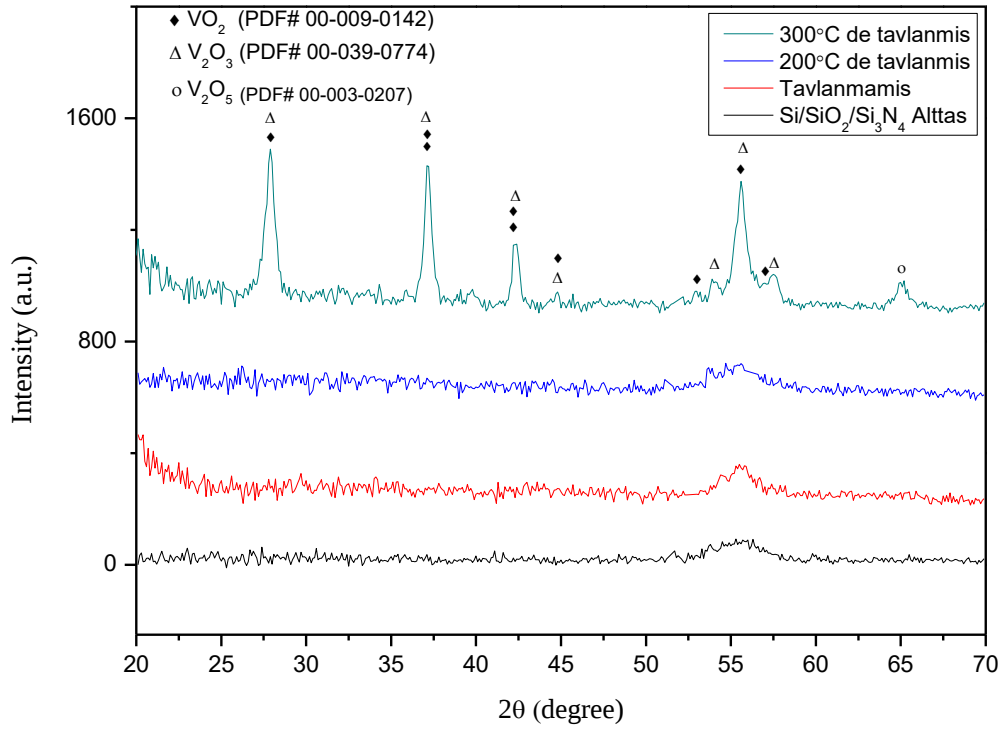
Şekil 6.72 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülmüş ve vakum ortamında tavlanmış numunelerin GIXRD kırınım desenleri



Şekil 6.73 $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ alttaş üzerine büyütülmüş ve azot atmosferinde tavllanmış numunelerin GLXRD kırınım desenleri



Şekil 6.74 $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ alttaş üzerine büyütülmüş ve argon atmosferinde tavllanmış numunelerin GLXRD kırınım desenleri



Şekil 6.75 Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaş üzerine büyütülüp tüp fırın ile tavlanan VO_x ince filmlerin XRD kırınım desenleri

Tablo 6.11 GIXRD verilerinin PDF data bankası verileri ile karşılaştırması

GIXRD VERİLERİNİN PDF KARŞILAŞTIRMASI										
Ölçülen değerler		V ₂ O ₅ Ortorombik PDF# 00-003-0207			V ₂ O ₃ Monoklinik PDF# 00-039-0774			VO ₂ Monoklinik PDF# 00-009-0142		
2θ (derece)	d(Å)	d(Å)	Şiddet (Imax: 100)	(hkl)	d(Å)	Şiddet (Imax: 100)	(hkl)	d(Å)	Şiddet (Imax: 100)	(hkl)
27,89	3,20				3,18 (28,02°)	100	(401)	3,20 (27,86°)	100	(011)
37,15	2,42				2,42 (37,18°)	90	(303)	2,42 (37,09°) 2,42 (37,15°)	60 30	(-211) (200)
42,24	2,14	2,14 (42,20°)	50	(120)	2,13 (42,36°)	50	(51-2)	2,14 (42,22°)	50	(-212)
42,42	2,13							2,13 (42,38°)	50	(210)
44,78	2,02				2,02 (44,81°)	10	(420)	2,02 (44,79°)	30	(021)
51,89	1,76									
52,95	1,73	1,73 (52,88°)	10	(420)				1,73 (52,98°)	20	(-122)
54,01	1,70				1,70 (55,81°)	50	(105)			
55,60	1,65	1,65 (55,66°)	50	(012)	1,65 (55,59°)	90	(205)	1,66 (55,40°) 1,65 (55,51°) 1,65 (55,66°)	30 30 60	(-213) (-222) (211)
56,96	1,61							1,62 (56,98°)	10	(-113)
57,49	1,60				1,60 (57,54°)	20	(811)			
65,07	1,43	1,430 (65,19°) 1,43-β- V ₂ O ₅ (64,97°)	20 20	(412) (067)	1,43 (65,16°)	5	(13-3)			
d değerleri için hata payı 0.01 Å olarak belirlenmiştir. Hesaplamalarda Cu K alfa dalga boyu 1.5406 nm olarak alınmıştır.										

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Her bir tavlama koşulu için üretilen Si/SiO₂, Si/SiO₂/Si₃N₄ ve quartz alttaşlar üzerine büyütülen vanadyum oksit filmlerin elektriksel direnç ve TCR değerlerinde sapmalar görülmektedir. Ancak, gerçekleştirilen tavlama koşullarında birbirine yakın elektriksel direnç gösteren numuneler seçilerek tavlama koşulları arasında kıyaslama yapılabilmesi sağlanmıştır. Üretilen tavlamanmamış VOx filmlerin FPP ölçümlerinde filmler genel olarak yüksek elektriksel direnç ve yüksek TCR değeri göstermektedir. Bu da filmlerin yapısında bu özellikleri gösteren V₂O₅ fazının ağırlıklı olarak bulunduğu işaret etmektedir.

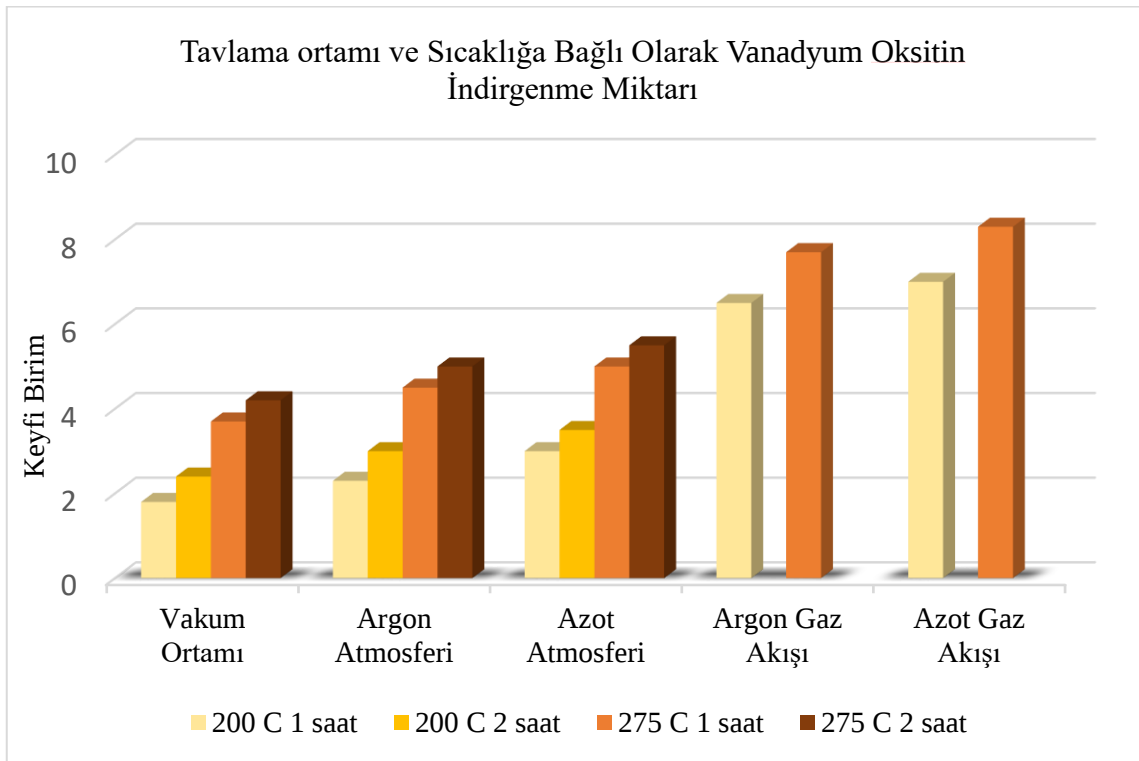
Vakum ortamında, azot ve argon atmosferlerinde gerçekleştirilen tavlamaların tümünde filmlerin elektriksel direnç, öz direnç değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Filmlerin göstermiş olduğu TCR değerinde de artan tavlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak düşüş gözlenmiştir.

Tavlamanmamış numunelerin GIXRD kırınım desenlerinde net bir kristal pikine rastlanmamış olup filmin yapısının amorf – nano kristal yapıda olduğu anlaşılmıştır. Tavlamanmış numunelerin GIXRD kırınım desenlerinde ise gürültü seviyesinden yüksek olmayan kristal pikleri görülmüş ancak net bir şekilde faz analizi gerçekleştirilememiştir. Filmlerin yapısal analizleri Raman yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Raman spektrumundan filmlerin yapısında bulunan vanadyum oksit fazları x-ışını temelli tekniklere göre daha net bir şekilde yapılmıştır. Raman analizlerinde elde edilen spektrumda tavlamanmamış VOx ince filmlerin V₂O₅ fazı ağırlıklı büyüdüğü tespit edilmiştir. Tavlamanmamış filmlerin elektriksel ölçümleri ile Raman ölçümleri yapısal-elektriksel özellikler açısından birbirini destekler niteliktedir.

Raman ölçümlerinde Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ üzerine büyütülen filmlerin vakum ortamında, azot ve argon atmosferinde gerçekleştirilen tavlamalarında vanadyum oksit fazlarına ait piklerinin şiddetlerinde ve pozisyonlarında değişiklikler tespit edilmiştir. Bu değişiklikler tavlama esnasında vanadyum oksit fazlarının farklı fazlara geçiş yaptığını göstermektedir. Si/SiO₂ ve Si/SiO₂/Si₃N₄ alttaşlarda aynı koşullarda gerçekleştirilen tavlamalarda filmin yapısında birbirinden farklı fazlara ait pikler gözlenmemiştir. Bu da tavlama esnasındaki faz geçişlerinin alttaştan bağımsız bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Filmlerin yapısında daha düşük oksidasyon derecesine sahip vanadyum oksit fazları daha yüksek tavlama sıcaklığı ve süresi ile elde edilmiştir. Vanadyum oksit V_2O_5 - V_6O_{13} - VO_2 - V_3O_5 - V_2O_3 - VO fazları arasında sağa doğru gidildikçe oksidasyon derecesinde düşüş göstermektedir. Gerçekleştirilen tavlama koşulları vanadyum oksitin indirgenme miktarının sırasıyla azot, argon ve vakum atmosferinde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Argon ve azot gazı akışında gerçekleştirilen tavlamalarda ise vanadyum oksitin indirgenme miktarında aşırı düzeyde artış görülmüş bunun sonucunda metalik özellik gösteren filmlere rastlanmıştır. Bu sonuçlar, taşınım yolu ile gerçekleştirilen ısıt işlemlerde yüzeyle sürekli olarak akış halinde bulunan tavlama proses gazının filmin yapısındaki vanadyum oksiti daha fazla indirgediğini ortaya koymaktadır. Tavlama ortamı ve sıcaklığa bağlı olarak vanadyum oksitin indirgenme miktarı Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1 Tavlama ortamı ve sıcaklığa bağlı olarak vanadyum oksitin indirgenme miktarı

Atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri filmlerin yapısında nano ölçekli vanadyum oksit tanelerinin bulunduğunu göstermektedir. Isıl işleminden geçirilmiş tüm filmlerin tane boyutunda değişiklikler görülmektedir. Filmlerin tane boyutunun genel olarak artan tavlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak arttığı görülmektedir.

Atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri alınırken tipin numune yüzeyine yaklaştırılması esnasında azot ve argon gaz akışı ile ısıtılma işleminden geçirilen numunelerin yüzeyinde çizik ve kusurlara diğer tavlama koşullarına göre daha yoğun bir şekilde karşılaşılmıştır. Tavlama esnasında verilen gazın numune yüzeyini süpürmesi sonucu deformasyon yarattığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, tavlama anında sisteme oda sıcaklığında giren proses gazının numune yüzeyini temperleme benzeri bir mekanizma ile soğutarak film üzerinde termal stres yarattığı da anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar, taşınım yolu ile ısı iletimin gerçekleştiği tavlama koşullarında film yüzeyinin olumsuz yönde etkilendiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, ısı iletim mekanizmalarının değişmesiyle aynı tavlama sıcaklığı ve süresinde uygulanan tavlama işlemlerinde yapısal olarak farklı özellikler gösteren filmlerin ortaya çıktığı görülmüştür. Işınım yolu ile ısı transferinin gerçekleştirildiği tavlamalarda filmlerin yüzey özellikleri açısından daha kabul edilebilir olduğu, taşınım yolu ile gerçekleştirilen tavlama koşullarının ise filmlerin yüzeyinde deformasyonların görüldüğü belirlenmiştir.

Amorf bir matriks yapı içinde VO₂ fazındaki nano tanelerden oluşan bir ince film yapısının uygulama da istenilen elektriksel özelliklere en uygun sonucu verdiği ve bu sonuca hem ince film üretim tekniği hem de ikincil ısıtılma işlemleri süreçleri açısından CMOS üretimine entegre edilebilir işlemlerle ulaşılabileceği görülmektedir.

7.2. Öneriler

Filmler 10x10 mm boyutlarında üretildiği için filmlerin stresleri ölçülemez. 3 inç boyutunda üretilen filmlerin gaz akışı altında ve kapalı sistem gaz atmosferinde tavlama sonucu elde edilen numunelerin stresleri ölçülerek ısı iletim mekanizmalarının ve tavlama parametrelerinin filmlerin stresleri ile ilişkilendirilmesi sağlanabilir. Bu konu literatürde aydınlatılmamış olup merak uyandırmaktadır.

Filmlerin elektriksel karakterizasyonlarında elektriksel gürültü seviyelerinde büyük farklılıklar görülmektedir. Ancak, başta 1/f gürültüsü olmak üzere elektriksel gürültü ölçümleri gürültü düzeneği kurulamaması sebebiyle ölçülemez. Farklı ortamlarda gerçekleştirilen tavlama koşulları ile 1/f gürültüsü ilişkilendirilerek literatüre katkı sağlanabilir.

Taşınım yolu ile gaz akışı altında gerçekleştirilen tavlama işlemlerinde film yüzeyini süpüren proses gazının filmin yüzeyine yakın bölgelerde daha fazla etki

gösterdiği varsayılacağından geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yöntemi ile filmin yüzeyinden alttaşa doğru gidildikçe yapısının ne şekilde değiştiği merak uyandıran bir çalışma konusu olarak göze batmaktadır. Literatürde tüp fırın ile gerçekleştirilen çalışmaların büyük çoğunluğunda gaz akışı uygulandığı yani ısı transferinde iletim mekanizması etkili olduğu düşünüldüğünde, filmin iç bölgelerine inildikçe faz farklılıklarının görülebileceği, filmin homojenliğinin değişeceği için filmin yapısal olarak ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Haber, J., Witko, M. and Tokarz, R. (1997). Vanadium pentoxide I. Structures and properties. *Applied Catalysis A: General.*, 157 (1-2), 3-22.
- [2] Hébert, C., Willinger, M., Su, D. S., Pongratz, P., Schattschneider, P., Schlögl, R. (2002). Oxygen K-edge in vanadium oxides: simulations and experiments. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 28 (4), 407-414.
- [3] Hryha, E., Rutqvist, E. and Nyborg, L. (2012). Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS. *Surface and Interface Analysis*, 44 (8), 1022-1025.
- [4] Bahlawane, N. and Lenoble, D. (2014). Vanadium Oxide Compounds: Structure, Properties, and Growth from the Gas Phase. *Chemical Vapor Deposition*, 20 (7-8-9) 299-311.
- [5] Golan, G., Axelevitch, A., Sigalov, B. and Gorenstein, B. (2003). Metal–insulator phase transition in vanadium oxides films. *Microelectronics Journal*, 34 (4), 255-258.
- [6] Bruel, M. (1994). Process for the production of thin semiconductor material films. U.S. Patent, No: 5374564A.
- [7] Luo, Z., Zhou, X., Yan, D., Wang, D., Li, Z., Yang, C. and Jiang, Y. (2014). Effects of thickness on the nanocrystalline structure and semiconductor-metal transition characteristics of vanadium dioxide thin films. *Thin Solid Films*, 550, 227-232.
- [8] Morin, F.J., (1959). Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature. *Physical Review Letters*, 3 (1), 34-36.
- [9] Benkahoul, M., Zayed, M. K., Solieman, A. and Alamri, S. N. (2017). Spray deposition of V_4O_9 and V_2O_5 thin films and post-annealing formation of thermochromic VO_2 . *Journal of Alloys and Compounds*, 704, 760-768.
- [10] Raj, P. D., Gupta, S. and Sridharan, M. (2015). Nanostructured V_2O_5 thin films deposited at low sputtering power. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 426-432.
- [11] Hong, W. K., Cha, S., Sohn, J. I. and Kim, J. M. (2015). Metal-Insulator Phase Transition in Quasi-One-Dimensional VO_2 Structures. *Journal of Nanomaterials*, 2015 (3), 1-15
- [12] Jerominek, H., Picard F. and Vincent, D. (1993). Vanadium oxide films for optical switching and detection. *Optical Engineering*, 32 (9), 2092-2100.
- [13] Fan, L. L., Chen, S., Wu, Y. F., Chen, F. H., Chu, W. S., Chen, X. and Wu, Z. Y. (2013). Growth and phase transition characteristics of pure M-phase VO_2 epitaxial film prepared by oxide molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 103 (13), 131914.
- [14] Lopez, R., Haynes, T. E., Boatner, L. A., Feldman, L. C. and Haglund, R. F. (2002). Size effects in the structural phase transition of VO_2 nanoparticles. *Physical Review B*, 65 (22), 224113.
- [15] Subrahmanyam, A., Reddy, Y. B. K. and Nagendra, C. L. (2008). Nano-vanadium oxide thin films in mixed phase for microbolometer applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (19) 195108.

- [16] Borek, M., Qian, F., Nagabushnam, V. and Singh, R. K. (1993). Pulsed laser deposition of oriented VO₂ thin films on R-cut sapphire substrates. *Applied Physics Letters*, 63 (24), 3288-3290.
- [17] <http://www.chemtube3d.com/solidstate/SS-V2O5.htm> (Erişim Tarihi: 20.05.2018).
- [18] Cui, J., Da, D. and Jiang, W. (1998). Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods. *Applied Surface Science*, 133(3): p. 225-229.
- [19] Ibisate, M., Golmayo, D. and López, C. (2008). Vanadium dioxide thermochromic opals grown by chemical vapour deposition. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 10 (12) 125202.
- [20] Guinneton, F., Sauques, L., Valmalette, J. C., Cros, F. and Gavarri, J. R. (2004). Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure. *Thin Solid Films*, 446 (2) 287-295.
- [21] Golbamaki, N., Rasulev, B., Cassano, A., Robinson, R. L. M., Benfenati, E., Leszczynski, J. and Cronin, M. T. (2015). Genotoxicity of metal oxide nanomaterials: review of recent data and discussion of possible mechanisms. *Nanoscale*, 7 (6), 2154-2198.
- [22] <http://www.fhi-berlin.mpg.de/~hermann/Balsac/pictures.html> (Erişim Tarihi: 18.05.2018).
- [23] Mattox, D. M., (2010). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Oxford: William Andrew Elsevier.
- [24] Yi, X., Chen, C., Liu, L., Wang, Y., Xiong, B., Wang, H. and Chen, S. (2003). A new fabrication method for vanadium dioxide thin films deposited by ion beam sputtering. *Infrared Physics & Technology*, 44 (2) 137-141.
- [25] Kern, W. (2012). *Thin film processes II (Second Edition)*. Massachusetts: Academic Press, Elsevier.
- [26] Partlow, D. P., Gurkovich, S. R., Radford, K. C. and Denes, L. J. (1991). Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process. *Journal of Applied Physics*, 70 (1), 443-452.
- [27] Ingole, R.S. and B.J. Lokhande, (2016). Effect of pyrolysis temperature on structural, morphological and electrochemical properties of vanadium oxide thin films. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 434-440.
- [28] Ban, C. and Whittingham, M.S. (2008). Nanoscale single-crystal vanadium oxides with layered structure by electrospinning and hydrothermal methods. *Solid State Ionics*, 179 (27-32) 1721-1724.
- [29] Ohring, M. (2001). *Materials science of thin films (Second Edition)*. Massachusetts: Academic Press, Elsevier.
- [30] Wasa, K., Kitabatake, M. and Adachi, H. (2004). *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*. New York: Springer Science & Business Media.
- [31] <https://www.visual-science.com/projects/magnetron-sputtering/technical-illustration> (Erişim Tarihi: 01.06.2018).

- [32] Kajikawa, Y., Noda, S. and Komiyama, H. (2003). Comprehensive perspective on the mechanism of preferred orientation in reactive-sputter-deposited nitrides. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21 (6) 1943-1954.
- [33] Batista, C., Mendes, J., Teixeira, V. and Carneiro, J. (2008). Reactive DC Magnetron Sputtering of Vanadium Oxide Thin Films. *Materials Science Forum*, 587-588, 343-347.
- [34] Smith, D.L. (1995). *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. New York: McGraw-Hill Education.
- [35] Sproul, W.D., Christie, D.J. and Carter, D.C. (2005). Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*, 491 (1), 1-17.
- [36] Yao, R., Zheng, Z., Fang, Z., Zhang, H., Zhang, X., Ning, H. and Lu, X. (2018). High-performance flexible oxide TFTs: optimization of a-IGZO film by modulating the voltage waveform of pulse DC magnetron sputtering without post treatment. *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (10), 2522-2532.
- [37] Goltvyanskyi, Y., Khatsevykh, I., Kuchuk, A., Kladko, V., Melnik, V., Lytvyn, P. and Romanyuk, B. (2014). Structural transformation and functional properties of vanadium oxide films after low-temperature annealing. *Thin Solid Films*, 564, 179-185.
- [38] Chen, R. H., Jiang, Y. L. and Li, B. Z. (2014). Influence of Post-Annealing on Resistivity of VO_x Thin Film. *IEEE Electron Device Letters*, 35 (7), 780-782.
- [39] Lili, L., Guifeng, C., Yangxian, L., Ma, Q., Yong, S., Shuai, Y. and Shuwen, Z. (2006). Study the effects of nitrogen annealing on oxygen precipitation in fast neutron-irradiated Czochralski silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9 (1-3), 107-109.
- [40] Chen, S., Lai, J., Dai, J., Ma, H., Wang, H. and Yi, X. (2009). Characterization of nanostructured VO₂ thin films grown by magnetron controlled sputtering deposition and post annealing method. *Optics Express*, 17 (26) 24153-24161.
- [41] 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 DC reactive sputtering and annealing process. *Surface and Coatings Technology*, 201 (9-11), 4969-4972.
- [42] Öksüzoğlu, 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. *Optics & Laser Technology*, 48, 102-109.
- [43] Devriendt, K., Poelman, H. and Fiermans, L. (1999). Thermal Reduction of Vanadium Pentoxide an XPD Study. *Surface Science*, 433, 734-739.
- [44] Cengel, Y.A. and Boles M.A. (2002). *Thermodynamics: an engineering approach*. McGraw-Hill Education
- [45] Kays, W.M., Crawford, M.E. and Weigand, B. (2005). *Convective heat and mass transfer*. Tata McGraw-Hill Education.
- [46] Howell, J.R., Menguc, M.P. and Siegel, R. (2010). *Thermal radiation heat transfer*. CRC press.

- [47] Cengel, Y. (2014). *Heat and mass transfer: fundamentals and applications*. McGraw-Hill Higher Education.
- [48] Smits, F. (1958). Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. *Bell Labs Technical Journal*, 37 (3), 711-718.
- [49] Lifshin, E. (2008). *X-ray Characterization of Materials*. John Wiley & Sons.
- [50] Cullity, B.D. and Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson Education.
- [51] Dutta, P. (2000). Grazing Incidence X-ray Diffraction. *Current Science*, 1478-1483.
- [52] Stanglmeier, F., Lengeler, B., Weber, W., Göbel, H. and Schuster, M. (1992). Determination of the dispersive correction $f'(E)$ to the atomic form factor from X-ray Reflection. *Acta Crystallographica Section A*, 48 (4), 626-639.
- [53] Birkholz, M. (2006). *Thin film analysis by X-ray scattering*. John Wiley & Sons.
- [54] Colthup, N. (2012). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier.
- [55] Roh, S. B., Oh, S. K., Park, E. K. and Choi, W. Z. (2017) Identification of black plastics realized with the aid of Raman spectroscopy and fuzzy radial basis function neural networks classifier. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 19 (3), 1093-1105.
- [56] Long, D. A. and Long, D. A. (1977). *Raman spectroscopy*. New York: McGraw-Hill
- [57] Petrov, G.I., Yakovlev, V.V. and Squier, J. (2002). Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide. *Applied Physics Letters*, 81 (6) 1023-1025.
- [58] Dieterle, M. and Mestl, G. (2002). Raman spectroscopy of molybdenum oxides Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo_4O_{11} and MoO_2 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (5) 822-826.
- [59] 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.
- [60] Ureña-Begara, F., Crunteanu, A. and Raskin, J. P. (2017). Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. *Applied Surface Science*, 403, 717-727.
- [61] Julien, C., Nazri, G. and Bergström, O. (1997). Raman scattering studies of microcrystalline V_6O_{13} . *Physica Status Solidi (b)*, 201 (1), 319-326.
- [62] Meyer, E. (1992). Atomic force microscopy. *Progress in Surface Science*, 41 (1) 3-49.
- [63] Eaton, P. and West, P. (2010). *Atomic force microscopy*. Oxford: Oxford University Press.
- [64] Rugar, D. and Hansma, P. (1990). Atomic force microscopy. *Physics today*, 43 (10) 23-30.
- [65] Magonov, S., Elings, V. and Whangbo, M.H. (1997). Phase imaging and stiffness in tapping-mode Atomic Force Microscopy. *Surface science*, 375 (2-3), 385-391.

- [66] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schemat_AFM_\(PL\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schemat_AFM_(PL).svg) (Erişim Tarihi: 20.05.2018).
- [67] <https://www.brukerafmprobes.com/p-3881-scm-ptsj.aspx> (Erişim Tarihi: 20.05.2018).