

METAL / ZnO / ZnO_{1-x}/ METAL YAPISININ MEMRİSTİV DAVRANIŞININ ELEKTRİKSEL ve OPTİK KARAKTERİZASYONU

Fatih GÜL

Doktora Tezi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı Elektronik Bilim Dalı Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU 2017 Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

METAL / ZnO / ZnO_{1-x} / METAL YAPISININ MEMRİSTİV DAVRANIŞININ ELEKTRİKSEL ve OPTİK KARAKTERİZASYONU

Fatih GÜL

ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI Elektronik Bilim Dalı

ERZURUM 2017

Her hakkı saklıdır



T.C. ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

METAL / ZnO / ZnO_{1-x} / METAL YAPISININ MEMRİSTİV DAVRANIŞININ ELEKTRİKSEL ve OPTİK KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU danışmanlığında, Fatih GÜL tarafından hazırlanan bu çalışma 10/02/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı Elektronik Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu** (..../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Raşit TURAN

Üye: Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ

Üye: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Üye: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

Üye: Doç. Dr. Tevhit KARACALI

İmza': İmza : İmza : İmza : İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Rom 7-7.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 projesi, PN:111T217 ve BAP 2013/335 projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

METAL / ZnO / ZnO_{1-x}/ METAL YAPISININ MEMRİSTİV DAVRANIŞININ ELEKTRİKSEL ve OPTİK KARAKTERİZASYONU

Fatih GÜL

Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı Elektronik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

Bu çalışmada DC magnetron saçtırma tekniği kullanılarak ZnO ve ZnO_{1-x} yapıların elde edilmesi için uygun parametre ve yöntemler belirlendi. Elde edilen ince film yapıların optik soğurma ölçümleri ile bant kenarı 3,2 eV olarak bulundu. ZnO ince filmlerin yasak enerji aralığı fotolüminesans spektroskopisi ile de doğrulandı. XRD tekniği ile kırınım açılarının ZnO 'ya ait ICSD 01-075-0576 veri tabanıyla uyumlu olduğu tespit edildi. SIMS metodu ile derinlik analizleri yapılarak yapısal karakterizasyonları tamamlandı. Al ve Ag metalizasyonunda PVD yöntemi kullanıldı. Karakterizasyonu yapılacak Al/ZnO/Al ve Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al memristör aygıtları fabrika edildi. Üretilen aygıtların elektriksel karakterizasyonu yapılarak memristiv davranışları incelendi. Yarı saydam Ag üst kontak ve lazer uyarım kullanılarak, elektrik alan (memristiv davranış) altında fotolüminesans (PL) ölçümleri ile optik karakterizasyonlar tamamlandı.

Metal/Metal Oksit/Metal formunda hazırlanan ZnO ve ZnO_{1-x} yapıların elektriksel ve optik karakterizasyonlarının memristiv davranışla ilişkili olduğu gözlemlendi.

2017, 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: Çinko Oksit, Memristör, Fotolüminesans, Elektriksel Karakterizasyon, Direnç Anahtarlama

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

ELECTRICAL AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF MEMRISTIVE BEHAVIOR IN METAL / ZnO / ZnO_{1-X}/ METAL STRUCTURE

Fatih GÜL

Atatürk University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Electrical-Electronics Engineering Electronics Department

Supervisor: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

In this study, appropriate methods and parameters were determined using DC magnetron sputtering technique to obtain ZnO and ZnO_{1-x} structures. The band-gap energy of the obtained thin film structures was found as 3.2 eV with optical absorption measurements. The band-gap energy of ZnO thin films have also been confirmed by photoluminescence spectroscopy. It was determined that the diffraction patterns were compatible with ICSD 01-075-0576 database belonging to ZnO with XRD technique. The structural characterization is completed by depth analysis with SIMS method. The PVD method was used to achieve Al and Ag metallization. The Al/ZnO/Al and Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al memristor devices which would be characterized were fabricated. The memristive behavior of the fabricated devices were inspected by electrical characterization.

It was observed that the electrical and optical characterizations of ZnO and ZnO_{1-x} structures prepared in Metal / Metal Oxide / Metal form have been related to memristive behavior.

2017, 66 pages

Keywords: Zinc Oxide, Memristör, Photoluminescence, Electrical Characterization, Resistive Switching

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma; Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan Nanoteknoloji ve Katıhal Elektroniği Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam boyunca her türlü desteğini benden esirgemeyen ve sürekli çalışmalarımda yol gösteren değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU'na, yapıcı yönlendirmelerinden dolayı tez izleme komitesi üyelerim Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e ve Sayın Doç. Dr. Tevhit KARACALI'ya en içten duygularımla teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana vermiş olduğu destekten dolayı Morteza Vafadar YENGEJEH'e ayrıca yayın ve tez çalışmalarıma katkılarından dolayı Gümüşhane Üniversitesinde görevli çalışma arkadaşlarım Hasan EROĞLU'na, Yasin OĞUZ'a, Emrah KAPLAN'a, Özkan BİNGÖL'e ve Salih TÜRK'e çok teşekkür ederim.

İnâyet ve tevfik-i ilahî ile bitirmeye muvaffak olduğum bu çalışmada sabır, anlayış, dua ve manevi yardımlarıyla her zaman destek olan hayat arkadaşım ve çocuklarıma şükranlarımı ve sevgilerimi sunuyorum.

Fatih GÜL Ocak, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Memristör Devre Teorisi	4
2.2. Metal-Oksit Yapılarda Direnç Anahtarlama	6
2.3. Yarıiletken Memristör ve Doğrusal Modeli	6
2.4. ZnO Yarıiletkeni	10
2.5. ZnO Tabanlı Yarıiletken Memristör / Direnç Anahtar Çalışmaları	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM	14
3.1. Saçtırma Sistemleri	14
3.1.1. DC saçtırma	15
3.1.2. RF saçtırma	15
3.1.3. Magnetron saçtırma	16
3.2. Fiziksel Buharlaştırma	
3.3. İkincil İyon Kütle Spektrometrisi Analizi	
3.4. Fotolüminesans Spektroskopisi	21
3.4.1. Fotolüminesans ölçüm sistemi	23
3.5. Morötesi ve Görünür Bölge Spektrofotometrisi	27
3.6. X-Işını Kırınımı Spektrometrisi	
3.7. Atlık Temizlik İşlemleri	
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	
4.1. Yapısal analizler	
4.1.1. Kalınlık ölçer düzeltme faktörü tespiti	
4.1.2. Optik soğurma ölçümü ile bant kenarının bulunması	

	4.1.3. DC saçtırma tekniği ile ZnO ince film büyütme	33
	4.1.4. ZnO ince filmlerin XRD ölçümleri ve veri tabanıyla karşılaştırılması	34
	4.1.5. ZnO ve ZnO _{1-x} yapıların SIMS analizi	36
	4.1.6. ZnO ve ZnO _{1-x} yapıların SIMS analizlerini değerlendirilmesi	39
	4.2. ZnO ve ZnO _{1-x} ince filmlerin PL ölçümleri	40
	4.2.1. İnce filmlerin elde edilmesi	40
	4.2.2. ZnO/SiO ₂ Tavlanmamış (referans) PL ölçümleri	40
	4.2.3. ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/SiO ₂ Yapısına ait PL ölçümleri	41
	4.2.4. Sonuçların değerlendirilmesi	42
	4.3. ZnO ve ZnO _{1-x} Memristörün Elektriksel Karakterizasyonu	43
	4.3.1. Deneysel kısım	43
	4.3.2. Tek kutuplu, çift kutuplu memristiv davranış	44
	4.3.3. Numunelerin memristiv davranışlarının incelenmesi	45
	4.3.4. 300 nm aktif tabakalı (Al/ZnO/Al) yapı	46
	4.3.5. 300 nm aktif tabakalı (Al/ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/Al) yapı	48
	4.3.6. 30 nm aktif tabakalı (Al/ZnO/Al) yapı	49
	4.3.7. 30 nm aktif tabakalı (Al/ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/Al) yapı	51
	4.3.8. Numunelerin memristiv davranışlarının karşılaştırılması	53
	4.3.9. Açık/kapalı direnç oranı ve kararlılık testi	54
	4.4. Elektrik Alan Altında Fotolüminesans Ölçümleri	55
	4.4.1. Deneysel kısım	55
	4.4.2. Ag/ZnO/Al yapının memristiv davranışı	56
	4.4.3. 300 K PL ölçümleri	57
	4.4.4. 10 K PL ölçümleri	58
	4.4.5. Nötral, $\pm 0.5 \mu A$ sabit akım ölçümü	58
	4.4.6. Nötral, ± 1μA sabit akım ölçümü	59
	4.4.7. +0.5µA ile +1µA sabit akım ölçümü karşılaştırılması	60
	4.4.80.5μA ile -1μA sabit akım ölçümü karşılaştırılması	60
	5. SONUÇ	62
	5.1. Elektriksel Karakterizasyon Bulguları	63
	5.2. Memristiv Davranış Altında Optik Karakterizasyon Bulguları	63
K	AYNAKLAR	64

ZGEÇMİŞ67



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

λ	Dalgaboyu
°C	Santigrat Derece
Å	Angstrom
Ar	Argon
С	Kapasitans
E_g	Yasak Enerji Aralığı
I	Akım
k	Boltzman Sabiti
К	Kelvin
L	İndüktans
Μ	Memristans
nm	Nanometre
q	Yük
Q	Yük
R	Direnç
S	Saniye
t	Zaman
V	Gerilim
Φ	Manyetik akı

Kısaltmalar

3D	3 Boyut
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
DC	Doğru Akım
FWHM	Yarı Maksimumda Tam Genişlik
HRS	Yüksek Direnç Durumu
LRS	Düşük Direnç Durumu

PL	Fotoluminesans
RAM	Rastgele Erişimli Hafiza
RF	Radyo Frekans
RMS	Kare Kök Ortalaması
Roff	Memristör için yüksek direnç
Ron	Memristör için düşük direnç
UV	Morötesi
V_{hold}	Tutma Voltajı
VIS	Görünür Optik Bölge
V_{th}	Eşik Voltajı
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Potansiyel memristör uygulamalarının sınıflandırılması
Şekil 2.1. Üç temel devre elemanı arasında parametrik ilişkiler (Kumar 2010)4
Şekil 2.2. Memristörün tipik akım-gerilim karakteristiği (Kumar 2010)5
Şekil 2.3. Memristör için değişken direnç çifti modeli (Strukov <i>et al.</i> 2008)7
Şekil 2.4. TiO ₂ /TiO _{2-x} Memristör anahtar kesit diyagramı (Williams 2008)9
Şekil 2.5. TiO ₂ /TiO _{2-x} Memristörün çalışması (Williams 2008)10
Şekil 2.6. Çinko Oksit Kristal yapıları Rocksalt (a), Zinc-blende (b), Wurtzite(c)
(Özgür et al. 2005)11
Şekil 2.7. Pt/ZnO/Pt direnç anahtar Akım-gerilim karakteristikleri (Huang et al. 2013)
Şekil 2.8. Tek kristalli ZnO direnç anahtar (Shih et al. 2010)12
Şekil 2.9. Ti/ZnO/Ti yapının 2000 başarılı çevrim sonucu elde edilen I/V eğrileri
(Shih et al. 2010)13
Şekil 2.10. Bir diyot-bir direnç (1D1R) tipinde ZnO tabanlı memristiv yapı (a), I/V
eğrileri (b) (Liu et al. 201213
Şekil 3.1. Nano-Teknoloji Laboratuvarı saçtırma sistemi14
Şekil 3.2. DC saçtırma tekniğinin şematik gösterimi15
Şekil 3.3. RF saçtırma sisteminin şematik gösterimi(Plummer et al. 2000)16
Şekil 3.4. Bir magnetron saçtırma sisteminde elektrik-manyetik alan yönleri (yandan
görünüş) (a), İyonların E×B kuvveti ile dairesel hareketi (üsten görünüş) (b)
(Powell and Rossnagel 1999)17
Şekil 3.5. Buharlaştırma sistemin şematik gösterimi
Şekil 3.6. Nano-Teknoloji Laboratuvarı buharlaştırma sistemi19
Şekil 3.7. Temel SIMS sistemi (Schroder 2006)20
Şekil 3.8. Silikon altlık üzerine Boron katkılamanın SIMS ile zaman-iyon sayısı ya da
derinlik-yoğunluk analizi (Chu 1992)21
Şekil 3.9. PL ile gözlenebilen çeşitli ışımalı geçişler (Schroder 2006)22
Şekil 3.10. Çeşitli enerji seviyeleri arasında gerçekleşen ışımalı geçiş olayları

Şe	ekil 3.11. Nanoteknoloji-Katıhal Elektroniği araştırma laboratuvarı fotolüminesans
	ölçüm sistemi blok diyagramı224
Şe	ekil 3.12. Kırınım ağlı bir monokromatörün temel kısımları226
Şe	ekil 3.13. Fotoçoklayıcı tüp prensip şeması226
Şe	ekil 3.14. Morötesi-Görünür bölge spektrofotometrenin (a) fotoğrafı (b) prensip
	şeması
Şe	ekil 3.15. X-ışını kırınımı ölçüm sistemi prensip şeması (a). Bragg yansıması (b)28
Şe	ekil 3.16. Nano-Teknoloji Laboratuvarı X-Işını Kırılma (XRD) sistemi
Şe	ekil 4.1. SPT421 ZnO ince film bant kenarı (Gul and Efeoglu 2016)32
Ş	ekil 4.2. 1050°C'de 60 dk. 5 sccm $O_2 + H_2O$ (Su Buharı) ve 30 dk. 5 sccm O_2 altında
	tavlanarak elde edilen SiO ₂ /p ⁺⁺ Si altlıklar
Şe	ekil 4.3. ZnO/SiO ₂ /p ⁺⁺ Si yapının (a) şematik gösterimi (b) fotoğrafi
Şe	ekil 4.4. 800°C'de tavlanan ZnO ince filmin XRD ölçümleri ve ICSD 01-075-0576
	veri tabanı yönelimleri (Gul and Efeoglu 2016)
Şe	ekil 4.5. SPT446 ZnO yapı (a) ve SPT447 ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO yapıların (b) Zn ve O_2
	yoğunluklarını gösteren SIMS analizleri
Şe	ekil 4.6. 800°C de tavlanmış SPT446 ZnO yapı (a) ve SPT447 ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO
	yapıların (b) Zn ve O2 yoğunluklarını gösteren SIMS analizleri
Şe	ekil 4.7. ZnO/SiO ₂ Yapısına ait PL ölçümleri. (Girinti grafik) PL tepeleri(Å)41
Şe	ekil 4.8. ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/SiO ₂ yapısına ait karşılaştırmalı PL ölçümleri
Şe	ekil 4.9. ZnO ve ZnO _{1-x} memristör aygıtların kesit gösterimi ve fotoğrafi44
Şe	ekil 4.10. Tek kutuplu memristiv davranış(a), filaman modeli (c), çift kutuplu
	davranış (b), homojen model (d) (Sawa 2008)45
Şe	ekil 4.11. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 300 nm, ±3 V'da
	akım sınırlaması 3 mA (SPT441_30)46
Şe	ekil 4.12. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 300 nm, ±3 V'da
	akım sınırlaması 2.5 mA (SPT441_34)47
Şe	ekil 4.13. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 300 nm, ±2 V'da
	akım sınırlaması 2 mA (SPT441_26)47
Şe	ekil 4.14. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 300 nm, ±3 V'da
	akım sınırlaması 3 mA (SPT441_35)48

Şekil 4.15. Al/ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık	
300 nm, ±1.5 V da akım sınırlaması 0.3 mA (SPT439_45)48	
Şekil 4.16. Al/ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık	
300 nm, ±1.2 V da akım sınırlaması 0.4 mA (SPT439_28)49	
Şekil 4.17. Al/ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık	
300 nm, ±1.5 V da akım sınırlaması 0.5 mA (SPT439_29)49	
Şekil 4.18. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 30 nm, ±3 V'da	
akım sınırlaması 2 mA (SPT445_20)50	
Şekil 4.19. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 30 nm, ±1.7 V'da	
akım sınırlaması 1.2 mA (SPT445_10)50	
Şekil 4.20. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 30 nm, ±2 V'da	
akım sınırlaması 0.5 mA (SPT445_19)51	
Şekil 4.21. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 30 nm, ±2.5 V'da	
akım sınırlaması 1 mA (SPT445_14)51	
Şekil 4.22. Al/ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık	
30 nm, ±1.5 V da akım sınırlaması 0.5 mA (SPT444_50)52	
Şekil 4.23. Al/ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık	
30 nm, ±2 V da akım sınırlaması 1 mA (SPT444_48)52	
Şekil 4.24. Al/ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık	
30 nm, ±5 V da akım sınırlaması 1 mA (SPT444_49)53	
Şekil 4.25. SPT441 Al/ZnO/Al yapı 100 döngü için karalılık testi. (a) pozitif,	
(b) negatif kutuplama (Gul and Efeoglu 2016)	
Şekil 4.26. Sabit akım altında PL ölçüm düzeneği	
Şekil 4.27. Ag/ZnO/Al yapının memristiv döngüleri	
Şekil 4.28. 300 K'de ±0.5 μ A akım altında yapılan PL ölçümü	
Şekil 4.29. 10 K'de ±0.5 μA akım altında yapılan PL ölçümü	
Şekil 4.30. 10 K'de $\pm 1 \mu A$ akım altında yapılan PL ölçümü	
Şekil 4.31. 10 K'de +1 μ A ve +0.5 μ A akım altında yapılan PL ölçümleri60	
Şekil 4.32. 10 K'de -1 μA ve -0.5 μA akım altında yapılan PL ölçümleri	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. SPT412 ince film büyütme parametreleri	31
Çizelge 4.2. SPT421 ince film büyütme parametreleri	32
Çizelge 4.3. SPT428 ve SPT429 ince film büyütme parametreleri	34
Çizelge 4.4. ICSD 01-075-0576 kristal yönelimleri	35
Çizelge 4.5. SIMS analizi için büyütülen ince film kodları ve yapıları	36
Çizelge 4.6. PL ölçümü için büyütülen ince film kodları ve yapıları	40
Çizelge 4.7. ZnO memristör aygıtların kodları ve yapıları	43

1. GİRİŞ

William Shockley bipolar transistör teorisini oluşturduğunda bu yapının nasıl yapılacağı bu tarihlerde bilinmemekteydi. İlk transistörün 1948'de Bell Laboratuvarlarında icadından sonra da transistörün potansiyel kullanımı bilinmemekteydi. Transistörün icadını tümleşik devre tasarımları izledi. Yüksek yoğunlukta transistör içeren tümleşik devreler hayatımızın her alanını kolaylaştıran teknolojinin temel yapı elemanı olmuştur (Kumar 2010).

Fizik ve elektronikte geleneksel olarak bilinen iki terminalli üç temel pasif devre elemanı vardır: Sığa (C), Bobin (L) ve Direnç (R). 1971 yılında Profesör Leon Chua üç pasif devre elemanına ilaveten, matematiksel simetriden dolayı, dördüncü bir devre elemanı olarak Memristör (Memory-Resistör için kısaltma) adını verdiği yeni bir pasif devre elemanı olması gerektiğini öneren makale yayınladı (Chua 1971). Fiziksel olarak bir örneği veya modeli olmadığından bu öneri kimsenin ciddi olarak dikkatini çekmedi (Strukov *et al.* 2008).

Hewlett-Packard'dan bir grup bilim insanı tarafından 2008 yılı mayıs ayında Nature dergisinde yayınlanan makale ile memristörün prototipi bilim camiasına ilk kez duyuruldu (Strukov *et al.* 2008). Memristörün çalışmasının basit bir fiziksel modelle açıklanabilmesi ve geniş çaplı potansiyel kullanım alanlarından dolayı, Chua'nın çalışması ve memristör bu tarihten sonra ilgi odağı olmaya başladı.

Chua (1971)'deki ilk makalesinde memristörün; R, L, C elemanları tek başlarına ya da farklı birleşimlerde kullanılarak gerçekleştirilemeyen ilginç ve farklı birçok özelliğini ortaya koymuştur. Williams ve grubu ise TiO₂ yarıiletkenini kullanarak harici beslem (elektrik alan) altında iyon hareketlerinin değişimiyle memristör karakteristiğini elde ettiler. Bu sonuç birçok nano boyutlardaki elektronik cihazlarda gözlenen akım-voltaj histerisisinin de anlaşılabilmesi için bir temel oluşturdu (Strukov *et al.* 2008).

Yang ve grubu -Pt/TiO₂/TiO_{2-x}/Pt- sandviç yapısını kullanarak memristör karakteristiği gösteren bir elektriksel anahtar (metal-oksit resistive switch) gerçekleştirdiler (Yang *et al.* 2008). Bu yapının bir *crossbar* içine konmasıyla nano boyutlu kalıcı hafiza hücresi elde ettiler. Böylece memristiv yapılar kullanılarak; CMOS yapılarla gerçekleştirilen hafiza elemanlarından çok daha küçük boyutlarda boyutlandırılabilecek hafiza elemanlarının yapılabileceği gösterilmiş oldu (Strukov *et al.* 2008).

Memristiv aygıtların tek kullanım alanı nano boyutlu-yüksek yoğunluklu- kalıcı hafiza elemanlarıyla sınırlı değildir (Tour and He 2008). Şekil 1.1. de literatürde memristör üzerine yapılan çalışmaların sınıflandırılması gösterilmiştir (Mazumder *et al.* 2012).



Şekil 1.1. Potansiyel memristör uygulamalarının sınıflandırılması.

Literatürde gözlenen gelişmeler memristörün ve memristiv sistemlerin üzerine yapılan çalışmaların olgunlaşmasıyla birçok yeniliğe kapı açılması muhtemel görünmektedir. Bu çalışmada öncelikle DC saçtırma yöntemi kullanılarak kalınlık kontrollü ZnO ve ZnO_{1-x} ince film elde etme parametreleri tespit edildi. Daha sonra elde edilen ZnO ince filmlerin X-Işını kırınımı, optik bant kenarı ölçümü, SIMS ve fotolüminesans analizleri yapıldı.

Bir sonraki aşamada, ZnO ve ZnO_{1-x} tabanlı memristör yapıları 30 nm – 300 nm kalınlıklarında DC saçtırma yöntemiyle gerçekleştirildi. Elde edilen yapıların memristiv davranışları zamana bağlı Akım-Gerilim (I-V-t) karakterizasyonu yapılarak incelendi, ayrıca sabit akım altında optik davranışları fotolüminesans (PL) tekniğiyle ile araştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Memristör Devre Teorisi

Fizikte yük (\boldsymbol{q}), akım (\boldsymbol{i}), voltaj (\boldsymbol{v}), manyetik akı ise ($\boldsymbol{\varphi}$) ifadeleri ile tanımlanmıştır. Yük ve akım arasındaki fiziksel ilişki $\frac{dq}{dt} = \boldsymbol{i}$ ile, akı ile voltaj arasındaki fiziksel ilişki $\frac{d\varphi}{dt} = \boldsymbol{v}$ ile tanımlanır. Diğer ilişkiler Şekil 2.1.'deki gibidir (Kumar 2010).



Şekil 2.1. Üç temel devre elemanı arasında parametrik ilişkiler (Kumar 2010).

Üç temel pasif devre elemanı arasında beş tane ilişki var iken simetri gereği dördüncü elemanı tanımlayan q ile φ arasında bir ilişki olabilir mi? İşte Chua (1971)'de matematiksel simetriyi göz önüne alarak;

$$\frac{d\varphi}{dq} = M \tag{2.1}$$

(M-Memristance) İlişkisini tanımladı ve bu elemana memristör (Memory-Resistor için kısaltma) adını verdi.

Akım kontrollü memristörün devre teorisi için diferansiyel formdaki en temel matematiksel tanımı aşağıdadır.

$$v = \mathcal{R}(w) i \tag{2.2}$$

$$\frac{dw}{dt} = i \tag{2.3}$$

Burada w memristörün durum değişkeni, \mathcal{R} memristörün iç durum değişkenine bağlı genelleştirilmiş direnci göstermektedir (Strukov *et al.* 2008).

R, L ve C elemanları; doğrusal olmayan akım-gerilim karakteristiği sergileyen diyot ve transistörün aksine, doğrusal devre elemanlarıdır. Fakat Chua teorik olarak; Lissajous desenine benzeyen akım-gerilim karakteristiği sebebiyle memristörün doğrusal olmayan devre elemanı olacağını teorik olarak ve benzetim ile göstermiştir. Memristöre periyodik gerilim uygulandığında Şekil 2.2.'dekine benzer akım-gerilim karakteristiği sergiler. Herhangi bir direnç, sığa, bobin birleşimi, memristörün bu histerisis davranışını göstermez. İşte bunun için memristör temel bir devre elamanıdır (Kumar 2010).



Şekil 2.2. Memristörün tipik akım-gerilim karakteristiği (Kumar 2010)

Memristör hafizalı direncin kısaltmasıdır, çünkü tam olarak akım-gerilim tarihçesini hatırlar. Bu anlamda memristör, uçları arasındaki gerilim farkının genlik ve polaritesine ve uygulama süresine göre direnci değişen iki uçlu pasif devre elemanıdır. Voltajı kesildikten sonra (üzerinden geçen akımın sıfırlanması ile), son direnç durumunu muhafaza eder (Williams 2008).

2.2. Metal-Oksit Yapılarda Direnç Anahtarlama

Metal-oksit yapılarda direnç anahtarlama (ya da memristiv davranış) ilk defa Hickmott tarafından (1962) yılında gözlenmiştir. Bütün direnç anahtar yapılar aynı zamanda memristor olarak kabul edilebilir (Chua 2011). Bu yapılarda; *Unipolar* (Tek kutuplamalı) ve *Bipolar* (Çift kutuplamalı) olmak üzere iki tip anahtarlama tanımlanmıştır (Strukov *et al.* 2012). Bipolar anahtarlamada; SET (Düşük direnç) ve RESET (Yüksek direnç) konumlarına değişiklik yapılabilmesi için, cihaz üzerinde zıt kutuplu voltajların uygulanmasına ihtiyaç duyulur. Unipolar anahtarlamada ise SET ve RESET konumları uygulanan voltajın büyüklüğünü değiştirmekle elde edilebilir (Strukov *et al.* 2012). Ayrıca literatürde birçok kaynak; tek kutuplu direnç anahtarlama aygıtları (memristör) için yüksek direnç konumuna (OFF) ve düşük direnç konumuna (ON) adı vermektedir (Strukov *et al.* 2012).

2.3. Yarıiletken Memristör ve Doğrusal Modeli

Memristörün matematiksel modeli ile herhangi bir pratik sistemin fiziksel özellikleri arasında doğrudan ilişki kurulamadığından, ileri sürüldüğü tarihten yaklaşık kırk yıl sonrasına kadar memristör kavramı teorik öngörü olarak kaldı.

Williams ve grubu (2008)'de belirlenmiş sınırlar içinde ideal bir memristör gibi davranan iki uçlu elektriksel bir cihazın fiziksel modelini sundular. Bu model literatürde yaklaşık 50 yıldır; iki uçlu nanometre ölçekli, özellikle ince film aygıtlarda; anahtarlama, çok durumlu iletkenlik, negatif diferansiyel ve direnç histerisis gibi şekillerde ortaya çıkan akım-gerilim anomalileri için basitleştirilmiş bir açıklama sağladı (Strukov *et al.* 2008).

İnce film aygıtlardaki elektriksel anahtarlama yakın zamanlarda yeniden daha fazla dikkat çekmeye başladı, çünkü böyle bir teknoloji mantık ve hafıza devrelerinde CMOS teknolojisinin limitlerinin ötesinde bir potansiyel sunmaktadır.

Williams ve grubu elektriksel anahtarlamayı açıklamak için bir lineer model önerdiler. Bu modelde, Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi; iki metal kontak arasındaki bir yarıiletken ince filmin kalınlığı \mathcal{D} olarak tanımlanır. Aygıtın toplam direnci, seri bağlanmış, tam değeri \mathcal{D} nin uzunluğuyla verilen iki değişken dirençle gösterilir. Aslında ince filmin bir bölgesi yüksek oranda katkılanmış ve düşük dirençli \mathcal{R}_{ON} , kalan bölgesi düşük katkılı ve oldukça yüksek dirençli \mathcal{R}_{OFF} bölgeleridir (Şekil 2.3.) (Strukov *et al.* 2008). Aygıta dışarıdan v(t)geriliminin uygulanmasıyla, iyonların sürüklenmesi sayesinde iki bölgenin sınırları kayar (Kavehei *et al.* 2010).



Şekil 2.3. Memristör için değişken direnç çifti modeli (Strukov et al. 2008).

Ortalama iyon mobilitesi μ_V olan üniform bir alanda, doğrusal iyonik sürüklenme ve omik elektronik iletkenlik için;

$$v(t) = \left(\mathcal{R}_{ON}\frac{w(t)}{\mathcal{D}} + \mathcal{R}_{OFF}\left(1 - \frac{w(t)}{\mathcal{D}}\right)\right)i(t)$$
(2.4)

$$\frac{d w(t)}{dt} = \mu_V \frac{\mathcal{R}_{ON}}{\mathcal{D}} i(t)$$
(2.5)

denklemleri ile verilir. Denklem (2.5) den w(t);

$$w(t) = \mu_V \frac{\mathcal{R}_{ON}}{\mathcal{D}} q(t) \tag{2.6}$$

olarak bulunur. Denklem (2.6)'yı denklem (2.4)'de yerine koyarsak;

Sistemin memristansını (ve \mathcal{R}_{OFF} için sadeleştirerek);

$$M(q) = \mathcal{R}_{OFF} \left(1 - \frac{\mu_V \,\mathcal{R}_{ON}}{\mathcal{D}^2} q(t) \right) \tag{2.7}$$

olarak elde ederiz (Strukov et al. 2008).

Denklem (2.7)'nin sağ tarafında bulunan parantez içindeki q'ye bağlı terim; memristans için kritik dağılımdır ve bunun mutlak değeri daha yüksek katkı mobilitesi μ_V ve daha ince yarıiletken film kalınlığı \mathcal{D} ile artar. Herhangi bir materyal için bu terimin mutlak değeri, mikrometre ölçekli sisteme göre nanometre ölçekli bir sitemde, $1/\mathcal{D}^2$ den dolayı 1.000.000 kat artar. Buna paralel olarak memristiv etki daha etkin olarak gözlenir. Böylece herhangi bir aygıt, nanometre ölçekli kritik boyutlara doğru küçüldükçe elektronik karakteristiğini anlamak için memristans oldukça önemli hale gelmeye başlamaktadır (Strukov *et al.* 2008).

HP tarafından yukarıdaki modele uygun olarak iki Pt metal kontak arasına yerleştirilmiş sandviç yapıdaki TiO_2 ve TiO_{2-x} yarıiletkeni kullanılarak gerçekleştirilmiş bir memristörün kesit diyagramı Şekil 2.4.'de gösterilmiştir (Williams 2008).



Şekil 2.4. TiO₂/TiO_{2-x} Memristör anahtar kesit diyagramı (Williams 2008).

Şekil 2.4.' de görülen memristör tabanlı elektriksel anahtarın en üstünde ve en altında 40-50 nm genişliğinde, 2-3 nm kalınlığında metal Pt kontaklar bulunmaktadır. Alt TiO₂ katmanı tam 2:1 Oksijen/Titanyum oranına sahip, yalıtkan özellik gösteren katmandır(\mathcal{R}_{OFF}). Üst katman eksik oksijene sahip (oksijen boşlukları), yani x yaklaşık 0.05 olan TiO_{2-x}, iletken özellik gösteren katmandır (\mathcal{R}_{ON}). Yapının platin kontaklarla birlikte toplam kalınlığı yaklaşık 40 nm'dir. Yarıiletken anahtar (\mathcal{D}) kalınlığı 3-30nm dir (Williams 2008).

 TiO_{2-x} deki oksijen boşlukları üst katman boyunca yayılmış durumdadır (Şekil 2.5(a)). Uygulanan bir pozitif voltaj, TiO_{2-x} katmanındaki (+) yüklü oksijen boşlukları alt katmandaki yalıtkan TiO_2 tabakasının içine doğru sürükler. Bu, iki bölge arasındaki sınırı alt kontağa doğru kaydırarak TiO_{2-x} tabakasının, dolayısıyla bütün anahtarın iletkenlik yüzdesini artırır (Şekil 2.5(b)). Uygulanan pozitif voltaj ne kadar artarsa (doğal olarak geçen toplam yük miktarı artar), aygıtın iletkenliği de o oranda artar. Yapıya uygulanan negatif voltaj pozitif yüklü oksijen boşluklarını TiO₂ katmanının içinden çeker. Böylece yalıtkan ve dirençli TiO₂ katmanı tüm anahtarı yalıtkan yapacak şekilde büyür (Şekil 2.5(c)). Uygulanan negatif voltaj ne kadar artarsa (geçen akım toplamda artar ise), eklemin eşdeğer iletkenliği de o oranda azalır (Williams 2008).



Şekil 2.5. TiO₂/TiO_{2-x} Memristörün çalışması (Williams 2008).

Bu anahtarı özel – memristiv- yapan şey; uygulama gerilimi kesildiğinde oksijen boşluklarının hareketsiz kalması ve dağılımın sabitlenmesidir. Bunun anlamı iki TiO₂ katmanının arasındaki sınırın sabit olmasıdır. Bu son durum yapıdan akım geçmediği sürece değişmez ve durumun hafizada kalması olarak değerlendirilir (Williams 2008).

2.4. ZnO Yarıiletkeni

ZnO; spektral bölgenin yakın UV bölgesinde direkt ve geniş bant aralığı, 60 meV eksiton bağlanma enerjisi ile yarıiletken uygulamaları için oldukça ümit verici bir malzemedir (Janotti and Van de Walle 2009). ZnO; II-VI grubu, wurtzite(B4), zinc-blende (B3) rocksalt (B1) kristal yapıda bulunabilen bir yarıiletkendir (Şekil 2.6.). Oda şartlarında termodinamik olarak kararlı fazı wurtzite'dir (Özgür *et al.* 2005). Direk geçişli ZnO oda

sıcaklığında 3,37 eV yasak enerji aralığına sahip bileşik bir yarıiletkendir. ZnO'nun diğer geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlere göre sahip olduğu avantajlardan en önemlisi oda sıcaklığında kT enerjisinin yaklaşık olarak üç katı eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olmasıdır (Liang and Yoffe 1968).



Şekil 2.6. Çinko Oksit Kristal yapıları Rocksalt (a), Zinc-blende (b), Wurtzite(c) (Özgür et al. 2005)

2.5. ZnO Tabanlı Yarıiletken Memristör / Direnç Anahtar Çalışmaları

Literatürde ZnO yarıiletkeni kullanılarak yapılan birçok memristör veya direnç anahtarlama aygıtı bulunmaktadır.

Huang ve arkadaşları (2013) yılında hem filaman hem homojen karakteristik gösteren 100nm aktif tabaka kalınlığına sahip Pt/ZnO/Pt yapıda bir direnç anahtar gerçekleştirdiler.



Şekil 2.7. Pt/ZnO/Pt direnç anahtar Akım-gerilim karakteristikleri (Huang et al. 2013).

Gerçekleştirilen yapının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri ile filaman ve homojen davranış için akım-gerilim eğrileri Şekil 2.7.'de gösterilmektedir.

Shih ve ekibi tarafından tek kristalli ZnO direnç anahtar geliştirilmiştir (Shih *et al.* 2010). ZnO altlık üzerine Al/Ti ve Au/Pt metalik kontaklarla gerçekleştirilen direnç anahtarın şematik yapısı Şekil 2.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Tek kristalli ZnO direnç anahtar (Shih et al. 2010).

Elde edilen yapının \mathcal{R}_{ON} / \mathcal{R}_{OFF} oranı yaklaşık 20.000'dir. \mathcal{R}_{ON} / \mathcal{R}_{OFF} oranının kararlılığı 10⁵ sn. bekleme ve 1800 çevrim sonra %2'nin altında değişim gözlenmiştir. Yapının I-V (Akım –Gerilim) karakteristiği 2.9.'da gösterilmiştir (Shih *et al.* 2010).



Şekil 2.9. Ti/ZnO/Ti yapının 2000 başarılı çevrim sonucu elde edilen I/V eğrileri (Shih *et al.* 2010).

2012 yılında Liu ve diğerleri tarafından ZnO tabanlı bir diyot-bir direnç (one diode-one resistor -1D1R) yapıda bir memristive hafıza elemanı gerçekleştirilmiştir (Liu *et al.* 2012). Bu yapının diyot kısmı Pt/ZnO:Al/ZnO/Pt olarak ve memristör kısmı Pt/ZnO/Pt yapıda gerçekleştirilmiştir. Metal/Metal-Oksit/Metal yapının şematik ve yapısal gösterimi Şekil 2.10.(a)'da gösterilmiştir (Liu *et al.* 2012).



Şekil 2.10. Bir diyot-bir direnç (1D1R) tipinde ZnO tabanlı memristiv yapı (a), I/V eğrileri (b) (Liu *et al.* 2012).

Elde edilen ON/OFF oranı 100 den büyüktür. 10³ başarılı çevrim sonucunda 10⁴ sn süresince durum kararlılığı göstermiştir (Liu *et al.* 2012). 1D1R yapının I/V (Akım-Gerilim) karakteristiği Şekil 2.10.(b)'de gösterilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Saçtırma Sistemleri

Genellikle katı bir malzemenin pozitif asal gaz iyonlarıyla bombardıman edilmesi ince film üretmek için kullanılan en eski vakum kaplama tekniğidir. İstenmeyen bir etki olarak katodun aşınmasına sebep olan saçtırma mekanizması Grove tarafından İngiltere'de (1852) yılında ve Almanya'da Plücker tarafından 1858 yılında keşfedilmiştir (Pulker 1984). Şekil 3.2.'de ZnO ince film büyütmek için gerekli tipik bir katot saçtırma sistemi görülmektedir.

Büyütme işlemi daha önceden havası boşaltılmış bir vakum odasında gerçekleştirilir. Üretilecek olan filmin büyütme ortamı içerisinde istem dışı dâhil olabilen gazların bulaşmasını engellemek için başlangıç basıncı 10⁻⁶ mbar veya daha düşük olmalıdır. Saçtırma işlemi esnasında besleme gerilimine bağlı olarak 10⁻²-10⁻³ mbar arasında vakum seviyesi kullanılır. Bir vakum pompası gerekliliği dolayısıyla mümkün olan en yüksek vakum ve mbar mertebesinde sabit ve yüksek pompalama hızı en iyi ortamı oluşturmak için gereklidir (Gür 2007). İnce filmlerin birikimi için çeşitli saçtırma sistemleri kullanılmaktadır. Bu saçtırma sistemleri arasında, en temel model DC diyot saçtırma sistemidir. Diğer saçtırma sistemleri, DC diyotun geliştirilmiş halidir.



Şekil 3.1. Nano-Teknoloji Laboratuvarı saçtırma sistemi. *Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Nano-Teknoloji Laboratuvarı.

3.1.1. DC saçtırma

Vakum odasına iki paralel elektrot belli bir mesafede yerleştirilir (Şekil 3.2.). Elektrotların biri altlık, diğeri ise hedeftir. Altlık anot ve hedef katot olacak şekilde iki elektrot arasına birkaç yüz volttan kilovoltlara kadar DC gerilim uygulanır. İnert bir gaz olan Argon gazı, vakum odasının içine gönderilir. Artı yüklü argon iyonlarının (Ar⁺) yüksek elektrik alan altında hedefe doğru hızlandırılmaları sonucu çarparak hedef yüzeyindeki atomları koparırlar. Bu kopan serbest atomlar kazandıkları ilk kinetik enerji ile her yöne rastgele hareket edip altlığın üzerine birikirler. DC saçtırma yöntemi, yalıtkan altlıklar için filmin üzerinde yük birikmesi, ark oluşması ve yığma hızının düşük olması gibi dezavantajlara sahip olması nedeni ile sadece iletken hedefler için uygundur (Cui 2009).



Şekil 3.2. DC saçtırma tekniğinin şematik gösterimi.

3.1.2. RF saçtırma

DC saçtırma sistemlerinin, yalıtkan altlıklar için filmin üzerinde yük birikmesi, ark oluşması ve yığma hızının düşük olması gibi bazı dezavantajlarını ortadan kaldırmak için, (RF) radyo frekanslı kaynak kullanılmaktadır. RF enerji ile koparılan elektronlar plazma ortamında nötral atomlarla daha düşük kayıplı elastik çarpışma yaptıklarından dolayı daha uzun süre kalır, böylece iyonlaşma oranı artarak plazma yoğunluğu da dolayısıyla artar. Güç kaynağından elektrotlara maksimum enerji transferi empedans eşleştirmeyi gerektirir, bunu için bir donanım ile plazmanın empedansı güç kaynağı çıkış empedansına uygunlaştırılır (Plummer *et al.* 2000). Katodun RF sinyalinden dolayı sürekli değişen polaritesi, hedef (katot) üzerinde yük birikimini önler ve bu sayede RF plazma ile SiO₂ veya alüminyum oksit gibi yalıtkan malzemelerinde saçtırılması mümkün olur (Seshan 2002).



Şekil 3.3. RF saçtırma sisteminin şematik gösterimi(Plummer et al. 2000).

3.1.3. Magnetron saçtırma

1970'li yıllarda geliştirilen magnetron katot sistemi, saçtırma tekniğinde verimliliğin artmasını sağlamıştır. Magnetron tekniği sürekli mıknatıslarla oluşturulan bir manyetik alan sayesinde koparılan iyonların hedef yüzeyine yakın tutulmasını sağlar. İyonların hedefe yakın bir bölgede tutulması plazmanın içinde kalma sürelerini artırır ve daha yoğun plazma oluşmasını sağlar. Böylece daha yüksek plazma yoğunluğu ile deşarj empedansı azalır ve plazma oluşturulması daha yüksek akım ve daha düşük gerilim ile mümkün olur. Bir magnetron saçtırma sisteminde elektrik alan hedef yüzeyine dik olduğunda, manyetik alan hedef yüzeye ile paralel olur (Şekil 3.4.(a)). Böylece iyonlar,

 $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ yönünde, sürüklenme kuvveti etkisi altında hedef yüzey boyunca dairesel olarak hareket ederler (Şekil 3.4.(b)) (Powell and Rossnagel 1999). İyonların hareket yolunun uzatılması ile plazmanın iyonlaşması artırılır. Bu sayede magnetron sistemler, manyetik alan yardımı olmadan çalışan sistemlere göre daha etkin çalışır (Seshan 2002).



Şekil 3.4. Bir magnetron saçtırma sisteminde elektrik-manyetik alan yönleri (yandan görünüş) (a), İyonların E×B kuvveti ile dairesel hareketi (üsten görünüş) (b) (Powell and Rossnagel 1999).

3.2. Fiziksel Buharlaştırma

Bir vakum odasında hedef malzemenin ısıtma ile buharlaştırılması ve bir altık üzerinde yığılması işlemidir. Bu işlem bazen "vakum kaplama" adıyla da bilinir (Wasa *et al.* 2004). Şekil 3.5.'de tipik bir fiziksel buharlaştırma (Physical Vapour Deposition-PVD) sistemi gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Buharlaştırma sistemin şematik gösterimi.

Atomlar ve atmosfer gazları arasındaki reaksiyonu önlemek için, Buharlaştırma işlemi düşük basınçlar (10⁻⁶ Torr veya daha düşük) altında yapılır. Vakum altında buhar fazındaki atomların ortalama serbest yolları vakum odası boyutları ile aynı olur, bu yüzden bu parçacıklar hedeften altlığa hareket yolları doğrusaldır (Kumar and Rao 2013). Hedef malzeme erime sıcaklığı çok yüksek olan bir potanın içine yerleştirilir (W, Mo veya Ta potalar gibi). Potanın bulunduğu filamandan yeterli akım geçirilerek potanın ısınması sağlanır böylece potadaki malzeme yüksek ısıyla ergime sıcaklığına ulaştığında buharlaşma başlar ve altlık kaplanmış olur.

Laboratuvarımızda bulunan buharlaştırma sistemi Şekil 3.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Nano-Teknoloji Laboratuvarı buharlaştırma sistemi. *Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Nano-Teknoloji Laboratuvarı.

3.3. İkincil İyon Kütle Spektrometrisi Analizi

"Ion microprobe" ya da " Ion microscope" olarak da bilinen İkincil İyon Kütle Spektrometrisi (Secondary Ion Mass Spectrometry-SIMS) analizi katıların içindeki safsızlıkların belirlenmesi için oldukça güçlü bir yöntemdir (Pantano 1986). 1960'ların başında Fransa'da Castaing ve Slodzian, Amerika'da Herzog ve arkadaşları tarafından birbirinden bağımsız olarak geliştirilmiştir (Benninghoven 1970). Bu teknik element duyarlıdır ve izotoplar ve moleküler türler dâhil bütün elementleri analiz edebilmektedir. Bu tekniğin temel teorisi, katıdan saçtırma (birincil iyon) ile malzeme söküp, saçtırılan iyonların (ikincil iyon) bir kütle spektrometresi ile analiz edilmesi prensibine dayanır (Şekil 3.7.). Birincil iyon huzmesi numuneye çarptırılır, atomlar numuneden saçtırılır ya da koparılır (Schroder 2006).



Şekil 3.7. Temel SIMS sistemi (Schroder 2006).

Numuneden saçtırılan materyalin çoğu yüksüz atomları içerir ve analiz edilemezler. Sadece bir enerji filtresi ve kütle spektrometresinden geçirilen iyonize atomlar analiz edilebilir. Bu az bir kısım yüklü iyon dahi analiz için yeterlidir. İyonların Kütle/Yük oranı kütle spektrumu ya da sayma olarak ölçülüp görüntülenir. SIMS analizi ile istenilen elementin ikincil iyonlarının yoğunluğu zamanın bir fonksiyonu olarak üretilir. Bu tür "zamana karşı iyon sayısı" grafiği derinlik profili hakkında gerekli bilgiyi verir. Şekil 3.8.'de görüldüğü gibi iyon sayısı yoğunluğa ve zaman ekseni derinliğe dönüştürülerek derinlikteki dağılım (iyon yoğunluğu) bilgisi elde edilebilir (Benninghoven 1976).



Şekil 3.8. Silikon altlık üzerine Boron katkılamanın SIMS ile zaman-iyon sayısı ya da derinlik-yoğunluk analizi (Chu 1992).

3.4. Fotolüminesans Spektroskopisi

Fluorometry olarak da bilinen fotolüminesans (Photoluminescence-PL) yarıiletkenlerde safsızlıkların belirlenmesinde kullanılan tahribatsız bir tekniktir (Diebold *et.al.* 1999). Uygulanan harici bir enerji , atomik ya da moleküler bir sistemin yüksek enerji seviyesine geçişine sebep olabilir. Düşük enerji seviyesine dönüş sırasında, geçiş mekanizmasına bağlı olarak foton yayınlanabilir. Bu tip "Termal Olmayan" yayıcılar genel olarak ışıldayan yayıcılar ve yayılım işlemi lüminesans olarak adlandırılır (Haynes 1964).

Sistemin yüksek bir enerji seviyesine bir foton soğurularak uyarılıp, daha sonra kendiliğinden bir foton yayınlayarak düşük enerji seviyesine dönüş süreci fotolüminesans olarak adlandırılır (Fox 2001).


Şekil 3.9. PL ile gözlenebilen çeşitli ışımalı geçişler (Schroder 2006).

Şekil 3.9.'da gösterildiği gibi değerlik (valans) bandındaki bir elektron foton ile uyarılıp iletim bandına geçtikten sonra tekrar değerlik bandına, ya da safsızlıklar nedeniyle oluşan donör ve akseptör enerji seviyelerine ışımalı geçişler yapabilir. Işımalı geçiş olayları Şekil 3.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Çeşitli enerji seviyeleri arasında gerçekleşen ışımalı geçiş olayları.

Şekil 3.10.'da yatay oklar fotonla uyarılmayı ve fotolüminesans ile foton yaymayı göstermektedir. Kesik çizgilerle (b), (c) gösterilen ışımasız ara geçişler olduğu gibi, kendisini takip eden yukarı çıkışlar olan ara seviyelere ışımasız geçişlerde olabilir (d).

Fotolüminesans, basit inorganik molekülleri (örn. N₂, CO₂, Hg), asal gazları, inorganik kristalleri de (örn. elmas, yakut, çinko sülfür) içeren birçok materyalde meydana gelebilir.

Bir yarıiletkende foton uyarımı ile luminesans özellik gösteren malzeme olarak davranabilir (Smith 1981).

Fotolüminesans kullanılarak aşağıdaki karakterizasyonlar yapılabilir.

• **Bant Aralığının Tespiti:** Yarıiletkenlerdeki en müşterek ışımalı geçiş, iletim ve değerlik bantları arasındaki bant aralığı olarak bilinen enerji seviyeleri arası geçişidir. Bant aralığının tespiti özellikle yeni yarıiletkenler ile çalışılırken çok faydalıdır (Bebb and Williams 1972).

• Safsızlık Seviyesi ve Kusurların Bulunması: Yarıiletkenlerdeki ışımalı geçişler yerel kusur seviyeleriyle de ilgilidirler. Bu seviyelerle bağlantılı fotolüminesans enerjisi özel kusurların tespitinde ve fotolüminesans miktarı bu kusurların yoğunlaşmalarının saptanmasında kullanılabilir (Pankove 1975).

Rekombinasyon Mekanizması: Yukarıda bahsedildiği gibi, denge durumuna dönüş, aynı zamanda "rekombinasyon" olarak da bilinir ışımalı ve ışımasız geçiş sürecini ihtiva edebilir. Fotolüminesans miktarı, foto-uyarıma ve sıcaklığa bağlılığı etkin rekombinasyon süreciyle direkt ilişkilidir (Voos 1983). Fotolüminesans analizi rekombinasyon mekanizmasının anlamamıza yardımcı olur.

• **Materyal Kalitesi:** Genelde ışımasız geçiş süreci, varlığı materyalin kalitesine dolayısıyla cihaz performansını olumsuz etkileyen, yerel kusur seviyesiyle bağlantılıdır. Buradan materyal kalitesi ışımalı rekombinasyon miktarı belirlenerek ölçülebilir (Dean 1982).

3.4.1. Fotolüminesans ölçüm sistemi

Çalışmalar sırasında kullanılan fotolüminesans sistemi evre-kilitlemeli (Lock-In) yükselteç tekniği ile çalışmaktadır. Mühendislik Fakültesi Nanoteknoloji Katıhal

Elektroniği Araştırma laboratuvarında kurulu bulunan fotolüminesans ölçüm sistemi; optik uyarım lazeri, çift monokromatör, evre kilitli yükseltici (Lock-In Amplifikatör), kapalı devre soğutucu (Kroystat), fotoçoklayıcı (PMT), optik kıyıcı, optik mercekler, optik filtreler ve bilgisayardan oluşur (Şekil 3.11.). Lazer kaynaktan çıkan uyarım ışığı mercek ve filtreler vasıtasıyla numune üzerine düşürülür. Numuneden yansıyan fotolüminesans monokromatörün giriş yarığına odaklanır ve monokromatörün çıkış yarığından da duyarlı bir fotoçoklayıcı tüpe gönderilir. Evre kilitli yükseltici, lazer darbesiyle eşzamanlı olarak süzgeçleme ve elektronik kazanç olanağı sağlar. Bilgisayar fotoçoklayıcı dedektörün verilerini kaydetmek ve düzeneğin optimizasyonunda kullanılır. Tüm ölçüm ve test araçları bilgisayar denetimli ve sayısal veri toplama düzeneğiyle donanmıştır. Oda sıcaklığındaki (300 K) ölçümler için numuneler tutucuya bağlanır. Düşük sıcaklık ölçümleri için kapalı devre bir soğutucu düzeneğine ayrıca ihtiyaç duyulur. Kapalı devre soğutucu sistem numune sıcaklığının 4 K ile 300 K arasında ayarlanarak denetlenmesini sağlar.



Şekil 3.11. Nanoteknoloji-Katıhal Elektroniği araştırma laboratuvarı fotolüminesans ölçüm sistemi blok diyagramı.

Kilitlemeli-Yükselteç ve Evre-Kilitleme(Lock-In) Tekniği: Kilitlemeli yükselteçler birkaç nano volt seviyesine kadar çok küçük AC sinyalleri algılamak ve ölçmek için kullanılırlar. Bu küçük sinyaller kendisinden binlerce kez büyük gürültü kaynakları tarafından belirsizleştirildiğinde bile doğru ölçümler yapmak mümkündür. Kilitlemeli yükselteçler özel bir referans sinyali ve aynı fazdaki sinyal bileşenini ayıklamak için faz duyarlı dedektör, (phase-sensitive dedection) kullanırlar. Referans frekansının dışında diğer frekanslardaki sinyaller gürültü sinyali olarak kabul edilir ve sistemin kazancı bu sinyaller için çok düşüktür.

Çok küçük sinyalleri ölçmek için öncelikle yükseltmek gerekir. Örneğin 10 nV @ 10 kHz sinüs sinyali kazancı 1000 olan bir yükselteç ve Q=100 olan çok kaliteli 10 kHz Bant Geçiren bir filtreden geçirelim. Sinyal Genliği: 10 μ V Gürültü 50 μ V olacaktır. Buna karşılık bir faz duyarlı dedektör (PSD) (10 kHz de bant genişliği 0.01 Hz) de aynı yükseltme işlemi yapıldığında sinyal yine 10 μ V genliğe sahip olurken gürültü 0.5 μ V seviyesinde kalır ve doğru bir ölçüm yapılabilir.

Burada kilitlemeli yükselteç ihtiyaç duyduğu referans sinyalini daha önce lazer uyarım kaynağını modüle etmekte kullanılan optik kıyıcının kontrol ünitesinden alır. Fotolüminesansın modülasyonu da uyarım ışığıyla aynı olacağından kilitlemeli yükselteçle numuneden gelen doğru değerler ölçülmüş olacaktır. Sistemde Stanford Research System (SRS) Model 830 marka kilitlemeli yükselteç kullanılmaktadır.

Monokromatör: Polikromatik (Birden fazla dalgaboyuna sahip) ışıktan; monokromatik (tek dalga boylu) ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. Bir monokromatör temel olarak dört ana kısımdan oluşur. Bu kısımlar sırasıyla, giriş penceresi, aynalar, kırınım ağı (optik ağ) ve çıkış penceresidir. Monokromatöre gelen ışınlar giriş penceresinden geçerek aynalar ile kırınım ağı üzerine düşürülür. Kırınım ağı ışınları dalga boylarına ayıracaktır. Dalga boylarına ayrılan ışınlar aynalar ile çıkış penceresine odaklandırılır. Sistemde Newport marka monokromatör kullanılmaktadır.



Şekil 3.12. Kırınım ağlı bir monokromatörün temel kısımları.

Fotoçoklayıcı Tüp(PMT-Photomultiplier): Fotoçoklayıcı tüpler yüksek kazançlı düşük gürültülü ışık dedektörleridir. Hassasiyetleri tasarım ve kullanılan malzemeye bağımlılık göstermekle birlikte çoğunlukla çalışma dalga boylarında tek bir fotonu bile algılayabilmektedirler.



Şekil 3.13. Fotoçoklayıcı tüp prensip şeması.

Fotoçoklayıcıların birincil katoduna çarpan foton buradan bir elektron koparır ve bu elektron aralarında 100-400 V potansiyel fark bulunan bir sonraki dinoda doğru hızlandırılırlar. Herbir dinod da 4-5 elektron kazanç elde edilir. Tipik olarak 8-14 dinodlu bir sistemin kazancı 10⁶-10⁷ civarındadır. Bu sayede numuneden çıkan fotolüminesans monokromatörün çıkış yarığına yerleştirilen fotoçoklayıcı tüple ölçülebilecek düzeyde bir akım oluşturur. Sistemde, 180-900 nm dalga boyu aralığında çalışan, -1500V katod beslemeli, GaAs fotokatodlu Hamamatsu marka fotoçoklayıcı tüp fotolüminesans dedektörü olarak kullanılmaktadır.

3.5. Morötesi ve Görünür Bölge Spektrofotometrisi

Numune üzerine düşürülen morötesi (100-400 nm) ya da görünür bölge (400-800 nm) ışığın yansıma ya da soğurulma miktarının dalga boyuna bağlı olarak ölçülmesi olayına morötesi ve görünür bölge spektrofotometrisi denir. Sistem temel olarak ışık kaynağı, monokromatör ve detektörden oluşur. Işık kaynağı olarak ksenon (Xe), döteryum (D₂), hidrojen (H₂), tungsten (W), civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılabilir (Muller 1973). Numune üzerine düşürülecek dalga boyunu seçmek için monokromatör kullanılmaktadır. Detektör olarak fotoçoklayıcı tüp ya da yarıiletken temelli detektörler kullanılabilir. Detektör üzerine düşen ışık elektriğe çevrilerek veri analizi yapılır ve dalga boyuna bağlı soğurma ve yansıma eğrileri elde edilir. Altlıktan gelen yansıma ve soğurmayı elemek için çift ışın yolu kullanılarak aynı ışık referans altlık üzerine de düşürülerek ölçüm yapılır. Kullanılan spektrofotometrenin (Perkin-Elmer, Lambda 35) Şekil 3.14.(a)'da fotoğrafı ve (b)'de prensip şeması görülmektedir.



Şekil 3.14. Morötesi-Görünür bölge spektrofotometrenin (a) fotoğrafi (b) blok diyagramı. *Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

3.6. X-Işını Kırınımı Spektrometrisi

Elde edilen kristal yapının saflığının ya da kristal yönelimlerinin tespit edilmesi gereklidir. X-Işını kırınımı spektrometrisi, bilinmeyen kristal yapıların tanınmasında kullanılan en yaygın metottur. Temel olarak X-Işını kaynağı, döner açı ölçme sistemi ve dedektörden oluşur (Şekil 3.15.(a)). Analiz edilmek istenen numune üzerine düşürülen X-ışını kristal yapıda farklı açılarda kırılır ve yansır, buda dedektör üzerinde yapıcı ve yıkıcı ışın demetleri düşmesine neden olur. Açıya bağlı tarama yapılarak numenin kristal yapısı hakkında bilgi toplanır. Son zamanlardaki gelişmelerle yarıiletken imalatında kullanılan ince filmlerin birçok parametresinin X-Işını kırınımı ile ölçülebileceği anlaşılmıştır (Bowen and Tanner 2006). Bunlardan bazıları aşağıda listelenmiştir.

- Amorf olarak tanımlanan filmlerde kristalleşme oranının ölçülmesi.
- Malzemenin kristal bileşenlerinin terkibinin belirlenmesi.
- Kristal halinde bir malzemenin parçacık ebadının ölçülmesi.
- Bir kristal materyaldeki stresin belirlenmesi.
- Kristalografik dokunun, yani bir polikristal malzeme içindeki kristalit yönelimlerinin dağılımının, ölçülmesi.



Şekil 3.15. X-ışını kırınımı ölçüm sistemi prensip şeması (a). Bragg yansıması (b).

XRD'nin yorumlanması Bragg yasasına ($n\lambda = 2dsin \theta$) göre gerçekleştirilmektedir. Burada *n* bir tam sayı, *d* kalınlık, λ dalgaboyu, θ geliş açısını göstermektedir(Şekil 3.15.(b)). Buna göre gelen ışınların saçıldığı açıların (2 θ) yoğunlukları kaydedilir. Elde edilen kırılma açıları ve ışın yoğunluk değerleri daha önceden elde edilen ve tüm kristal formları barındıran XRD veri tabanları ile karşılaştırılarak numunenin yapısı anlaşılmaya çalışılır.



Şekil 3.16. Nano-Teknoloji Laboratuvarı X-Işını Kırılma (XRD) sistemi *Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Nano-Teknoloji Laboratuvarı

3.7. Atlık Temizlik İşlemleri

Si altlıklar oksidasyon öncesi organik ve metalik temizlik işlemlerinden geçirilmelidir. Bunun için RCA1 ve RCA2 temizlik basamaklarını içeren aşağıdaki reçete uygulandı.

- i. Asetonda 10 dk. ultrasonik yıkama
- ii. Methanolda 10 dk. ultrasonik yıkama
- iii. DI (Deiyonize Su)'da durulama

- iv. NH₃+H₂O₂+H₂O (1:1:6) (Amonyak:1+Hidrojen Peroksit:1+Su:6) 80 °C'de 10 dk bekletme
- v. DI durulama
- vi. %10 seyreltik HF(Hidroflorik Asit) de 1 dk bekletme
- vii. DI durulama
- viii. HCl+H₂O₂+H₂O (1:1:5) (Hidroklorik Asit:1+Hidrojen Peroksit:1+Su:5) 80 °C'de
 10 dk bekletme
 - ix. DI durulama
 - **x.** %10 seyreltik HF'de 1 dk bekletme
 - xi. DI durulama
- xii. N₂ (Kuru Azot) ile kurutma.

Lamel ve cam altlıklar için aşağıda basamakları verilen piranha temizlik işlemi uygulandı.

- i. H₂O₂ :1 üzerine H₂SO₄ :4 (Sülfirik Asit) üzerinde yavaşca eklenerek sıcak piranha solüsyonu elde edilir.
- ii. Altlık solüsyonda 20 dk. süreyle bekletilir.
- iii. DI'da 1dk. yıkanır.
- iv. DI'da 1dk. yıkanır.
- v. DI'da 2dk. yıkanır.
- **vi.** N_2 ile kurutulur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Yapısal analizler

4.1.1. Kalınlık ölçer düzeltme faktörü tespiti

Memristiv davranışın incelenebilmesi için önemli bir parametre olan film kalınlığının bilinmesi gereklidir. Saçtırma ile ince film büyütülmeye başlamadan önce istenilen kalınlıkta film elde edebilmek için saçtırma fanusunun içine piezo kalınlık ölçme sensörü magnetron üzerinde ve numune seviyesine yakın pozisyonda açılı bir şekilde yerleştirildi. Kalınlık ölçerin düzeltme faktörünü tespit etmek üzere SPT412 Koduyla lamel üzerine Çizelge 4.1.'de ki parametrelere göre ZnO ince film büyütüldü.

Altlık	Lamel (Piranha Temizlenmiş)
Hedef	Zn (Kurt J. Lesker; 2,0" çap; 99.995% saflık)
Başlangıç Vakumu	3 x 10 ⁻³ Torr
Turbo Devir	110 Hz
O2 gazı akış hızı	0,75 sccm
Ar gazı akış hızı	15 sccm
Sputter Voltajı	-350 VDC
Kalınlık	30 nm
Tooling Factor	%100

Cizelge 4.1. SPT412 ince film büyütme parametreleri.

Büyütülen ince film NanoMAP 500L profilometresi ile film kalınlığı ölçüldü. INFICON XTM/2 kalınlık ölçer cihazı kullanım kılavuzunda belirtilen denklem (4.1) kullanılarak düzeltme faktörü 450 olarak hesaplandı. Burada TF_i başlangıç düzeltme (tooling) faktörü (%100), T_m profilometre ile ölçülen gerçek kalınlık (nm), T_x cihaz tarafından gösterilen kalınlık değeri (nm) olarak alındı.

$$Tooling (\%) = TF_i \left(\frac{T_m}{T_x}\right) \tag{4.1}$$

4.1.2. Optik soğurma ölçümü ile bant kenarının bulunması

Yasak enerji aralığı ölçümü için SPT421 koduyla Çizelge 4.2.'deki parametrelere göre ZnO ince film büyütüldü. Büyütülen ince film optik soğurma ölçümü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirildi.

Altlık	Lamel (Piranha Temizlenmiş)		
Hedef	Zn (Kurt J. Lesker; 2,0" çap; 99.995% saflık)		
Başlangıç Vakumu	3 x 10 ⁻³ Torr		
Turbo Devir	120 Hz		
O2 gazı akış hızı	0,75 sccm		
Ar gazı akış hızı	15 sccm		
Sputter Voltajı	-350 VDC		
Kalınlık	100 nm		
Tooling Factor	%450		

Çizelge 4.2. SPT421 ince film büyütme parametreleri.

Alınan optik soğurma ölçümü sonucunda bant kenarı E_g = 3,20 eV olarak bulunmuştur. Hesaplanan bant kenarı Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. SPT421 ZnO ince film bant kenarı (Gul and Efeoglu 2016).

Bulunan bant kenarı değeri literatürde ZnO için verilen değerler(Turgut and Sönmez 2014) ile uygunluk göstermektedir.

4.1.3. DC saçtırma tekniği ile ZnO ince film büyütme

Memristör aygıt yapımında altlık olarak kullanılacak SiO₂/p⁺⁺Si dilim küçük parçalara bölündü. Si temizlik işlemi yapıldıktan sonra 1050°C'de – 60 dk. 5 sccm O₂ + H₂O (Su Buharı) ve 30 dk. 5 sccm O₂ - altında tavlanarak Şekil 4.2.'de fotoğrafı görülen SiO₂/p⁺⁺Si elde edildi.



Şekil 4.2. 1050°C'de 60 dk. 5 sccm $O_2 + H_2O$ (Su Buharı) ve 30 dk. 5 sccm O_2 altında tavlanarak elde edilen SiO2/p⁺⁺Si altlıklar.

Elde edilen altlıklar üzerinde SPT428 ve SPT429 koduyla Çizelge 4.3.'de gösterilen parametrelerle ZnO ince film büyütüldü.

Altlık	SiO ₂ /p ⁺⁺ Si
Hedef	Zn (Kurt J. Lesker; 2,0" çap; 99.995% saflık)
Başlangıç Vakumu	2,3 x 10 ⁻³ Torr
Turbo Devir	120 Hz
O2 gazı akış hızı	0,75 sccm
Ar gazı akış hızı	15 sccm
Sputter Voltajı	-350 VDC
Kalınlık	300 nm
Tooling Factor	%450

Çizelge 4.3. SPT428 ve SPT429 ince film büyütme parametreleri.

Büyütülen ince filmler 8 parçaya bölündü. Bunlardan 7 adedi Ar gazı altında 200°C-800°C arasında 100°C aralıklarla 30 dk. süreyle tavlanarak 8 farklı numune elde edildi.



Şekil 4.3. ZnO/SiO₂/p⁺⁺Si yapının (a) kesit gösterimi (b) fotoğrafı.

4.1.4. ZnO ince filmlerin XRD ölçümleri ve veri tabanıyla karşılaştırılması

Büyütülen ve farklı sıcaklıklarda tavlanan ince filmlerin laboratuvarımızda bulunan GNR marka APD 2000 PRO cihazıyla XRD ölçümleri yapıldı. 800°C'de tavlanan ince filme ait XRD ölçümleri Şekil 4.4.'de görülmektedir.



Şekil 4.4. 800°C'de tavlanan ZnO ince filmin XRD ölçümleri ve ICSD 01-075-0576 veri tabanı yönelimleri (Gul and Efeoglu 2016).

Numunelerin tavlanması sonucunda en iyi kristalleşmenin 800°C'de tavlanan numunede olduğu görüldü. 800°C'de tavlanan numune ICSD (The Inorganic Crystal Structure Database) veri tabanındaki toz ZnO kırınımları ile yapılan karşılaştırma sonucunda 01-075-0576 referans numaralı veri ile çakıştığı görüldü. Ana kristalleşmenin (002) yönünde olduğu anlaşıldı. 800°C'de tavlanan numunenin ICSD 01-075-0576 veri tabanı ile yapılan çakıştırılması Şekil 4.4.'de ve veri tabanının kristal yönelimlerinin pik listesi Çizelge 4.4.'de görülmektedir. Vurgulanmış yönelimler büyütülen ince filmle çakışan pik yönelimlerini göstermektedir. Bunun dışında 61,75° ve 69° de altlıktan gelen silisyuma ait pikler ile 64,1° de ICSD 01-075-1533 veri tabanıyla çakışan (200) yönelimli bir ZnO pik gözlenmiştir.

No.	h	k	1	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2.80826	31.840	56.2
2	0	0	2	2.59740	34.503	41.2
3	1	0	1	2.47039	36.337	100.0
4	1	0	2	1.90683	47.653	21.5
5	1	1	0	1.62135	56.731	30.9
6	1	0	3	1.47393	63.016	27.2
7	2	0	0	1.40413	66.541	4.1
8	1	1	2	1.37538	68.120	22.7
9	2	0	1	1.35549	69.261	11.2
10	0	0	4	1.29870	72.759	1.8
11	2	0	2	1.23520	77.162	3.5
12	1	0	4	1.17875	81.610	1.8
13	2	0	3	1.09063	89.868	7.1

Cizelge 4.4. ICSD 01-075-0576 kristal yönelimleri.

4.1.5. ZnO ve ZnO_{1-x} yapıların SIMS analizi

Aşırı katkılı p⁺⁺ tipi silisyum dilim temizlendikten sonra 30 dakika süreyle, 1050°C sıcaklıkta, kuru O₂ altında tavlanarak SiO₂/p⁺⁺Si altlık elde edildi. Bu yapının üzerine saçtırma sistemi kullanılarak ~ 2 mTorr vakum altında, 1 sccm O₂ - 20 sccm Ar gazı akışı altında 30 nm kalınlıklarda farklı ZnO ve ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO ince filmler elde edildi. İnce filmlerin yapıları ve numaraları Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. SIMS analizi için büyütülen ince film kodları ve yapıları.

Kod	Kalınlık	Yapı	Yöntem
SPT446	30 nm	ZnO/SiO ₂	30 nm boyunca 1 sccm O ₂ – 20 sccm Ar
SPT447	30 nm	ZnO/ ZnO _{1-x} /ZnO/ SiO ₂	 15 nm boyunca 1 sccm O₂ – 20 sccm Ar, 10 sn süreyle sadece Ar, 15 nm kalınlık boyunca 1 sccm O₂-20 sccm Ar

Elde edilen yapılar ikiye bölündü. Her iki yapıdan birer adedi 30 dk. süreyle 800°C sıcaklıkta 5 sccm Ar gaz akışı altında tavlandı. Elde edilen SPT446, SPT446_800, SPT447, SPT447_800 numunelerin SIMS analizleri Gazi Üniversitesinde gerçekleştirildi. Elde edilen O₂ ve Zn derinlik profillerini gösteren SIMS analizi sonuçları Şekil 4.5.'de ve Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.5. SPT446 ZnO yapı (a) ve SPT447 ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO yapıların (b) Zn ve O₂ yoğunluklarını gösteren SIMS analizleri.



Şekil 4.6. 800°C de tavlanmış SPT446 ZnO yapı (a) ve SPT447 ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO yapıların (b) Zn ve O₂ yoğunluklarını gösteren SIMS analizleri.

4.1.6. ZnO ve ZnO_{1-x} yapıların SIMS analizlerini değerlendirilmesi

SIMS ölçümlerinde birincil iyon kaynağı olarak O₂ kullanıldığından tüm derinliklerde O₂ varlığı gözlenmiştir. SPT446 kodlu tavlanmamış ZnO ve SPT447 kodlu tavlanmamış oksijen eksikliği olan ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO yapı ya ait SIMS sonuçları Şekil 4.5.'de gösterilmiştir. SPT446 kodlu tavlanmamış ZnO yapıda yaklaşık 30 nm derinlik boyunca O₂ ile birlikte Zn varlığı gözlenmiştir (Şekil 4.5.(a)). SPT447 kodlu tavlanmamış oksijen eksikliği olan ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO yapıda O₂ yoğunluğunun Zn yoğunluğuna oranının beklendiği şekilde azaldığı gözlenmiştir(Şekil 4.5.(b)). Bunun saçtırma işlemi sırasında, oksijen eksik yapı elde etmek için kasten yapılan oksijen gazı kesintisinden oluştuğu yorumlanmıştır.

SPT446 kodlu ve 800°C'de tavlanmış ZnO ve SPT447 kodlu ve 800°C'de tavlanmış oksijen eksikliği olan ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO yapılarına ait SIMS sonuçları Şekil 4.6.'da gösterilmiştir. Yapıların her ikisinde de yüzeyde gözlenen Zn ve O₂ varlıkları, tavlamanın etkisiyle yüzeyde Zn 'nin oksitlenip ZnO yapı oluşturması olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte yüzeye yakın (ultrashallow) yapılan SIMS analizlerinde, azalan saçtırma oranı bu bölgede güvenilmez sonuçlar verebilmektedir. Ayrıca birincil iyon kaynağı olarak kullanılan oksijen atomları da yüzeyde kısmi oksitlenmeye sebep olabilmektedir (Plummer *et al.* 2000).

SPT446 kodlu ve 800°C'de tavlanmış ZnO yapıda yaklaşık 30 nm derinlik boyunca O₂ ile birlikte Zn varlığı gözlenmiştir (Şekil 4.6.(a)). SPT447 kodlu ve 800°C'de tavlanmış oksijen eksikliği olan ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO yapıda da aynı şekilde yaklaşık 30 nm derinlik boyunca Zn ve O₂ varlıkları tespit edilmiştir. O₂ yoğunluğunun Zn yoğunluğuna oranının beklendiği şekilde azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.6.(b)). Tavlanmamış yapılarda olduğu gibi, O₂ yoğunluğunun azalmasının, saçtırma esnasında kasten yapılan oksijen gazı kesintisinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Tavlama etkisiyle oksijence eksik yapıdaki Zn/O₂ oranının daha belirgin hale geldiği tespit edilmiştir. Böylece saçtırma işlemi sırasında O₂ gazı kesintisinin yapının içindeki ZnO varlığının yoğunluğunu

4.2. ZnO ve ZnO_{1-x} ince filmlerin PL ölçümleri

4.2.1. İnce filmlerin elde edilmesi

p⁺⁺Si dilim temizlendikten sonra 30 dakika süreyle, 1050°C sıcaklıkta, kuru O₂ altında tavlanarak SiO₂ altlık elde edildi. Bu yapının üzerine saçtırma sistemi kullanılarak ~ 1.8 mTorr vakum altında, 0,75 sccm O₂ - 15 sccm Ar gazı akışı altında 300 nm kalınlıklarda farklı ZnO ve ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO ince filmler elde edildi. İnce filmlerin yapıları ve numaraları Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. PL ölçümü için büyütülen ince film kodları ve yapıları.

Kod	Kalınlık	Үарı	Yöntem
SPT432	300 nm	ZnO/SiO ₂	300 nm boyunca 0,75 sccm O ₂ – 15 sccm Ar
SPT433	300 nm	ZnO/ ZnO _{1-x} /ZnO/ SiO ₂	 150 nm boyunca 0,75 sccm O₂ – 15 sccm Ar, 60 sn süreyle sadece Ar, 150 nm kalınlık boyunca 0,75 sccm O₂-15 sccm Ar

Elde edilen numuneler ikiye ayrıldı. Bir adet SPT432 ve bir adet SPT433 numunesi 800°C'de 5 sccm Ar gazı altında 30 dk. süreyle tavlandı. Büyütülen ve 800°C'de tavlanan ince filmler (referans ve tavlanmış olarak iki farklı numune) oda sıcaklığında (300 K) ve 8 K'de Azot lazerin 325 nm deki bileşeni bant geçiren filtre kullanılarak elde edildi ve fotolüminesans ölçümleri yapıldı.

4.2.2. ZnO/SiO2 Tavlanmamış (referans) PL ölçümleri

SPT432 kodlu ZnO/SiO₂ tavlanmamış (referans) numuneden oda sıcaklığında PL gözlenmemiş, 800°C de tavlanan numunede 3750 Å (~3,3 eV)'da PL gözlenmiştir. Bu ışıma bandının 8 K'de yapılan ölçümde FWHM değerinin küçüldüğü gözlemlenmiştir.

Ayrıca 8 K'de yapılan ölçümde 3680 Å'de boylamsal optik (LO-Longitudinal Optical) fonon destekli geçişlerden kaynaklandığı değerlendirilen ikinci bir PL tepesi gözlenmiştir (Şekil 4.7.).



Şekil 4.7. ZnO/SiO₂ Yapısına ait PL ölçümleri. (Girinti grafik) PL tepeleri(Å).

4.2.3. ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/SiO₂ Yapısına ait PL ölçümleri

SPT433 Kodlu ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/SiO₂ yapısı 325nm lazer kaynağı ile uyarılarak 8 K'de ve 300 K'de PL ölçümleri yapılmıştır. Referans numunenin 300 K'de yapılan PL ölçümünde yeşil bant emisyonu göreceli olarak daha az gözlemlenmiş fakat bant kenarı geçişleri gözlemlenmemiştir. Aynı numune ile 8 K'de yapılan ölçümlerde yeşil bant emisyonu daha belirgin hale gelmiştir. Ayrıca 3750 Å'da küçük bir PL piki gözlemlenmiştir.

SPT433 Kodlu ZnO/ZnO_{1-x} /ZnO/ SiO₂ yapısının 800 °C'de tavlanmasıyla elde edilen numune 325 nm lazer kaynağı ile uyarılarak 8 K'de ve 300 K 'de PL ölçümleri yapılmıştır. 300 K'de yapılan PL ölçümünde yeşil bant emisyonu göreceli olarak daha az gözlemlenmiş fakat bant kenarı geçişleri gözlemlenmemiştir. Aynı numunenin 8 K'de yapılan PL ölçümlerinde yeşil bant emisyonu oldukça baskın hale gelmiş, bununla birlikte 3750 Å ve 3680 Å'da belirgin bant kenarı geçişlerine ait PL pikleri gözlemlenmiştir.

Tavlanmış numunenin PL ölçümlerinde yeşil bant emisyonu tavlanmamış numuneye göre daha baskın gözlemlenmiş, ayrıca tavlanmış numunede yeşil bant bölgesinin, ölçüm sıcaklığından bağımsız olarak UV (Ultraviole) bölgesine doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Tavlanmış numunede ölçüm sıcaklığına bağlı olarak bant kenarı geçişlerinin belirginleştiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.8.).



Şekil 4.8. ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/SiO₂ yapısına ait karşılaştırmalı PL ölçümleri.

4.2.4. Sonuçların değerlendirilmesi

• Ölçümlerin düşük sıcaklıkta (8 K) yapılmasıyla hem yeşil bant hem de bant kenarı geçişleri daha belirginleşmiştir.

• Yeşil bant emisyonu oksijence fakir (ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO) yapısında oldukça baskın olarak gözlemlenmiştir.

• Oksijence fakir (ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO) yapısının tavlanması yeşil bandın UV'ye kaymasına neden olmuştur.

4.3. ZnO ve ZnO_{1-x} Memristör Yapının Elektriksel Karakterizasyonu

4.3.1. Deneysel kısım

Standart temizlik ve oksidasyona tabi tutulmuş Si altlıkların üzerine PVD (fiziksel buharlaştırma) ile Al (alüminyum) kaplandı. Bu yapının üzerine saçtırma sistemi kullanılarak ~ 1.8 mTorr vakum altında, 1 sccm O₂, 20 sccm Ar gazı akışı altında 30nm ve 300nm kalınlıklarda farklı ZnO ve ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO ince filmler elde edildi. İnce filmlerin yapıları ve numaraları Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. ZnO	memristör aygıt	ların kod	lları ve ya	pıları.
-------------------------	-----------------	-----------	-------------	---------

Kod	Kalınlık	Үарı	Yöntem
SPT441	300 nm	Al/ZnO/Al	300 nm boyunca 1 sccm O ₂ – 20 sccm Ar
SPT439	300 nm	Al/ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/Al	150 nm boyunca 1 sccm $O_2 - 20$ sccm Ar, 30 sn süreyle sadece Ar, 150 nm kalınlık boyunca 1 sccm O_2 -20 sccm Ar
SPT445	30 nm	Al/ZnO/Al	30 nm boyunca 1 sccm O ₂ – 20 sccm Ar
SPT444	30 nm	Al/ZnO/ZnO _{1-x} /ZnO/Al	15 nm boyunca 1s ccm $O_2 - 20$ sccm Ar, 10 sn süreyle sadece Ar, 15 nm kalınlık boyunca 1 sccm O_2 -20 sccm Ar

Elde edilen numuneler üzerine metalik gölge maske kullanılarak tekrar PVD ile Al buharlaştırılmış ve üst kontaklar elde edilmiştir. Elde edilen yapıların şematik gösterimi ve fotoğrafi Şekil 4.9.'dadır.



Şekil 4.9. ZnO ve ZnO_{1-x} memristör aygıtların kesit gösterimi ve fotoğrafı.

Elde edilen yapıların memristiv davranışları; özel tasarım prob istasyonunda, Keithley 2400 Sourcemeter ve özel tasarım memristör karakterizasyon yazılımı kullanılarak I-V-t ölçümleri ile incelendi.

4.3.2. Tek kutuplu, çift kutuplu memristiv davranış

Memristiv davranışın ya da direnç anahtarlamanın incelenmesinde iki tip sınıflandırma vardır. Birincisi **filaman** modeliyle açıklanan tek kutuplu (**Unipolar**), ikincisi oksijen boşluklarının askıda kalmasıyla meydana gelen **ara yüz** ya da **homojen** davranış modeliyle açıklanan çift kutuplu (**Bipolar**) sınıflandırmadır (Sawa 2008). Bu sınıflandırma aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Tek kutuplu memristiv davranış(a), filaman modeli (c), çift kutuplu davranış (b), homojen model (d) (Sawa 2008).

I-V ölçümleri sırasında ani akım sıçramaları (Şekil 4.10.(a)) yapı içinde bir flaman oluşumu (Şekil 4.10.(c)) ile ve düzgün akım değişimleri (Şekil 4.10.(b)) oksijen boşluklarının yapı içinde hareketi (Şekil 4.10.(d)) ile açıklanmaktadır (Sawa 2008).

4.3.3. Numunelerin memristiv davranışlarının incelenmesi

Ölçüm sistemiyle numunelerin zamana bağlı gerilim değişimi altında akım değerleri okunarak I-V eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen I-V ölçümü sonuçları iki kısımda ele alınmıştır. Birinci kısımda farklı numunelerin farklı sınır akımında (I) ve uygulama geriliminde (\pm V) sergilediği memristiv davranış incelenmiş, ikinci kısımda numunelerin memristiv davranışları yorumlanmış ve karşılaştırılmıştır.

SPT439, SPT441, SPT444 ve SPT445 kodlu numuneler memristiv davranışları farklı sınır akım (compliance current) değerleri kullanılarak, zamana bağlı gerilim değişimi ile gözlemlenmiştir. Uygulanan ± gerilim değerleri, sınır akımları (CC), aktif tabaka kalınlığı, numune yapısı ve numune kodu her grafiğin altında belirtilmiştir.

Grafiklerde **1**, **2**, **3**, **4** sayılarıyla; sırasıyla gerilimin değişim yönü gösterilmiştir. SET ifadesi yapının yüksek direnç durumundan (OFF), düşük direnç durumuna (ON) geçtiği noktayı göstermektedir. RESET ifadesi ise yapının ON durumundan OFF durumuna geçtiği noktayı göstermektedir.

Girinti (inset) grafikler çoklu ölçümleri bir arada göstermektedir. Ayrıca döngülerin direnç değişimi açısından **HRS** (High Resistance State) ya da **LRS** (Low Resistance State) olarak girinti grafiklerde gösterilmiştir.

4.3.4. 300 nm aktif tabakalı (Al/ZnO/Al) yapı

SPT441 kodlu **300 nm** kalınlıktaki **Al/ZnO/Al** yapısına ait farklı I-V ölçümleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.11. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 300 nm, ±3 V'da akım sınırlaması 3 mA (SPT441_30).



Şekil 4.12. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 300 nm, ±3 V'da akım sınırlaması 2.5 mA (SPT441_34) .



Şekil 4.13. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 300 nm, ±2 V'da akım sınırlaması 2 mA (SPT441_26).



Şekil 4.14. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 300 nm, ±3 V'da akım sınırlaması 3 mA (SPT441_35).

4.3.5. 300 nm aktif tabakalı (Al/ZnO/ZnO1-x/ZnO/Al) yapı

SPT439 kodlu **300 nm** kalınlıktaki **Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al** yapısına ait farklı I-V ölçümleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.15. Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık 300 nm, ± 1.5 V da akım sınırlaması 0.3 mA (SPT439_45).



Şekil 4.16. Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık 300 nm, ± 1.2 V da akım sınırlaması 0.4 mA (SPT439_28).



Şekil 4.17. Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık 300 nm, ± 1.5 V da akım sınırlaması 0.5 mA (SPT439_29).

4.3.6. 30 nm aktif tabakalı (Al/ZnO/Al) yapı

SPT445 kodlu **30 nm** kalınlıktaki **Al/ZnO/Al** yapısına ait farklı I-V ölçümleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.18. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 30 nm, ±3 V'da akım sınırlaması 2 mA (SPT445_20).



Şekil 4.19. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 30 nm, ± 1.7 V'da akım sınırlaması 1.2 mA (SPT445_10).



Şekil 4.20. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 30 nm, ±2 V'da akım sınırlaması 0.5 mA (SPT445_19).



Şekil 4.21. Al/ZnO/Al yapısında memristiv davranış. Film kalınlık 30 nm, ±2.5 V'da akım sınırlaması 1 mA (SPT445_14).

4.3.7. 30 nm aktif tabakalı (Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al) yapı

SPT444 kodlu **30 nm** kalınlıktaki **Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al** yapısına ait farklı I-V ölçümleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.22. Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık 30 nm, ± 1.5 V da akım sınırlaması 0.5 mA (SPT444_50).



Şekil 4.23. Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık 30 nm, ± 2 V da akım sınırlaması 1 mA (SPT444_48).



Şekil 4.24. Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al yapısında memristiv davranış, Film kalınlık 30 nm, ± 5 V da akım sınırlaması 1 mA (SPT444_49).

4.3.8. Numunelerin memristiv davranışlarının karşılaştırılması

a. Numunelerin tamamında memristiv davranış gözlemlenmiştir.

b. 300 nm aktif tabaka kalınlığına sahip Al/ZnO/Al yapısına sahip SPT441 kodlu numune;

i. Uygulanan farklı gerilimlerin ve sınır akımlarının tamamında homojen modelle açıklanan **çift kutuplu** davranış sergilemiştir.

ii. Aynı gerilim ve sınır akımlarında tekrarlayan ölçümlerde (döngü) LRS (düşük direnç) değerine doğru kayma göstermiştir (Kesim 4.3.4.).

c. 300 nm aktif tabaka kalınlığına sahip Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al yapısına sahip SPT439 kodlu numune;

i. Uygulanan farklı gerilimlerin ve sınır akımlarının tamamında homojen modelle açıklanan **çift kutuplu** davranış sergilemekle birlikte, yapı içinde **filaman** oluşumuyla açıklanabilen ani akım sıçramaları da göstermiştir.

ii. Aynı gerilim ve sınır akımlarında tekrarlayan ölçümlerde (döngü) LRS (düşük direnç) kayma gösterdiği gibi, HRS (yüksek direnç) değerlerine doğru kayma da göstermiştir (Kesim 4.3.5.).

d. 30 nm aktif tabaka kalınlığına sahip Al/ZnO/Al yapısına sahip SPT445 kodlu numune; i. Uygulanan farklı gerilimlerin ve sınır akımlarının tamamında homojen modelle açıklanan çift kutuplu davranış ve filaman oluşumuyla açıklanabilen tek kutuplu davranışta göstermiştir. Gerilimin arttığı yönde (0`dan +`ya yada – limitten 0'a doğru) çift kutuplu davranış, tersi yönde tek kutuplu davranış göstermiştir.

ii. Aynı gerilim ve sınır akımlarında tekrarlayan ölçümlerde (döngü) LRS (düşük direnç) değerlerine doğru kayma göstermiştir (Kesim 4.3.6.).

e. 30 nm aktif tabaka kalınlığına sahip Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al yapısına sahip SPT444 kodlu numune;

i. Uygulanan farklı gerilimlerin ve sınır akımlarının tamamında homojen modelle açıklanan çift kutuplu davranış göstermiştir. Bununla birlikte bazı ölçümlerin sadece ilk döngüsünde filaman oluşumuyla açıklanabilen tek kutuplu davranışta göstermiştir.

ii. Aynı gerilim ve sınır akımlarında tekrarlayan ölçümlerde (döngü) LRS (düşük direnç) değerlerine doğru kayma göstermiştir (Kesim 4.3.7.).

f. En kararlı (farklı gerilim ve sınır akım değerleri için) ve tekrarlanabilir memristiv davranış 300 nm kalınlıkta Al/ZnO/Al yapısında gözlemlenmiştir. Bununla birlikte uygun gerilim ve sınır akım değerleri uyguladığında 30nm aktif tabaka kalınlığına sahip Al/ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO/Al yapısının filaman etkisi oluşmadan tekrarlanabilir memristiv davranış sergilediği gözlemlenmiştir.

4.3.9. Açık/kapalı direnç oranı ve kararlılık testi

SPT 441 numaralı Al/ZnO/Al numune için karalılık testi 100 döngü ile yapıldı. \pm 0.1 V beslem altında ortalama Açık/Kapalı direnç oranı (On/Off); pozitif kutuplama için 3.27 ve negatif kutuplama için 3.33 olarak bulundu (Gul and Efeoglu 2016). Pozitif ve negatif döngüler için kararlılık testleri Şekil 4.25.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.25. SPT441 Al/ZnO/Al yapı 100 döngü için karalılık testi. (a) pozitif, (b) negatif kutuplama (Gul and Efeoglu 2016).

4.4. Elektrik Alan Altında Fotolüminesans Ölçümleri

4.4.1. Deneysel kısım

p⁺⁺Si dilim temizlendikten sonra 30 dakika süreyle, 1050°C sıcaklıkta, kuru O₂ altında oksitlenerek SiO₂/Si altlık elde edildi. SiO₂/Si altlık üzerine Al alt kontak PVD yöntemiyle kaplandı üzerine 30 nm kalınlığında ZnO ince film reaktif DC saçtırma yöntemiyle büyütüldü. Yarı saydam Ag üst kontak gölge maske kullanılarak PVD sisteminde oluşturuldu. Elde edilen memristör aygıtın memristiv davranışı I-V ölçüm

sisteminde incelendi. Memristiv davranış gözlendikten sonra aygıt pertinaks üzerine yapıştırılıp alt ve üst kontaklardan gümüş boya ve bakır tel kullanılarak dış kontaklar elde edildi. Aygıt PL sistemine silikon kullanılarak monte edilip kontak bağlantıları lehimlendi. Aygıtın; 325 nm HeCd lazer kullanılarak + 0.5 μ A, -0.5 μ A, +1 μ A, -1 μ A sabit akım altında ve elektrik alan uygulanmadan (nötral) durumlarında iken 350-700 nm dalga boyu aralığında 1 nm adım aralığı ile 300 K ve 10 K'de PL ölçümleri yapıldı. PL ölçümleri sırasında elektrik alan uygulamak üzere sabit akım kaynağı olarak Keithley4200 SourceMeter kullanıldı. Ölçüm düzeneği şematik olarak Şekil 4.26 de gösterilmiştir. Akım seçiminin μ A seviyesinde tutulması ile ölçümler esnasında numune ısınması minimize edilmiştir.



Şekil 4.26. Sabit akım altında PL ölçüm düzeneği.

4.4.2. Ag/ZnO/Al yapının memristiv davranışı

Optik ölçümler yapmak üzere elde edilen Ag/ZnO/Al memristör aygıtların Kesim 4.3.'de anlatılan şekilde gerçekleştirilen zamana bağlı akım-gerilim eğrileri Şekil 4.27.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. Ag/ZnO/Al yapının memristiv döngüleri.

Optik PL ölçümünde kullanılan Ag/ZnO/Al yapısının da karakteristik memristiv özellik gösterdiği I-V-t ölçümünden tespit edilmiştir (Şekil 4.27.).

4.4.3. 300 K PL ölçümleri

Aygıtın önce elektrik alan uygulanmadan (nötral) konumda iken; oda sıcaklığında 350-700 nm dalga boyu aralığında 1 nm adım aralığı kullanılarak PL ölçümü yapıldı. Daha sonra sırasıyla +0.5 µA I sabit akımı ve -0.5 µA I sabit akımı uygulanarak aynı ölçüm aralığında PL ölçümleri tekrarlandı. Yapılan ölçümler Şekil 4.28.'de gösterilmiştir.


Şekil 4.28. 300 K'de ±0.5 µA akım altında yapılan PL ölçümü.

Aygıt elektrik alan altında uyarıldığında PL şiddetinde belirgin bir artış ve PL tepelerinde 10 Å civarında UV bölgeye doğru küçük bir kayma gözlenmiştir. PL ölçümünde Lock-In tekniği kullanıldığından; sabit DC gerilimden kaynaklanan herhangi bir ilave luminesans sistem tarafından algılanmamıştır.

4.4.4. 10 K PL ölçümleri

4.4.5. Nötral, ± 0.5 μA sabit akım ölçümü

Aygıtın önce elektrik alan uygulanmadan (nötral) konumda iken; 10 K sıcaklıkta 350-700 nm dalga boyu aralığında 1 nm adım aralığı kullanılarak PL ölçümü yapıldı. Daha sonra sırasıyla +0.5 μA I sabit akımı ve -0.5 μA I sabit akımı uygulanarak aynı ölçüm aralığında PL ölçümleri tekrarlandı. Yapılan ölçümler Şekil 4.29.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29. 10 K'de ±0.5 µA akım altında yapılan PL ölçümü.

Düşük sıcaklıkta yapılan ölçümlerde aygıta elektrik alan uygulandığında PL seviyesinde düşüş ve bandın Kırmızı bölgeye doğru kaydığı gözlenmiştir.

4.4.6. Nötral, ± 1 μA sabit akım ölçümü

10 K sıcaklıkta aygıta nötral ölçüm yapılmadan sırasıyla $+1 \mu A$ sabit akım ve $-1 \mu A$ sabit akım uygulanarak aynı ölçüm aralığında PL ölçümleri yapıldı. Yapılan ölçümler Şekil 4.30.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.30. 10 K'de ±1 µA akım altında yapılan PL ölçümü.

Akımın 1 µA çıkarılmasıyla yapılan ölçümlerde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.

4.4.7. +0.5 μA ile +1 μA sabit akım ölçümü karşılaştırılması

10 K'de yapılan +0.5 μ A ile +1 μ A sabit akım altında yapılan PL ölçümlerinin karşılaştırılması Şekil 4.31.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31. 10 K'de +1 µA ve +0.5 µA akım altında yapılan PL ölçümleri.

Akımın +0.5 μ A den +1 μ A e artırılmasıyla bandın belirgin biçimde kırmızı bölgeye kaydığı gözlenmiştir.

4.4.8. -0.5 µA ile -1 µA sabit akım ölçümü karşılaştırılması

10 K'de yapılan -0.5 μ A ile -1 μ A sabit akım altında yapılan PL ölçümlerinin karşılaştırılması Şekil 4.32.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.32. 10 K'de -1 µA ve -0.5 µA akım altında yapılan PL ölçümleri.

Akımın -0.5 µA den -1 µA e artırılmasıyla +I sabit akımda olduğu gibi bandın belirgin biçimde kırmızı bölgeye kaydığı gözlenmiştir.

5. SONUÇ

Yapılan bu çalışma ile öncelikle DC reaktif magnetron saçtırma yöntemi ile metalik Zn hedef kullanılarak ZnO ince film elde etme parametreleri tespit edildi. Yapılan denemeler sonucu ZnO ve ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO yapıların elde edilmesi için reaktif gaz Ar/O₂ oranı 20:1 ve saçtırma voltajı -350 VDC olarak tespit edildi. Memristör yapıların davranışları büyük oranda aktif bölge kalınlığına bağlı olduğundan DC saçtırma işlemleri sırasında kuartz kalınlık ölçer kullanıldı. Kalınlık ölçer kalibrasyonu profilometre yardımıyla düzeltme faktörü %450 olarak bulundu. Saçtırma sisteminde ZnO ince film için Kesim 4.1.'de anlatılan karakterizasyonlar yapıldı. Öncelikle kesim 4.1.2.'de gösterilen ZnO Bant kenarı ölçümü yapılarak literatürden doğrulandı. Daha sonra belirlenen parametreler kullanılarak farklı kalınlıklarda ZnO yapılar elde edildi. Elde edilen yapılar farklı sıcaklıklarda tavlanarak Kesim 4.1.4.'de belirtilen XRD ölçümleri yapıldı. Elde edilen XRD deseninin Kesim 4.1.4.'de belirtilen veri tabanı çakıştırmasıyla ZnO için veri tabanına uygun olduğu belirlendi. ZnO_{1-x} oksijence fakir yapının elde edilmesi için saçtırma işlemi sırasında O₂ gazının belirli sürelerle kesilmesi yöntemi kullanıldı. ZnO ve oksijence fakir ZnO_{1-x} yapıların yapı içinde dağılımının belirlenmesi için ince filmler Kesim 4.1.5.'de anlatıldığı gibi hazırlandı ve tavlandı. Hazırlanan numunelerin SIMS analizleri yapıldı. SIMS analizleri sonucunda oksijen kesintisinin etkileri gözlendi.

Yapısal analizlerin tamamlanmasıyla öncelikle tavlanmış ve tavlanmamış ZnO ve $ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO$ yapıların memristör aygıt haline getirilmeden optik aktivite (PL-Fotolüminesans) ölçümleri oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıkta yapıldı (Kesim 4.2.).

Memristör aygıtların elektriksel karakterizasyonlarının yapılabilmesi için ihtiyaç duyulan metalik alt ve üst kontaklar PVD yöntemiyle elde edildi. Kesim 4.3.1.'de belirtildiği gibi, Al (alüminyum) alt ve üst kontaklar arasında 30 nm ve 300 nm kalınlıklarda ZnO ve ZnO/ZnO_{1-x}/ZnO memristör aygıtlar elde edildi. Elde edilen memristör aygıtların farklı süpürme voltajları ve sınır akım değerleri altında I-V ölçümleri yapıldı.

5.1. Elektriksel Karakterizasyon Bulguları

Uygun elektrik alan ve sınır akım koşulları altında aygıtların tamamında memristiv davranış gözlendi (Kesim 4.3.). ZnO yapıların daha çok filaman davranış gösterdiği ve kalınlığın artmasıyla filaman geçişlerin azaldığı gözlendi. Oksijence fakir ZnO_{1-x} yapıların ise daha çok homojen davranış gösterdiği ve kalınlığın azalmasıyla filaman geçişlerin arttığı gözlemlendi. Bu homojen davranış farklılığı yapı içerisindeki oksijen boşluklarının değişimiyle ilişkili olduğu sonucu ile yorumlandı.

5.2. Memristiv Davranış Altında Optik Karakterizasyon Bulguları

Optik uyarım ışığını verimli olarak geçirebilmesi, aynı zamanda elektrik alan uygulanabilmesi için üst kontak yarı saydam Ag metalizasyonu ile elde edildi. Optik uyarım yapılmadan aygıtın memristiv davranışı doğrulandı ve uygun sınır akım değeri 0,5 μ A ve 1 μ A olarak bulundu. Aygıtın memristiv davranışı doğrulandıktan sonra nötral (elektrik alan uygulanmadan), +0.5 μ A, -0.5 μ A, +1 μ A, -1 μ A sabit akımlar altında 325 nm lazerle uyarım yapılarak 300 K'de ve 10 K'de PL ölçümleri yapıldı.

300 K'de yapılan ölçümlerde sabit akım uygulandığında PL değerlerinin yükseldiği ve bandın maviye kaydığı gözlendi. Aynı ölçüm düşük sıcaklıkta (10 K) tekrarlandığında, sıcaklıkla iyon mobilitesinin azalmasına bağlı olarak, PL değerinin düştüğü gözlendi. Düşük sıcaklıkta sabit akım değerinin 0.5 µA den 1 µA'e artırılmasıyla PL değerlerinin büyük oranda etkilendiği gözlendi. Bu davranış yapı içerisindeki elektrik alan altında iyon hareketlerinin etkisi olarak yorumlandı.

Sonuç olarak, yapılan elektriksel ve optik karakterizasyonlar memristiv davranışın ZnO yapı içerisindeki iyon (oksijen boşlukları) hareketleriyle ilişkili olduğu bulgusu elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Bebb, H.B. and Williams, E.W., 1972. Photoluminescence I: Theory. Academic Press, 181-320, New York.
- Benninghoven, A., 1970. The Analysis of Monomolecular Solid State Surface Layers with the Aid of Secondary Ion Emission. Z. Phys., 230, 403-417.
- Benninghoven, A., 1976. Surface Analysis by Means of Ion Beams. Crit. Rev. Solid State Sci., 6, 291-316.
- Bowen, D.K., Tanner, B.K., 2006. X-Ray Metrology in Semiconductor Manufacturing. Taylor & Francis Group, 270, FL.
- Chu, P.K., 1992. Dynamic SIMS, Encyclopedia of Materials Characterization. Butterworth-Heinemann, 532–548, Boston.
- Chua, L., 1971. Memristor-The Missing Circuit Element. IEEE Transactions on Circuit Theory, 18(5), 507–19.
- Chua, L., 2011. Resistance Switching Memories Are Memristors. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 102(4), 765–783.
- Cui, Zheng., 2009. Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits. Springer, 343, USA.
- Dean, P.J., 1982. Photoluminescence as a Diagnostic of Semiconductors. Prog. Crystal Growth Charact. 5, 89-174.
- Diebold, A.C., Venables, D., Chabal, Y., Muller, D., Weldon, M., Garfunkel, E., 1999. Characterization and Production Metrology of Thin Transistor Gate Oxide Films. Mat. Sci. Semicond. Proc. 2,103–147.
- Fox, M., 2001. Optical Properties of Solids. Oxford University Press, 293, New York.
- Gul, F. and Efeoglu, H., 2016. Bipolar Resistive Switching and Conduction Mechanism of an Al/ZnO/Al-Based Memristor. Superlattices and Microstructures, 101, 172-179.
- Gür, E., 2007. Çinko Oksit Yariiletkeninin Yapisal, Optik Ve Elektriksel Karakterizasyon Teknikleriyle İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitütüsü, Ataturk Universitesi.
- Grove, W. R., 1852. On the electro-chemical polarity of gases. Phil. Trans. R. Soc. 142, 87-101.
- Haynes, J. R., and Nilsson, N.G., 1964. Radiative recombination in Semiconductors. Proc. 7th Int. Conf., Dunod, Paris. Academic Press, New York.
- Hickmott, T., 1962. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films. Journal of Applied Physics, (33), 2669-2682.
- Huang, C. H., Huang, J. S., Lai, C. C., Huang, H. W., Lin, S. J., 2013. Manipulated Transformation of Filamentary and Homogeneous Resistive Switching on ZnO Thin Film Memristor with Controllable Multistate. ACS Applied Materials and Interfaces, 5(13), 6017–6023.
- Janotti, A. and Van de Walle, C. G., 2009. Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor. Reports on Progress in Physics, 72(12), 126501.

- Kavehei, O., Iqbal, A., Kim, Y. S., Eshraghian, K., Al-Sarawi, S. F., Abbott, D., 2010. The Fourth Element: Characteristics, Modelling and Electromagnetic Theory of the Memristor. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 466(2120), 2175–2202.
- Kumar, G. S. and Rao, J. V. R., 2013. Thin Film Deposition, Formation of Nanoparticles & Variation of Resistance of Deposited Sample with Temperature. International Journal of Nanotechnology and Application (IJNA), 3(1), 1–9.
- Kumar, M. J., 2010. Memristor: Why Do We Have to Know about It?. Iete Technical Review, 26(1), 3–6.
- Liang, W.Y. and Yoffe A.D., 1968. Transmission Spectra of ZnO Single Crystals. Phys. Rev. Lett. 20, 59-62.
- Liu, Z. J., Gan, J. Y., Yew, T. R., 2012. ZnO-Based One Diode-One Resistor Device Structure for Crossbar Memory Applications. Applied Physics Letters, 100(15), 153503.
- Mazumder, P., Kang, S. M., Waser, R., 2012. Memristors: Devices, Models, and Applications. Proceedings of the IEEE, 100(6), 1911–1919.
- Muller, R.H., 1973. Principles of Ellipsometry, Adv. in Electrochem. and Electrochem. Eng. 9. Wiley, 167–226, New York.
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., Morkoç, H., 2005. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. Journal of Applied Physics, 98(4), 1–103.
- Pankove, J.J., 1975. Optical Processes in Semiconductors. Dover Publications, New York.
- Pantano, C.G., 1986. Secondary Ion Mass Spectroscopy, Metals Handbook. Amer. Soc. Metals, OH, 610-627.
- Plummer, J.D., Deal, M.D., Griffin, P.B., 2000. Silicon VLSI Technology. Prentice Hall, Inc., 816, USA.
- Powell, R.A., Rossnagel, S.M., 1999. PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing. Academic Press, 418, USA.
- Pulker, H.K., 1984. Coatings on Glass. Elsevier, 213 p, Amsterdam.
- Sawa, A., 2008. Resistive Switching in Transition Metal Oxides. Materials Today, 11(6), 28–36.
- Schroder, D.K., 2006. Semiconductor Material And Device Characterization Third Edition. John Wiley & Sons, Inc, 779, USA.
- Seshan, K., 2002. Handbook of Thin Film Deposition, 3rd Edition. William Andrew, 408, USA.
- Shih, A., Zhou, W., Qiu, J., Yang, H. J., Chen, S., Mi, Z., Shih, I., 2010. Highly Stable Resistive Switching on Monocrystalline ZnO. Nanotechnology, 21(12), 125201.
- Smith, K.K., 1981. Photoluminescence of Semiconductor Materials. Thin Solid Films, 84, 171-182.
- Strukov, D. B., Alibart, F., Williams, R. S., 2012. Thermophoresis/diffusion as a Plausible Mechanism for Unipolar Resistive Switching in Metal–oxide–metal Memristors. Applied Physics A, 107(3), 509–518.
- Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R., Williams, R. S., 2008. The Missing Memristor Found. Nature, 453(7191): 80–83.
- Tour, J. M., and He, T., 2008. Electronics: The Fourth Element. Nature, 453(7191), 42–43.

- Turgut, G., and Sönmez, E., 2014. A Study of Pb-Doping Effect on Structural, Optical, and Morphological Properties of ZnO Thin Films Deposited by Sol–Gel Spin Coating. Metallurgical and Materials Transactions A, 45(8), 3675–3685.
- Voos, M., 1983. Recombination Mechanisms in Semiconductors. In Cohesive Properties of Semiconductors under Laser Irradiation. 327-347, Springer, Netherlands.
- Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H., 2004. Thin Film Materials Technology Sputtering of Compound Materials. William Andrew, 518, USA.
- Williams, R.S., 2008. How We Found the Missing Memristor. IEEE Spectrum, (December), 1-11.
- Yang, J. J., Pickett, M. D., Li, X., Ohlberg, D. A. A., Stewart, D. R., Williams, R. S., 2008. Memristive Switching Mechanism for Metal/oxide/metal Nanodevices. Nature Nanotechnology, 3(7), 429–433.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Ankara'da doğan Fatih Gül ilköğrenimini yine Ankara'da, ortaöğrenimini Balıkesir'de tamamladıktan sonra; 2004 yılında İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği bölümünden mezun oldu. Yüksek lisans eğitimini Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim dalında "Bilgisayar destekli fotolüminesans ölçüm sisteminde monokromatörün mikro denetleyici ve adım motor ile kontrolü" başlıklı teziyle 2008 yılında tamamlayarak Yüksek Mühendis unvanını aldı. 2009 yılında yine aynı anabilim dalında doktora eğitimine başladı. Halen Gümüşhane Üniversitesi'nde görevli olan Fatih Gül evli ve 3 çocuk babasıdır.

Yayınlar :

SCI & SCI-E:

Gul, Fatih, and Hasan Efeoglu. "Bipolar resistive switching and conduction mechanism of an Al/ZnO/Al-based memristor." Superlattices and Microstructures (2016). http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2016.11.043

Sözlü Bildiri:

Gul, Fatih, and Hasan Efeoglu. "ZnO and ZnO_{1-x} Based Thin Film Memristor." 11th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-11), at Ankara, Turkey. 22 -25 June, 2015