#### VANADYUM OKSİTTE EŞİK ANAHTARLAMA OLAYI VE HAFIZA SEÇME AYGIT İÇİN UYGULAMA POTANSİYELİ

Morteza Vafadar YENGEJEH

Yüksek Lisans Tezi Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Nano Fabrikasyon Bilim Dalı Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU 2015 Her hakkı saklıdır

# ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

# VANADYUM OKSİTTE EŞİK ANAHTARLAMA OLAYI VE HAFIZA SEÇME AYGIT İÇİN UYGULAMA POTANSİYELİ

Morteza Vafadar YENGEJEH

# NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI Nano Fabrikasyon Bilim Dalı

ERZURUM 2015

Her hakkı saklıdır



T.C. ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



#### **TEZ ONAY FORMU**

## VANADYUM OKSİTTE EŞİK ANAHTARLAMA OLAYI VE HAFIZA SEÇME AYGIT İÇİN UYGULAMA POTANSİYELİ

Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU danışmanlığında, Morteza VAFADAR YENGEJEH tarafından hazırlanan bu çalışma 23/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı - Nano Fabrikasyon Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy cokluğu (3/3) ile kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU	İmza	
Üye	: Doç. Dr. Tevhit KARACALI	İmza	:The
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Çağlar DUMAN	İmza	:CF

Yukarıdaki sonuç;

kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ertan YILDIRIN Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 ve BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir. Proje No:111T217 ve Proje No:2011/127

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

Yüksek Lisans Tezi

# VANADYUM OKSİTTE EŞİK ANAHTARLAMA OLAYI VE HAFIZA SEÇME AYGIT İÇİN UYGULAMA POTANSİYELİ

Morteza Vafadar YENGEJEH

Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Nano Fabrikasyon Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

Vanadyum oksit sıcaklık değişimi ile eşik anahtarlama olayından sorumlu olan, metalyalıtkan geçiş özelliği göstermektedir. Eşik anahtarlama ile belirli bir voltajda iletkenlikte ani bir değişim meydana gelir. Vanadyum oksittin bu özelliği RRAM gibi yeni bellek teknolojilerine temel teşkil edecek olan crossbar dizi mimarisinde kaçak akımları engellemek için, hafiza seçme aygıt olarak potansiyel bir uygulaması vardır. Bu çalışmada ilk önce W/VO<sub>x</sub>/W/SiO<sub>2</sub>/Si yapısında metal-yalıtkan geçişini görmek için, fotolitografi, RF magnetron sıçratma ve hızlı termal işlem teknikleri ile fabrikasyon şartları araştırıldı. Ardından akım-gerilim karakteristiklerinin ölçümüyle, 70 K'in altındaki sıcaklıklarda V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'de eşik anahtarlama davranışı gözlemledik.

2015, 42 sayfa

Anahtar Kelimeler: Vanadyum Oksit, Memristör, RRAM, Eşik Anahtarlama, Hafiza Seçme Aygıtı

# ABSTRACT

Master Thesis

# THRESHOLD SWITCHING PHENOMENON IN VANADIUM OXIDE AND ITS POTENTIAL APPLICATION AS A MEMORY SELECT DEVICE

Morteza Vafadar YENGEJEH

Atatürk University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Nanoscience and Nanoengineering Nano Fabrication Department

Supervisor: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

Vanadium oxide demonstrates metal-insulator transition with temperature change which is responsible for threshold switching phenomenon. Threshold switching occurs with a sudden change in conductivity at a specific voltage. This feature of vanadium oxide has a potential application as a memory select device to suppress leakage currents in crossbar array architecture of emerging memory technologies like RRAM. In this study to observe metal-insulator transition, our fabrication approach was the construction of  $W/VO_x/W/SiO_2/Si$  structure using photolithography, RF magnetron sputtering and rapid thermal process. Then by measuring the current-voltage characteristic, we observed the threshold switching in  $V_2O_3$  at temperatures below 70 K.

## 2015, 42 pages

**Keywords:** Vanadium Oxide, Memristor, RRAM, Threshold Switching, Memory Select Device

# TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma; Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü Nanoteknoloji Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Türkiye'de eğitimim boyunca her türlü desteğini benden esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU'na en içten duygularımla teşekkür ederim.

Laboratuvar ve tez çalışmalarım süresince bana vermiş oldukları desteklerden dolayı arkadaşlarım Fatih GÜL, Muhammet ATEŞ, Serpil Boydaş NASIROĞLU ve Somaiyeh JAFARPOUR'a çok teşekkür ederim.

Değerli ailem; babam Edalat ve annem Pari, ablam Leyla ve abim Mehdi, kız kardeşlerim Soheyla ve Sanaz, erkek kardeşlerim Amin ve Ali'ye sonsuz şükranlarımı ve sevgilerimi sunarım.

# Morteza VAFADAR YENGEJEH Temmuz, 2015

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Memristör	2
2.2. Rezistif RAM	5
2.3. Crossbar Dizisi ve Gizlice Yol Meselesi	6
2.4. Hafiza Seçme Aygıtı	8
2.4.1. Doğrultucu seçme aygıtı	8
2.4.2. Lineer olmayan seçme aygıtı	9
2.5. Vanadyum Oksitte Metal-Yalıtkan Geçişi	9
2.5.1. V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'un kristal yapısı	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM	13
3.1. Saçtırma Sistemleri	13
3.1.1. DC diyot saçtırma	13
3.1.2. RF diyot saçtırma	14
3.1.3. Magnetron saçtırma	14
3.2. Fotolitografi	16
3.2.1. Lift-Off tekniği	17
3.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu	20
3.4. Hızlı Termal İşlemi	22
3.4.1. Metal oksidasyonu için hızlı termal işlem ünitesi	22
3.4.2. Hızlı termal tavlama	23
3.5. Termal Buharlaştırma	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	

4.1. Aygıt Fabrikasyon İçin İşlem Süreci	26
4.2. Hızlı Termal Oksidasyon Zamanlaması	29
4.3. Sıcaklığa Bağlı Direnç Değişimi	31
4.4. Düşük Sıcaklıklarda I-V Ölçümü	34
4.5. Hafıza Seçme Aygıt İçin Voltaj Penceresi	
5. SONUÇ	40
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	43

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Santigrat Derece
----	------------------

- Å Angstrom
- Ar Argon
- C Kapasitans
- I Akım
- K Kelvin
- L İndüktans
- M Memristans
- nm Nanometre
- q Yük
- R Direnç
- s Saniye
- t Zaman
- V Gerilim
- Φ Manyetik akı

# Kısaltmalar

3D	3 Boyutlu
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
DC	Doğru Akım
HDD	Hard disk
HRS	Yüksek direnç durumu
LRS	Düşük direnç durumu
MIT	Metal-yalıtkan geçişi
RAM	Rastgele Erişimli hafıza
RF	Radyo Frekans
RMS	Kare kök ortalaması
R <sub>OFF</sub>	Memristör için en yüksek direnç

R <sub>ON</sub>	Memristör için en düşük direnç
RTA	Hızlı termal tavlama
RTP	Hızlı termal işlemi
SSD	Katı hal sürücü
UV	Morötesi
$V_{\text{hold}}$	Tutma voltajı
VIS	Görünür bölge
$V_{th}$	Eşik voltajı

# ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Pasif devre elamanları arasındaki ilişkiler2
Şekil 2.2. 2005-2014 yılları arasında RRAM yayın sayısı (web of science'ta
"resistive random access memory" anahtar kelimesi ile elde edilmiştir)4
Şekil 2.3. (a) Unipolar ve (b) Bipolar anahtarlama modları için I-V eğrileri
Şekil 2.4. İki terminali hafiza aygıtlardan, 3 boyutlu hafiza yapılması7
Şekil 2.5. Crossbar dizide gizlice yol meselesi
Şekil 2.6. Sinyal ve sızıntı akım yoları için eşdeğer devre
Şekil 2.7. Bir Mott yalıtkanda elektron yoğunluğu için basit bir görüntü11
Şekil 2.8. Mott yalıtkanda enerji seviye diagramı11
Şekil 2.9. (A) Rhombohedral kristal yapıda olan $V_2O_3$ ve (B) 3 boyutlu
V-V çerçevesi (C) Monoclinic kristal yapıda olan V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve (D) 3
boyutlu V-V çerçevesi12
Şekil 3.1. DC diyot saçtırma tekniğinin şematik gösterimi14
Şekil 3.2. (a) Bir magnetronda manyetik alan konfigürasyonu (yandan görünüş),
(b) Elektronun E×B sürüklenme kuvveti ile dairesel yörüngede hareketi
(üsten görünüş)15
Şekil 3.3. Pozitif (a) ve negatif (b) fotorezist ile elde edilen farklı sonuç
Şekil 3.4. Lift-Off tekniği işlem basamakları
Şekil 3.5. (a) Lift-Off tekniğinde görünen problemler (b) Chlorobenzen ile
muamele sonucu transfer edilen patern19
Şekil 3.6. Fotolitografi işlem için hizalama ve pozlandırma cihazı20
Şekil 3.7. Cantilever ve uç
Şekil 3.8. AFM'ye ait şematik gösterimi
Şekil 3.9. Hızlı termal işlem ile toplam harcanan ısı azalması
Şekil 3.10. RTP sistemin kesit görünümü
Şekil 3.11. Hızlı termal işlem cihazı
<b>Şekil 3.12.</b> Termal buharlaştırma sistemin şematik gösterimi
Şekil 4.1. Son elde edilen aygıtın (Aygıt 19) şematik ve mikroskop görüntüsü
Şekil 4.2. Bir aygıt için mikroskop görüntüler

Şekil 4.3. Si altığın üzerinde 30 nm V için hızlı termal oksidasyon sonrası
$2 \ \mu m \times 2 \ \mu m$ alanda AFM görüntüler
Şekil 4.4. I-V-t ölçüm için kryostat ve bağlı olan karakterizasyon cihazları32
Şekil 4.5. Brockman tezinden alınan farklı kalınlıklarda $V_2O_3$ için sıcaklığa
bağlı direnç değişim grafikler32
Şekil 4.6. Aygıt 17 için 5 farklı sabit akımda, sıcaklıkla bağlı direnç olçumu
Şekil 4.7. Aygıt 19 için artan ve düşen sıcaklığa bağlı direnç değişim eğirirler
Şekil 4.8. Aygıt 19 için 30 K sıcaklıkta bir I-V döngüsü
Şekil 4.9. Aygıt 19 için 70 K'de 50 döngü
Şekil 4.10. Aygıt 19 için 50 K'de 50 dönğü
<b>Şekil 4.11.</b> Aygıt 19 için 30 K'de 30 döngü
Şekil 4.12. (a) Ölçümler arası 0,199 s bekletme zaman ile 5 döngüde yavaş
I-V ölçümü (b) Ölçümler arası 0,059 s bekletme zaman ile 5 döngüde
hızlı I-V ölçümü37
Şekil 4.13. Tek yönde 20 kere gerilim 0 V'tan 1,3 V'a kadar artarken I-V ölçümü
alındı
Şekil 4.14. (a) $V_2O_3$ aygıt ile bir direnç seri devre, (b) bu devrede $V_2O_3$ e ait
düşük sıcaklıklarda tipik I-V eğrisi
<b>Şekil 4.15.</b> Aygıt 19 için V <sub>th</sub> , V <sub>hold</sub> ve voltaj penceresi

# ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Farklı tipdeki memristorların karşılaştırması	4
Çizelge 2.2. Vanadyum oksittin bazı fazları için geçiş sıcaklık	10
Çizelge 4.1. Aygıt 17'ye ait RF saçtırma parametreler	28
Çizelge 4.2. Aygıt 19'a ait RF saçtırma parametreler	28
Çizelge 4.3. Hızlı termal oksidasyon için farklı süreler	30

# 1. GİRİŞ

Günümüzde veri depolama için en çok hareketli parçalara sahip, yüksek enerji harcayan ve düşük çalışma hızına sahip hard diskler (HDD) kullanılmaktadır. Alternatif olarak FLASH hafiza içeren (mesela SSD) yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ancak FLASH hafizalarında, dayanıklılığın az olması ve yüksek yazma gerilimine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır. Sabit diskten hızlı çalışmasına rağmen halen RAM hafizalara göre çalışma hızları yeterince yüksek değildir. Bununla birlikte FLASH hafizalar yakın bir gelecekte teknik sebeplerden dolayı değil ama büyük sızıntı akımı gibi fiziksel limitler yüzünden küçültme limitlerine ulaşacaklardır. Birçok yeni gelişmekte olan rastgele erişim hafıza (RAM) teknolojileri FLASH hafızaların yerini alacak potansiyel adaylar olarak önerilmektedir. Bunlardan bazıları Ferroelektrik RAM (FRAM), manyetik RAM (MRAM), faz değişim RAM (PRAM) ve rezistif RAM (RRAM) gibi teknolojilerdir. Bunların içinde RRAM yüksek çalışma hızı, düşük enerji ihtiyacı ve yüksek dayanıklılık gibi avantajları sebebi ile yeni nesil kalıcı hafizalardan en iyi adaylardan biri olarak öne çıkmaktadır (Pan et al. 2014). RRAM'lerde crossbar dizi (crossbar array) mimarisi kullanarak mükemmel ölçeklenebilirlik ve 3D entegrasyonu elde edilebilmektedir. Ancak bu mimari ile bir hafiza hücre adreslemesinde başka seçilmeyen hücrelerden geçen kaçak akımdan (leakage current) dolayı algılama aralığın azalması ve crossbar dizinin maksimum boyutun sınırlamasına gibi problemlerle karşılaşılmaktadır. Bu problemi çözmek için son yıllarda her hafiza hücresine seri olarak bir hafiza seçici aygıt (memory select device) ile bağlanması önerilmiştir ve yoğun şekilde araştırılmaktadır (Kim et al. 2014).

Vanadyum oksit (VO<sub>x</sub>) eşik anahtarlama (threshold switching) davranışı gösterdiğinden hafiza seçici aygıt olarak kullanılabilir.

Elektrik devre teorisinde RRAM rezistif memristör olarak tanımlanır (Wang *et al.* 2015). Bu nedenle memristör kurumsal temeller bölümünde dördüncü temel devre elemanı olarak açıklanacaktır.

#### 2. KURAMSAL TEMELLER

#### 2.1. Memristör

Direnç, kondansatör ve indüktansa ilave, memristör dördüncü pasif devre elemanı olarak, Chua (1971) tarafından teorik olarak öngörülmüştür. Buna karşın deneysel olarak 2008 yılında Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt yapısında gözlenerek bilim dünyasına iki terminalli memristörün var olduğu duyuruldu (Strukov *et al.* 2008). Elektrik akımı kesilse bile memristör aygıtı direncinin son durumun hatırlamasından dolayı kalıcı hafıza mimarisinde kullanım alanına sahiptir. Genel elektrik bilime göre dört temel birim (elektrik akımı i, elektrik voltajı v, elektrik yükü q ve manyetik akı  $\varphi$ ) arasında kayıp bir ilişki var. Bu değişkenler arasında Faraday kanunu ve diğer üç temel devre elemanları (Direnç, kondansatör ve indüktör) beş tane doğrudan ilişki olduğu bilinmekte idi. Manyetik akı ile yük arasındaki kayıp ilişki, memristör kavramı ile ancak açıklanabilmektedir. Dört temel birim arasında elde edilen altı ilişki Şekil 2.1 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Pasif devre elamanları arasındaki ilişkiler

Chua'nın teorik analizine göre, memristor manyetik akı ile elektrik yükü arasındaki lineer olmayan ilişkiyi tanımlayan ve üzerinden geçen toplam yük miktarı ile direnci değişen, iki terminali bir aygıttır. Bu tür bir ilişki, matematiksel olarak 2.1 eşitliği ile tarif edilmektedir:

$$d\phi = M dq \tag{2.1}$$

Burada M memristans olarak adlandırılır.  $\varphi$  ve q sırasıyla gerilim ve akım zaman integralleri olduğundan, denklem (2.1) yeniden yazılabilir:

$$M = \frac{d\phi/dt}{dq/dt} = \frac{V}{I}$$
(2.2)

Bu denkleme göre M'in birimi, direnç birimi cinsinden, yani ohm ( $\Omega$ ) olduğu bellidir. Chua ve Kang (1976) tarafından memristörden daha genel bir kavram olarak, memristif sistemlerin tanımı verildi. Memristif sistemlerin önemli özeliği durum değişkeni (state variable) bağlantısıdır ve matematiksel olarak şöyle ifade edilmektedir:

$$v = R(w)i, \tag{2.3}$$

$$\frac{dw}{dt} = f(w, t), \tag{2.4}$$

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

Aygıtın yapısında kullanılan materyale bağlı olarak günümüzde bulunan memristör çeşitleri şunlardır: rezistif memristör, polimerik memristör, ferroelektrik memristör, manganit memristör, rezonans tünel diyot (RTD) memristör ve spintronik memristör. Bunların performans karşılaştırması Çizelge 2.1'de verilmiştir (Wang *et al.* 2015)

Memristor	ON/OFF	Erişim süresi	Hafiza tutma	Dayanıklılık	
	orani	oranı (ns)			
Rezistif	2000	~ 10	Çok uzun	$10^{9}$	
Polimerik	100	~ 25	Nispeten uzun	$10^{8}$	
Ferroelektrik	300	~ 10	Nispeten uzun	$10^{14}$	
Manganit	100	~ 100	Uzun	$10^{3}$	
RTD	-	-	-	-	
Spintronik	5	~ 10	Çok uzun	10 <sup>16</sup>	

Çizelge 2.1. Farklı tipdeki memristorların karşılaştırması

Rezistif memristör yüksek performansa sahip olması ve daha küçük boyutlarda özelliğini muhafaza etmesinden dolayı farklı tipteki memristörlerden daha çok önem kazanmaktadır. Günümüzde rezistif memristör içeren, rezistif rasgele erişim belleği (RRAM), mevcut hafizalara alternatif olarak, yeni nesil bellek olması öngörülmektedir (Meena *et al.* 2014). Dolaysıyla RRAM akademik ve uygulama odaklı çalışmalara konu olmaya başlamıştır. Şekil 2.2'de son on yıllık periyodda RRAM'e ilgiyi gösteren ve artma eğiliminde olan yayın sayısının değişimini göstermektedir.



**Şekil 2.2.** 2005-2014 yılları arasında RRAM yayın sayısı (web of science'ta "resistive random access memory" anahtar kelimesi ile elde edilmiştir)

#### 2.2. Rezistif RAM

Rezistif memristörün (RRAM) ortaya çıkmasından önce, kalıcı bellek (NVM) yapmak için rezistif malzemeler zaten yaygın olarak RRAM'lerde kullanılmıştır. RRAM'in depolama fonksiyonu, gözlenen rezistif anahtarlama (RS) ismi verilen karakteristik bir davranış ile gerçekleştirilmektedir. Rezistif anahtarlama özeliği nedeniyle rezistif malzeme bir harici elektriksel uyarım ile yüksek direnç durumundan (HRS) düşük direnç durum (LRS) arası anahtarlanabilmektedir. HRS hafizanın OFF durumuna ve LRS ise hafizanın ON durumuna karşılık gelmektedir. HRS'ten LRS'ye anahtarlama, 'SET' işlemi iken LRS'ten HRS'ye 'RESET' işlemi olarak adlanır. SET işlemine gerekli anahtarlama gerilimi V<sub>SET</sub>, RESET işlemi için de V<sub>RESET</sub> ile gösterilmektedir. Genelde iki tür anahtarlama modu vardır: **unipolar** ve **bipolar**. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, unipolar anahtarlama gerilimi/akımı polariteden bağımsız bir prosestir. Bu nedenle, 'SET' ve 'RESET' işlemleri aynı sinyal polaritesinde elde edilir. Ancak, bipolar anahtarlama modunda 'SET' ve 'RESET' işlemler için sinyalin polaritesinin ters olması gerekmektedir.



**Şekil 2.3.** (a) Unipolar ve (b) Bipolar anahtarlama modları için I-V eğrileri (Wang *et al.* 2015)

## 2.3. Crossbar Dizisi ve Gizlice Yol Meselesi

RRAM gibi geliştirilmekte olan kalıcı hafızalar (NVM), crossbar dizi mimarisi ile uyumlu olmak üzere iki terminali yapıya sahiptir. Crossbar dizide hafıza aygıtları dikey ve yatay elektrot hatların kavşaklarına yerleşirler. Bir hafıza aygıtını adreslemek için onun iki ulaşım hattına gerilim uygulanması gerekir. Böylece hafıza aygıtları matris formda olan yüksek sayıda birbirlerine yakın bir düzlem üzerinde inşa edilmektedir. Daha yüksek bellek yoğunluğu, crossbar dizileri çoklu tabaka istifleme (üçüncü boyuta gitmek) ile de elde edilebilir (Şekil 2.4). Öte yandan crossbar dizide istenen tek bir hafıza kavşağın seçilmesi ve izolasyonu sorun yaşamaktadır. Bir hafıza kavşağın adresleme esnasında seçilmiş yoldan fazla, paralel olarak çok sayıda gizli yolların olması, istenen hafıza elemanına erişilebilirliği belirsizleştirmektedir. Şekil 2.5'te bu kaçak akım yollarından biri örnek olarak gösterilmiş. Seçilen hafıza aygıttan ilave başka aygıtların durum seviyesi okuma yazma işlemlerinden etkileneceği görülmektedir.



Şekil 2.4. İki terminali hafiza aygıtlardan, 3 boyutlu hafiza yapılması

Gizlice yolların etkisini azaltmak için her kavşakta hafiza elemanı ile seri olarak bir hafiza seçim aygıtı (memory select device) yerleştirilmesi gerekmektedir (An *et al.* 2015).



Şekil 2.5. Crossbar dizide gizlice yol meselesi

#### 2.4. Hafıza Seçme Aygıtı

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi istenilen sinyal akıma göre bir gizlice yoldan geçen sızıntı akımı daha fazla aygıttan geçer. Bu yapıda seçilmeyen aygıtlar için gerilim farkı seçilen aygıttan daha düşüktür. Aynı zamanda akımın yönüne göre ters bağlantıda olan bir ara aygıt, sızıntı yolunda bulunmaktadır. Bunları göz önüne alarak iki tür hafiza seçme aygıtı önerilmekte; doğrultucu aygıt ve lineer olmayan aygıt.



Şekil 2.6. Sinyal ve sızıntı akım yoları için eşdeğer devre (Hyun Jo and Nazarian 2013)

#### 2.4.1. Doğrultucu seçme aygıtı

Doğrultucu bir aygıt her hafiza elemanına seri olarak yerleştirilirse ters yönünde olan akım için büyük dirence sebep olup sızıntı akımını azaltır. Doğrultucu karakter kolaylıkla bir diyot ile gerçekleşmektedir. Ancak bu yöntem diyottan faydalanmak için sadece unipolar RRAM'lerde uygulamak zorundadır (çünkü bipolar RRAM çalışması için iki polaritede gerilime ihtiyaç vardır).

#### 2.4.2. Lineer olmayan seçme aygıtı

Seçilen aygıta göre istenilmeyen aygıtlar daha düşük gerilimde olması nedeniyle düşük gerilimde yüksek direnç gösteren bir aygıt, seçilmiş aygıt olarak kullanılabilmektedir. Bu tür lineer olmayan aygıt her hafiza malzeme ile seri bağlantıda olursa sızıntı akım engellenir ve her iki akım yönünde uyumlu olduğu için iki yönlü seçme aygıtı (bidirectional selector) olarak tanımlanır (Pan *et al.* 2014). Lineer olmayan özellik, omik olmayan taşıma mekanizmalarında (örneğin, tünelleme) veya eşik anahtarlama (threshold switching) olaylarında görünmektedir (An *et al.* 2015).

Bu çalışmada vanadyum oksitin  $(VO_x)$  eşik anahtarlama davranışı ile hafiza seçme aygıtı olma potansiyeli araştırılmıştır. Vanadyum oksitte eşik anahtarlama davranışı, metal-yalıtkan geçiş (metal-insulator transition (MIT)) olayından sorumludur. Bu olay aşağıda açıklanmıştır.

#### 2.5. Vanadyum Oksitte Metal-Yalıtkan Geçişi

Vanadyum oksit filmlerde MIT olayı, bilimsel veya uygulama amaçlı olarak dikkat çekmektedir. MIT esnasında basınç, sıcaklık veya elektrik alan gibi harici parametrelerde küçük bir farklılık, VO<sub>x</sub>'in iletkenliğinde büyük bir değişime sebep olmaktadır. Belirli kritik sıcaklıklarda vanadyum oksit metalden yalıtkana ya da yalıtkandan metale faz geçişi özelliği göstermektedir. Vanadyum oksitin bilinen stokiyometrik fazlarına özgü kritik sıcaklıklarda metal-yalıtkan geçişleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Stokiyometrik	Metal-yalıtkan geçiş sıcaklığı (K)			
faz				
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	155			
V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	430			
$V_4O_7$	238			
V <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	135			
V <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	170			
V <sub>7</sub> O <sub>13</sub>	-			
V <sub>8</sub> O <sub>15</sub>	68			
V <sub>9</sub> O <sub>17</sub>	79			
$VO_2$	340			

Çizelge 2.2. Vanadyum oksittin bazı fazları için geçiş sıcaklık (Nag and Haglund Jr 2008)

İlk olarak Mott (1968) vanadyum oksitte MIT davranış için elektron-elektron etkileşimleri dikkate alarak bir model önermiştir. Bundan dolayı vanadyum oksitte gözlenen MIT davranışına Mott (veya Mott-Hubbard) geçişi ve görülen yalıtkanlığa da Mott (veya Mott-Hubbard) yalıtkanlığı denilir (Yang *et al.* 2011).

Mott yalıtkanında elektron akışının durması, trafik sıkışıklığında normal akışın durmasına benzetilebilir. Bu sıkışıklık, elektrolar için her atomik konumda sadece bir valans bandın olmasından kaynaklanır ve bundan dolayı Coulomb itme kuvveti iki elektron işgali için uygun değildir (Şekil 2.7). Şekil 2.8'de gösterildiği gibi, elektronelektron etkileşimleri bir U enerji aralığının açılmasından sorumlu olarak geleneksel fiziğe göre yarı-dolu iletkenlik bandını, alt dolu Hubbard bandı ve üst boş Hubbard bandı olmak üzere ikiye böler (Brockman 2012).



**Şekil 2.7.** Bir Mott yalıtkanda elektron yoğunluğu için basit bir görüntü \*Aynı zamanda aynı konumda iki elektron olamamasından dolayı U Coulomb etkileşimine bağlı olarak iletkenlik engellenir (Brockman 2012)



**Şekil 2.8.** Mott yalıtkanda enerji seviye diagramı (Brockman 2012)

# 2.5.1. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'un kristal yapısı

V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vanadium sesquioxide) yaklaşık 155 K üzerinde olan sıcaklıklarda paramanyetik metaldir ve yapısı rhombohedraldır. Bu sıcaklığın altına soğutulduğunda metal-yalıtkan geçişi yapıp antiferromanyetik yalıtkan olur ve yapısı monoklinike dönüşür. Bununla

birlikte soğutulduğunda hacmi yaklaşık olarak %1 oranında artış gösterir (Brockman 2012). Şekil 2.9'da V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un iki farklı yapısı verilmiştir.



**Şekil 2.9.** (A) Rhombohedral kristal yapıda olan  $V_2O_3$  ve (B) 3 boyutlu V-V çerçevesi (C) Monoclinic kristal yapıda olan  $V_2O_3$  ve (D) 3 boyutlu V-V çerçevesi (Sun *et al.* 2011)

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### 3.1. Saçtırma Sistemleri

Plazma iyon bombardımanıyla hedef malzeme atomlarının kopartılarak altlık üzerine biriktirilmesi saçtırma (sputtering) işlemi olarak tanımlanır. Biriktirme yapılacak hedef malzeme ile alttaş malzeme vakum seviyesi 10<sup>-7</sup> Torr'a kadar inebilen bir sistem içerisinde yer alır ve saçtırma işlemi için genellikle iyonize edilmiş inert gaz (genellikle Argon) kullanılır. 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.

#### 3.1.1. DC diyot saçtırma

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi vakum odasına iki paralel elektrot birbirine belli bir mesafede yerleştirilir. Elektrotların biri alttaşın yerleştirildiği konumdur, diğeri ise saçılan atomları içeren hedeftir. Alttaş tutucu anot ve hedef katot olacak şekilde birkaç yüz volttan bir kaç kilovolta kadar DC gerilim iki elektrot arasına uygulanır. İnert bir gaz olan Argon gazı, vakum odasının içine gönderilir. Ortamdaki serbest elektronların yüksek elektrik alanı altında enerji alan elektron ve iyonların ikincil iyonlaşmalara sebep olmasından dolayı, daha fazla Ar atomunun iyonize olmasına sebep olurlar. Artı yüklü argon iyonlarının (Ar<sup>+</sup>) hedefe doğru hızlandırılmaları sonucu çarparak hedef yüzeyindeki atomları saçtırır. Bu kopan serbest atomlar kazandıkları ilk kinetik enerji ile her yöne rastgele hareket edip alttaşın üzerine ve aynı zamanda diğer çevreleyen yüzeylerin üzerinde de birikirler. DC diyot konfigürasyonundaki plazma saçtırma, düşük biriktirme hızı, yüksek voltaj ve düşük akım özelliklere sahiptir. Ayrıca, yalıtkan hedefler için filmin üzerinde yük birikmesi, ark olayı ve biriktirme hızının çok düşük olması nedeniyle bu yöntem uygun değildir (Cui 2008).



Şekil 3.1. DC diyot saçtırma tekniğinin şematik gösterimi

# 3.1.2. RF diyot saçtırma

DC kaynaklı saçtırma sisteminin bazı sınırlamalarını ortadan kaldırmak için, radyo frekanslı (RF) alternatif akım kaynak kullanılmaktadır. Değişen RF gücüne maruz kalan elektronlar daha uzun süre plazma ortamında kalır, böylece iyonizasyon oranını yükselterek plazma yoğunluğunu artırır. Güç kaynağından plazmaya maksimum enerji transferi için bir empedans eşleştirme donanımı ile plazmanın empedansına bağlı olarak, güç kaynağının çıkış empedansı ayarlanır. Katottun değişen polaritesinden dolayı, hedef (katot) üzerinde yük birikmesi önlenir ve böylece RF plazma ile silisyum dioksit veya alüminyum oksit gibi yalıtkan malzemelerin saçtırılması mümkün olur (Seshan 2012).

#### 3.1.3. Magnetron saçtırma

1970'lerde geliştirilmiş magnetron katot sistemi saçtırma tekniğin verimliliğinde önemli bir ilerleme sağlamıştır. Genel olarak daimi mıknatıslarla oluşturulan güçlü bir manyetik alan vasıtasıyla elektronlar hedef yüzeyine yakın tutulur. Elektronların yüzeye yakın bir bölgede hapsedilmesi ile plazmanın içinde kalma süreleri oldukça artar ve böylece iyonizasyona daha çok katkı sağlayıp, daha yoğun plazma oluşmasına neden olur. Yüksek plazma yoğunluğu deşarj empedansını azaltır, yüksek akımlı ve düşük gerilimli deşarj ile plazma oluşması mümkün olur. Bir magnetron tasarımında elektriksel alan hedef yüzeye dik doğrultuda olduğunda, manyetik alanın hedefin yüzeyi ile paralel olması amaçlanmaktadır (Şekil 3.2a). Bu sayede elektronların,  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ sürüklenme kuvvetine maruz kalarak hedef yüzeye yakın bölge manyetik alan çizgi klavuzluğunda helisel bir yol boyunca hareket etmeleri sağlanır (Şekil 3.2b) ve elektronların yol uzunluğunun artırılması ile plazmanın iyonizasyon derecesi artırılır. Bu yüzden, magnetron sistemleri çok düşük basınç veya yüksek akım yoğunluğunda, manyetik alan yardımı olmadan gerçekleşen deşarjdan daha etkin çalışır (Seshan 2012).



**Şekil 3.2.** (a) Bir magnetronda manyetik alan konfigürasyonu (yandan görünüş), (b) Elektronun E×B sürüklenme kuvveti ile dairesel yörüngede hareketi (üsten görünüş) (Seshan 2012).

### 3.2. Fotolitografi

Fotolitografi, bir mikrofabikasyon tekniği olarak istenen desenin bir numune üzerinde oluşturulmasıdır. Bu işlemde UV (morötesi) ışığına duyarlı organik bir malzeme numune üzerine kaplanır, bu malzemeye fotorezist adı verilir. Negatif ve pozitif olmak üzere iki farklı türde fotorezist vardır. Şekil 3.3'te kullanılan fotorezistin türüne bağlı iki farklı sonuç görülmektedir. İnce tabakalı fotorezist ile kaplanmış numune maske altına yerleştirilir. Maske, genellikle şeffaf cam üzerine belirlenen desen ile krom kaplanarak oluşturulur. Bir maske defalarca farklı numuneler için kullanabilir. Krom kaplı kısımlar UV ışın geçmesine izin vermeyip altındaki fotorezisti korur. Pozlandırma işlemi ile homojen UV ışığı, maske üzerine düşüp maskenin krom olmayan bölgelerinden geçer. Pozitif fotorzistte UV ışığa maruz kalan polimer moleküller arası bağlar kopar ve bir geliştirici (developer) sayesinde çözülerek yüzeyden uzaklaştırılır (Şekil 3.3a). Negatif fotorezist ise, UV ışınından dolayı polimer moleküller arasında yeni bağlar oluşur ve bu ışına maruz kalmayan kısımlar çözülür (Şekil 3.3b). Daha sonra aşındırma (etching) veya Lift-Off gibi prosesler ile istenen desenler numune üzerinde oluşturulması mümkün olur. Bu prosesler ile birkaç farklı desen üst üste oluşturulabilir ve bunu düzgün bir sekilde yapabilmesi için hizalayıcı (aligner) cihazı kullanarak her bir desen önceki desene göre ayarlanır. Bu işleme hizalama denilir.



Şekil 3.3. Pozitif (a) ve negatif (b) fotorezist ile elde edilen farklı sonuç

### 3.2.1. Lift-Off tekniği

Bir altık üzerine metal deseni oluşturmak için Şekil 3.4'de görüldüğü gibi ilk önce altlığın üzerine fotorezist serilip, maske kullanılarak UV ile pozlandırılıp develop edilerek fotorezist deseni oluşturulur. Daha sonra metal kaplama işlemi ile istenen metal deseni altlığın çıplak kısımlarında otururken fotorezistin üzerinde de metal tabakası oluşur. Sonraki aşamada aseton ile fotorezist çözülürken üzerindeki metal tabakayı da kaldırır. Böylece istenen metal desen altık üzerinde kalır. Bu işleme Lift-Off denir.

Metal kaplama esnasında fotorezistin yan duvarı da kaplanabilir. Dolayısı ile Şekil 3.5a'da gösterildiği gibi kaldırma işleminden sonra metal desenin kenarlarında fotorezistin yan duvarında kaplanan metal kalabilir hatta metal deseni de kaldırma işlemi ile kopabilir. Bu problemi ortadan kaldırmak için fotorezisti geliştirmeden önce chlorobenzende bekletilmesi ile üst yüzeyi geliştiriciye daha dayanıklı yapıya dönüşür (Park *et al.* 2006). Sonuç olarak geliştirmeden sonra fotorezist desenin kenarı ileri gelip yan duvar metal ile kaplanmadan korunur (Şekil 3.5b).



Şekil 3.4. Lift-Off tekniği işlem basamakları



**Şekil 3.5.** (a) Lift-Off tekniğinde görünen problemler (b) Chlorobenzen ile muamele sonucu transfer edilen patern (Anonymous 2015a)

Bu çalışmada fotolitografi işleminde AZ5214 fotorezisti ve AZ326 film geliştiricisi kullanıldı. Fotolitografi işleminde takip edilen işlem basamakları ise:

a) SiO<sub>2</sub> yüzeyinin 10sn süre ile 1500 rpm'de HMDS (Hexamethylsilazane) ile kaplanması (fotorezist ile örneğin yüzeyine daha iyi yapışması için)

- b) 2200 rpm de 40 sn süre ile fotorezist serme.
- c) 3 dk 50°C'de ön firinlama,
- d) 90°C'de 20 sn süre ile film stabilizasyonu
- e) 70 sn UV pozlandırma
- f) 90 sn chlorobenzende bekletme ve kurutma (Lift-Off işlemi için)
- g) 1dk film geliştirme
- h) Deiyonize su ile durulama
- i) 20 dk 70°C'de son firinlama
- j) 20 sn 90°C'de son stabilizasyon.



**Şekil 3.6.** Fotolitografi işlem için hizalama ve pozlandırma cihazı \*Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Nanoteknoloji Laboratuvarı

## 3.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu

Taramalı uç mikroskopları ailesinden olan atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Binnig, Quate ve Gerber (1986) tarafından icat edilmiştir. Sivri bir uç ile numune yüzey arasındaki itme ve çekme kuvvetlerini ölçmesi yüzey hakkında üç boyutlu (topografik) bilgi edinmemizi sağlamaktadır (Cui 2008). Cantilever adında olan bir elastik çubuğun sonuna birkaç mikron uzunluğunda bir uç yerleşmektedir (Şekil 3.7). Bu ucun son derecede sivri olması arzu edilir (ideal durumda uç sadece bir atomla sonlanır). Şekil 3.8'de görüldüğü üzere piezoelektrik özelliği sayesinde uç, numune yüzeyinde hareket ederken yüzey taranır. Uç ile numune arasındaki etkileşme kuvvetleri, cantilever'in bükülmesine neden olur. Bu bükülme miktarını ölçmek için lazer ışını kullanılır. Lazer ışını cantilever'ın arka yüzeyinden yansır ve dört segmentli fotodedektör üzerine düşer. Başlangıçta lazer ışını fotodedektörün orta noktasına düşecek şekilde ayarlanır. Lazer ışınının aşağı ve yukarı hareketi ile dikey kuvvetler sağa sola hareketi ise yatay kuvvetleri ölçer. Yüzey ile uç arası mesafeye bağlı etkileşme kuvvetlerin değişilmesi nedeniyle, bu kuvvetlerin ölçmesi yüzey topografi hakkında bilgi vermektedir (Eaton and West 2010).



Şekil 3.7. Cantilever ve uç (Anonymous 2015c)



Şekil 3.8. AFM'ye ait şematik gösterimi

### 3.4. Hızlı Termal İşlemi

Hızlı termal işlemi (RTP), yarıiletken endüstrisinde kısa bir sürede (bir dakikanın altında) yüksek sıcaklıklara (1500°C'a kadar) ulaşmak için kullanılan bir süreçtir. Bu işlem oksidasyon veya tavlama amaçlı kullanmaktadır.

#### 3.4.1. Metal oksidasyonu için hızlı termal işlem ünitesi

Yarıiletken aygıtların boyutu küçüldükçe termal oksidasyon, silikon veya Si/SiO<sub>2</sub> ara yüzeydeki safsızlıkların dağılımını etkilemektedir. Safsızlıkların hareketi aygıtın elektriksel özelliğinin değişmesinden dolayı bu etkiyi minimize etmek gerekir. Oksidasyon için gereken toplam harcanan ısının ve sürenin azaltılması ile safsızlıkların dağılımına etkisi azalır. Maalesef geleneksel fırın oksidasyon metodunda numunenin sıcaklık değişimi yavaş olduğundan toplam harcanan güç yüksektir. Sıcaklık artış süresinin kısaltılması ile harcanan güç azalabilir. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi hızlı termal işlem ile daha az güç harcanmaktadır.



Şekil 3.9. Hızlı termal işlem ile toplam harcanan ısı azalması (Anonymous 2015b)

Bir RTP sistemin şematiği Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Genel olarak ısı kaynağı optik sistemde bir lamba dizisidir. Geleneksel fırınların aksine aynı zamanda sadece bir aygıt kuvars tüpün içine RTP proses için yerleşilebilir. Ancak yüksek işlem sıcaklığı için daha kısa süreli oksidasyon gerekir (Anonymous 2015b).



Şekil 3.10. RTP sistemin kesit görünümü

# 3.4.2. Hızlı termal tavlama

Yarıiletken aygıt fabrikasyonunda filmlerin elektriksel karakterini etkilemek için hızlı termal tavlama (RTA) kullanılmaktadır. Özel ısıtma işlemler ile katkıyı aktive etmek, filmden filme ya da filmden altlığa ara yüzeyi değiştirmek, kaplanmış filmlerin yoğunlaştırılması, büyütülmüş filmlerin durumun değiştirmek, iyon implantasyonu hasarlarından kurtarmak ve katkıları filmden filme ya da filmden altlığa kontrollü sürme sürükleme amacıyla kullanır.



**Şekil 3.11.** Hızlı termal işlem cihazı \*Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Nanoteknoloji Laboratuvarı

# 3.5. Termal Buharlaştırma

Bir vakum odasında kaynak malzemenin buharlaştırılması ve bir altık üzerinde buharlaştırılmış atomların yığılması termal buharlaştırma işlemidir. Bu işlem bazen "vakum depozisyon" adıyla da bilinir (Adachi 2012). Şekil 3.12'de tipik bir termal buharlaştırma sistemi gösterilmektedir. Buhar fazındaki atomlar ve atmosfer arasındaki reaksiyonu önlemek için, genellikle düşük basınçlar (10<sup>-6</sup> Torr veya daha düşük) işlem yapılır. Bu düşük basınçta buhar fazındaki atomların ortalama serbest yolları vakum odası boyutları ile aynı olur, bu yüzden bu parçacıklar kaynaktan altlığa hareket yolları düz çizgilerden oluşur (Kumar and Rao 2013). Kaplanacak olan malzeme erime sıcaklığı yüksek olan bir potanın içine yerleştirilir (W, Mo veya Ta potalar gibi). Potanın bulunduğu flamandan yüksek akım geçirilerek potanın ısınması sağlanır böylece potadaki malzeme yüksek ısıyla erime sıcaklığına ulaştığında buharlaşır ve hedef malzeme kaplanmış olur.



Şekil 3.12. Termal buharlaştırma sistemin şematik gösterimi (Adachi 2012)

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada vanadyum oksitte anahtarlama davranış ve/veya faz geçiş olayı görmek için ilk önce oksitleme yöntemleri araştırıldı. İlk oksitleme denemesi reaktif RF saçtırma yöntemiyle vakum çemberde Ar ile O<sub>2</sub> gazı kullanılarak yapıldı. Saçtırma sırasında altlık sıcaklığı oda sıcaklığı, 400°C ve 450°C olarak deneme yapıldı ancak metal-yalıtkan geçişi gözlenmedi. Daha sonra RF saçtırma yöntemiyle O<sub>2</sub> kullanılmadan vanadyum metalizasyonu yapılıp geleneksel termal oksidasyon tekniği denendi ve MIT gözlenmedi. En son hızlı termal oksidasyon yöntemi kullanılarak sıcaklıkla bağlı faz geçişi (düşük sıcaklıklarda direnç arttı) gözlendi. Faz geçişinin gözlenmesinden sonra termal oksidasyon için uygun süreler bulundu ve düşük sıcaklıklarda eşik anahtarlama gözlendi.

### 4.1. Aygıt Fabrikasyon İçin İşlem Süreci

Vanadyum oksitti incelemek için Şekil 4.1'de gösterildiği gibi SiO<sub>2</sub> altık üzerinde 4 prob ölçme için hazırlanmış yapıda, iki W (tungsten) elektrot arasında VO<sub>x</sub> sandviç oldu. Son aygıtı (Aygıt 19) yapmak için RCA temizlenmiş Si dilim 1050°C de kuru O<sub>2</sub> altında 30dk süreyle oksitlenerek SiO<sub>2</sub>/Si altık elde edildi. Sonra dört maske kullanarak fotolitografi, RF magnetron saçtırma, RTA ve termal buharlaştırma işlemleri ile aygıt tamamlandı. Aşağıda bu işlem basamakları verilmiştir;

a) Alt elektrotu elde etmek için; SiO<sub>2</sub> altlık üzerine PR serilip I.maske ile UV pozlandırma yapıldı. Develop işleminden sonra RF saçtırma yöntemi kullanılarak W malzemeden 75 nm kalınlığında alt kontak kaplandı. Kaldırma işlemi yapılarak maskedeki desene uygun alt kontak elde edildi.

b) Aktif bölgeyi (VO<sub>x</sub>) elde etmek için II.maske kullanılarak saçtırma yöntemiyle 30 nm kalınlığında ince film V metalizasyonu yapıldı. Elde edilen aygıt hızlı termal yöntemiyle oksitlenerek  $VO_x$ 'dönüştürüldü.

c) III.maske kullanılarak fotolitografi yöntemiyle 75 nm kalınlığında alt elektrot gibi
 W saçtırılarak üst elektrot elde edildi.

d) IV.maske kullanılarak oksitlenmeyi engellemek için üst kontağın üzerine termal buharlaştırma tekniği ile Au (altın) kaplandı.



Şekil 4.1. Son elde edilen aygıtın (Aygıt 19) şematik ve mikroskop görüntüsü

Aygıt 17 ve aygıt 19 benzer şekilde yapıldılar. Bu aygıtlara ait RF saçtırma parametreleri Çizelge 4.1'de ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Proses kodu	Altlık	Hedef	Sıcaklık (°C)	Vakum (Torr)	RF (W)	rpm	Ar (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	Kalınlık (Å)
SPT223	SiO <sub>2</sub>	W	38	$3.7 \times 10^{-3}$	50	4	20	-	500
SPT224	SiO <sub>2</sub>	V	37	$3.7 \times 10^{-3}$	75	4	20	-	300
SPT225	SiO <sub>2</sub>	W	38	$3.7 \text{x} 10^{-3}$	50	4	20	-	500

Çizelge 4.1. Aygıt 17'ye ait RF saçtırma parametreler

Çizelge 4.2. Aygıt 19'a ait RF saçtırma parametreler

Proses kodu	Altlık	Hedef	Sıcaklık (°C)	Vakum (Torr)	RF (W)	rpm	Ar (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	Kalınlık (Å)
SPT259	SiO <sub>2</sub>	W	37	$3.7 \times 10^{-3}$	60	4	20	-	750
SPT260	SiO <sub>2</sub>	V	38	$3.7 \times 10^{-3}$	75	4	20	-	300
SPT261	SiO <sub>2</sub>	W	37	$3.7 \text{x} 10^{-3}$	60	4	20	-	750

Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ile vanadyum oksit kolayca çözülmektedir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi iki W elektrotun arasındaki vanadyum oksitti  $H_2O_2$  ile çözdükten sonra görünen alt elektrot kısmı oksitlenmemiş ve üst elektrot gibi metalik renkte kalmıştır. Böylece oksitlenme sırasında VO<sub>x</sub> katmanı koruyucu olup altında kalan alt W elektrot oksitlenmemiştir.



Şekil 4.2. Bir aygıt için mikroskop görüntüler
(a) Alt elektrotun üzeri vanadyumu ile birlikte oksitlenip kahverengi renge dönmüş. (b) Çözülmüş VOx'in altında olan alt elektrot kısmı metalik renktedir.

#### 4.2. Hızlı Termal Oksidasyon Zamanlaması

Sıcaklığa bağlı metal-yalıtkan geçişi, ilk olarak hızlı termal işlem ile oksitlenen Aygıt 17'de görüldü. Daha sonra Çizelge 4.3'te verilen hızlı termal işlem için farklı sıcaklık artma ve bekletme süreleri denenerek anahtarlama davranışları araştırıldı. Bu işlemlerde O<sub>2</sub> gaz akışı altında numune sıcaklığı belli sürelerde 450°C'ye artırılıp bekletildikten sonra oda sıcaklığa yakın değerlere soğuması için kendi haline bırakıldı. Son olarak Aygıt 19'ta yapılan oksidasyon parametreleri ile düşük sıcaklıklarda (70 K den düşük) eşik anahtarlama olayı gözlendi. Diğer gözlenen MIT ve anahtarlama davranışları sonraki alt bölümlerde verilmektedir.

Proses kodu	Oda sıcaklıklından 450°C'ye artma süresi (s)	450°C'de bekletme süresi (s)	O2 akışı (sccm)	Aygıt numarası
RTA 05	30	60	20	Aygıt 17
RTA 06	30	30	20	-
RTA 07	30	15	20	-
RTA 08	15	15	20	-
RTA 09	10	10	20	-
RTA 15	30	25	20	Aygıt 19

Çizelge 4.3. Hızlı termal oksidasyon için farklı süreler

AFM görüntülerine göre 450°C'de bekletme süresi ile vanadyum oksitin yüzey pürüzlülüğü doğru orantılıdır ve Şekil 4.3'te görüldüğü gibi bekletme zamanı 15 saniyeden 60 saniyeye arttırıldığında pürüzlülüğün kare kök ortalaması (RMS) 8 Å'dan 41 Å'a artmaktadır. Bu olay numune yapısının tavlama zamanına çok hassas olduğunu göstermektedir.





\*Tavlama süreçte 30 s içinde sıcaklık 450°C'da artıp farklı sürelerde bekletildi: (a) 60 s (b) 30 s (c) 15 s

## 4.3. Sıcaklığa Bağlı Direnç Değişimi

Vanadyum oksit aygıtın elektriksel karakterizasyonu (I-V-t ölçümleri) Keithley 4200 Source Meter ve kapalı devre Helyum (He) kryostat kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 4.4.Şekil 4.4).

Külçe  $V_2O_3$ 'te metal-yalıtkan geçişi 155 K civarında gerçekleşir (Dernier and Marezio 1970). Ayrıca Brockman'in tezine göre (Brockman 2012) Şekil 4.5'te görüldüğü gibi  $V_2O_3$ 'te kalınlık azalttıkça faz değişme sıcaklık aralığı genişlenir. Bu davranışlara benzer, Aygıt 17 ve Aygıt 19'da 30 nm kalınlıkta olan vanadyum oksit, sıcaklığa bağlı olarak direnç davranışı göstermektedirler (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7). Aygıt 19'da 10 K'e kadar soğutma ile 150 K civarında direnç artmaya başlamaktadır. Böylece oluşan vanadyum oksitin  $V_2O_3$  stoikiometri içermesi anlamına gelir.

Bu çalışmada yapılan vanadyum oksitler çok ince ve amorf yapıda oluduklari için XRD analiz ile stokiymetri hakında bilgi alınamadı.



Şekil 4.4. I-V-t ölçüm için kryostat ve bağlı olan karakterizasyon cihazları \*Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Nanoteknoloji Laboratuvarı



Şekil 4.5. Brockman tezinden alınan farklı kalınlıklarda  $V_2O_3$  için sıcaklığa bağlı direnç değişim grafikler (Brockman 2012)



Şekil 4.6. Aygıt 17 için 5 farklı sabit akımda, sıcaklıkla bağlı direnç ölçümü



Şekil 4.7. Aygıt 19 için artan ve düşen sıcaklığa bağlı direnç değişim eğirirler

# 4.4. Düşük Sıcaklıklarda I-V Ölçümü

Bir önceki altbölümde sıcaklık 150 K altına düştüğünde Aygıt 19'un direncinin artıp ve yalıtkan olduğu gösterilmişti. Ancak Şekil 4.8'de dikkat edildiğinde uygulanan gerilim belirli bir değere artırıldığında akımda ani bir artış meydana gelip aygıt metal olmaktadır. Başka bir deyişle aygıt OFF durumdan ON duruma geçer. Gerilim daha düşük değere azaltıldığında akım için ani bir azalma olup histerisiz oluşur. Bu davranışa eşik anahtarlama denilir (Yang *et al.* 2013) ve akımın aniden arttığı ve azaldığı voltajlara sırasıyla eşik voltajı (threshold voltage (V<sub>th</sub>)) ve tutma voltajı (hold voltage (V<sub>hold</sub>)) denilir.

Joule ısıtmadan dolayı bölgesel yüksek sıcaklık, yalıtkandan metale geçişine sebep olması önerilmektedir (Yang *et al.* 2013; Brockman 2012). Böylece akımın azalması ile bölgesel sıcaklık MIT sıcaklığın altına düşüp yalıtkanlık durumuna geri döner. Bunun için bu tür anahtarlama davranış tam bir termal etki olarak tanımlanmaktadır (Yang *et al.* 2013). MIT anahtarlama mekanizmasında aygıt hafızası (RRAM'in aksine) kalıcı değildir ve uygulanan gerilim kesildiğinde aygıt ilk yalıtkan duruma geri döner. Ayrıca anahtarlamanın termal mekanizmasından dolayı kutuplu olmayan (non-polar) I-V davranışı görülmektedir.



Şekil 4.8. Aygıt 19 için 30 K sıcaklıkta bir I-V döngüsü

Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11'de sırayla 70, 50 ve 30 K sıcaklıklarda Aygıt 19 için I-V ölçümleri verilmektedir. Bu grafiklerde I-V döngülerin kaymamaları ve aynı yolu tekrar etmeleri görünmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda iletkenlik aratıldığında V<sub>th</sub> ve V<sub>hold</sub> a karşılık gelen akım miktarı daha çöktür. Ancak V<sub>th</sub> ve V<sub>hold</sub> değerleri hemen hemen değişmemektedir. Bu olay anahtarlama sırasında bölgesel sıcaklıktan dolayı MIT, geçişinin sıcaktan bağımsız olması anlamına gelebilir. MIT den kaynaklanan eşik anahtarlama mekanizması halen tartışma konusudur.

Şekil 4.12 I-V ölçüm için hızlı ve yavaş tarama durumlarda hiç bir fark olmadığını gösterir. Şekil 4.13 ise aygıtın hafızası kaçıcı olması yani elektrik kaynağı kesilmesi ile aygıt ilk duruma geçmesini göstermektedir.



Şekil 4.9. Aygıt 19 için 70 K'de 50 döngü



Şekil 4.10. Aygıt 19 için 50 K'de 50 döngü



Şekil 4.11. Aygıt 19 için 30 K'de 30 döngü



**Şekil 4.12.** (a) Ölçümler arası 0,199 s bekletme zaman ile 5 döngüde yavaş I-V ölçümü (b) Ölçümler arası 0,059 s bekletme zaman ile 5 döngüde hızlı I-V ölçümü



Şekil 4.13. Tek yönde 20 kere gerilim 0 V'tan 1,3 V'a kadar artarken I-V ölçümü alındı.

# 4.5. Hafıza Seçme Aygıt İçin Voltaj Penceresi

Şekil 4.14'de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aygıt için başka bir dirence ile seri bağlantıda olarak devresi ve düşük sıcaklıklarda tipik bir I-V eğrisi gösterilmektedir. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e uygulanan gerilim V<sub>th</sub> den sonra azalmaktadır. Bunun sebebi V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> direnci V<sub>th</sub> den sonra aniden azalması ve onun için devre tarafından daha az gerilim sağlanmasıdır. Böyle bir olay V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hafiza seçme aygıtı olarak bir hafiza elemanı ile seri bağlantısında problem kaynağı olabilir. Çünkü V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> V<sub>th</sub> den sonra ON duruma geçip gerilimi V<sub>hold</sub>'an daha az değerlere düşürse tekrar OFF duruma geçer. Bu yüzden V<sub>hold</sub> ile V<sub>th</sub> arası voltaj penceresi yeterince büyük olması gerekmektedir. Bu çalışmada V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için yaklaşık 0,3 V genişlikte voltaj penceresi bulundu (Şekil 4.15).



**Şekil 4.14.** (a)  $V_2O_3$  aygıt ile bir direnç seri devre, (b) bu devrede  $V_2O_3$  e ait düşük sıcaklıklarda tipik I-V eğrisi



Şekil 4.15. Aygıt 19 için V<sub>th</sub>, V<sub>hold</sub> ve voltaj penceresi

#### 5. SONUÇ

İlk olarak bu çalışmada vanadyum oksitin bir Mott yalıtkan olarak MIT davranışı gösterebildiği fabrikasyon şartları araştırıldı. SiO<sub>2</sub> altığın üzerinde iki W elektrot arasında vanadyum oksit yapıldı ve prob bağlantı noktaları altın metalizasyonu ile kaplandı. (W/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/W/SiO<sub>2</sub>/Si) Fabrikasyon için fotolitografi, RF magnetron saçtırma, hızlı termal işlemi ve termal buharlaştırma teknikleri kullanıldı. Bir aygıtın fabrikasyonu sürecinde 4 basamaklı fotolitografi işlemi uygulandı.

 $450^{\circ}$ C'da kadar hızlı termal oksidasyon ile elde edilen aygıt, 150 K sıcaklık civarında MIT davranışı gösterdi. Bu davranış literatürde V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e karşılılık gelen davranıştır. Daha sonra oksidasyon zamanını ayarlama ile 70 K altındaki sıcaklıklarda elektrik alan etkisiyle eşik anahtarlama davranışı gözlemlendi. Bu eşik anahtarlama davranışının RRAM'lerde V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ün crossbar dizisinde hafıza seçme aygıtı olarak potansiyel kullanım sağlayabileceği öngörülmektedir. Ayrıca alınan AFM görüntülerinde hızlı termal işlemdeki sıcaklık ve uygulama zamanının artmasının yüzey pürüzlüğünü artırdığı tespit edildi.

Gözlenen kutuplu olmayan eşik anahtarlama davranışının kalıcı olmayıp geçici olduğu tespit edildi. I-V tarama hızının değişiminin anahtarlama grafiğini etkilemediği görüldü. Bu özellikler  $V_2O_3$  Mott yalıtkan modeline uymaktadır. Ayrıca gözlenen eşik anahtarlamada sıcaklık artıkça iletkenlik de artıp V<sub>th</sub> ve V<sub>hold</sub> a karşılık gelen akım miktarı artmaktadır. Ancak V<sub>th</sub> ve V<sub>hold</sub> değerleri hemen hemen değişmemektedir.

Son olarak hafiza seçme aygıt olma üzere bu çalışmada yapılan aygıtın voltaj penceresi yaklaşık 0.3V olarak bulundu.

### KAYNAKLAR

Adachi H. 2012. Handbook of Sputter Deposition Technology Coauthors.

- An C, Hutchby J, Victor Z, Bourianoff G. 2015. *Emerging Nanoelectronic Devices*. eds. A. Chen, J. Hutchby, V. Zhirnov, and G. Bourianoff. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, United Kingdom http://doi.wiley.com/10.1002/9781118958254.
- Anonymous, 2015a. http://sindhu.ece.iisc.ernet.in/nanofab/twikii/pub/Main/RaithEbeamLitho/general introduction to Lithography.pdf, Erişim Tarihi: 10.06.2015.
- Anonymous, 2015b. http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/hollauer/node13.html, Erişim Tarihi: 15.06.2015.
- Anonymous, 2015c. http://www.brukerafmprobes.com/, Erişim Tarihi: 15.06.2015.
- Binnig G, Quate C, Gerber C. 1986. Atomic Force Microscope. *Phys Rev Lett* 56: 930–933.
- Brockman J. 2012. Electric field-induced conductivity switching in vanadium sesquioxide nanostructures. 132.
- Chua L. 1971. Memristor-The missing circuit element. IEEE Trans Circuit Theory 18.
- Chua LO, Kang SM. 1976. Memristive Devices and Systems. Proc IEEE 64: 209–223.
- Cui Z. 2008. Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits. Springer.
- Dernier PD, Marezio M. 1970. Crystal Structure of the Low -Temperature Antiferromagnetic Phase of V2O3. *Phys Rev B* **2**: 3771–3776.
- Eaton P, West P. 2010. Atomic Force Microscopy. Second. Oxford Univ. Press.
- Hyun Jo S, Nazarian H. 2013. Next Generation Nonvolatile Memory.
- Kim S, Zhou J, Lu WD. 2014. Crossbar RRAM arrays: Selector device requirements during write operation. *IEEE Trans Electron Devices* **61**: 2820–2826.
- Kumar GS, Rao JVR. 2013. Thin Film Deposition, Formation of Nanoparticles & Variation of Resistance of Deposited Sample with Temperature. *Int J Nanotechnol Appl* **3**: 1–9.
- Meena JS, Sze SM, Chand U, Tseng T. 2014. Overview of emerging nonvolatile memory technologies. **9**: 1–33.
- Mott NF. 1968. Metal-insulator transition. Rev Mod Phys 40: 677–683.
- Nag J, Haglund Jr RF. 2008. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. J Phys Condens Matter 20: 264016. http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=26/a=264016?key=crossref.199e71b9b816ce7ab87d9809c3454843 (Accessed November 20, 2014).
- Pan F, Gao S, Chen C, Song C, Zeng F. 2014. Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance. *Mater Sci Eng R Reports* 83: 1–59. http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/ S0927796X14000692 (Accessed November 21, 2014).
- Park BY, Zaouk R, Madou MJ. 2006. Fabrication of microelectrodes using the lift-off technique. *Methods Mol Biol* **321**: 23–26.
- Seshan K. 2012. *Handbook of Thin Film Deposition*. William Andrew http://books.google.de/books?id=i3Tzs4Rj9zwC\nhttp://www.amazon.de/Handb ook-Deposition-Krishna-Jul-06-2012-Hardback/dp/B00BOL2FU2/ref=sr\_1\_3? ie=UTF8&qid=1381503974&sr=8-3&keywords=Handbook+of+Thin+Film+ Deposition.

- Strukov DB, Snider GS, Stewart DR, Williams RS. 2008. The missing memristor found. *Nature* 453: 80–3. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18451858 (Accessed February 21, 2014).
- Sun Y, Qu B, Jiang S, Wu C, Pan B, Xie Y. 2011. Highly depressed temperatureinduced metal-insulator transition in synthetic monodisperse 10-nm V2O3 pseudocubes enclosed by {012} facets. *Nanoscale* 3: 2609–2614.
- Wang L, Yang C, Wen J, Gai S, Peng Y. 2015. Overview of emerging memristor families from resistive memristor to spintronic memristor. J Mater Sci Mater Electron. http://link.springer.com/10.1007/s10854-015-2848-z.
- Yang JJ, Strukov DB, Stewart DR. 2013. Memristive devices for computing. *Nat Nanotechnol* **8**: 13–24. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23269430.
- Yang Z, Ko C, Ramanathan S. 2011. Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions. Annu Rev Mater Res 41: 337–367. http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-matsci-062910-100347 (Accessed July 16, 2014).

# ÖZGEÇMİŞ

Morteza VAFADAR 1983 yılında İran'da, Hamadan şehrinde doğdu. 2009 yılında Tahran İslami Azad Üniversitesi OLOUM ve TAHGHIGHAT Birimi Fizik Bölümünde lisansını tamamladı. 2013 Atatürk Üniversitesi Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim dalı- Nano Fabrikasyon bilim dalında tezli yüksek lisansına başladı.