

**TAVLAMA SICAKLIĞININ NANO ÖLÇEKLİ
VANADYUM OKSİT İNCE FİLMLEİN OPTİK VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Pınar BİLGİÇ
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji
Programı
Şubat-2012

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 1003F91)**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Pınar Bilgiç' in “Tavlama Sıcaklığının Nano Ölçekli Vanadyum Oksit İnce Filmlerin Optik ve Elektriksel Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi” başlıklı **İleri Teknolojiler** Anabilim Dalı, **Nanoteknoloji** Bilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **09.02.2012** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. R. MUSTAFA ÖKSÜZOĞLU
Üye : Doç. Dr. Murat TANIŞLI
Üye : Doç. Dr. Emel ÖZEL

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun..... tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TAVLAMA SICAKLIĞININ NANO ÖLÇEKLİ VANADYUM OKSİT İNCE FİMLERİN OPTİK ve ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Pınar BİLGİÇ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı-Nanoteknoloji Programı

Danışman: Doç. Dr. R. Mustafa ÖKSÜZOĞLU

2012, 101 sayfa

Bu tezde vurmali DC magnetron sıçratma metodu ile farklı altlıklar üzerine üretilmiş nano boyutta vanadyum oksit ince filmlerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi incelenmiştir. İnce filmlerin karakterizasyonları FT-IR (fourier dönüşümlü kızıl ötesi), UV-Vis-NIR (ultra viyole-görünür bölge-yakın kızıl ötesi), Raman spektroskopileri, AFM (atomik kuvvet mikroskobu), FPP (dört nokta prob tekniği), XRD (X-ışını kırınımı) ve XPS (X-ışını foto elektron spektroskopisi) metotları ile gerçekleştirilmiştir. Tavlama sıcaklığının ve altlığın etkisinin incelenmesi için SiO_2 ve Si/SiO_2 altlıklar üzerine üretilen filmler, 75-230°C aralığında belirli sıcaklıklara tavllanmış, karakterizasyonları yapılmış ve tavlammamış film özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Filmlerin $\text{V}_6\text{O}_{13}+\text{V}_2\text{O}_5+\text{VO}_2$ türlerinin birleşiminden oluştuğu tespit edilmiştir. Topografik özelliklerin, bu filmler için optik ve elektriksel özelliklerden ve tavlama sıcaklığından bağımsız olduğu ancak altlığın pürüzlülüğü ile tamamen ilişkili olduğu belirlenmiştir. Optik özelliklerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak belirgin biçimde değişmediği, ancak elektriksel özelliklerin iyileştirilebileceği gösterilmiştir. Çalışmanın sonucunda oda sıcaklığı civarında geçiş özelliği gösteren, UV ışığı tamamen absorbe eden, TCR değerleri yüksek, nano boyutlu, karışık fazlı vanadyum oksit ince filmler üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vurmali DC, Vanadyum Oksit, Optik Özellikler, Elektriksel Özellikler, Tavlama

ABSTRACT

Master of Science Thesis

STUDY of ANNEALING TEMPERATURE EFFECTS on OPTICAL and ELECTRICAL PROPERTIES of NANO SIZED VANADIUM OXIDE THIN FILMS

Pınar BİLGİÇ

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Advanced Thecnologies Program-Nanotechnology

Supervisor: Assoc. Prof. Dr.R. Mustafa ÖKSÜZOĞLU
2012, 101 pages

In this thesis, optical, electrical and structural characterization before and after annealing of pulsed DC magnetron sputter deposited, nano sized vanadium oxide thin films on different substrates were investigated. Thin film characterizations carried out with FT-IR (fourier transform infarred), UV-Vis-NIR (ultraviolet-visible-near infrared) and Raman spectroscopies, AFM (atomic force microscopy), FPP (four point probe), XRD (X-ray diffraction) and XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) methods. For the purpose of analysing the effects of substrates and annealing temperature, thin films has been deposited on to two different substrates, amorphous SiO₂ and Si/SiO₂, annealed at specific temperatures between 75-230°C, characterized and compared with unannealed films. It's determined that all films are composed of V₆O₁₃, V₂O₅ and VO₂ species. Topographic features for these films, optical, electrical properties and annealing temperature were found to be independent, but are completely dependent on the roughness of the substrate. Depending on the annealing temperature, optical properties of vanadium oxide thin films don't change significantly, but it's shown that electrical properties can be improved. As a result of the study, nano-sized, mixed-phase vanadium oxide thin films, which absorb UV light completely, showing a transition near room temperature, with a high TCR (temperature coefficient of resistance) value were produced.

Anahtar Kelimeler: Pulsed DC, Vanadium Oxide, Optical Properties, Electrical Properties, Annealing

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarına yol gösterdiği ve bu tezin yazımı süresi boyunca fikirlerini benden esirgemediği için öncelikle danışmanım Doç. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU' na,

Bu çalışmada gerçekleştirilen karakterizasyon aşamasındaki katkılarından dolayı, Raman ölçümleri için Tülay TIRAŞ hocama, XRD ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Aslan GENCER' e, FT-IR ölçümleri için sevgili arkadaşım Hüseyin Cem ORHUN' a ve Yrd. Doç Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ' e,

Eğitimim boyunca beraber çalışma fırsatı bulduğum, benden destek ve yardımlarını esirgemeyen, bu çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak katkısı bulunan, ince film laboratuvarının tüm elemanları ve tüm çalışma arkadaşlarıma, üretim aşamasındaki emeklerinden dolayı Ogeday ÇAPAR' a, Okan DENİZ' e ve Mustafa YILDIRIM' a teşekkür ederim.

En büyük teşekkürü hak edenin ise benden maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ailem olduğunu düşünüyorum. Onların destekleri, güveni ve bana olan inançları olmasaydı bu tez de olmazdı.

Pınar BİLGİÇ

Şubat-2012

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	x
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. VANADYUM OKSİT TÜRLERİ, ÖZELLİKLERİ, KULLANIM ALANLARI ve VANADYUM OKSİT SEÇİMİ	3
3. VANADYUM OKSİT İNCE FİLMLEİN ÜRETİM METODLARI ve ALTLIK SEÇİMİ	10
3.1. Vurmalı DC-Magnetron Sıçratma Tekniği	11
3.1.1. Sıçratma işlemi ve Vurmalı-DC magnetron sıçratma metodu	11
3.1.2. Sıçratma metodları, farkları, parametreleri ve vanadyum oksit ince filmlere etkileri	13
3.2. SiO ₂ ve Si/SiO ₂ Altlıklar.....	17
4. TAVLAMA İŞLEMİNİN VANADYUM OKSİT İNCE FİMLERE ETKİLERİ	19
4.1 Tavlama Ortamı.....	19
4.2 Tavlama Sıcaklığı ve Süresi.....	20
5. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİNİN SEÇİMİ	23
6. DENEYSEL YÖNTEMLER	25

6.1. Numunelerin Üretimi.....	25
6.2. Tavlama İşlemleri	26
6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu Ölçümleri.....	28
6.4. X-ışını Kırınımı Ölçümleri.....	31
6.5. Raman Spektroskopisi	33
6.6. FT-IR Spektroskopisi.....	35
6.7. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi	36
6.8. UV-Vis-NIR Spektrofotometri Ölçümleri	38
6.9. Dört Nokta Prob Tekniği.....	41
6.9.1. Direnç ve öz direnç ölçümleri	43
6.9.2. Sıcaklığa bağlı direnç değişim katsayısı ve hesaplanması.....	44
7. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	47
7.1. Topografik yapı	47
7.2. Vanadyum Oksit İnce Filmlerin Kimyasal Yapısı	56
7.2.1. XRD ölçümleri	56
7.2.2. Raman ölçümleri	59
7.2.3. FT-IR ölçümleri.....	67
7.2.4. XPS ölçümleri	69
7.3. Optik Özellikler	72
7.4. Elektriksel Özellikler	77
8. OPTİK ve ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ ile YAPISAL ÖZELLİKLER ARASINDAKİ İLİŞKİNİN TARTIŞILMASI	88
9. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	90
KAYNAKLAR.....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

- 2.1. (a) V_2O_5 katmanlı yapısındaki tabakalar ve V-O bağları ve (b) VO_5 kare piramitlerinin yerleşimi [43] (kırmızı renkli atomlar oksijen, gri renkli atomlar ise vanadyum atomlarını temsil etmektedir), netlik açısından zayıf van der Waals bağları gösterilmemiştir 6
- 2.2. VO_2 geçiş mekanizması, yüksek sıcaklıktaki rutil tetragonal hücre (kesikli çizgi) ve düşük sıcaklıktaki monoklinik birim hücresinin (siyah çizgi) kristal yapılar, oklar atomların yer değiştirmesini göstermektedir [53]..... 8
- 3.1. PDC magnetron sıçratma sisteminin gösterimi 12
- 3.2. Asimetrik vurmali DC gücünün hedefe etkisinin gösterimi [58] 13
- 3.3. Hedefte voltaj uygulanmasının üç farklı modu [24]..... 14
- 6.1. Kullanılan yüksek vakumlu sıçratma sistemi ve kısımları..... 25
- 6.2. Molibden numune tutucu ile gerçekleştirilen ısı işlem kalibrasyonu eğrileri (üstteki eğri seramik ısıtıcının ayarlanan sıcaklık değerini, alttaki eğri ise numuneye bağlanan ısı çift vasıtasıyla numune yüzeyinden okunan sıcaklık değerini göstermektedir.) 27
- 6.3. AFM ölçüm mekanizması [83]..... 28
- 6.4. Veeco Multimode SPM Nanoscope Version IV atomik kuvvet mikroskopunun SPM kafası ve kısımları; (1) lazer, (2) ayna, (3) manivela, (4) eğik ayna, (5) foto dedektör, (6) x-ekseni yönünde ayar kafası, (7) y-ekseni yönünde ayar kafası, (8) ve (9) sırayla x ve y eksenlerinde lazer ayar kafaları, (10) ve (11) sırayla x ve y eksenlerinde görüntü eksenini ayar kafaları 29
- 6.5. (a) Z-yükseklik ve R_{max} (b) R_a ve R_q pürüzlülük değerlerinin ölçüm eksenleri (z-x) üzerinde gösterimi [85]. 31
- 6.6. X-ışını kırınımı olayını gösteren çizim; siyah noktalar atomları temsil ederken D1 ve D2 ile işaretli çizgiler atomik düzlemleri göstermektedir, düzlemler arası mesafe, Θ yansıma açısı, 1 ve 2 gelen ışınlar iken 1' ve 2' de yansıyan ışınları temsil etmektedir..... 32
- 6.7. Kullanılan Bruker Senterra Raman spektroskopi cihazının kısımları 33

6.8. Tensor 27 IR demeti yolunun optik düzeneğinin sırasının şematik gösterimi, (A) MIR kaynağı, (B) aralık tekerleği, (C) filtre tekerleği, (D) çıkış portu, (E) dalga bölücü, (F) değişken ayna, (G) numune kompartımanı penceresi (KBr), (G) opsiyonel pencere, (H) numune tutucu/numune hücresi, (I) dedektör standart, döttere edilmiş tri-glisin sülfat (DTGS) [86]	35
6.9. Kullanılan Thermo K-Alpha Monochromated High-Performance XPS cihazı düzeneği	37
6.10. Kullanılan Cary 5000 UV-Vis-NIR cihazının bileşenleri	39
6.11. Kullanılan Lucas Labs. Pro4 FPP cihazının ölçüm düzeneği	42
6.12. Dört nokta prob ölçüm tekniği prensibini gösteren çizim (s: proplar arası mesafe, t: film kalınlığı, a: film dış kenarı ile en dıştaki proplar arası mesafe)	43
7.1. Si/SiO ₂ üzerine kaplanmış, (a) tavlammamış VO _x ince film ile (b) 150°C, (c) 250°C, (d) 350°C ve (e) 450°C sıcaklıklara 1 saat tavlammamış VO _x ince filmlerin 1µm x 1µm lik AFM görüntüleri (Z=20nm)	47
7.2. SiO ₂ üzerine kaplanmış, (a) tavlammamış VO _x ince film ile (b) 150°C, (c) 250°C, (d) 350°C ve (e) 450°C sıcaklıklara 1 saat tavlammamış VO _x ince filmlerin 1µm x 1µm lik AFM görüntüleri (Z=20nm)	48
7.3. Si/SiO ₂ /VO _x filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı (a) Ra ve Rq değerleri ile (b) ortalama tane boyutu ve ortalama tane yüksekliği değerlerinin değişimini gösteren grafikler	51
7.4. SiO ₂ /VO _x filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı Ra ve Rq (a) değerleri ile ortalama tane boyutu ve ortalama tane yüksekliği değerlerinin değişimini gösteren grafikler	52
7.5. SiO ₂ üzerine kaplanmış ve 450°C ye tavlammamış filmin (a) 3µm x 3µm, (b) Z=100nm ve iki boyutlu, 9µm x 9µm, Z=40nm AFM görüntüleri	54
7.6. Si/SiO ₂ /VO _x (a) ve SiO ₂ /VO _x (b) ince filmlerin 2θ ölçüm grafikleri	56
7.7. Si/SiO ₂ altlık malzemesine ait kırınım pikleri, 2θ = 61.8, 65.8, 69, 69.2° (a), altlığa ait 21° de bulunan pikin yakın plan gösterimi (b)	57
7.8. b-ekseni boyunca V ₆ O ₁₃ kristal yapısı [89]	58

7.9. SiO ₂ /VO _x filmlerin ve SiO ₂ altlığın Raman spektrumu, noktalı çizgiler yaklaşık pik pozisyonlarını göstermektedir	59
7.10. SiO ₂ /VO _x filmlerin ve SiO ₂ amorf cam altlığın 101-110cm ⁻¹ dalga sayısı arasındaki Raman spektrumu ve yaklaşık değerler olarak ölçülen pik pozisyonları	60
7.11. Si/SiO ₂ /VO _x filmlerin ve Si/SiO ₂ altlığın Raman spektrumu, noktalı çizgiler yaklaşık pik pozisyonlarını göstermektedir	61
7.12. Si/SiO ₂ /VO _x filmlerin ve Si/SiO ₂ altlığın 101-110cm ⁻¹ dalga sayısı arasındaki Raman spektrumu ve yaklaşık değerler olarak ölçülen pik pozisyonları	63
7.13. SiO ₂ /VO _x filmlerin 3200-4000cm ⁻¹ dalga sayısı aralığındaki FT-IR spektrumu	67
7.14. SiO ₂ altlığın MIR bölgedeki absorpsiyon spektrumu	68
7.15. Si/SiO ₂ altlık üzerine kaplanmış tavlınmamış A0 numunesinin genel XPS spektrumu	69
7.16. O1s pikinin detaylı analizini gösteren spektrum, yeşil çizgi O1s spektrumunu, kırmızı ve mavi spektral çizgiler spektrumun detaylı analizi vermektedir	70
7.17. V2p piklerinin detaylı analizini gösteren spektrum, yeşil çizgi V2p spektrumunu, kırmızı ve mavi spektral çizgiler spektrumun detaylı analizi vermektedir	71
7.18. SiO ₂ /VO _x filmlerin 200-3300nm aralığındaki UV-Vis-NIR spektrumları..	73
7.19. (a) SiO ₂ /VO _x filmlerin 200-800nm aralığındaki spektrumları, absorpsiyon köşeleri 445nm civarındadır, (b) absorpsiyon eğrileri arasındaki farkın daha iyi görülebilmesi amacıyla 200-350nm arasında verilmiş yakın plan absorpsiyon spektrumu	73
7.20. SiO ₂ /VO _x ince filmlerin uyarılma katsayılarının dalga boyuna göre değişimini veren eğriler	75
7.21. SiO ₂ /VO _x filmlerin n=1/2 için bant aralıklarının tespit edildiği (αhν) ^{1/2} -hν eğrileri, kırmızı kesikli çizgi T0 numunesi için ekstrapolasyonu göstermektedir	75

7.22. SiO ₂ /VO _x ince filmlerin $1/n=1/2$ için bant aralığı değerlerinin tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişimini gösteren grafik	78
7.23. Si/SiO ₂ /VO _x (a) ve SiO ₂ /VO _x (b) filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak R-T eğrilerinin değişimini veren grafikler.....	78
7.24. Si/SiO ₂ /VO _x (a) ve SiO ₂ /VO _x (b) filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak ρ -T eğrilerinin değişimini veren grafikler	79
7.25. 350°C ye tavllanmış A3 numunesinin geçiş eğrisini gösteren grafik	80
7.26. Tüm filmlerin TCR değerlerinin elde edildiği ln(R)-T eğrileri, kırmızı çizgiler uygulanan lineer regresyon eğrilerini göstermektedir	82
7.27. Aktivasyon enerjisinin her iki numune serisi için tavlama sıcaklığına bağlılığını gösteren grafik	84
7.28. Tüm VO _x ince filmlerin TCR- ρ kombinasyonları.....	86
7.29. Tüm numunelerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak R _s ve ρ değişimlerini gösteren grafik	86

TABLÖLAR DİZİNİ

2.1. Sık rastlanan vanadyum oksit türleri ve genel özellikleri	5
5.1. Karakterizasyon tekniklerinin temel prensipleri ve ölçüm aralıkları [77] ...	23
6.1. Absorbe edilen dalgaboyuna göre materyallerin gösterdiği renkler	41
7.1. $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ lik tarama alanında elde edilen AFM görüntülerinden elde edilen R_a , R_q , R_{max} , ortalama tane boyutu ve ortalama tane yüksekliği değerlerinin farklı altlık ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişimini veren tablo	50
7.2. Tüm numunelerin Raman piklerini, bu piklerin hangi VO_x türünün başına ait olduğunu tespit etmek için kullanılan referansları gösteren tablo	66
7.3. Tüm filmlerin R_s , ρ , ΔE_a ve TCR değerlerini tavlama sıcaklığı ve altlığa bağlı olarak gösteren tablo	83

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Çok sayıda oksitli bileşik oluşturabilmesi, sıcaklık, basınç, elektrik alan gibi belirli koşullar altında bazı türlerinin faz geçişi göstermesi [1] ve türlerinin çeşitliliğine istinaden çok çeşitli optik ve elektronik özelliklere sahip olmasından dolayı vanadyum oksit (VOx) malzemeler optik anahtarlar [2], süperkapasitörler [3], piller [4, 5], soğutmasız kızıl ötesi dedektörler [6], gibi daha birçok uygulamada çok sayıda potansiyel kullanım alanına sahip eşsiz materyallerdir.

Bugüne kadar toz Vanadyum oksitler, ya da başka metallerin katkılı olduğu [7] veya katkılama malzemesi olarak vanadyum metalinin kullanıldığı [8] malzemelerin üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiş ve bu malzemelerin yapısal [9-16], optik [16, 17], elektriksel [12, 14, 17, 18] ve teorik çalışmaları [19-21] üzerine durulmuştur. İnce film olarak ise 200-500nm (nanometre) civarında kalınlığa sahip malzemeler çalışılmış, 100nm nin altında kalınlığa sahip VOx ince film kaplamaların üzerine ise az sayıda çalışma yürütülmüştür [17, 22-29].

İnce filmler nanometre boyutunda üretildiklerinde yüzey/ara yüzey yapıları filmlerin özelliklerini baskın şekilde etkilemektedir. İki-boyutlu kabul edildiklerinden yüzey yapıları ve özellikleri uygulamalar için daha büyük önem taşımaktadır ve altlık materyali ve üretim metodundan ciddi biçimde etkilenmektedir [12, 16, 22, 30-33]. Bu nedenle üretim parametrelerinin ve üretim sonrası uygulanacak ek işlem parametrelerinin dikkatli bir seçimi, VOx ince filmi ilgili kullanım alanına uygun şekilde üretmeye ve/veya modifiye etmeye olanak tanır.

Bu tez çalışmasında iki farklı altlık üzerine aynı üretim parametreleri kullanılarak biriktirilmiş VOx ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak kimyasal yapısının ve yüzey topografisinin yanında optik ve elektriksel özelliklerindeki değişimin incelenmesi ve optimum ısıl işlem sıcaklığının ve uygulama alanlarına yönelik olarak altlıkların katkılarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada gerçekleştirilen üretim sonrası ısıl işlemlerden “tavlama işlemi” olarak bahsedilmiştir.

Bu amaç kapsamında VOx ince filmler 1000nm termal silisyum dioksit (SiO₂) kaplı silisyum [Si(100)] altlıklar ve 1mm kalınlığında eritilmiş SiO₂ amorf

cam altlıklar üzerine aynı üretim koşulları altında, vurmali (pulsed) DC (PDC) magnetron sıçratma metodu ile 50nm kalınlığa ulaşacak şekilde, oda sıcaklığında biriktirilmif ve 50-250°C sıcaklık aralığında belirli sıcaklıklarda tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. Üretilen ve tavlanan filmlerin yapısal kompozisyonlarının ve kimyasal yapılarının tespit edilmesi amacıyla Raman ve FT-IR (fourier transform infra red) spektroskopilerinin yanı sıra, XRD (X-ışını kırınımı) tekniği kullanılmıştır. Bu tekniklerden elde edilen verilerin doğruluğunu teyit etmek amacıyla tek bir numuneden XPS (X-ışını foto elektron spektroskopisi) tekniği kullanılarak ölçüm alınmıştır. Film yüzeylerinin topografik özellikleri ise atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak belirlenmiştir. Elektriksel özellikleri incelemek maksadıyla FPP (dört nokta prob) tekniği seçilmif ve filmlerin tabaka direnci (R_s), özdirenç (ρ), direncin sıcaklığa bağlı değişim katsayısı (TCR) ve aktivasyon enerjileri (ΔE_a) tespit edilmiştir. Optik özellikleri, optik geğirgenliğinin yüksek olması nedeni ile sadece SiO_2 amorf cam altlık üzerine büyütölen filmler için incelenmiş, UV-Vis-NIR (ultra viyole-görünür bölge-yakın kızıl ötesi) spektrofotometresi ile filmlerin geğirgenlikleri belirlenmiş, absorpsiyon katsayıları (α), optik bant aralıkları, (E_g) ve uyarılma katsayıları (k) hesaplanmıştır.

2. VANADYUM OKSİT TÜRLERİ, ÖZELLİKLERİ, KULLANIM ALANLARI ve VANADYUM OKSİT SEÇİMİ

Vanadyum metali ilk defa İspanyol minerolojist Andres Manuel del Rio tarafından bulunmuş ancak bulduğu element saf olmayan krom zannedildiği için kendi elementine isim verememiştir. Del Rio'dan tam 30 yıl sonra, 1831 de, İsveçli bir bilim adamı olan Nils Sefstrom vanadyumu tekrar keşfetmiş ve elementin çok güzel renkli, çok sayıda kimyasal bileşiği yüzünden İskandinav tanrısı Freyja'nın çok sayıda isminden biri olan ve güzelliği simgeleyen Vanadis'e hitaben bu metale vanadyum adını vermiştir [34]. Dördüncü periyot, 5B grubu, d-blok elementi olan vanadyum, [Ar] 3d³4s² elektronik konfigürasyonuna sahip bir metaldir. Valans elektronlarının en dış iki kabukta da bulunabilmesinden dolayı geçiş metali olarak sınıflandırılır ve bu sebeple birden fazla oksidasyon hali bulunur [35]. Vanadyum oksitleri ve vanadyum oksit temelli malzemeleri çeşitli uygulamalarda kullanılabilir kılan özellikleri de (manyetik, elektronik, optik, katalitik, v.b.) en başta, vanadyumun kısmen dolu d-bandından ileri gelir [36]. Temel oksidasyon halleri V²⁺ den V⁵⁺ e kadar değişiklik gösterirken, bunlara ek olarak iki oksidasyon halini barındıran karışık değerli oksitleri de mevcuttur. Örneğin VO₂ (vanadyum dioksit-formül: V₂O₄) ile V₂O₃ (vanadyum trioksit) fazları arasında V⁴⁺ ve V³⁺ oksidasyon hallerinin her ikisine de sahip V₈O₁₅, V₇O₁₃, V₆O₁₁ veya VO₂ ile V₂O₅ (vanadyum pentoksit) arasında hem V⁴⁺ hem de V⁵⁺ oksidasyon hallerine sahip V₆O₁₃, V₄O₉ türleri gibi oksitlere rastlanabilir.

Vanadyum oksit türlerinin bazıları, sıcaklık, katkılama, basınç, elektrik alan gibi dış etkenlerden herhangi birine maruz bırakıldığında metal-yalıtkan (MIT: metal-insulator transition) ya da yarıiletken-metal (SMT: semiconductor-metal transition) geçişi, gösterirler. Faz kendine özgü belirli bir geçiş koşulunda, başka bir faza veya aynı fazın daha bozuk ya da daha düzenli bir yapısına, örneğin artan sıcaklığa maruz bırakıldığında, ısıtıldığı ve soğutulduğu süre boyunca, geri çevrilebilir, geçici, ani veya yavaş bir dönüşüm gösterir. Bu dönüşümler sırasında kristal yapısı değişime uğrayan malzemenin manyetik, optik ve elektriksel özelliklerinde de belirgin değişimler meydana gelir. Örneğin dönüştüğü faza göre UV-Vis ve IR bölgelerde geçirgenliği artar veya azalır, elektriksel direnç ve

özdirencinde artış veya düşüş gözlenebilir ya da renginde gözle görülür bir değişim meydana gelebilir. Geniş bir alana hitab eden bu özellik çeşitliliği sayesinde, VOx ince filmler heterojen katalizör olarak katalitik tepkimelerde [37], gaz sensörlerinde [8], SVO (gümüş vanadyum oksit: silver vanadium oxide), lityum katkılı pillerde [4, 5], mikrobolometrelerde [5, 6, 22], mikro elektronik ve mikro elektromekanik sistemlerde [38] ve daha birçok alanda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Yapılan birçok deneysel ve teorik çalışmaya rağmen faz dönüşüm mekanizması halen tam olarak netleştirilmiş değildir [20]. Dönüşüm mekanizmaları için öne sürülen ve kabul görmüş iki açıklama mevcuttur: Mott-Hubbard geçişi ve Pierls mekanizması.

Çok sayıda valans hali bulunmasından dolayı vanadyum pek çok sayıda bileşik oluşturabilir. Bunlar arasından en çok bilinenleri V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 ve VO sistemleridir [35]. Diğerleri az çalışılmış bir grup olan karışık fazlı ve karışık valanslı vanadyum oksitlerdir, Wadsley fazı ($V_{2n}O_{5n-1}$) ve Magneli fazı (V_nO_{2n-1}) olarak bilinirler [39]. Genel olarak, vanadyum oksitlerin V_2O_3 ten V_6O_{13} e kadar olan türlerinin yapısal düzenlenmesi Magnéli fazları olarak bilinen kompozisyona uyar (V_nO_{2n-1}), VO_2 de bu gruba dâhilken V_6O_{13} başka bir homolog seri olan Wadsley fazlarına dâhildir ($V_{2n}O_{5n-1}$), V_2O_5 de bu guruba ait kabul edilir [40]. En sık rastlanan vanadyum oksit türlerinin (VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5) özellikleri Tablo 2.1 de verilmiştir.

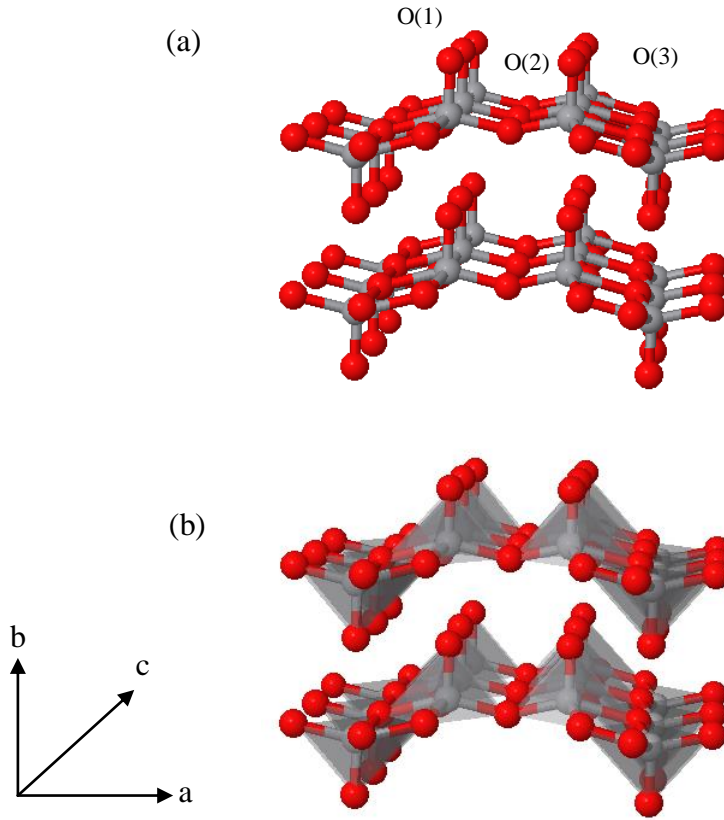
Bu fazlar arasında en çok rağbet gören ve çoğu çalışmanın odak noktası olan iki tanesi V_2O_5 ve VO_2 dir. V_2O_5 katmanlı yapıya sahip olması nedeni ile katkılama malzemesini kolayca kabul etmesi ve VO_2 de oda sıcaklığı civarında faz geçişi göstermesinden dolayı dikkatleri üzerine çekmektedir.

Tablo 2.1. Sık rastlanan vanadyum oksit türleri ve genel özellikleri

Tür	Renk	Geçiş Sıcaklığı (°C)	Oksidasyon Hali	Kristal Yapı	Manyetik Yapı (T<T _g)
VO	Metalik gri (katı halde)	-	V ²⁺ (3d ³)	Bozulmuş NaCl yapısı (Kübik)	Manyetik
V ₂ O ₃	Siyah (toz halde)	-105- -115	V ³⁺ (3d ²)	Mono klinik (T<T _g), korund (T>T _g)	Antiferromanyetik
VO ₂	Koyu mavi (toz halde)	65-70	V ⁴⁺ (3d ¹)	Mono klinik (bozulmuş rutil) (T<T _g), rutil (T>T _g)	Diamanyetik
V ₂ O ₅	Sarı-turuncu, sarı-kahverengi (toz ve katı halde)	-	V ⁵⁺ (3d ⁰)	Katmanlı ortorombik	Diamanyetik

V₂O₅ oda sıcaklığında geniş bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir (E_g≈2.5eV) [41]. Kristalin V₂O₅ in yapısı birim hücrenin c-ekseni boyunca V₂O₅ tabakalarının istiflenmesinden oluşur. Her bir tabaka kenar ve köşelerini paylaşan VO₅ kare piramitlerinden oluşmuştur [10, 42]. VO₅ piramidi içinde, çok kısa V=O çift bağı (1.54Å) gözlenirken, bitişik V₂O₅ tabakaları arasında çok uzun V-O bağları (2.81Å) vardır ve V₂O₅ e iki boyutlu karakterini verir [42]. İlkel hücresi iki element birimi içerir (14 atom). Üç adet oksijen merkezi vardır; tek bağı (vanadil) oksijen O(1), iki vanadyum merkezini köprüleyen oksijen O(2) ve üç

vanadyum merkezine koordine köprüleme oksijeni O(3). V_2O_5 in yapısal özelliği, V-O merdivenlerinin iki boyutlu düzlemleridir, basamaklar ve bacaklar elektronların sekmesi için olasılık teşkil eder, bu tip bir açık yapı moleküler ve iyonik katkılama olanak tanır. Örnek vermek gerekirse Li katkılı pillerde bu avantajından oldukça yararlanılmaktadır [19]. V_2O_5 kristalinin katmanlı yapısı Şekil 2.1 (a) ve VO_5 piramitlerini gösteren bir çizim Şekil 2.1 (b) de görülmektedir. O(1), O(2) ve O(3) atomları Şekil 2.1 (a) da gösterilmiştir. Şekildeki kırmızı renkli atomlar oksijen, gri renkli atomlarsa vanadyum atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 2.1. (a) V_2O_5 katmanlı yapısındaki tabakalar ve V-O bağları ve (b) VO_5 kare piramitlerinin yerleşimi [43] (kırmızı renkli atomlar oksijen, gri renkli atomlar ise vanadyum atomlarını temsil etmektedir), netlik açısından zayıf van der Waals bağları gösterilmemiştir

Vanadyum pentoksit valans hali en yüksek vanadyum oksit bileşiğidir ve aynı zamanda en kararlı fazı olarak bilinir [44]. Bazı özel durumlarda

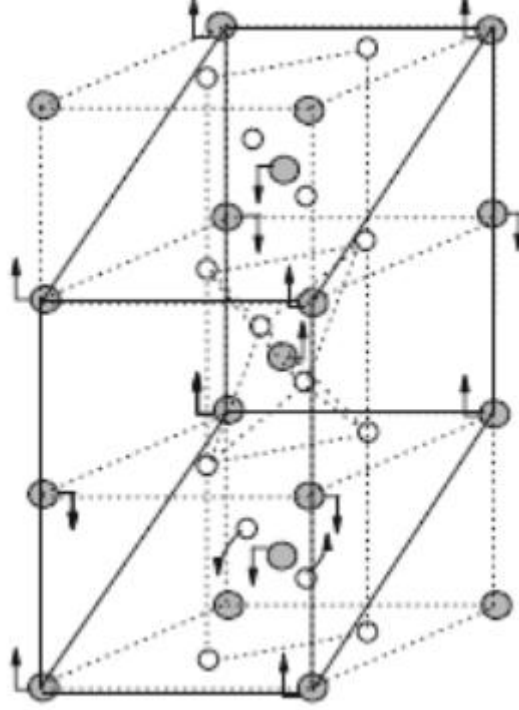
termokromik ve elektrokromik davranış gösterirler [7, 45, 46]. Potansiyel kullanım alanları bu nedenlerle bir hayli fazladır. Gaz sensörü, katalist ve ikincil pil elektrotları gibi geniş bir uygulama alanına sahip fonksiyonel inorganik bir materyaldir. Elektrokromik bir materyal olarak şarjlanma/deşarjlanma durumunda optik özelliklerinde geri dönüşebilir veya kalıcı değişimler gösterir [45].

Uygulama alanları açısından en ilginç vanadyum oksit türlerinden bir diğeri olan VO₂ ise bozunmuş sodyum klorür yapısına sahiptir. 1959 da Morin tarafından yapılan deneylerde ≈68°C civarında güçlü bir SMT gösterdiği bulunmuş ve buna optik ve elektriksel özelliklerinde meydana gelen şiddetli değişimlerin de eşlik ettiği tespit edilmiştir [47]. Farklı polimorfik yapıları sahiptir ve bu güne kadar bilinen dört polimorfu vardır. Çok sayıda üretim tekniğine rağmen Vanadyum oksidin karmaşıklığından dolayı VO₂ ince filmi üretmek halen zordur [48]. Geçiş sıcaklığı altında dar bant aralığına sahip bir yarıiletken (0.65 eV). Metalik faz boyunca IR bölgede düşük geçirgenlik, yarıiletken faz boyunca ise IR bölgede yüksek geçirgenlik gösterir. Bu davranışının bir sonucu olarak, akıllı camlar, lazer projeksiyonu, elektriksel otomatik-anahtarlar gibi pek çok uygulama için dikkatleri üzerine çekmektedir. Geçiş sıcaklığı katkılama kullanılarak uygulamanın amacına yönelik olarak oda sıcaklığı civarına düşürülebilir [49-51].

VO₂ deki geçişin kaynağını açıklamak için ortaya konan ilk teorik modeller, birim hücre bozulması ve güçlü elektron-örgü çiftleniminin Pierls-tipi geçişe neden olduğunu öne sürmüştür ancak daha sonrasında ise VO₂ deki elektron-elektron ilişkisinin öneminin keşfedilmesi modellerde MIT nin Mott-Hubbard tipi olarak atfedilmesine yol açmıştır [23]. VO₂ yapısını ve faz değişim mekanizmasını gösteren bir çizim Şekil 2.2 de verilmiştir. Oklar rutilden monoklinik faza geçişte meydana gelen biçimsel bozulmaları göstermektedir. Şekilde oksijen atomları beyaz, vanadyum atomları ise gri renkli atomlar olarak gösterilmiştir.

VO₂ ince film ve nano parçacıkları, tekrar tekrar yaptırılan faz geçişi döngülerinde üretilen strese karşı hacimli kristallerden daha dayanıklıdır. [51]. Ancak, VO₂ deki faz geçişi stokiometri ve mikro yapı gibi çeşitli faktörlere bağlı

olduğundan geçişe gerçekte hangi mekanizmanın (Mott-Hubbard ya da Pierls mekanizması) katkıda bulunduğunu anlamak zordur. [52].



Şekil 2.2. VO₂ geçiş mekanizması, yüksek sıcaklıktaki rutil tetragonal hücre (kesikli çizgi) ve düşük sıcaklıktaki monoklinik birim hücresinin (siyah çizgi) kristal yapıları, oklar atomların yer değiştirmesini göstermektedir [53]

Bu iki fazın haricinde sık rastlanan diğer bir faz V₂O₃ tür. V₂O₃ Mott-Hubbard yalıtkan–metal geçişinin ilk örneklerindedir. V₂O₃ düşük sıcaklıklarda yalıtkan iken sıcaklık artışıyla beraber özdirenç yedi kat düşer ve metalik hale gelir, antiferromanyetik faz paramanyetik faza dönüşür. Monoklinik kristal yapısının ≈ 160 K de ($\approx -113^\circ\text{C}$) %1.4 lük hacim düşüşü ile beraber trigonal korindon kristal yapıya dönüştüğü bildirilmiştir [54]. V₂O₃ her iki durumda da VO₆ oktahedral dizilimine sahiptir. Ancak geçiş sıcaklığı değeri hiçbir kaynakta tam olarak aynı verilmemiştir [9, 15, 54].

Vanadyum oksidin bunların dışında V₃O₅, V₆O₁₁, V₄O₉, V₆O₁₃, V₈O₁₅, V₇O₁₃, V₆O₁₁ ve VO gibi daha pek çok ara oksit fazının da dâhil olduğu 20 kadar türü mevcuttur [33].

V_2O_5 türü yüksek elektriksel direnci, V_2O_3 çok düşük geçiş sıcaklığı, VO_2 ise yüksek üretim sıcaklıkları nedeniyle uygulamalara sınırlamalar getirmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında V_2O_5 , VO_2 türlerinin karışımına sahip karışık fazlı VO_x ince filmlerin üretilmesi ve elektriksel, optik özelliklerinin tavlama sıcaklığına bağlılığının incelenmesi amaçlanmıştır.

3. VANADYUM OKSİT İNCE FİMLERİN ÜRETİM METODLARI ve ALTLIK SEÇİMİ

Cihaz performansı filmin yapısal ve morfolojik özellikleri ile yakından ilişkilidir, bu özellikler biriktirme tekniğinin yanı sıra hazırlama parametrelerine de bağlıdır [55]. Farklı kristal yapılara sahip çok sayıda farklı vanadyum oksit fazı mevcuttur ve bu fazlar üretim parametrelerindeki (kısmi basınç ve/veya sıcaklık gibi) hassas değişimlerle birbirinden ayrılır, bu nedenle elde edilen vanadyum oksit fazları üretim süreci ve/veya ileri üretim termal işlemlere karşı oldukça hassastır [45]. Vanadyum oksitlerin özellikleri güçlü biçimde stokiyometriye, mikro yapıya ve kristalliğine bağlıdır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar bu yapısal özelliklerin biriktirme süreç parametreleri ve biriktirme sonrası termal işlemlerle değiştirilebileceğini göstermektedir.

Film biriktirme metotları kimyasal buhar biriktirme (CVD), elektron demeti ile buharlaştırma, magnetron sıçratma ve pulslu lazer biriktirmenin dâhil olduğu fiziksel buhar biriktirme (PVD), sprey piroliz, elektrospinning, sol-jel ve döndürerek kaplamanın dâhil olduğu çözelti temelli teknikler ve lazerle yüzey işleme süreçleri olmak üzere dört ana başlık altında gruplandırılabilir [56]. PVD ve CVD dışındaki teknikler nispeten ucuz ve kolay olmalarına rağmen, az sayıda üretim parametresine sahiptir ve film büyütme mekanizması üzerinde etkin ve detaylı bir kontrol sağlamak PVD ve CVD tekniklerinde olduğu gibi mümkün değildir.

Nano ölçekli filmlerin boyutları (<100nm) göz önüne alındığında, uygulamalarda kullanılabilir olmaları açısından mekanik bir destek üzerine biriktirilmeleri gerekmektedir. Kullanılan bu desteğin de seçiminde yine uygulama amacına yönelik olarak, iletkenliği, geçirgenliği, kristal yapısı gibi özellikleri göz önünde bulundurulur. Altlıkla etkileşiminin dışında filmin nanometrik kalınlığı nedeniyle de oksit ince filmlerkütüli oksitlerin yüzeylerinden oldukça farklıdır [57]. Film, üretim parametrelerinin yanı sıra kullanılan altlığın özelliklerinden de etkilenecek filme kendine özgü yapısını, dolayısıyla özelliklerini kazandırır.

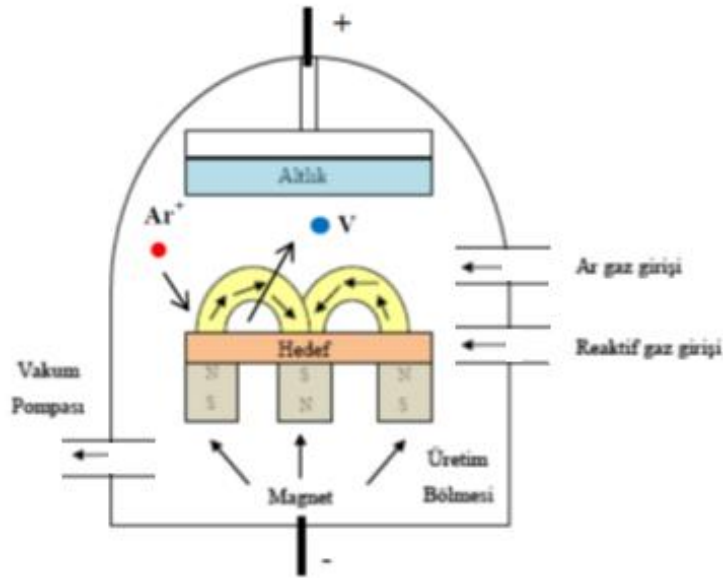
3.1. Vurmalı DC-Magnetron Sıçratma Tekniği

3.1.1. Sıçratma işlemleri ve Vurmalı-DC magnetron sıçratma metodu

Sıçratma işleminde temel prensip bir vakum bölmesi inşa edilip içini argon (Ar) gazı ile doldurmak ve bir plazma oluşturmaktır. Sistem DC voltajı ile çalıştırılırsa ortamda var olan serbest elektronlar negatif yüklü elektrottan (hedef) hızlanarak uzaklaşır ve yolları üzerinde karşılaştıkları nötral Ar atomları ile çarpışarak bu atomların dış kabuklarından bir elektron koparılır. Elektriksel olarak denge halleri bozulan nötral gaz atomları pozitif yüklü iyon haline gelir (Ar^+). Yük dengesi değişen iyonlar katoda yani hedef materyaline doğru ilerlemeye başlar. Böylece Ar^+ iyonlarının hedefe yüksek hızla çarpması ve hedefi bombardıman etmesi sağlanmış olur. Ar^+ iyonlarının hedefe çarpma kuvveti o kadar büyüktür ki çarpmanın etkisiyle koparılan hedef atomlarına yüksek bir hız kazandırarak bu atomların anoda yani altlık materyaline çarpıp yüzeyine tutunmasını sağlar. Ar^+ iyonları hedefe çarptıkça enerji transferi ile daha çok serbest elektron açığa çıkar ve oluşan bu ek elektronlar da plazmanın devamlılığını sağlar, şöyle ki bir süre sonra serbest elektronlar dış elektron kabuklarına doğru yollarını geri bulacak ve bu yolla Ar^+ iyonlarını tekrar nötral gaz atomlarına geri çevirecektir. Enerjinin korunumu yasasından bu elektronlar taban hale geri dönünce, oluşan nötral gaz atomundan enerji kazanacak ve kazandığı bu enerjiyi foton formunda geri yayımlayacak ve plazmanın parlamasını sağlayacaktır. Böylelikle üretim için gerekli olan plazma oluşturulmuş olacaktır.

Sıçratma tekniği, DC (doğru akım), RF (radyo frekansı) ve magnetron sıçratma gibi sık kullanılan tekniklerin yanı sıra çift katot, ya da özel tasarlanmış (karşılıklı konumlandırılmış hedefler gibi [35]) sistemler için kullanılan genel bir tanımdır. Hem RF hem de DC sıçratma ile üretim metodunda plazma yoğunluğu, dolayısıyla da birikme oranı düşük olduğundan hedef altına magnetler yerleştirilmesi suretiyle plazma yoğunluğunun ve birikme oranının artırılması sağlanmaktadır. Böyle bir sisteme de magnetron sıçratma sistemi adı verilir. En çağdaş yüksek birikme-oranı kaynakları 1970 lerde geliştirilen bu magnetron

sıçratma temellidir. Sistemde hedef altına bir magnet yerleştirilerek bir manyetik alan uygulandığında hedef yüzeyi üzerinde yönleri Şekil 3.1 de gösterildiği gibi olan manyetik alan çizgileri oluşturulmuş olur. Elektronlar manyetik alan çizgileri içerisinde tutsak kalarak spiral hareketi yapar ve böylece Ar gazı ile çarpma olasılıkları artmış olur. Her türlü sıçratma metoduna (DC, RF, Dual Katot) uygulanabilir olması ve plazma yoğunluğunu 10^{10} iyon/cm³- 10^{13} iyon/cm³ e kadar çıkarabilmesi nedeni ile en verimli sonucun alındığı metottur denebilir. Ayrıca yüksek sıcaklık uygulanamayan altlıklar için de idealdir. Şekil 3.1 de PDC magnetron sıçratma sisteminin bir şeması verilmiştir.

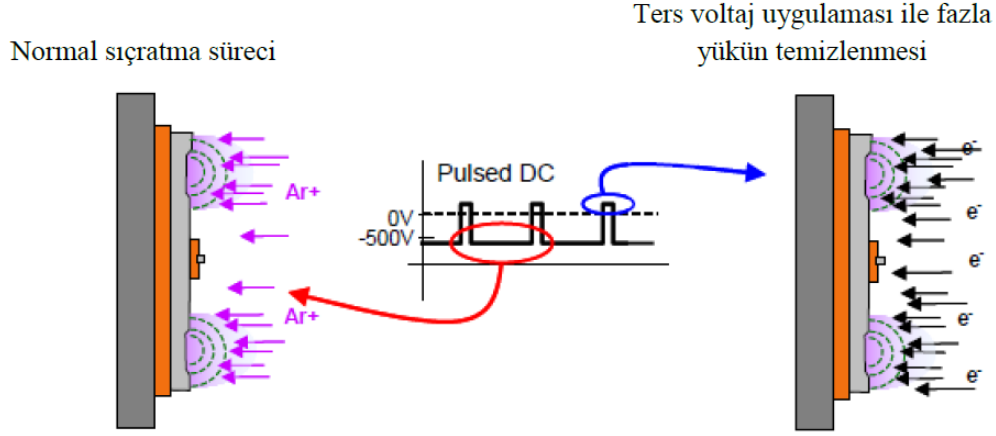


Şekil 3.1. PDC magnetron sıçratma sisteminin gösterimi

Sıçratma tekniğinde normalde plazmanın oluşmasına neden olan Ar gazı yanında sisteme hedef materyali ile bileşik oluşturulması için bir diğer reaktif gaz verilmesi vasıtasıyla gerçekleştirilen üretim işlemi reaktif sıçratma süreci adını alır. Gerçekte tüm sıçratma süreçleri içeride bulunan Ar gazı nedeni ile reaktif süreçtir ancak bu isimle anılmaz ve reaktif süreç sınıflandırmasına girebilmesi için en az bir diğer farklı, reaktif olan bir gazın bölme verilmiş olması gerekir.

PDC magnetron sıçratma sistemine pulslar uygulanmasının etkisini gösteren bir çizim Şekil 3.2 de verilmiştir. Pozitif puls uygulamasının daha kısa

sürelili yapılmasının nedeni hedef yüzeyinin daha uzun süre negatif kalarak daha uzun süre pozitif Ar^+ iyonu çekmesini sağlamaktır.

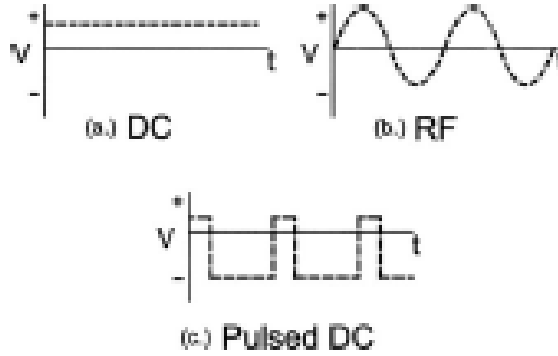


Şekil 3.2. Asimetrik vurmali DC gücünün hedefe etkisinin gösterimi [58]

3.1.2. Sıçratma metodları, farkları, parametreleri ve vanadyum oksit ince filmlere etkileri

DC sıçratmada, vakum ortamında bölme içerisine Ar gazı verilerek sisteme voltaj uygulanır, en çok kullanılan ve en eski sıçratma tekniğidir. Ancak bu teknikte hedef materyalinin iletken olma zorunluluğu vardır. DC sistemlerde çalışılırken pozitif yük zamanla hedef üzerinde birikmeye başlar ve yalıtkan bir tabaka oluşarak sıçratılması gereken film materyalinin birikme oranında ciddi biçimde azalmaya neden olur. Bu yalıtkan tabakadan kurtulmak için $\approx 10^{12}$ V civarında voltaj uygulamak gerekir ki bu kadar yüksek potansiyelle hedefe ve altlığa zarar vermek çok kolaydır. Wehner 1955 te DC sıçratma sistemine 13.5MHz lik bir radyo frekansıyla alternatif voltaj uygulayarak bu problemin üstesinden gelmiş ve pozitif yükün plazma bölgesinde kalarak katoda gitmesini engellemeyi başarmıştır. Sonuçta yine yüksek voltaj farkı vardır ve sıçratma işlemi devam eder. Bu metot ise bugün RF sıçratma olarak bilinmektedir. RF sıçratma tekniği ile yalıtkan hedeflerden sıçratma yapmakta mümkündür ancak uygulanan yüksek potansiyel nedeniyle hedefin aşırı ısınması, uzun süren sıçratma

süreçlerinde büyük problem oluşturmaktadır. Bu nedenlerle DC reaktif sıçratma tekniği RF sıçratma tekniğine karşılık bir alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. DC reaktif magnetron sıçratma tekniğinde hedefe pulslar uygulamak suretiyle yine hedef yüzeyi üzerinde, yüksek oksijen oranından dolayı oluşan zehirlenme engellenebilir, pozitif yüklenme ile meydana gelen ark oluşumu elimine edilebilir [59]. Hedefe iki zıt kutup arasında kısa süreli sinyaller göndermek hedef yüzeyinde oksit tabaka oluşumunu engeller ve sıçratma devam eder [60]. Bu süreç kullanılan metoda göre örneğin PDC ya da vurmali RF sıçratma olarak adlandırılır. Hem DC hem de RF modlarına uygulanabilir ama RF mod ile kıyaslandığında, DC modda hedef daha uzun süre için negatif olduğundan DC mod daha yüksek birikme oranı sağlar. Böylece plazmanın güvenilirliği de artırılmış olur. Şekil 3.3 te (a) DC (b) RF ve (c) PDC modları için voltaj-zaman eğrileri gösterilmektedir. Şekil 3.2 de ise asimetrik PDC gücünün uygulamasında negatif ve pozitif pulslar sırasında hedef yüzeyindeki durum gösterilmektedir. Negatif pulslar boyunca Ar^+ iyonları sıçratma işleminin gerçekleşmesi için hedef yüzeyine doğru çekilirken, pozitif pulsların uygulandığı süre boyunca ise elektronlar yüzeye doğru çekilir ve herhangi bir yük artışına engel olur.



Şekil 3.3. Hedefte voltaj uygulanmasının üç farklı modu [24]

Genel olarak tüm sıçratma metotları ele alındığında, kısa üretim sürelerinde yüksek birikme oranı sağladığı ve plazma güvenilirliğini artırdığı için en verimli üretim tekniğinin PDC reaktif magnetron sıçratma tekniği olduğu görülebilir.

Sıçratma metodu ile film biriktirme kompleks bir işlemdir. Artan sıçratma gücü sadece daha kalın filmlere değil aynı zamanda stokiyometri değişimlerine de yol açar. Dai ve ark. [61] yaptıkları deneyler sonucu filmlerin özdirenci ve direncinin uygulanan DC gücü arttıkça azaldığını, yani DC gücü kullanılarak kontrol edilebildiğini belirtmişlerdir. Gerçekleştirdikleri deneyler, VOx ince filmlerin direncinin DC gücü, sıçratma süresi, oksijen kısmi basıncı ve altlık sıcaklığı gibi büyütme parametreleri ile modüle edilebileceğini göstermiştir.

Metal oksit ince film kaplamaların özelliklerinin üretim parametrelerine bağlılığı daha pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir [12, 16, 22, 30-33]. Meng ve ark. nın [16] ve yine Meng ve dos Santos'un [62], metal oksit ince filmlerle gerçekleştirdiği çalışmalarda 200°C nin altında altlık sıcaklığında üretilen ince filmlerin birikme oranının altlık sıcaklığından bağımsız olduğunu ve filmlerin amorf büyüdüğünü, bu sıcaklık üzerinde üretilen filmlerinse [100] tercihli yönelime sahip olduğu ve altlık sıcaklığı arttıkça pürüzlülüğün arttığını rapor etmişlerdir. Dai ve ark. [61] da Ar/O₂ atmosferinin kontrol altında tutulduğu üretim sürecinde filmlerin 210°C lik nispeten düşük sıcaklıkta büyütülmesinin filmlerin tercihli büyümesine hiçbir fayda sağlamadığı yönünde hemfikirdir. Ancak yüksek altlık sıcaklığı üretim süresini ve üretim maliyetini arttıracığından alternatif üretim parametrelerine yönelmek gerekmektedir. Ayrıca amorf ya da karışık fazda büyütülmüş pek çok film de uygulamalara yönelik çok sayıda kullanım alanına sahiptir. Bunun dışında Ottaviano ve ark. [17] RF sıçratma ile farklı altlıklar üzerine hazırlanan V₂O₅ ince filmlerin, altlık yapısından bağımsız olarak c-ekseni doğrultusunda tercihli büyümüş, ortorombik yapı gösterdiğini rapor etmişlerdir. Navone ve ark. [63] DC sıçratma tekniği kullanarak, oksijen oranı düşük veya değil, 100W lık DC gücünün iyi kristalleşmiş, (001) tercihli yönelimi gösteren, ab düzlemleri altlığa paralel V₂O₅ filmlerinin oluşumuna neden olduğunu rapor etmişlerdir. Ancak böyle bir süreç gerçekleştirilecekse DC sıçratmada 100W lık bir gücün hedef materyaline zarar verebileceği de göz önünde bulundurulmalıdır. Daha önce de belirtildiği üzere filmlerin, hedef materyaline pulslar uygulanarak büyütülmesi hem üretim süresinin kısaltılması hem de birikme oranı artırılarak hedef materyalden yüksek verim sağlanması nedeniyle daha uygun bir üretim sürecine olanak tanımaktadır.

Uygulanan voltaj dışında diğer bir önemli parametre altlık sıcaklığıdır. Sıçratılmış materyalin her bir parçacığına ayrıştırılan enerji, elde edilen materyalin yapısında önemli rol oynar. Düşük enerjili parçacıklar altlık yüzeyi ile temasa geçtikten hemen sonra hareketsiz hale gelecek, bu da kaplamanın optik ve elektriksel özelliklerini nadiren kullanılabilir kılan gözenekli yapıya neden olacaktır. PVD tekniğinde parçacıkların enerjisini arttırmanın en basit yolu altlığı tipik olarak 473-773K aralığında ısıtmaktır. Ek termal enerji parçacıkların daha düşük potansiyel enerji alanlarını işgal ederek altlık yüzeyine ulaşması için yeterlidir. Ancak yüksek sıcaklık süreci sıcaklığa duyarlı altlıklara zarar verebilir. Bu sorun, sıçratma işlemi düşük basınçta gerçekleştirilerek bertaraf edilebilir. Bu vesile ile plazmadaki parçacıkların çarpışma sayısı azaltılabilir, ortalama serbest yolu arttırılabilir ve bu sayede altlığa gelen parçacıkların enerjisi de arttırılmış olur [64]. Ek olarak yüksek sıcaklıkta üretim için sıcaklığın optimize edilmesi, yani bu parametrenin ayarlanması için çok sayıda çalışma yapılması gerekmektedir. Böyle parametrelerin değiştirilmesi, istenen üretim koşullarına ulaşabilmek için diğer tüm parametrelerin etkin biçimde modüle edilmesini de gerektirir. Bu problemin üstesinden, filmin üretim sonrası tavlama işlemine tabi tutulmasıyla gelinebilir.

Son olarak Hryha ve ark. nın [39], gerçekleştirdikleri çalışmada, sıçratma işlemi için temel parametrenin oksijen kısmi basıncı olduğunu rapor ettiklerini belirtmek gerekir, sebebi olarak ise vakum seviyesinin oksijen kısmi basıncını bölme içerisinde değerlendirmeye izin vermemesi olarak gösterilmiştir. Gerçekte de oksijen kısmi basıncının ayarlanması oldukça zahmetlidir ve oksijen kısmi basıncını ölçebilen, maliyeti yüksek kontrol ve ölçüm sistemleri gerektirmektedir.

Sıçratma sistemlerinde filmlerin yapısı ve özellikleri, güç, altlık materyali, altlık sıcaklığı (üretim sıcaklığı) ve oksijen kısmi basıncı dışında argon gazının basıncı, üretim süresi, uygulanan voltaj, altlık-hedef mesafesi gibi daha pek çok parametreye bağlıdır ve sistem kondisyonuna göre parametrelerden beklenen verim değişiklik gösterebilir. Bu biriktirme parametreleri, biriktirilen materyal cinsi, iyon akış yoğunluğu ve altlığa gelen sıçratılmış parçacıkların toplam enerjisi, yoğunlaşma bölgesindeki sıcaklık, safsızlıklar ve altlığın yüzey

yapısı ve temizliği gibi biriktirme parametrelerinden de ciddi biçimde etkilenir [64].

3.2. SiO₂ ve Si/SiO₂ Altlıklar

İnce film büyütme işleminde, altlık nükleasyon kinetiklerini etkileyebilir bundan dolayı oluşan fazlar ve yönelimleri de etkilenebilir. Çok sayıda farklı altlıkla deneyler yapılan bir çalışmada amorf altlıklar üzerine büyütülen filmlerin yönelime sahip olmadığı ya da iki fazın karışımı olduğu gösterilmiştir[65].

Chae ve arkadaşları [1] gerçekleştirdikleri çalışmada polikristalin vanadyum oksit ince filmlerin Si/SiO₂ altlıklar üzerinde büyüdüğünü ve hem safir hem de Si/SiO₂ altlıklar üzerinde büyüyen filmlerde vanadyum iyonlarının altlığın derinlerine kadar penetre olabildiğini, bu sebeple arayüz bölgesinin kolayca oluşabildiğini rapor etmişlerdir.

Luksichve Aita'nın [66] çalışmalarında ise <110>-kesilmiş Si, kuvars, laboratuvar camı ve <0001>-kesilmiş Al₂O₃ olmak üzere çeşitli altlıklar üzerine biriktirilmiş kristalin V₂O₅ filmlerin sadece <010> yöneliminde büyüdüğü bulunmuştur, yani bütün kristalitlerdeki bütün b eksenleri altlık düzlemine diktir. Soltani nin çalışmasında ise [50] (100) silikon, kuvars ve (1000) safir altlıklar üzerine büyütülmüş VO₂ filmlerin termokromik özellikleri incelenmiş ve bu özelliklerin alttaş tipinden etkilenmediği belirlenmiş, bu sebeple de sadece kuvars üzerine üretilen numuneye odaklanmakta sorun görmemişlerdir. Buna karşın Kovacs'ın [25] yaptığı çalışmada (001) Si ve safir altlık üzerine büyütülmüş VO₂ filmlerde sadece yapı ve özellikler değil, nükleasyon koşullarının da farklı olduğu, safir altlık üzerinde ise tetragonal VO₂ fazı oluşumu gözlenirken diğer altlıktaki doğal silikon oksit tabakası yüzünden VO₂ dışında farklı fazların oluşumuna engel olunamadığı rapor edilmiştir.

Genel olarak özetlemek gerekirse farklı altlıklar üzerine büyütülen filmlerin (V₂O₅ hariç) farklı yapılarda oluşum gösterdiği ve karışık fazların üretimine olanak tanıdığı söylenebilir. Vanadyum iyonlarının altlığın derinlerine kadar girebilmesi atomların altlık yüzeyine kolayca bağlanabildiğini ve sağlam bir ara yüzeyin oluşabildiğinin bir göstergesidir. Optik uygulamalar için altlık

seçiminin şeffaf olanlardan yana yapılması gerektiğinden bu çalışmada kullanılmak üzere SiO₂ amorf cam ve safir altlıklar arasında tercih yapılması daha uygundur. Safir, SiO₂ amorf cama göre daha yüksek maliyete sahip olmasından dolayı kolayca elenebilir, bunun dışında SiO₂ amorf cama göre daha yaygın kullanım alanına sahip ve elektriksel uygulamalar için daha uygunolan Si/SiO₂ altlıklar, yüzeyindeki SiO₂ tabakasından dolayı SiO₂ amorf cam altlıklar üzerine büyütülen filmlerle kıyaslama yapabilme açısından ikinci altlık materyali olarak ön plana çıkmaktadır. Bu tez çalışmasında SiO₂ amorf cam ve Si/SiO₂ altlıklar kullanılmıştır.

4. TAVLAMA İŞLEMİNİN VANADYUM OKSİT İNCE FİLMLERE ETKİLERİ

Genel olarak tavlama işlemi, sıcaklığa ve ortama bağlı olarak atomların yeniden dağılımlarına, tane büyümesine ve/veya film stokiyo metrisinin modifikasyonuna yardımcı olur [67]. Biriktirme koşulları ve tavlama parametreleri kontrol edilerek, VO_x filmlerin stabilitesinin artırılmasının yanında optik ve elektriksel özellikleri modifiye edilebilir.

Metal oksit ince filmlerin tavlama işlemleri genel olarak nitrojen, hidrojen, argon ya da reaktif gaz bulunmayan vakum ortamı gibi indirgeyici ortamlarda [7, 12, 32, 35, 48, 68-71] ya da oksijen ortamı gibi oksitleyici (yükseltici) ortamlarda gerçekleştirilir [26, 67, 68, 72-75]. Termodinamik olarak vanadyum oksitlerin O/V oranı indirgeyici bir ortamda, tavlama sıcaklığı arttıkça azalır. Örneğin tavlama saf nitrojen ortamında yapıldığında düşük sıcaklıkta oluşan V₂O₅ filmleri, yüksek sıcaklıkta tavlama boyunca vanadyum oksidin daha düşük O/V oranlarına sahip oksitlerine bozunur [76]. Tavlama süreci için tavlama ortamı dışında, numunelerin tavlandığı sıcaklık ve bu tavlama işleminin ne kadar süreceği de önemlidir [72]. Tavlama sayesinde altlıktaki örgü oksijen atomlarının difüzyonu filmin yeniden oksidasyonuna neden olabilir [57].

4.1 Tavlama Ortamı

Metal oksit ince filmlerin tavlama işlemlerinde film özelliklerini direkt değiştirmekten ziyade asıl amaç, filmdeki oksijen miktarını değiştirerek, yapıda ve yüzey özelliklerinde değişimler meydana getirmektir. Bu değişim de tavlama işleminin başlıca parametreleri olan tavlama sıcaklığı, tavlama süresi ve tavlama ortamının etkin biçimde optimize edilmesinden geçer. Nitrojen, hidrojen, argon ya da reaktif gaz bulunmayan vakum ortamlarında tavlama süreci, var olan film yapısındaki oksidi indirgerken, oksijen ya da hava ortamında tavlama süreci ile farklı oksidasyon hallerine sahip filmler üretilebilir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda uygulama alanına ve istenen özelliklere göre tavlama ortamı

şartlarının belirlenmesi önemli bir araştırma-geliştirme süreci olarak ön plana çıkmaktadır.

Venkatasubramanian ve ark. nın [12] vanadyum oksit ince filmleri nitrojen ortamında tavlarken gerçekleştirdikleri çalışmaya göre inert bir atmosferde tavlama işlemi ile TCR değeri çok fazla etkilenmeden öz dirençte iyi bir düşüş ve bu sayede iyi bir öz direnç/TCR kombinasyonu sağlanmasının olanaklı olduğu bildirilmiştir. Bifeng ve ark. [73] yaptıkları deneylerde ideal süre ve sıcaklık için oksijen ortamında tavlama filmlerin tek kristal VO₂ yapısına dönüştüğü ve renk değişikliği gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Oksijen ortamında tavlama ile mobiliteleri artan Vanadyum atomlarının bu ekstra oksijen varlığında ortamdaki atomlarla daha kolay bağ yapabileceği, oksijen kusurlarını azaltabileceği ve oksidasyon hali ve yapısı tamamen değişen filmde renk değişikliği gözlenebileceği açıktır. İnert bir ortamda ise vanadyumun ortamdaki atomlarla bağ yapma olasılığı oldukça düşüktür. Kusur sayısı tavlama sürecinin diğer parametrelerine bağlı olarak artabilir ya da azalabilir. Hatta Czochralski silikonları üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada nitrojen ortamında tavlama işleminin, oksijen konsantrasyonunu, argon atmosferinde tavlama işleminde olduğundan daha fazla düşürdüğü tespit edilmiştir [69]. Genel olarak nitrojen gibi ortamlarda valans halinin indirgenmesi, oksijen ortamında tavlama işleminde ise yükseltgenmesi beklenir. Ancak tüm bu çalışmaların aksine Devriendt ve ark. nın [13] çalışmasında oksijen ortamında tavlama ile V₂O₅ filmlerin, V₂O₅ in daha düşük valanslı bir oksidi olan V₆O₁₃ e dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuçtan film yapısında ve özelliklerindeki değişimin sadece tavlama ortamına bağlı olmadığı sonucuna ulaşabiliriz. Üretim parametrelerinin yanı sıra, tavlama sıcaklığı ve süresi de bu durumda önem kazanmaktadır.

4.2 Tavlama Sıcaklığı ve Süresi

Vanadyum oksidin yüksek sıcaklıkta büyütülmesi sırasında oksijen yeterli mobilitelere sahip olur ve SiO_x in içine girer böylece alttaki silikon da oksitlenir. Bu ara yüzeye bu oksijen taşınması işlemi tane sınırları difüzyonuyla gerçekleşir [25]. Aynı ilişki doğal olarak SiO₂-VO_x ara yüzeyinde de mevcuttur.

Üretim yüksek sıcaklıkta yapılmayacaksa altlıktaki oksijenin yüksek mobiliteye sahip olması beklenemez ancak üretimden sonra yüksek sıcaklıklara tavlama işlemi ile film-altlık ara yüzünün yeniden yapılanması doğal olarak film yapısında ve özelliklerinde modifikasyonların yapılması mümkün olabilir.

Parkve ark. [76] çalışmalarında 350°C altındaki tavlama sıcaklıklarında filmlerin çok büyük bir değişim göstermediğini, amorf kaldığını ancak bu sıcaklıkta tavlama işleminden sonra kristalleşmeye başladığını gözlemlemişlerdir. 400°C tavlama sıcaklığına ulaşıldığıdaysa oluşan kristallerin V_4O_9 ve V_6O_{13} fazlarına ayrışmaya başladığı rapor edilmiştir.

Ibise ve ark. nın çalışmasında [45] SiO_2/V_2O_5 opalleri vakum altında 400-700°C sıcaklıklarda V_2O_5 redüksiyon mekanizmasının anlaşılması amacıyla tavlantmıştır. İlk büyütülmüş numune amorf halde iken 400°C ye 6 saat ısıtılmış numunede V_2O_5 ve V_3O_7 ye ait X-ışını kırınım (XRD: X-ray diffraction) pikleri gözlediklerini rapor etmişler, bunu da literatüre göre V_2O_5 - V_3O_7 - V_4O_9 - V_6O_{13} - VO_2 sırasını takip eden redüksiyon sürecinin başlangıcı olarak yorumlamışlardır. 700°C kadar yüksek sıcaklıkta işlemlerin ise V_2O_5 fazını V_2O_3 fazına indirgediği ve bu nedenle 500°C deki işlemin en uygun olduğunu belirtmişlerdir. Her ne kadar tavlama süresi arttıkça filmdeki kusurlar azalıyor olsa da [26] bu çalışmada [45] kullanılan filmin kalınlığı 4µm civarındadır ve bu kadar yüksek bir sıcaklığa bu kadar uzun sürelerde tavlama işlemi nanometre boyutunda bir ince film için uygun olmayabilir. Si üzerine büyütülmüş 10nm kalınlığındaki Altın ince filmlerin tavlama çalışmaları bu konuda yol gösterici olabilir. T.F. Young ve ark. [71] bu çalışmada Au filmleri 200°C sıcaklıkta 10 ve 20 dakikalık sürelerle tavlarken optik, elektriksel ve morfolojik özelliklerde modifikasyon sağlayabildiklerini rapor etmişlerdir.

Yukarıda bahsedilen bu çalışmalara dayanarak, nanometre boyutundaki ince filmlerin çok uzun olmayan, 30 dakika-1 saat lik tavlama işlemlerine tabi tutulması daha uygun olabilir. Ancak 200°C gibi düşük tavlama sıcaklıklarında film yapısının amorf kalabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır [70]. Bu durumda sabit ve optimum bir tavlama süresinde, düşük ve yüksek sıcaklık değerlerinin de dâhil olduğu farklı tavlama sıcaklıklarında tavlama işlemlerinin gerçekleştirilerek, nanometre boyutundaki filmlerin optik, elektriksel ve yapısal

özelliklerin farklı altık ve tavlama sıcaklıkları için değişimlerinin değerlendirilmesi yerinde bir karar olacaktır.

5. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİNİN SEÇİMİ

Karakterizasyon için kullanılan tüm spektroskopik tekniklerin, ölçüm aralığı ve dayandığı temel prensip Tablo 5.1 de özetlenerek verilmiştir. Elektromanyetik spektrumun UV, görünür bölge, IR ve X-ışınları bölgelerinde karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesi, yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Ek olarak yüzey topografisi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.1.Karakterizasyon tekniklerinin temel prensipleri ve ölçüm aralıkları [77]

Spektroskopi	Aralık ($\bar{\nu}$, cm^{-1})	Dayandığı Temel Prensip
γ -ışınları	10^{10} - 10^8	Çekirdekteki temel parçacıkların yeniden düzenlenmesi
X-ışınları	10^8 - 10^6	Atom ve moleküllerin içteki elektronlarının enerji seviyeleri arasındaki geçişler
UV-Vis	10^6 - 10^4	Atom ve moleküllerin valans elektronlarının enerji seviyeleri arasındaki geçişler
Raman ve IR	10^4 - 10^2	Titreşimsel seviyeler arasındaki geçişler (konfigürasyonun değişimi)
Mikrodalga	10^2 -1	Rotasyonel seviyeler arasındaki geçişler (yönelimin değişimi)
Elektron spin rezonansı (ESR)	1 - 10^{-2}	Manyetik alan içinde elektronların spin seviyeleri arasındaki geçişler
Nükleer manyetik rezonans (NMR)	10^{-2} - 10^{-4}	Manyetik alan içinde nükleer spin seviyeleri arasındaki geçişler

Bu çalışmadaki amaç genel olarak altlık materyali ve tavlama sıcaklığının VOx ince filmler üzerindeki etkisini incelemek olduğundan öncelikle filmlerin bu iki parametreye göre yapısal olarak değişiminin incelenmesi gerekmektedir. Bir X-ışını tekniği olan XPS ince filmlerin karakterizasyonlarında etkin biçimde kullanılmaktadır [35, 39, 57, 75, 78-80]. Bu teknikle filmde yaklaşık 10nm derinliğe kadar var olan yapılarıdaki valans halleri ve dolaylı olarak içerdiği fazlar, çekirdek seviyesi bağlanma enerjilerinden bulunabilir. Bir diğer X-

ışını karakterizasyon tekniği olan XRD de filmlerdeki türlerin belirlenmesi ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak kristalleşmenin tespit edilebilmesi amacıyla kullanılmıştır. Yapısal karakterizasyonda bir diğer önemli teknik te Raman spektroskopisidir. FT-IR spektroskopisi ile birleştirilerek, numunedeki kimyasal bağların IR bölgede titreşim frekansları, dolayısıyla numunenin kimyasal yapısı elde edilebilir. İnce film söz konusu olduğunda, yüzey özelliklerinin malzemenin çoğu özelliğini belirlemede önemli bir rol oynadığını belirtmek gerekir. Yüzey yapısını ortaya koyan pek çok teknik vardır fakat bunlar arasında numuneye kaplama gerektirmeyen, yüzeye fazla zarar vermeden pürüzlülük ve topografik yapıyı ortaya koyan teknik AFM dir.

UV-Vis-NIR spektrofotometresi ise çok yaygın olarak optik özellikleri belirlemede kullanılmaktadır ve bu teknik geçirgen doğaya sahip oksit filmlerin optik karakterizasyonu için yoğun olarak kullanılmaktadır [11, 55, 75, 81, 82].

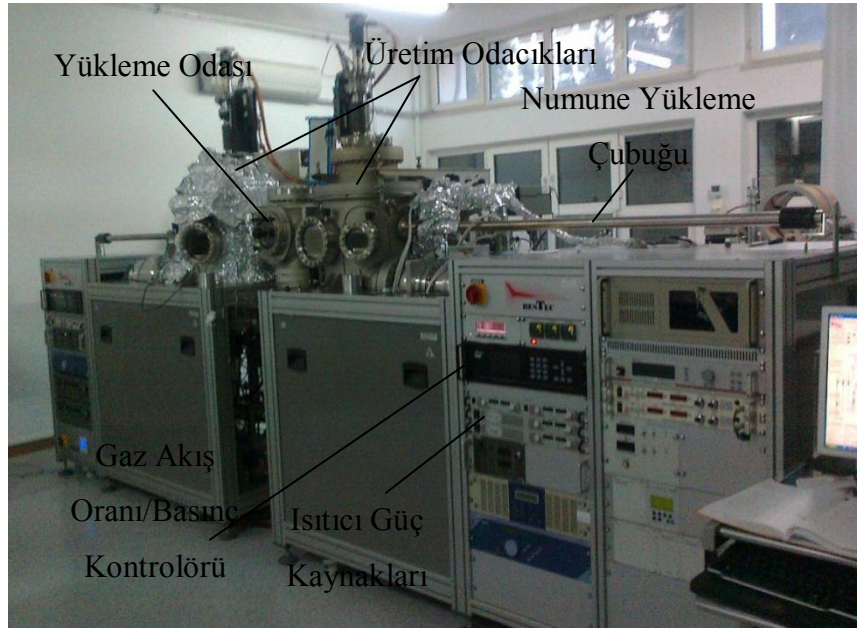
Son olarak ise elektriksel karakterizasyon için FPP tekniğinin kullanılışından bahsetmek gerekirse, ısıtma ve soğutma döngüleri boyunca numunenin elektriksel özelliklerinin elde edilebiliyor olması ancak en önemlisi problemlerin akımı film içerisinde dikey olarak değil de yatay olarak dağıtması sebebi ile iki boyutlu sistemler için oldukça kullanışlı olması bu tekniği ince filmlerin elektriksel karakterizasyonu için en uygun teknik haline getirmektedir.

6. DENEYSEL YÖNTEMLER

Vanadyum oksit ince filmlerin üretimi için, üretim metodu, altlık materyali, tavlama sıcaklığı ve üretim parametrelerinin seçimi Bölüm 3 ve 4 te belirtildiği ve amaçlandığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilmiş ve tavllanmış tüm filmlerin yapısal karakterizasyonları için XPS, XRD, Raman ve FT-IR spektroskopileri, yüzey morfolojisi ve topografik yapısının belirlenmesi için AFM tekniği, elektriksel özelliklerin karakterizasyonu için FPP ve optik özelliklerin karakterizasyonu için ise UV-Vis-NIR teknikleri kullanılmıştır.

6.1. Numunelerin Üretimi

Numunelerin üretim işlemleri, Doç. Dr. Ramis Mustafa Öksüzoğlu'nun kendi tasarımı olan yüksek vakumlu sıçratma sisteminde (bkz. Şekil 6.1) PDC magnetron sıçratma tekniği kullanılarak oda sıcaklığında, 3.8×10^{-6} Torr basınçta gerçekleştirilmiştir. Her iki altlık üzerine de biriktirilen numunelerin üretim parametreleri aynı olup, PDC gücü 40W, altlık-kaynak arası mesafe 50mm, tutucu dönüş hızı 60rpm ve O_2/Ar oranı 0.4sccm/2sccm şeklindedir.



Şekil 6.1. Kullanılan yüksek vakumlu sıçratma sistemi ve kısımları

Si/SiO₂ altlıklar 76mm lik (3inç) altlıklardan, 10mmx10mm boyutlarında kesilerek, molibden tutuculara aynı anda yüklenmek suretiyle üretilirken, 30mmx30mm boyutundaki tek parça SiO₂ amorf cam altlık üzerine önce üretim işlemi gerçekleştirilmiş, üretimden sonra Bilkent Üniversitesi UNAM'da bulunan UCF Dicer'da 10mmx10mm' lik parçalara ayrılmıştır. Sistemin daha detaylı bir anlatımı için Bölüm 3.1 ve 3.2 ye bakılabilir.

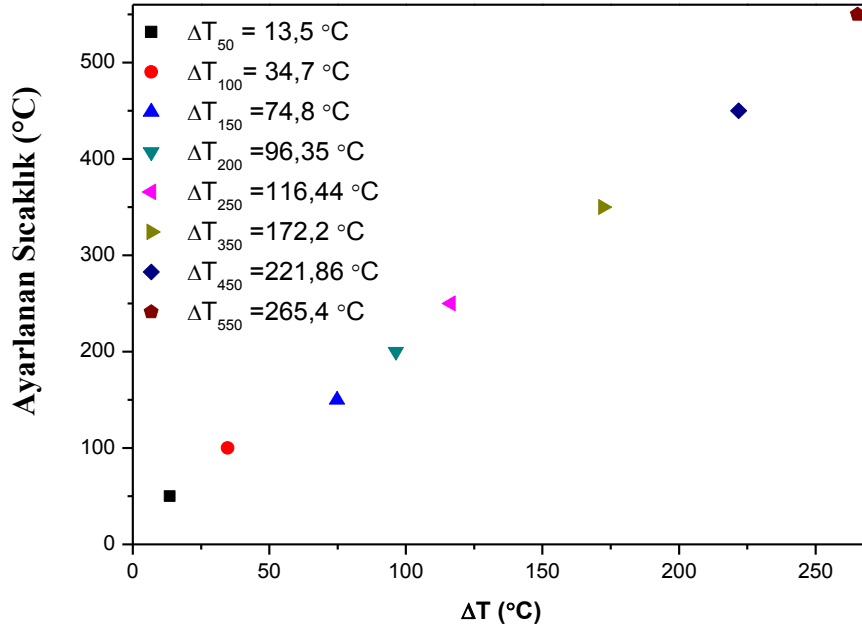
6.2. Tavlama İşlemleri

Numunelerin üretim sonrası yapılacak tavlama işlemlerinin hedeflenen sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilebilmesi için çalışmaların yürütüleceği sıçratma sistemi bölmesinde ısıtma işlemi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, 3inçaltlık, numune tutucuya yerleştirilerek 50-550°C sıcaklık aralığında, toplam sekiz farklı sıcaklık değeri için (50, 100, 150, 200, 250, 350, 450, 550 C) yaklaşık üç saat boyunca tavlama deneylerine tabi tutulmuştur. Yapılan bu deneyin amacı, numunenin sistemde verilen sıcaklık değerinin ne kadarını gördüğü ve beklenen tavlama sıcaklığı değeri ile gerçekte ulaşılan sıcaklık değeri arasındaki farkın ne kadar olduğunu bulmasıdır.

Deney sonuçları Şekil 6.2 de verildiği gibidir. Tavlama işlemi süresince hedef sıcaklık değeri için seramik ısıtıcının ayarlanan değerleri ile altlık yüzeyine bağlanan ısıtma vasıtası ile okunan numune sıcaklığı değerleri tespit edilmiş ve aralarındaki sıcaklık değeri farkı ΔT olarak verilmiştir. Numune ile beklenen sıcaklık değerleri arasında minimum (50°C beklenen sıcaklık için) 13,5°C, maksimum (550°C beklenen sıcaklık için) 265°C sıcaklık farkı olduğu gözlemlenmiştir. Uygulama sıcaklık değeri yükseldikçe, numune yüzeyi ile ayarlanan değerler arasındaki fark da giderek artmaktadır. Bu verilerden yola çıkarak numunenin hedeflenen sıcaklık değerlerine ulaştırılamadığı sonucuna varılmıştır.

Üretilen numunelerin tavlama işlemleri, üretimlerin gerçekleştirildiği bölmede, arka plan basıncının 2.0×10^{-6} Torr seviyesinde kaldığı gözlemlenmiştir. Numuneler 1 saat süreyle, ısıtıcı değerleri 150, 250, 350 ve 450°C sıcaklıklara ayarlanarak tavlama süreci gerçekleştirilmiştir. Tavlama koşullarının her bir seri

için aynı olması için bir adet Si/SiO₂/VO_x numune ile bir adet SiO₂/VO_x numune aynı anda altlık tutucuya yüklenmiştir. Her bir sıcaklık değeri için bu işlemler dört numune serisi için aynı şartlarda tekrarlanmıştır. Şekil 6.2 de gösterilmiş olan verilere dayanılarak, numunelerin tavlama sıcaklıkları olarak gerçek (ölçülen) değerlerinin kullanılmasına karar verilmiştir.

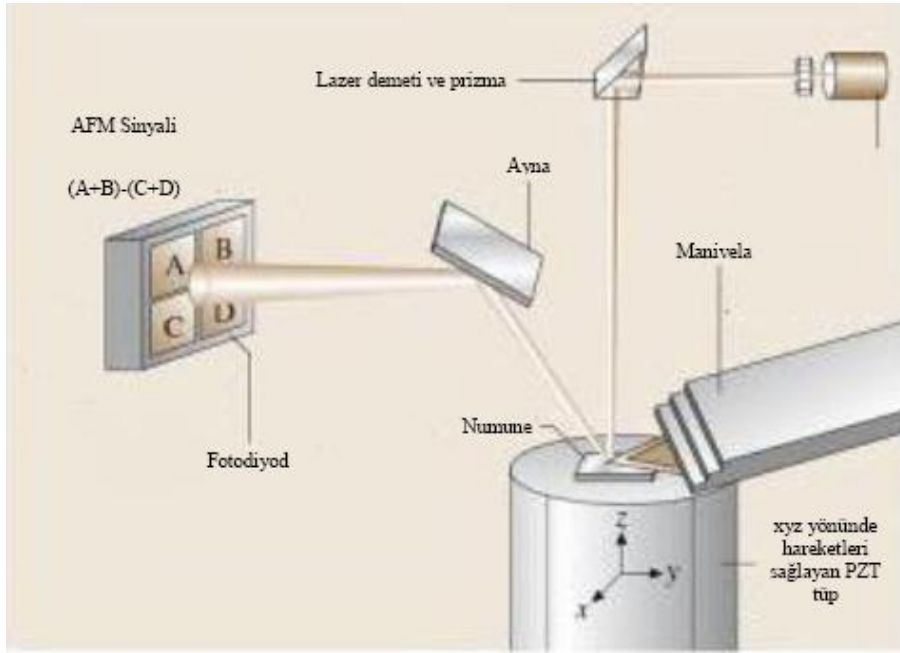


Şekil 6.2. Isıl işlem kalibrasyonu sonuçları, ayarlanan sıcaklık değeri ile numune yüzeyinden okunan sıcaklık değeri arasındaki fark ΔT olarak verilmiştir

Tavlama sıcaklığına (tavlanmamış, 150°C ($\approx 75^\circ\text{C}$), 250°C ($\approx 135^\circ\text{C}$), 350°C ($\approx 180^\circ\text{C}$) ve 450°C ($\approx 230^\circ\text{C}$)) ve altlık malzemesine göre SiO₂ amorf cam altlık üzerine kaplanmış filmler T0 (tavlanmamış film), T1 (75°C), T2 (135°C), T3 (180°C) ve T4 (230°C) olarak, Si/SiO₂ altlıklar üzerine kaplanmış filmler de benzer şekilde A0 (tavlanmamış film), A1 (75°C), A2 (135°C), A3 (180°C) ve A4 (230°C) olarak adlandırılmış ve tez boyunca bu kısaltmalar kullanılmıştır.

6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu Ölçümleri

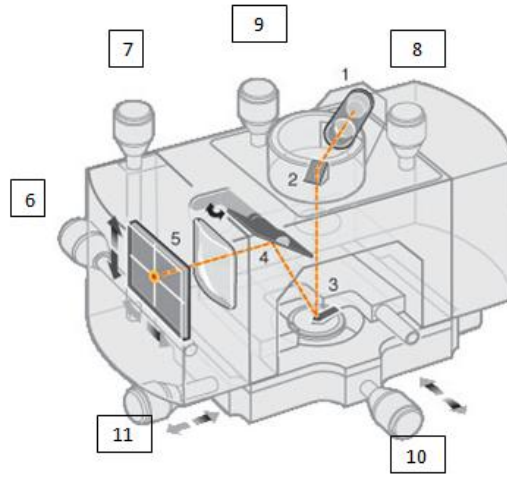
Vanadyum oksit ince film yüzeylerinin topografik yapısını incelemek ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak tane boyutu ile pürüzlülük değişimlerini analiz etmek amacıyla Veeco Multimode SPM Nanoscope Version IV AFM, atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. Ölçümün numunelere zarar vermemesi amacıyla tıklama modunda ölçüm alınmış ve kullanılan silisyum (Si) tarama ucunun çapı 2nm olarak seçilmiştir. Pürüzlülük ve tane boyutları değerleri, cihazın kendine ait olan NanoScope Software Version V yazılımından elde edilmiştir. Ölçümün çalışma prensibi Şekil 6.3 te, cihazın SPM (scanning probe microscope) kafası ve kısımları ise Şekil 6.4 te verilmiştir.



Şekil 6.3. AFM ölçüm mekanizması [83]

Teknikte temel prensip, ucunda yüzeye kontak kurmayı sağlayacak bir tarama ucu bulunan bir manivelanın ya da yüzeyin tutturulduğu piezokristal vasıtasıyla probun numune yüzeyi ile kontağa sokulup çıkarılmasına dayanır. Bu doğrultudaki hareket Z-ekseni olarak adlandırılır. Manivela üzerine düşen lazer demeti manivelanın sırtından yansiyarak fotodedektöre ulaşır. Manivelanın her bir

sapması, fotodedektöre düşen lazerin konumunu değiştirerek sapmalardaki değişimlerin görüntülenmesini sağlar. Fotodedektör A, B, C, D olmak üzere dört kısımdan oluşur, bu sapma sinyali de fotodedektörün A+C ve B+D kısımları tarafından dedekte edilir ve sinyal güçleri karşılaştırılarak manivelanın yanal ya da torsiyonel bükülmeleri tespit edilir. Prob bir kere yüzeye kontağa geçtiğinde tarama çizgilerinin her biri birleştirilerek topografik özellikleri veren bir alan görüntüsü oluşturulmuş olur (bkz. Şekil 6.3 ve 6.4).



Şekil 6.4. Veeco Multimode SPM Nanoscope Version IV atomik kuvvet mikroskobunun SPM kafası ve kısımları; (1) Lazer, (2) Ayna, (3) Manivela, (4) Eğik ayna, (5) Foto dedektör, (6) X-ekseni yönünde ayar kafası, (7) Y-ekseni yönünde ayar kafası, (8) ve (9) sırayla x ve y eksenlerinde lazer ayar kafaları, (10) ve (11) sırayla x ve y eksenlerinde görüntü eksenleri ayar kafaları

AFM de üç temel mod mevcuttur. Biri kontakt moddur ve bu modda tarama ucu numune yüzeyi ile sabit bir kontakt halindedir, yüzey yüksek olasılıkla ölçüm sırasında zarar görür. İkincisi kontakt olmayan moddur ve adından da anlaşılacağı üzere yüzeye kontağa geçmeden ölçüm alır. Bu modda manivela çok küçük genlikte salınım yapar. Prob yüzeye yaklaştıkça, yüzeydeki atomlar ile tarama ucu arasında uzun menzilli kuvvetler (van der Waals ve elektrostatik kuvvetler) oluşur. Bu da manivelanın frekansında dedekte edilebilir bir kaymaya yol açar. Ancak hava ortamında ölçüm alınıyorsa her yüzeyde mevcut olan kayda değer bir su tabakası muhtemelen van der Waals kuvvetlerinin menzilinden daha

kalın olacaktır ve ölçümü zorlaştıracaktır. Üçüncüsü ise manivelanın yine kontakt olmayan moddaki gibi salınım yaptığı tıklama modudur. Tıklama modunda iken manivela rezonans frekansına yakın bir değerde osile olur. Osilasyon numune yüzeyine yakın yerde olursa prob, numune yüzeyine seri şekilde tutunur ve ayrılır. Yüzey tarandıkça manivelanın osilasyon genliği farklı topografik bölgeyle karşılaştıkça değişecektir [84].

Yüzeydeki yükseklik değişimleri hakkında en genel bilgiyi ortalama pürüzlülük değeri (Ra) verir. Bunun yanında tarama yapılan alan içindeki yüzeyin, pürüzlülük dışında ortalama tane boyutu ve ortalama tane yüksekliği gibi özellikleri de önemlidir ve yüzeydeki tane yapısının nasıl değiştiği hakkında fikir edinilmesine olanak tanır.

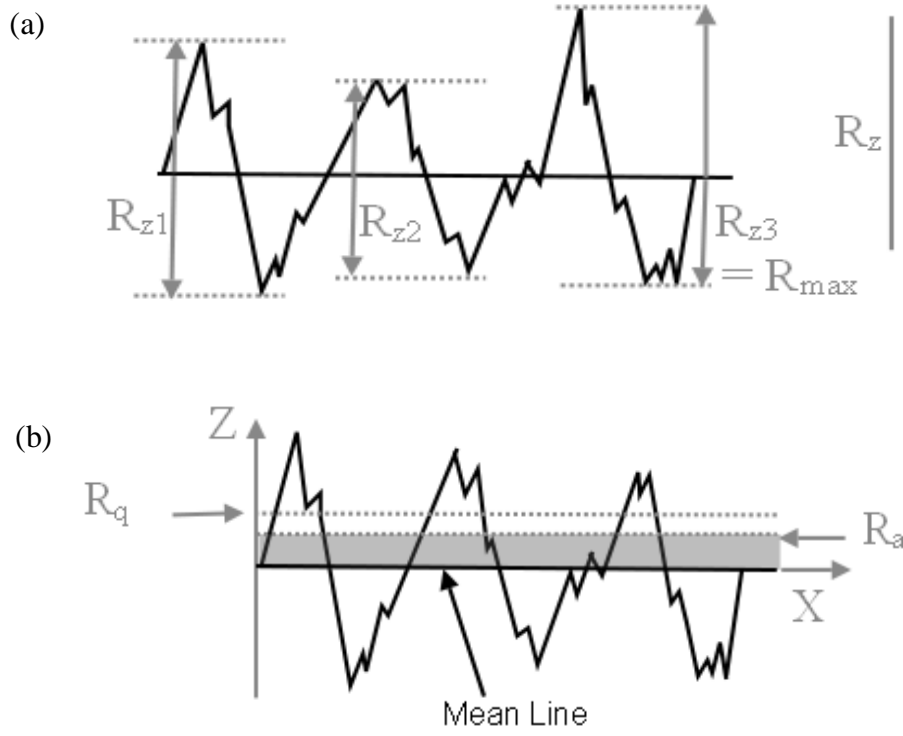
Pürüzlülük yüzeyde bulunan yüksek ve alçak noktaların hep beraber hesaba katılarak ortalama değişimlerini verir. Ortalama pürüzlülük, tüm pürüzlülük değerlerinin mutlak değerinin aritmetik ortalamasını verirken (X-ksenine göre tüm yükseklik ve derinlikler), RMS pürüzlülüğü ortalama pürüzlülük değerlerinin ortalama karekökünü verir ve az bir miktar Ra değerlerinden büyüktür (bkz. Şekil 5.4a). Bu iki değer denklem (6.1) ve (6.2) de gösterildiği gibi hesaplanır:

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j| \quad (6.1)$$

$$Rq = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{N}} \quad (6.2)$$

burada Z_i ve Z_j , Z değerleri, N ise ölçüm alanı içindeki ölçüm noktalarının sayısını belirtmektedir.

Daha iyi anlaşılması için bahsedilen yükseklik ve pürüzlülük değerlerinin (Ra ve Rq) gösterimi sırasıyla Şekil 6.5 (a) ve (b) de verilmiştir [85].



Şekil 6.5. (a) Z-yükseklik ve Rmax (b) Ra ve Rq pürüzlülük değerlerinin ölçüm eksenleri (z-x) üzerinde gösterimi [85].

6.4. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

Yapısal karakterizasyonun ilk aşamasında X-ışını kırınım tekniği ile 2θ ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler Bruker D8 Advance marka XRD cihazında, $2\theta=10-70^\circ$ ölçüm aralığında, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 0.02° lik kademelerle, 3 saniyelik kademe sürelerinde gerçekleştirilmiştir. X-ışını kaynağı Cu-K α ($\lambda=0.154056\text{nm}$) dır.

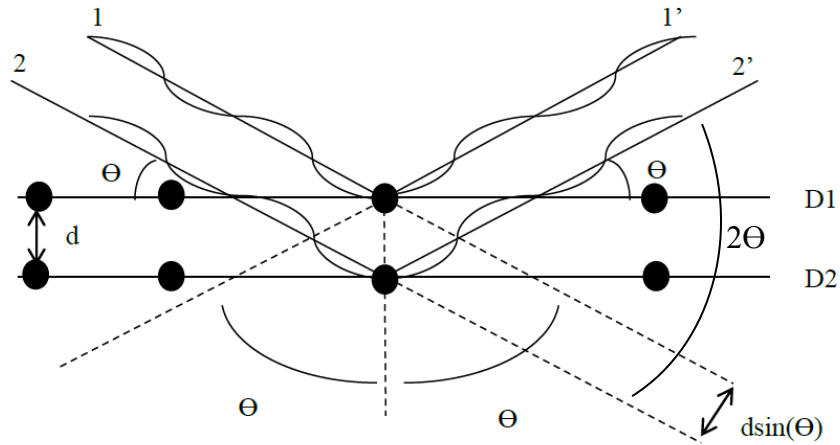
X-ışını kırınımı tekniği, aralarında d kadar mesafe bulunan paralel D1 ve D2 düzlemleri üzerine bir X-ışını gönderildiğinde ışık demetlerinin bu düzlemlerle bir θ açısı yaparak yansımaya dayanır (bkz. Şekil 6.6). 1 den 1' ve 2 den 2' ne kadar olan yol uzunluğu farklı dalga boylarının bütününe eşittir. Bragg yasası olarak ta bilinen bu ilişki aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6.3)$$

burada d düzlemler arası mesafe, Θ yansıma açısı, λ gönderilen ışının dalgaboyu ve n bir sabittir.

Gelen ve yansıyan (veya kırılan) demetler cinsinden tanımlanan yansıma sürecinde bu demetlerin her biri sabit bir kristal düzlemi ile Θ açısı yapar. Yansıma, gelen demete göre Θ açısında bulunan düzlemlerden oluşur ve gelen demetten 2Θ açısında bir yansıma oluşturur.

h, k, l indisleri ile tanımlanan mümkün d aralığı, birim hücrenin şekli ile belirlenir. Bu sebeple yansımaları elde ettiğimiz 2Θ değerleri birim hücrenin boyutları ile belirlenir. Ancak yansımaların şiddetleri, elektronların birim hücredeki dağılımları ile ilgilidir. En yüksek elektron yoğunluğu atomların etrafında bulunur. Bu sebeple şiddet, ne tür bir atoma sahip olduğumuzla ve bu atomun birim hücredeki konumu ile ilgilidir. Yüksek elektron yoğunluğuna sahip düzlemler güçlü biçimde yansırken düşük elektron yoğunluğuna sahip düzlemler zayıf şiddete sahip olacaktırlar.



Şekil 6.6. X-ışını kırınımı olayını gösteren çizim; siyah noktalar atomları temsil ederken D1 ve D2 ile işaretli çizgiler atomik düzlemleri göstermektedir, düzlemler arası mesafe, Θ yansıma açısı, 1 ve 2 gelen ışınlar iken 1' ve 2' de yansıyan ışınları temsil etmektedir

6.5. Raman Spektroskopisi

Vanadyum oksit ince filmlerin kimyasal yapısı hakkında fikir edinmek amacıyla her iki altlık üzerine kaplanan tavllanmış ve tavlınmamış filmlerin Raman ölçümleri Bruker Senterra marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçüm $101-4477\text{cm}^{-1}$ dalga sayısı ölçüm aralığında yapılmış olup ölçümler için 532nm dalga boylu, 20mW gücünde lazer kullanılmıştır. Kullanılan yazılım Opus'tur. Pik pozisyonlarının belirlenmesinde Origin Pro 8 programının spektroskopi analizinden yararlanılmıştır.

Raman spektroskopisi, temelde güçlü bir monokromatik lazer ışınının numune yüzeyine gönderilmesi ve numune tarafından absorbe edilmeyen ve numuneden geçip gitmeyen ışınların, yani numune yüzeyinden yansıyan belirli dalgaboylarındaki ışınların şiddetinin ölçümüne dayanır. Bir moleküle monokromatik bir ışın demeti gönderildiğinde, ışının büyük bir kısmı elastik olarak saçılır ve çok şiddetli, tek bir pik verir, bu olay Rayleigh saçılması olarak bilinir. Işının inelastik olarak saçılması ise Raman saçılması olarak adlandırılır. Şekil 6.7 de kullanılan Raman spektroskopi cihazının kısımları gösterilmiştir.



Şekil 6.7. Kullanılan Bruker Senterra Raman spektroskopi cihazının kısımları

Cihaz temel olarak numuneye yüzeyini görüntülemeyi ve yüzeye yaklaşmayı sağlayan bir kamera, ışın göndermek için bir lazer kompartmanı ve x, y ve z doğrultularında numunenin hareket etmesine olanak tanıyan, numunenin yerleştirildiği numune hücresinden oluşmaktadır.

Raman saçılmasında, numune yüzeyine gönderilen dalgaboyu bilinen ışın, üzerine düştüğü molekül ile etkileşir. Etkileştiği molekülden saçılan ışının enerjisi, gönderilen ışının enerjisinden farklı olacaktır. Bu fark ta molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farklarına eşittir. Dolayısıyla gönderilen ışının dalgaboyu ile saçılan ışının dalgaboyu arasında Raman kayması olarak ta bilinen bir fark oluşacaktır. Bu durumdan faydalanılarak moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilir. Bu yöntem de Raman spektroskopisi adını alır.

Raman spektroskopisinin temel kuralları IR spektroskopilerinde kullanılanlarla aynıdır ve dalga sayısı, Fourier dönüşümü ile diatomik moleküller için aşağıdaki denklemler vasıtasıyla hesaplanır:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \quad (6.4)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k/\mu} \quad (6.5)$$

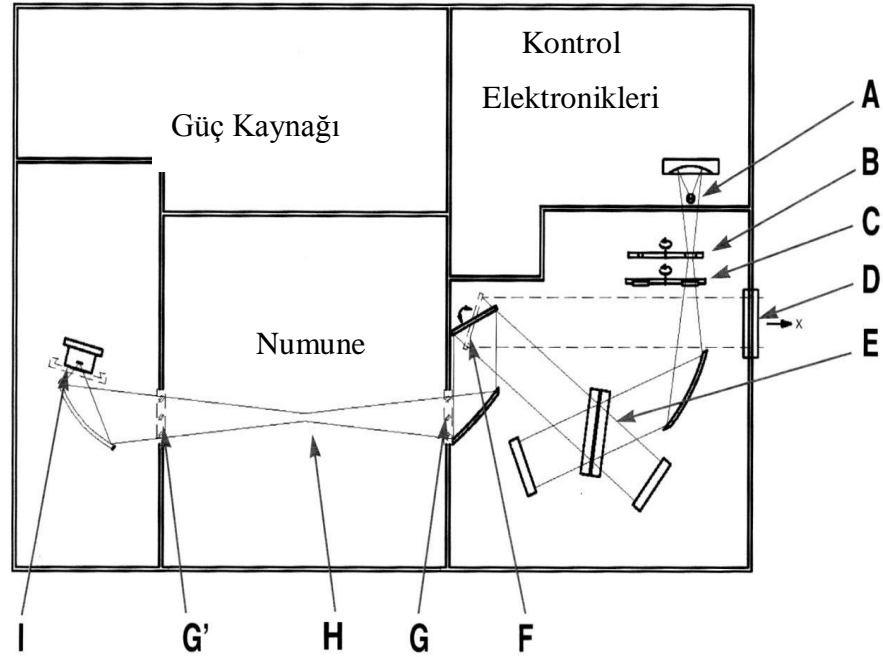
$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (6.6)$$

burada v frekans, $\bar{\nu}$ dalga sayısı, k bağ kuvvet sabiti, c ışık hızı m_1 ve m_2 her bir atomun kütlesi ve μ indirgenmiş kütedir.

Raman çizgilerinin bulunduğu frekanslar malzemeler için karakteristiktir ve materyalin kompozisyonu hakkında bilgi verir. Raman piklerinin frekanslarındaki değişimler stres/zor halleri ya da safsızlıklar, pikin polarizasyonu kristal simetri ve yönelimi, pik genişliği kristal kalitesi ve pikin şiddeti de materyal miktarını tespit etmede kullanılır.

6.6. FT-IR Spektroskopisi

Raman ölçüm sonuçlarını tamamlamak ve SiO₂ amorf cam altlık üzerine kaplanmış VO_x ince filmlerin, solar radyasyonun IR bölgesindeki davranışını incelemek ve kimyasal yapı hakkında fikir edinmek amacıyla orta kızıl ötesi bölgede (MIR) 400-4000cm⁻¹ dalga sayısı (2.5-25µm dalga boyu) aralığında geçirgenlik ölçümleri Bruker Tensor 27 FT-IR cihazında alınmıştır. Ölçüm çözünürlüğü 4cm⁻¹, tarama sayısı 32 olarak belirlenmiştir. Kullanılan yazılım Opus' tur. Si/SiO₂ üzerine yapılan kaplamalardan alınan ölçümlerin sonuçlarında yüksek gürültü gözleendiği ve vanadyum oksidin muhtemel piklerini perdelediği için filmlerden ölçüm alınamamış ve sonuçlara eklenememiştir. FT-IR tekniğinin çalışma prensibi Şekil 6.8 de verilmiştir. Kullanılan cihazda dalga bölücü olarak KBr ve cıva-kadmiyum-tellürid (MCT) dedektör kullanılmaktadır.



Şekil 6.8. Tensor 27 IR demeti yolunun optik düzeneğinin sırasının şematik gösterimi, (A) MIR kaynağı, (B) aralık tekerleği, (C) filtre tekerleği, (D) çıkış portu, (E) dalga bölücü, (F) değişken ayna, (G) numune kompartımanı penceresi (KBr), (G) opsiyonel pencere, (H) numune tutucu/numune hücresi, (I) dedektör standart, döttere edilmiş tri-glisin sülfat (DTGS) [86]

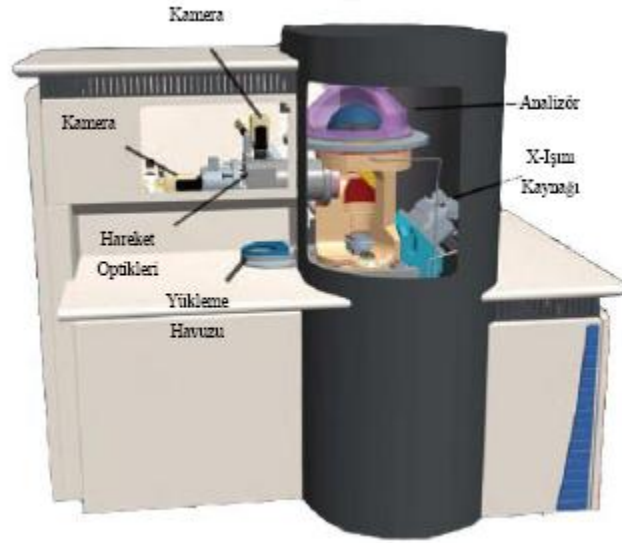
FT-IR tekniğinde de prensip numune yüzeyine, bir lazer ışın kaynağından gönderilen ışının düşürülmesine dayanır. Ancak Raman spektroskopisinin aksine bu teknikte ışın kaynağı tek bir dalgaboyuna sahip değildir. Orta kızıl ötesi (MIR) bölgede dalgaboylarına sahiptir. Bir diğer fark ta numune yüzeyinden yansıyan değil de, numune tarafından absorbe edilen ışın dedekte edilir ve frekansın dalga sayısının bir fonksiyonu olarak grafiği elde edilir. Gönderilen ışının frekansı molekülün kendi titreşim frekansına eşit olursa, ışın bağ ile etkileşime girer ve molekül tarafından absorbe edilir. Her materyal kendine özgü kompozisyonu nedeniyle farklı dalgaboylarında farklı miktarlarda ışık absorbe eder ve hemen hemen her materyal için özgündür. Sadece polar bağlar IR radyasyonu absorbe eder ve IR aktif olarak adlandırılırlar. Diğer bağlar ise IR inaktiftir. FT-IR spektroskopisinde de (6.4), (6.5) ve (6.6) ile verilen eşitlikler kullanılarak dalga sayısı hesaplanır. Genel olarak Raman spektroskopisini tamamlamak amacıyla kullanılır ve moleküldeki bağ yapıları hakkında bilgi verir.

6.7. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

Vanadyum oksit ince filmlerin yapısal karakterizasyonunun desteklenmesi amacıyla XPS ölçümleri Thermo K-Alpha Monochromated High-Performance XPS Spectrometer cihazında gerçekleştirilmiştir. X-ışını kaynağı olarak Al K α (1486.6eV) ve genel spektrum için 150eV, kaplamanın detaylı spektrum analizleri için ise 30eV luk enerji kullanılmıştır. Spektrumun kalibrasyonu her numunede ya da ortamda zaten var olan C1s (\approx 284eV) pik pozisyonuna göre yapılmıştır. Kullanılan yazılım Advantage XPS, detaylı spektrum analizi için kullanılan regresyon modeli Shirley arkaplanı'dır.

Gerçekleştirilen tarama alanı 400 μ m x 400 μ m dir. XPS ölçümü sadece tavlammamış Si/SiO₂/VOx numune için yapılmış ve filmin tavlama işleminden önceki yapısı hakkında Raman ve FT-IR spektrumlarından elde edilen bilgiler ile karşılaştırılmak için kullanılmıştır. Kullanılan XPS cihazının düzeneği Şekil 6.9 da verilmiştir.

XPS analizinde numune, bir vakum ortamında genelde Mg K α (1253.5eV) ya da Al K α (1486.6eV) olan monokromatik X-ışınlarına maruz bırakılır ve bu ışınlar yüzey bölgesindeki atomlarla etkileşerek, fotoelektrik etki ile elektronların yayımlanmasına neden olurlar. Yayımlanan elektronlar kinetik enerjileri vasıtasıyla ölçülür ve element karışımının spektrumu elde edilir. Spektrumdaki temel pikler yaklaşık olarak özgün bileşenlerin piklerinin toplamıdır. Spektrum, sabitlenmiş, küçük enerji aralıklı elektron bağlanma enerjisine karşılık elektron sayısı olarak gösterilir. Elektronların katı içerisindeki ortalama serbest yolu çok kısa olduğundan dedekte edilen elektronlar sadece en üstteki birkaç tabakadan gelen elektronlardır. Kantitatif veri pik yüksekliği ya da pik alanlarından, kimyasal hallerin belirlenmesi de belirli spektral özelliklerin yanı sıra pik pozisyonları ve ayrıklıklarının tam ölçümünden yapılabilir.



Şekil 6.9. Kullanılan Thermo K-Alpha Monochromated High-Performance XPS cihazı düzeneği

Bağlanma enerjisi, fotoelektron atomu terk ettikten sonraki son hal ile ilk hal arasındaki enerji farkı olarak görülebilir. Her elementin eşsiz bir seri bağlanma enerjisi olduğundan, XPS yüzeydeki elementlerin konsantrasyonunu belirlemede kullanılabilir. Bağlanma enerjisi şu denklemden hesaplanır:

$$K.E. = hv - B.E. - \phi_s \quad (6.7)$$

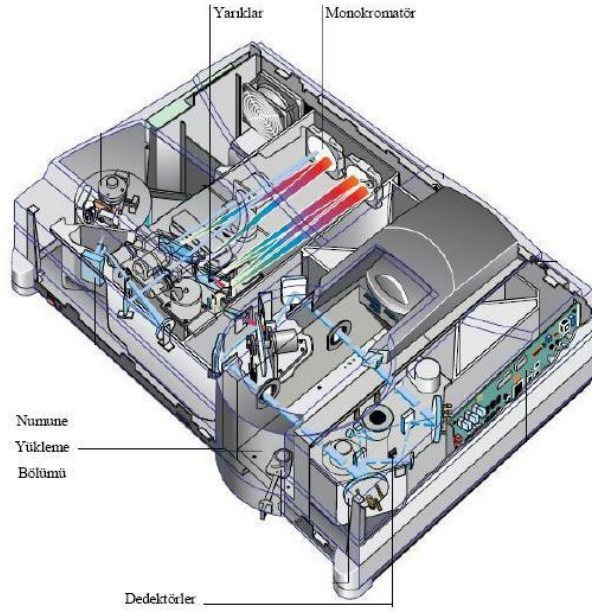
burada K.E. elektronun kinetik enerjisi, hu foton enerjisi, B.E. elektronun geldiği atomik orbitalin bağlanma enerjisi ve O_s spektrometre iř fonksiyonudur.

Elementel bağlanma enerjisindeki değişimler (kimyasal kaymalar) bileşiklerin polarizabilitesi ve kimyasal potansiyelindeki kaymalardan ileri gelir. Bu kimyasal kaymalar analiz edilen materyalin kimyasal halini belirlemede kullanılır.

6.8. UV-Vis-NIR Spektrofotometri Ölçümleri

Vanadyum oksit ince filmlerin ultra viyole (UV), görünür bölge (Vis) ve yakın kızıl ötesi (NIR) bölgede numunenin geçirgenliğinin belirlenmesi ve optik özelliklerinin karakterizasyonu için Cary 5000 UV-Vis-NIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Gerçekleştirilen ölçüm aralığı 200-3300nm dir ve 0.01nm adımlarla ölçüm alınmıştır. Bu teknik te, Si/SiO₂ üzerine kaplanan filmlerden, altlık materyalinin yeterince geçirgen olmaması sebebi ile ölçüm alınamamasından dolayı sadece SiO₂ amorf cam altlık üzerine kaplanan filmler için kullanılmıştır. Spektrumların elde edilmesinde Cary WinUV yazılımı kullanılmıştır. Kullanılan cihaz ve kısımları şekil 6.10 da verilmiştir.

Cihaz temel olarak monokromatik işığı numune yüzeyine gönderen bir monokromatör çiftinden, işının geçmesi için ayarlanabilir yarıklardan ve dedektörlerden oluşur. Işının numune üzerine gönderilmesinden sonra numune molekülleri, moleküldeki mümkün elektronik geçişlere uyan enerjiye sahip işığa maruz kaldıklarında (yani uygun dalgaboylarında işık numune yüzeyine düşünce), işık enerjisinin birazı numune tarafından absorblanır ve elektron daha yüksek enerjili orbitallere yükseltgenir. Optik bir spektrometre absorbsiyonun oluştuğu dalgaboylarını kaydederek absorbsiyon-dalgaboyu grafiğini verir.



Şekil 6.10. Kullanılan Cary 5000 UV-Vis-NIR cihazının bileşenleri

Bu çalışmada kullanılan cihazda diğer spektrofotometrelerin aksine üç değil iki adet dedektör bulunmaktadır. Normalde UV-Vis bölgesi için foto katlandırıcı tüpler (PMT: photomultiplier tube) kullanılır ve dedeksiyon aralığı 190-1000nm arasındadır. NIR bölgesi için ise iki adet dedektörden yararlanır. Bunlar ölçüm aralığı 700-1800nm olan indiyum galyum-arsenid (InGaAs) ve dedeksiyon aralığı 1600-3000nm olan kurşun sülfid (PbS) dedektörlerdir. Ancak Cary 5000 UV-Vis-NIR spektrofotometresinde InGaAs yerine 2500nm dalgaboyunda devreye giren ve InGaAs dedektörün dedeksiyon aralığını da kapsayan kapasitede bir PbS dedektör kullanılmaktadır ve 700-800nm civarında dedektör UV-Vis bölgede dedeksiyon için PMT dedektör ile değişmektedir.

Bir ince filmin optik uygulamalarda kullanımını belirleyen en önemli faktörler materyalin optik absorpsiyon kenarı ve sonuç olarakta bant aralığıdır. Bu sebeple var olan materyallerin büyütülmesinin yanı sıra yeni materyalleri geliştirme olasılığı yıllardır çalışmaların odak noktasıdır [81].

Numunenin yüksek absorpsiyona sahip olduğu yer yani absorpsiyon kenarı vasıtasıyla absorpsiyon katsayısının numune yüzeyine gelen foton enerjisine göre değişimi, numunenin optik bant aralığı değerleri ve uyarılma katsayısının foton enerjisine göre değişimi hesaplanabilir.

Optik absorpsiyon katsayısıve denklem (6.8) den hesaplanmıştır:

$$\alpha = \frac{1}{t} \left(\ln \frac{1}{T} \right) = 2.303 \frac{A}{t} \quad (6.8)$$

buradakit film kalınlığı, T geçirgenlik ve α absorpsiyon katsayısıdır.

Optik bant aralığı (E_g) ise elektronik geçişlerde, valans ve iletkenlik bandı arasındaki minimum enerji farkına karşılık gelen aralık olarak tanımlanır [75].

Hem amorf hem de kristal yarıiletkenlerde temel absorpsiyon kenarı civarındaki absorpsiyon katsayısı foton enerjisine bağlıdır. Yüksek absorpsiyon bölgesinde, absorpsiyon katsayısı genel olarak foton enerjisinin bir fonksiyonu olan şu formülle verilir:

$$\alpha(\nu) = B(h\nu - E_g)^n / h\nu \quad (6.9)$$

burada B bir sabit (geçiş için olasılık faktörü), n elektronik geçişin doğasına bağlı olarak değişen bir katsayıdır ve $1/n = 2, 3, 3/2, 1/2$ değerlerini alır ve bu değerler sırasıyla indirekt izinli, indirekt yasaklı, direkt yasaklı ve direkt izinli geçişlere karşılık gelmektedir.

Bu formülden yola çıkılarak $(\alpha h\nu)^{1/n} - h\nu$ ye göre değişim eğrileriçizdirilip bu eğrilerin x-ekseninde $h\nu=0$ noktasını kestiği yere ekstrapolasyonu ile bant aralıkları elde edilir. Ek olarak materyalin hangi geçişe sahip olduğu α^2 ve $\alpha^{1/2}$ nin $h\nu$ ye göre grafiği çizdirilip eğrinin $\alpha=0$ a ekstrapoloasyonu yapılarak belirlenebilir. Eğer α^2 lineer bir çizgi veriyorsa geçişler direkt, $\alpha^{1/2}$ lineer bir çizgi veriyorsa geçişler indirektir.

Uyarılma katsayısı (k) ise denklem (6.10) dan hesaplanmıştır:

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (6.10)$$

bu denklemdeki k uyarılma katsayısı, λ ise gelen fotonun dalga boyudur.

Çoğu geçiş metali iyonları, spektrumun UV veya görünür bölgesinde absorpsiyon gösterirler, geçiş metallerinin spektral özellikleri, 3d ve 4d orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır. İlk iki geçiş metalleri serisindeki 18 elementin iyon ve kompleksleri, bu elementlerin tüm yükseltgenme basamaklarında olmasa bile birinde görünür ışığı absorblama eğilimindedirler. Sonuçta absorbe edilen dalgalı boyları dışındaki ışık, materyale kendine özgü rengini kazandırır. Işığın absorbe edilmesi sonucu oluşan renkler Tablo 6.1 de verilmiştir.

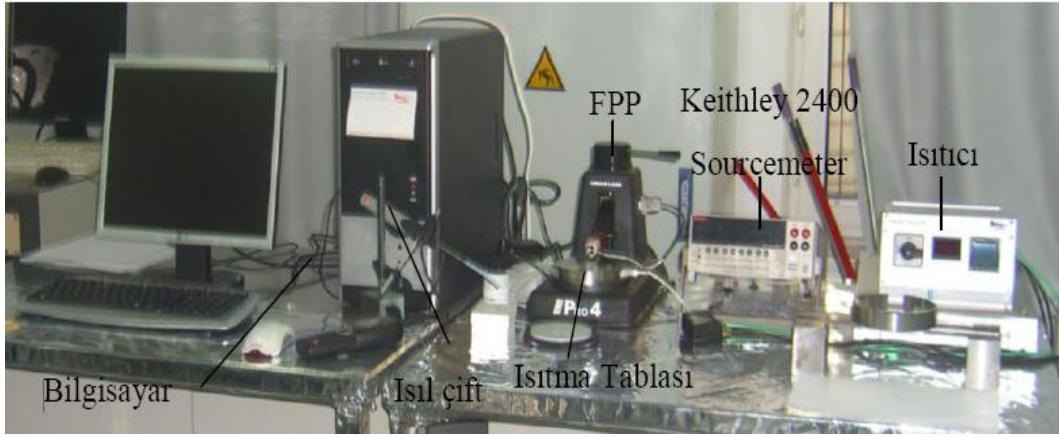
Tablo 6.1. Absorbe edilen dalgalı boyuna göre materyallerin gösterdiği renkler

Absorbe Edilen Işığın Dalgalı boyu(nm)	Absorbe Edilen Renk	Görünen Renk
220-380	---	---
380-440	Menekşe	Sarı-yeşil
440-475	Mavi	Sarı
475-495	Yeşil-mavi	Portakal
495-505	Mavi-yeşil	Kırmızı
505-555	Yeşil	Mor
555-575	Sarı-yeşil	Menekşe
575-600	Sarı	Mavi
600-620	Portakal	Yeşil-mavi
620-700	Kırmızı	Mavi-yeşil

6.9. Dört Nokta Prob Tekniği

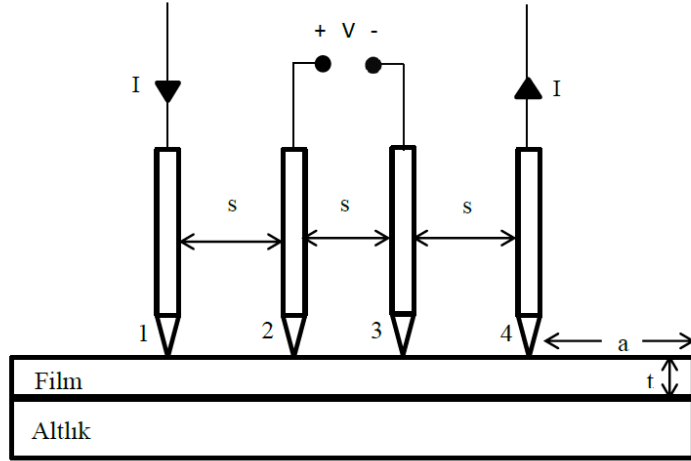
Vanadyum oksit ince filmlerin tabaka direnci, öz direnç ve TCR gibi elektriksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla numuneler Lucas Labs. Pro4 FPP cihazında 25-100°C arasında ısıtılıp, oda sıcaklığına soğumaya bırakılmış ve 0.05µA sabit akımda her 5°C’ de bir belirli sıcaklıklara karşılık gelen voltaj değerleri kaydedilmiştir. Kaydedilen değerler vasıtasıyla, Pro4 yazılımından elde

edilen oda sıcaklığındaki direnç ve öz direnç değerleri de kullanılarak her 5°C' de bir direnç ve öz direncin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiği tespit edilmiş ve sıcaklığa bağlı direnç değişimi eğrisinden TCR değerleri hesaplanmıştır. Ölçümler için 0.040inç mesafeli, 0.010inç yarıçaplı, 45gr yay basıncına sahip tungsten karpit prob, akım kaynağı ve voltaj ölçüm cihazı olarak Keithley 2400 Sourcemeter kullanılmıştır. Kullanılan ölçüm düzeneği Şekil 6.11 de verilmiştir.



6.11. Kullanılan Lucas Labs. Pro4 FPP cihazının ölçüm düzeneği

FPP tekniğinde prensip Şekil 6.12 de gösterildiği gibi altlık üzerine büyütülmüş bir ince filme aralarındaki mesafeler (s) eşit olan dört adet prob temas ettirilerek, dıştaki iki prob aracılığıyla filme verilen sabit bir akımda, içteki diğer iki probdan okunan voltaj değerleri vasıtasıyla filmin elektriksel karakterizasyonunun yapılmasıdır.



Şekil 6.12. Dört nokta prob ölçüm tekniği prensibini gösteren çizim (s: proplar arası mesafe, t: film kalınlığı, a: film dış kenarı ile en dıştaki proplar arası mesafe)

6.9.1. Direnç ve özdirenç ölçümleri

Bu teknikte asıl elde edilmesi planlanan değerler tabaka direnci ve özdirençtir. Bir ince filmdeki tabaka direncinden kasıt, belirli bir kalınlığa sahip film içerisinde homojen dağılmış film direncidir ve direnç ve özdirenç ile mukayese edilmemelidir.

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt} \quad (6.11)$$

$$R = \frac{\rho L}{t W} = R_S \frac{L}{W} \quad (6.12)$$

denklem (6.10) ve (6.11) eşitliklerinde R direnç, ρ özdirenç, R_S tabaka direnci, t tabaka kalınlığı, L uzunluk, W genişlik ve A enine kesit alanıdır.

Yazılıma ölçülecek numunenin şekli, boyutu ve kalınlığı girildikten sonra ölçümü alınacak yüzey ile propların temas etmesi sağlanır. Bundan sonra cihaz numune için en uygun akım değerini bularak proplar vasıtasıyla yüzeye uygulamaya başlar. Bu vasıtayla numunenin oda sıcaklığındaki R, ρ ve

voltaj/akım oranı (V/I) yazılım tarafından hesaplanır. Eğer eşit aralıklı problemler kalın bir materyal üzerine yerleştirilirse öz direnç

$$\rho = 2\Pi s(V/I) \quad t \gg s \quad (6.13)$$

olacaktır. Bunun tam tersi kalınlığı problemler arası mesafeden daha küçük olan materyaller için öz direnç

$$\rho = (\Pi t \ln 2)(V/I) \quad t \ll s \quad (6.14)$$

şeklinde verilir. Bu durumda ince filmler için R_S (6.14) ten hesaplanır

$$R_S = \rho/t = (\Pi t \ln 2)(V/I) = 4.532(V/I) \quad (6.15)$$

Problemler akımı film içerisinde dikey olarak değil de yatay olarak dağıtır ve bu sebeple metod iki boyutlu sistemler için çok kullanışlıdır, mesela ince filmler gibi. Tabaka direncinin birimi, direnç biriminin aksine “birim kare başına ohm” (Ω/\square) olarak verilir. Aslında $1\Omega/\square$ ’lik bir tabaka direnci boyut olarak 1Ω a eşit olmasına rağmen 1Ω luk hacimli bir materyalin direnci ile karıştırılmasını önlemek amacıyla bu notasyon daha çok tercih edilir.

6.9.2. Sıcaklığa bağlı direnç değişim katsayısı ve hesaplanması

İnce filmlerin kullanım alanlarına yönelik önemli elektriksel özelliklerinden biri de direnç değerlerinin 1°C sıcaklık başına ne kadar değiştiğini veren TCR yani direncin sıcaklığa bağlı değişim katsayısıdır. Diğeri ise aktivasyon enerjisidir (ΔE_a) ve elektronun komşu bölgeler arasında sekmesi için gereken enerji değeridir, yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerini incelemeyi sağlayan önemli bir parametredir [30]. Direncin sıcaklığa bağlı değişim katsayısı (TCR) ve aktivasyon enerjisi (6.16), (6.17) ve (6.18) eşitlikleri kullanılarak elde edilebilir.

yarı iletken teorisine göre [75] tabakadirenci ile aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki:

$$R_S = R_{S0} \exp\left(\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right) \quad (6.16)$$

denklemler ile verilir ve R_{S0} oda sıcaklığındaki tabaka direnci, k_B Boltzman sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır. Öte yandan TCR değerleri (6.16) daki formülden yola çıkılarak hesaplanır.

$$R_S^{-1} \left(\frac{dR_S}{dT}\right) \times 100 = \%TCR \quad (6.17)$$

Bu denklemler göre her bir sıcaklık değerine karşılık gelen hesaplanmış tabaka direnci değerleri sıcaklık değişimine bağlı bir eğri olarak çizdirilirse, eğim bize TCR değerini verecektir.

TCR (6.17) eşitliğinden hesaplandığında ve yine yarıiletken teorisine göre [75] aktivasyon enerjisi ile arasında (6.18) deki gibi bir ilişki bulunduğu göre sıcaklığa bağlı tabaka direnci değişimi eğrisinden bir kere TCR değeri hesaplandığında, bu eşitlik kullanılarak ve sabitler yerine konularak aktivasyon enerjisi bulunabilir.

$$R_S^{-1} \left(\frac{dR_S}{dT}\right) = -\left(\frac{\Delta E_a}{k_B T^2}\right) \quad (6.18)$$

bu formüldeki ΔE_a aktivasyon enerjisidir.

ΔE_a nın, yarıiletkenlerin farklı kristal yapıları için farklı anlamlara geldiğini söylemek gerekir. Amorf bir yarıiletken için ΔE_a bir elektronun komşu lokalize konumlara atlaması için gereken minimum enerji olarak algılanabilir. Kristalin bir yarıiletken için ΔE_a , iletkenlik bandının altından (E_C) Fermi seviyesine (E_F) kadar olan enerji farkıdır [75].

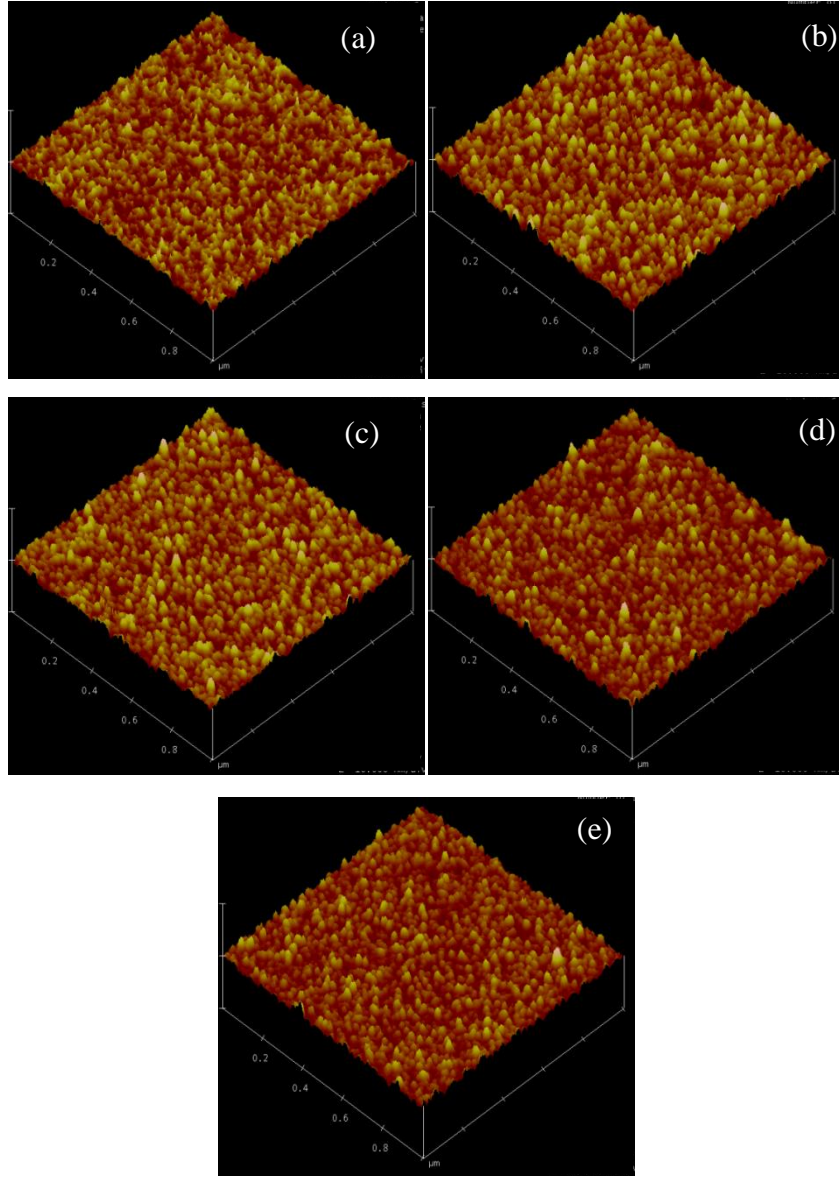
FPP tekniğinin tek dezavantajı problemlerin numune yüzeyi ile kontakt kurma zorunluluğundan dolayı, film yüzeyine zarar veriyor olmasıdır. Bu

dezavantajın dışında filmin 100°C ye kadar ısıtılıyor olması, ısıtma işlemi çok sık periyotlarda olmadığı sürece, filmin yapısında fark edilebilir bir değişime neden olmaz çünkü bu sıcaklık değeri altında faz dönüşümüne giren tek vanadyum oksit türü vanadyum dioksittir (VO₂) dir ve bu türün faz dönüşümü de filmin soğumaya bırakılması ile geri çevrilebilir. Bu sebeplerle FPP tekniği nano boyutlu ince filmlerin elektriksel karakterizasyonu için en uygun tekniklerden biridir. Bu çalışmada kullanılan cihaza ait problemler 120°C sıcaklıkta erimeye başladıklarından, prob tarafından numune yüzeyinden ölçülen sıcaklığın bu değeri geçmemesi gerekir. Bu sebeple ölçümlerde, numune yüzeyinden ölçülen sıcaklık değeri 100°C ye ulaştınca soğutma işlemine başlanmasına karar verilmiştir.

7. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

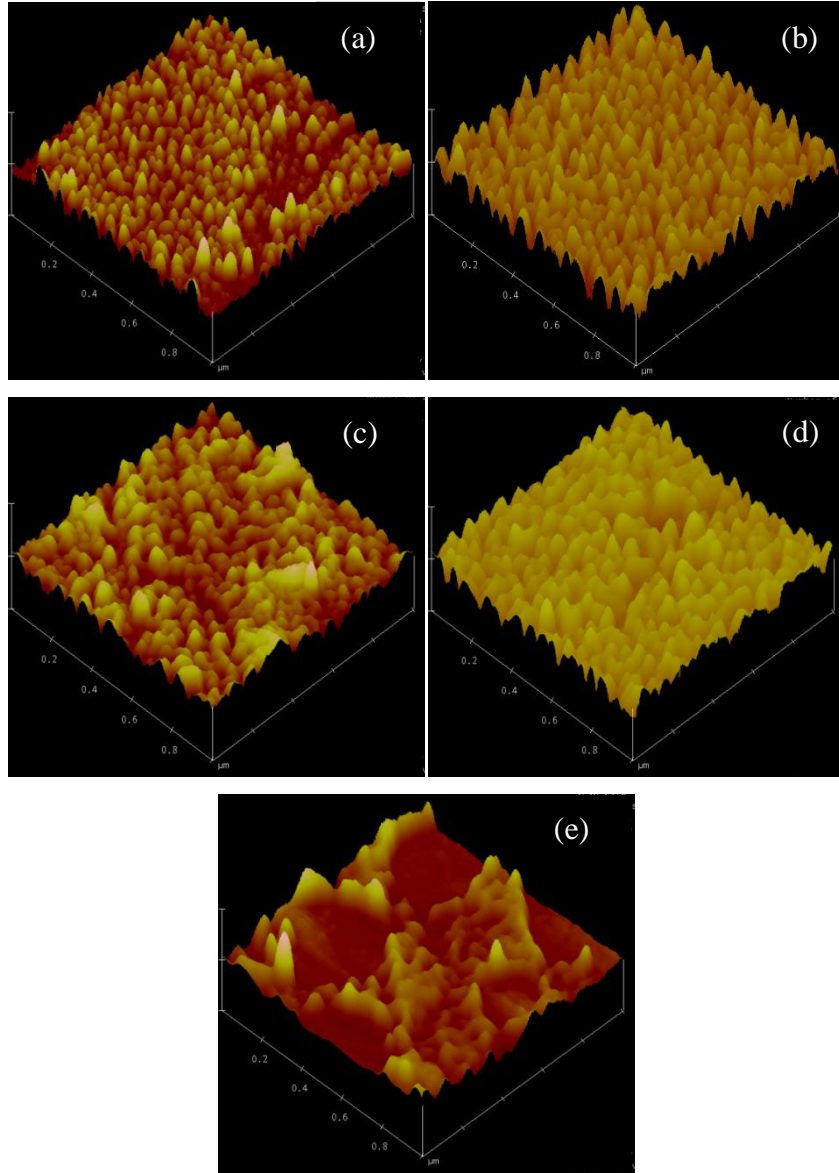
7.1. Topografik yapı

Si/SiO₂ üzerine kaplanmış, tavlınmamış film ile 75-230°C arasına tavlınmış filmlerin AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 7.1 de verilmiştir.



Şekil 7.1. Si/SiO₂ üzerine kaplanmış, (a) tavlınmamış VOx ince film ile (b) 75°C, (c) 135°C, (d) 180°C ve (e) 230°C sıcaklıklara 1 saat tavlınmış VOx ince filmlerin 1μm x 1μm lik AFM görüntüleri (Z=20nm)

Görüntüler $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ lik tarama alanında alınmıştır. Tavlanmamış numunenin yüzeyinde iğne benzeri yapılar mevcutken, 75°C de tavlama işleminden itibaren tüm tavlanmış VO_x ince filmin yüzeyindeki taneler daha yuvarlak, küre benzeri yapılar haline gelmiştir. SiO_2 amorf cam altlık üzerine kaplanmış, tavlanmamış film ile $75\text{-}230^\circ\text{C}$ arasına tavlanmış filmlerin $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ lik tarama alanında alınmış AFM görüntüleri ise Şekil 7.2 de verilmiştir.



Şekil 7.2. SiO_2 üzerine kaplanmış, (a) tavlanmamış VO_x ince film ile (b) 75°C , (c) 135°C , (d) 180°C ve (e) 230°C sıcaklıklara 1 saat tavlanmış VO_x ince filmlerin $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ lik AFM görüntüleri ($Z=20\text{nm}$)

SiO₂ amorf cam altlık üzerine büyütülen filmler için tavlammamış numunenin (T0) yüzeyi ile 75°C ye tavlammamış VOx ince filmin (T1) yüzeyindeki tane yapılarının hemen hemen benzer olduğu görülmüştür. 135°C de tavlama işleminden itibaren (T2) yüzeydeki tane sınırları kaybolmaya başlayarak daha geniş tanelerin oluşmaya başladığı ve T0 numunesine kıyasla pürüzlülüğün arttığı görülmektedir.

Si/SiO₂ ve SiO₂ amorf cam altlık üzerine kaplanmış, tavlammamış VOx ince filmler ile 75-230°C arasına tavlammamış filmlerin 1µm x 1µm lik tarama alanında alınmış AFM görüntülerinden elde edilen pürüzlülük ve tane özellikleri değerleri Tablo 7.1 de verilmiştir. Tüm ölçüm sonuçları (Ra, Rq, ortalama tane boyutu) tavlama sıcaklığı ve altlık olmak üzere iki üretim parametresine bağlı olarak gösterilmiştir. Ayrıca Rmax (maksimum pürüzlülük derinliği) ve ortalama tane yüksekliği değerleri de verilmiştir.

Elde edilen bu değerlere göre Si/SiO₂ üzerine büyütülmüş filmlerde ortalama pürüzlülük (Ra), tavlammamış A0 numunesi için 0.311nm iken diğer tüm numunelerde bu değerden daha yüksektir ve ≈0.37-0.39nm arasındadır. RMS pürüzlülüğü (Rq-root mean square) ise yine A0 numunesi için 0.389nm iken tavlama işlemlerinden sonra diğer numuneler için ≈0.465-0.5nm arasında değişmektedir. SiO₂ amorf cam altlık üzerine büyütülen tavlammamış film T0 için Ra değeri 1,79nm ve Rq değeri 2.2nm iken diğer numuneler için bu değerler sırasıyla ≈1.74-2.39nm ve ≈2.17-2.85nm arasında değişmektedir. Ancak bu durum için Si/SiO₂/VOx filmlerden farklı olarak 135°C ye tavlammamış filmin pürüzlülük değerlerinin tavlammamış numunenin değerlerinin altına düştüğü gözlemlenmiştir.

Isıtma sürecinde filmin sıcaklığı artar, bu da filmdeki iyon veya moleküllerin mobilitesini artırır. Molekül veya iyonların hareketleri kristalizasyonu indükleyebilir ve filmin yüzey morfolojisi değişebilir [11]. 75°C ye tavlammamış filmde Ra ve Rq değerlerin beklenenden yüksek çıkması VOx filmin yapısının bu sıcaklıkta henüz kristalleşmeye başladığına işaret etmektedir. Aynı zamanda filmlerde tane boyutu ve pürüzlülük değişimlerinin en düşük sıcaklıkta tavlama işleminden itibaren başlaması, filmlerde 75°C sıcaklığa tavlammadan itibaren film içinde atomların difüzyonunun başladığı anlamına gelmektedir.

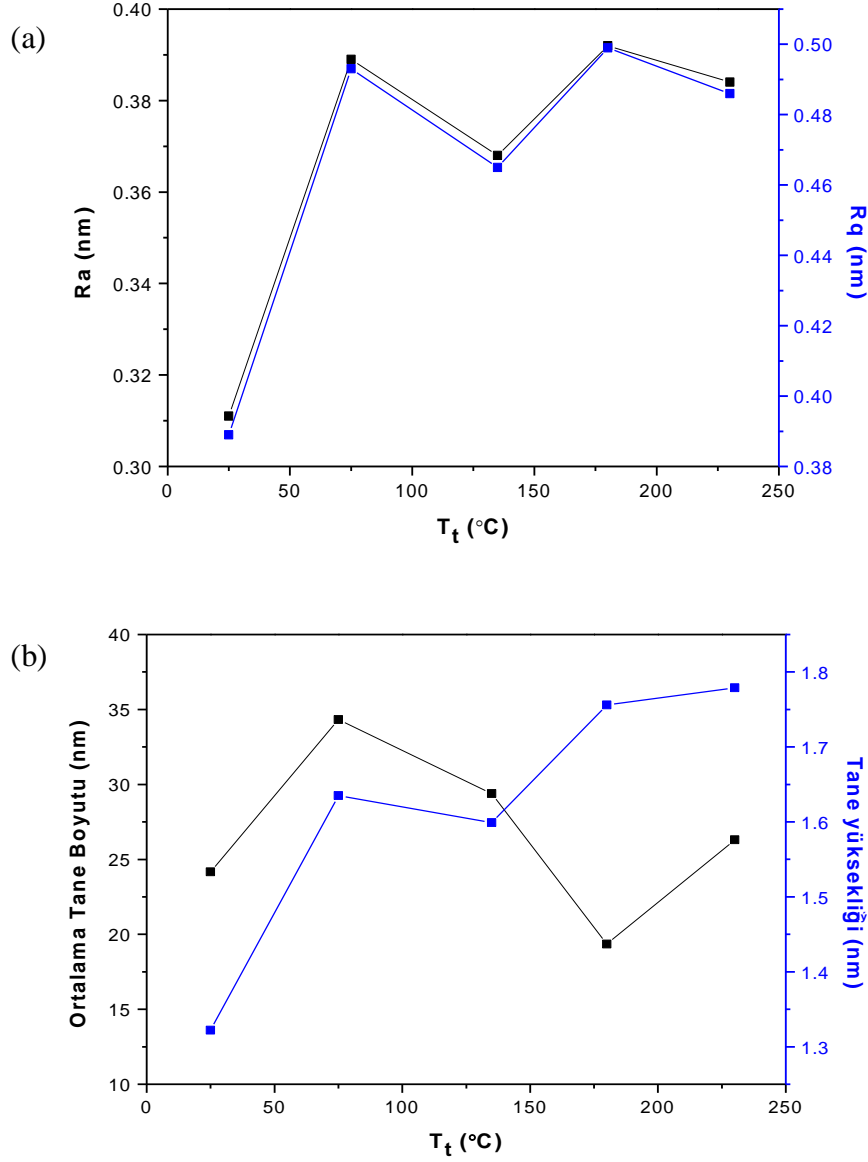
Tablo 7.1. 1µm x 1µm lik tarama alanında elde edilen AFM görüntülerinden elde edilen Ra, Rq, Rmax, ortalama tane boyutu ve ortalama tane yüksekliği değerlerinin farklı altlık ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişimini veren tablo

Numune Adı (Altlık SiO ₂)	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Ra (nm)	Rq (nm)	Maksimum Pürüzlülük Derinliği Rmax (nm)	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Ortalama Tane Yüksekliği (nm)
T0	Tavlanmamış film	1.79	2.2	18.7	53.713	8.201
T1	75	2.39	2.85	18.0	32.184	9.981
T2	135	1.74	2.17	18.3	57.536	7.168
T3	180	2.05	2.57	27.6	38.934	9.285
T4	230	-	-	-	-	-

Numune Adı (Altlık Si/SiO ₂)	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Ra (nm)	Rq (nm)	Maksimum Pürüzlülük Derinliği Rmax (nm)	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Ortalama Tane Yüksekliği (nm)
A0	Tavlanmamış film	0.311	0.389	3.40	24.168	1.322
A1	75	0.389	0.493	3.98	34.322	1.635
A2	135	0.368	0.465	4.04	29.382	1.599
A3	180	0.392	0.499	4.91	19.354	1.756
A4	230	0.384	0.486	4.90	26.312	1.779

Bu filmler için ortalama tane boyutu ki tane boyutundan kasıt tanelerin genişlikleridir, tavlama sıcaklığına bağlı olarak düzenli bir artış veya azalış göstermemektedir. Tablo 7.1 den, A1 numunesinin tane boyutunun diğer Si/SiO₂/VO_x numuneler arasında en yüksek değere sahip olduğu açıkça görülebilir (34.322nm). Tavlanmamış numuneye göre tane boyutu nispeten daha küçük olan sadece A3 numunesidir (19,354nm). Numunelerin ortalama tane yükseklikleri tavlama sıcaklığına bağlı olarak kademeli biçimde artmakta ancak yine A1 numunesi sıralamayı bozmaktadır. Bu numunenin ortalama tane yüksekliği ise 1.635nm olarak ölçülmüştür. Durumun daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 7.3 (a) da Si/SiO₂/VO_x filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı Ra ve Rq değerleri ile Şekil 7.3 (b) de ortalama tane boyutu ve ortalama tane yüksekliği

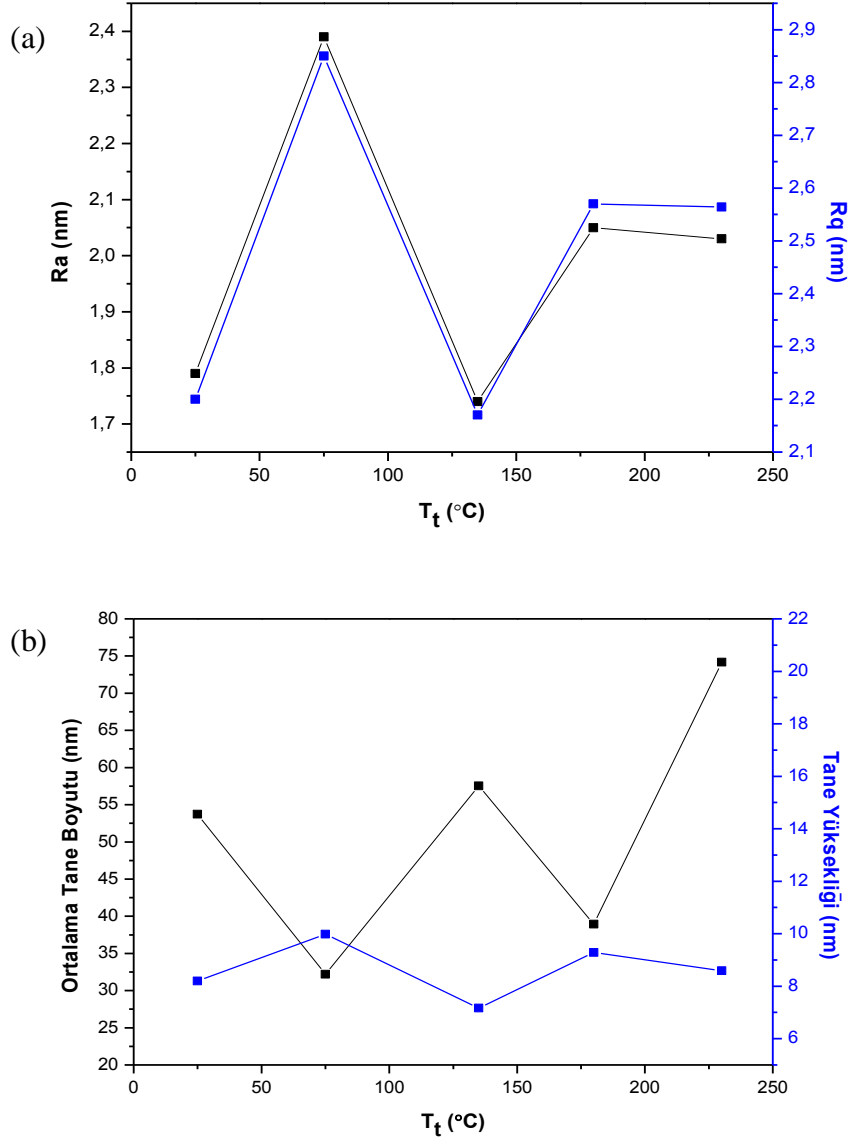
değerlerinin tavlama sıcaklığına (T_t) bağlı olarak değişimini gösteren grafikler verilmiştir.



Şekil 7.3. Si/SiO₂/VO_x filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı (a) R_a ve R_q değerleri ile (b) ortalama tane boyutu ve ortalama tane yüksekliği değerlerinin değişimini gösteren grafikler

SiO₂/VO_x filmler için de R_a ve R_q değerlerinin maksimuma ulaştığı tavlama sıcaklığı 75°C dir. Ortalama pürüzlülük R_a , 75°C ye tavllanmış T1 numunesi için 2.39nm iken R_q ise 2.85nm dir ve değerler arasında maksimumdur. Aynı numune için ortalama tane yüksekliği de maksimum değerdeyken ortalama

tane boyutu tüm tane boyutu değerleri arasında en küçük değere sahiptir. SiO₂/VO_x filmler için de Ra-Rq-T_t eğrileri ile ortalama tane boyutu-ortalama tane yüksekliği-T_t değişimini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 7.4 (a) da ve Şekil 7.4 (b) de verilmiştir. Bu grafiklere T4 numunesine ait verilerde eklenmiştir.



Şekil 7.4. SiO₂/VO_x filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı Ra ve Rq (a) değerleri ile ortalama tane boyutu ve ortalama tane yüksekliği değerlerinin değişimini gösteren grafikler

Si/SiO₂ üzerine kaplanmış numunenin 75°C tavlama sıcaklığı için en büyük ortalama tane boyutu değerini verdiğini hatırlayacak olursak (bkz. Tablo

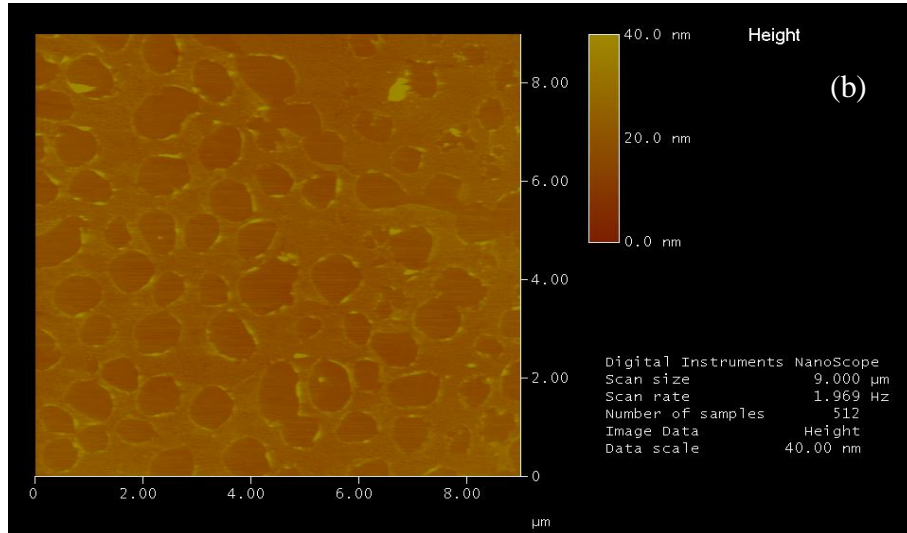
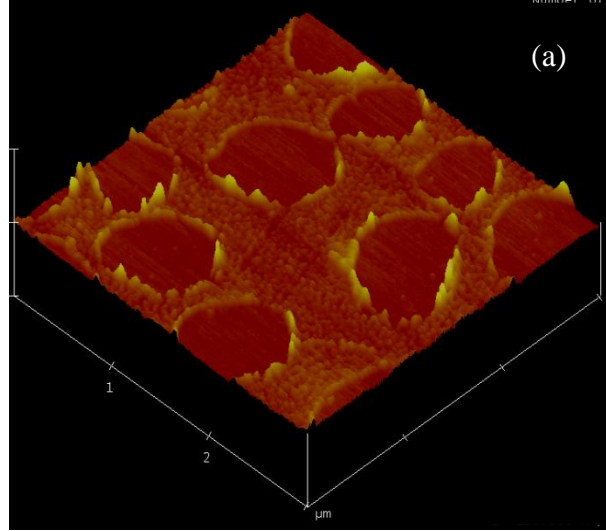
7.1), SiO₂ amorf cam altlık üzerine kaplanmış bu numunede tane boyutunun küçülürken ortalama pürüzlülüğün artışı SiO₂ amorf cam ve Si/SiO₂ altlıkların farklı kalınlıklarından ve farklı ısı iletim katsayılarından kaynaklandığı düşünülebilir.

Ortalama tane boyutunun da beklenenin aksine nispeten yüksek olması ısıtma nedeniyle film-altlık ara yüzeyinde termal stres oluşması ve bu stresin daha büyük parçacık oluşmasına ve film yapısının gevşemesine yol açmasıyla açıklanabilir, fakat bu tip gözlemler çok yüksek tavlama sıcaklıklarında, çok uzun süre tavlanan filmler için rapor edilmiştir [48].

Şekil 7.2 (e) deki sivri yükselteler ve derin çukurlar SiO₂ amorf cam altlık üzerine kaplanan VO_x ince filmin 230°C tavlama sıcaklığına dayanamadığı ve kısmen çözüldüğünü göstermektedir. Film yüzeyinin genel görüntüsünün daha net anlaşılabilmesi açısından Z=100nm skalada, 3µm x 3µm lik tarama alanında alınmış AFM görüntüsü Şekil 7.5 (a) da ve Z=40nm skalada, 9µm x 9µm lik tarama alanında alınmış 2-boyutlu başka bir görüntüde Şekil 7.5 (b) de verilmiştir. Yüksek sıcaklık dolayısıyla film yüzeyinde yaklaşık 500nm çaplı geniş çukurların açıldığı gözlenmiştir. Çözünmüş yüzey ile halen film kaplı yüzey arasında yaklaşık 5nm lik bir yükselti farkı ölçülmüştür. Film yüzeyinden yaklaşık 5nm lik bir film tabakasının 230°C sıcaklığa tavlama işlemi sırasında tamamen kalktığı anlaşılmaktadır.

Genel olarak maddeler ısıtılınca, sıcaklık değişimine bağlı olarak boyutları her yöne doğru genişler ya da küçülür. Bu durum maddenin termal genleşme katsayısı ile ilgilidir. Filmdeki bu çözünmenin de altlık-film termal genleşme katsayısı uyumsuzluğundan kaynaklandığı düşünülebilir. Daha sert olan maddelerin termal genleşme katsayıları daha küçük, dolayısıyla ısı değişimlerine karşı duyarlılığı daha azdır. Silisyum için lineer termal genleşme katsayısı 3x10⁻⁶/K ve SiO₂ amorf camın lineer termal genleşme katsayısı 0.59x10⁻⁶/K civarındayken, vanadyum oksitler için bu katsayı 1-5x10⁻⁵/K civarında yani neredeyse 10 kat daha yüksektir [14, 26]. Bu durumda VO_x ince filmin ısıya karşı SiO₂ amorf cam ve Si/SiO₂ altlıklardan daha az dayanıklı olması beklenir. Si/SiO₂ üzerine kaplanmış ve 230°C sıcaklığa tavllanmış numunede çözünme gözlenmezken, SiO₂ amorf cam altlık üzerine kaplanmış ve 230°C ye tavllanmış

numunenin yüzeyinde çözünmeler oluşması beklenmeyen bir durumdur ve ancak şu şekilde açıklanabilir: SiO₂ amorf cam altlığın diğer altlıktan neredeyse 10 kat daha kalın olması nedeni ile hacimsel genişleme katsayısı süreçte etkin duruma geçmiş olabilir ve VO_x- SiO₂ amorf cam altlık arasında strese yol açmış olabilir. Bu da film yüzeyinin gerilerek yırtılmasına neden olabilir.



Şekil 7.5. SiO₂ üzerine kaplanmış ve 230°C ye tavllanmış filmin (a) 3µm x 3µm , (b) Z=100nm ve iki boyutlu, 9µm x 9µm, Z=40nm AFM görüntüleri

Genel olarak özetlenecek olursa, pürüzlülük değişimlerindeki küçük oynamalar göz ardı edildiğinde, Si/SiO₂ üzerine kaplanmış ve tavllanmış VO_x ince

filmlerde R_a ve R_q değerleri en düşük tavlama sıcaklığından itibaren neredeyse aynı değerlerde kalmıştır. Tane yükseklikleri, tavlama sıcaklığına bağlı olarak artarken, ortalama tane boyutu sadece 75°C ye tavlanan numunede artmıştır. (bkz. Şek 7.3 (a) ve 7.3 (b)). SiO_2 amorf cam altlık üzerine kaplanan tavlanan numunelerde ise 135°C tavlama sıcaklığı için R_a ve R_q değerleri değişmezken, pürüzlülüğün en fazla 75°C ye tavlanan numunede arttığı gözlenmiştir. 180 ve 230°C tavlama sıcaklıkları içinse pürüzlülük değerleri hemen hemen aynıdır ve tavlammamış numune ile 75°C ye tavlammış numunenin değerlerinin arasındadır. Tane yüksekliği ile ortalama tane boyutunun SiO_2/VO_x filmler için ters orantılı olduğu gözlenmiştir, yani tane boyutu ne zaman artsa ortalama tane yüksekliği azalmakta, ne zaman ortalama tane boyutu küçülse ortalama tane yüksekliği artmaktadır. (bkz. Şekil 7.4 (a) ve 7.4 (b)).

Bu sonuçlar, bu tez çalışması kapsamında incelenen VO_x ince filmler için, tavlama sıcaklığı ile yüzey topografisi parametreleri arasında direkt bir ilişki olmadığını göstermektedir. Tavlama sıcaklığının etkisinden bağımsız olarak, SiO_2 amorf cam altlık üstüne büyütülen VO_x ince filmlerin yüzey tane boyutlarının daha büyük olduğu görülmektedir (bkz. Tablo 7.1). Bu boyut farkı SiO_2 amorf cam altlıkların daha büyük yüzey pürüzlülüğüne atfedilebilir. SiO_2 amorf cam altlığın yüzey pürüzlülüğü 1.5nm ve Si/SiO_2 altlığın yüzey pürüzlülüğü ise $0.3-0.5\text{nm}$ dir. Bunun yanında SiO_2 amorf cam altlığın termal iletkenlik katsayısı $1.4-1.3 \text{ W/mK}$, Si/SiO_2 altlığın termal iletkenlik katsayısı $1.2-1.3 \text{ W/mK}$ dir. Dolayısıyla SiO_2 amorf cam altlık ısıyı daha fazla iletacaktır. T4 numunesinin zarar görmesinin nedeni de bu olabilir.

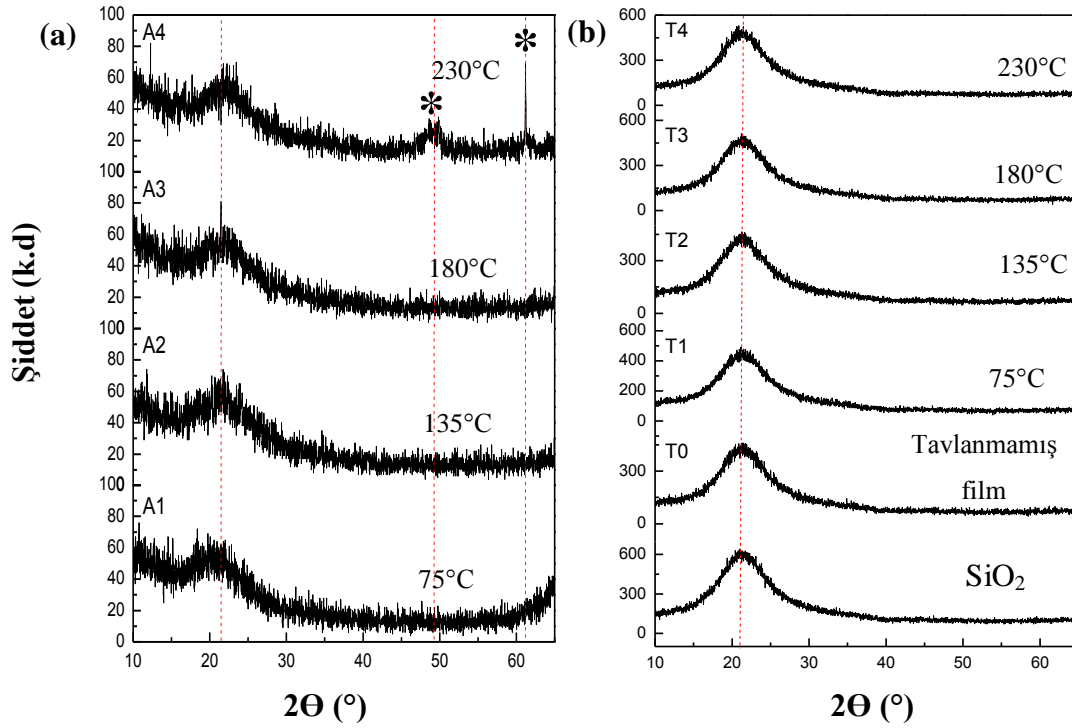
Bunlara ek olarak 75°C kadar düşük bir tavlama sıcaklığı değerine rağmen filmlerin topografilerini belirgin biçimde değiştirdikleri de gözlemlenmiştir. Düşük tavlama sıcaklıklarında filmin herhangi bir özelliğini değiştirmeyeceği fikrinin aksine, 100°C nin altındaki sıcaklıklarda bile 1 saatlik tavlama süresinde 50nm kalınlığa sahip vanadyum oksit ince filmlerin yüzey özelliklerinin kalıcı biçimde değiştirilebildiği ortaya konmuştur.

7.2. Vanadyum Oksit İnce Filmlerin Kimyasal Yapısı

İnce filmlerin yüzey topografik yapılarının yanı sıra, kimyasal yapı ve kompozisyonun tavlama sıcaklığı ve kullanılan altlığın etkisine göre nasıl değiştiğini incelemek için Raman spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, X-ışını kırınımı tekniği ve X-ışını foto elektron spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır.

7.2.1. XRD ölçümleri

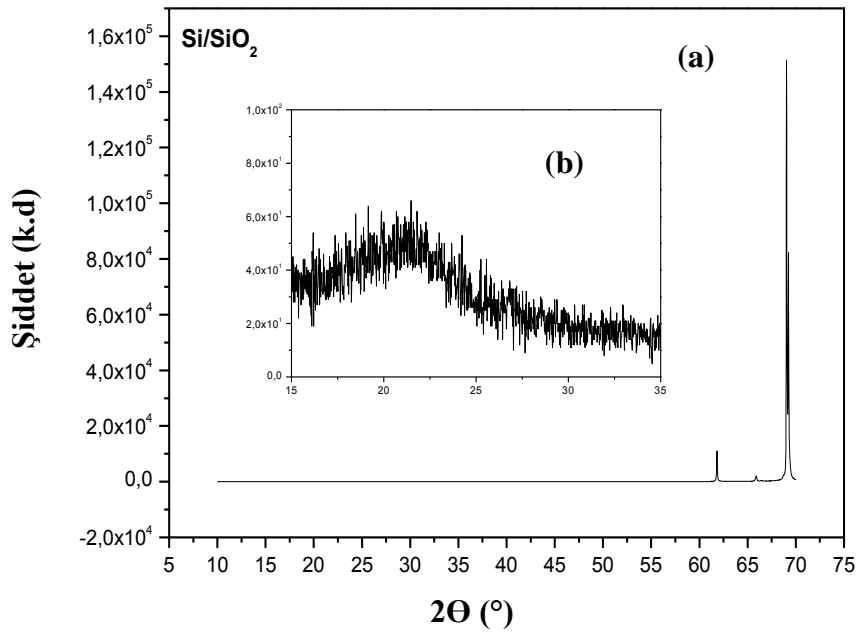
Tüm numunelerin XRD- 2θ ölçümleri Şekil 7.6 da verilmiştir. Numune boyutunun XRD ölçümleri için gereken minimum ölçüden küçük olması nedeni ile tavlınmamış SiO_2/VO_x numuneden ölçüm alınamamıştır. Piklerinin nispeten şiddetli olması nedeni ile Si/SiO_2 altlığın grafiği ise Şekil 7.7 de verilmiştir.



Şekil 7.6. $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{VO}_x$ (a) ve SiO_2/VO_x (b) ince filmlerin 2θ ölçüm grafikleri

Her iki grafikte de ortak olan pik, merkezi yaklaşık $2\theta=21^\circ$ de bulunan geniş piktir ve bu piklerin her iki altlık malzemesinde de gözlenmiş olması nedeni

ile SiO_2 yapısına ait bir kırınım piki olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 7.6 (a) da görüldüğü üzere Si/SiO_2 altlıklar üzerine kaplanmış filmler 230°C tavlama sıcaklığına kadar hiçbir kırınım piki göstermezken, 230°C ye tavlanan A4 numunesinde $2\Theta=59.5^\circ$ ve 61.5° de iki adet keskin pik ile yaklaşık $2\Theta=45^\circ$ merkezli nispeten düşük şiddetli dar bir pik gözlenmiştir. Tavlanmış SiO_2/VOx ince filmlerin ise hiçbirinde kırınım piki gözlenememiştir (bkz. Şekil 7.6 (b)). Bu ölçüm sonuçlarına dayanarak A4 numunesi hariç tüm filmlerin 230°C ye kadar çıkan tavlama sıcaklıklarına rağmen amorf kaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 7.7 (a) da verilmiş olan Si/SiO_2 altlık malzemesinin pik konumları $2\Theta=61.8, 65.8, 69, 69.2^\circ$ dir. Ek olarak SiO_2 amorf cam altlıkta ve diğer tüm numunelerde gözlenmiş olan 21° civarındaki geniş pik te gözlenmiştir (bkz. Şekil 7.7 (a)).

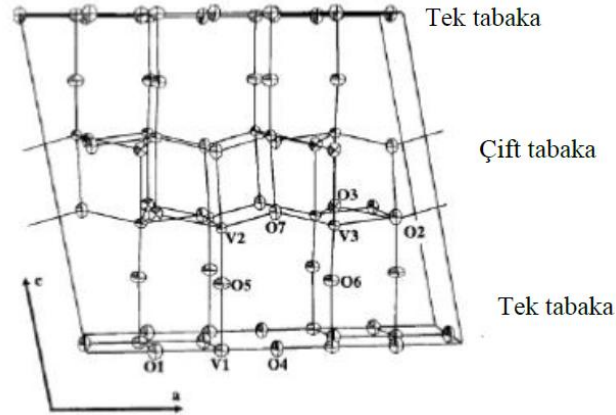


Şekil7.7. Si/SiO_2 altlık malzemesine ait kırınım pikleri, $2\Theta = 61.8, 65.8, 69, 69.2^\circ$ (a), altlığa ait 21° de bulunan pikin yakın plan gösterimi (b)

Si/SiO_2 altlık üzerine büyütülmüş filmlerde $2\Theta=21^\circ$ de bulunan geniş pikin tavlama sıcaklığına bağlı olarak, sıcaklık arttıkça daralması altlık materyalinin kristalleşmeye başladığının göstergesidir.

Daha önce yapılan çalışmalarda V_2O_5 için $20.2, 21.5$ ve 41° lerde sırasıyla (001), (101) ve (002) düzlemleri için [87], V_6O_{13} için $15, 25.5, 27, 30,$

33, 46, 49.5 ve 60° lerde sırasıyla (200), (100), (003), (-401), (310), (-601), (020) ve (-711) düzlemleri için [3], VO_2 için ise 24.5 , 40 ve 83.5° lerde sırasıyla (011), (020) ve (004) düzlemleri için [44] kırınım pikleri gözleendiği rapor edilmiştir. Çoğu pikin konumu (bkz. Şekil 7.6) bu çalışmada altlıklardan gelen geniş SiO_2 pikinin (bkz. Şekil 7.6 ve 7.7) altında kaldığı için gözlenememiş olabilir. A4 numunesinde gözlenmiş olan $2\theta=45^\circ$ deki pik ve $2\theta=59.5^\circ$ deki pik açık biçimde V_6O_{13} yapısına işaret etmektedir. $2\theta=61.5^\circ$ de bulunan pik ise herhangi bir türle bağdaştırılamamış olup, tavlama işlemlerinin altlık materyalini de kristalleşmeye iteceği göz önünde bulundurulduğunda, 61.8° de gözlenmiş olan Si/ SiO_2 kırınım pikine (bkz. Şekil 7.7) atfedilebilir. V_6O_{13} , yapı olarak V_2O_5 türüne en yakın vanadyum oksit türüdür (bkz. Şekil 7.8). Bu türün, üretim sonucu amorf yapıda oluşmuş olabileceği, ya da tavlamanın etkisi ile V_2O_5 türlerinin bozunumundan kaynaklanıyor olabileceği sonucuna varılmıştır. Wriedt' in çalışmalarından elde ettiği V-O faz diyagramından bu filmlerde V_6O_{13} , V_2O_5 ve VO_2 fazlarının gözlenmesi beklenmektedir [88].



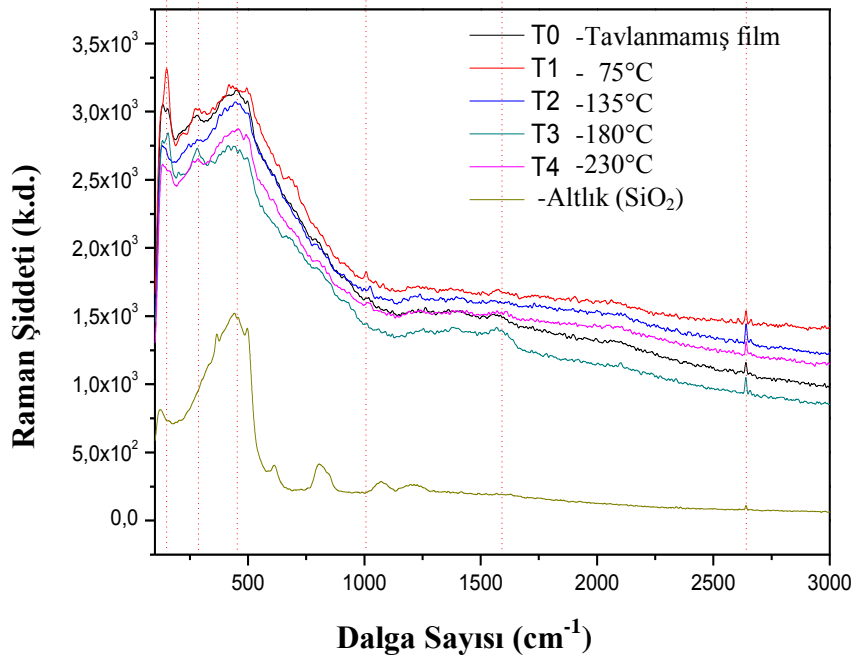
Şekil 7.8. b-ekseni boyunca V_6O_{13} kristal yapısı [89]

SiO_2 amorf cam altlık üzerine büyütülmüş ve 230°C ye tavllanmış numune için A4 numunesinde gözlenen piklerin gözlenememesinin nedeni, SiO_2 amorf cam altlığın nispeten daha kalın oluşu, film yüzeyinin yanık oluşu ya da bu altlık üzerine büyüyen vanadyum oksit türünün, diğer altlık üzerine büyüyenden tamamen farklı olabilmesi ihtimalinden kaynaklanıyor olabilir. Bu farklı türün

pikleri de altlık tarafından perdeleniyor olabilir. Bu teknik ile elde edilen sonuçlar film yüzeylerinin yapısal özellikleri (XPS) ve filmin genel kimyasal yapısının (Raman ve FT-IR) incelenmesi ile elde edilecek sonuçlarla birleştirilip, filmlerin kesin olarak kimyasal yapıları ortaya konabilir.

7.2.2. Raman ölçümleri

SiO₂ amorf cam altlıklar üzerine kaplanmış VO_x ince filmlerin Raman spektrumları Şekil 7.9 da görülmektedir. Şiddet birimleri keyfi değerler olarak (k.d.) verilmiştir.

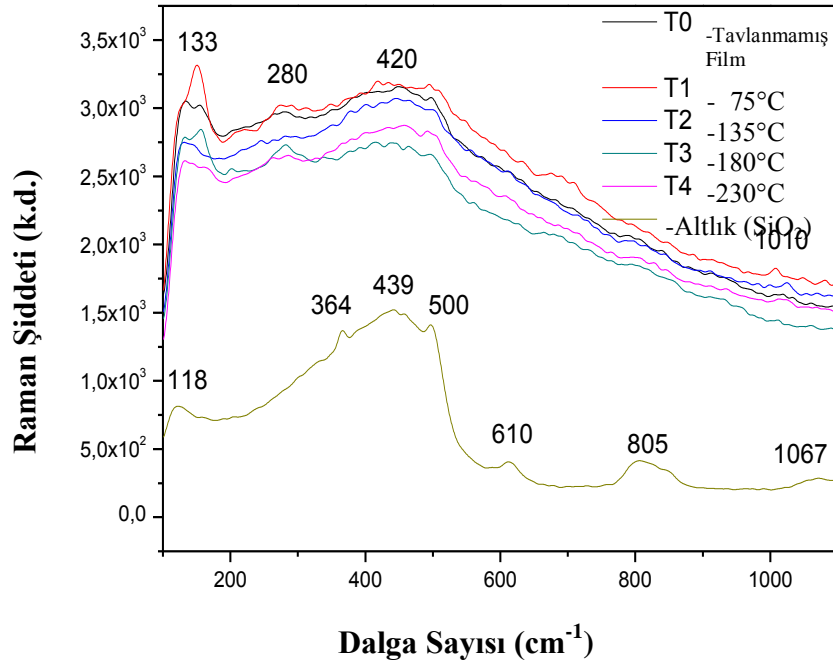


Şekil 7.9. SiO₂/VO_x filmlerin ve SiO₂ amorf cam altlığın Raman spektrumu, noktali çizgiler yaklaşık pik pozisyonlarını göstermektedir

SiO₂ amorf cam altlıkların kullanıldığı filmlerde yaklaşık olarak 133, 155, 280 ve 420cm⁻¹ civarında, düşük frekans bölgesinde pikler gözlenmiştir ve V₂O₅ in karakteristik pikleri olarak kabul edilirler [90]. 100-300cm⁻¹ arasında yer alan pikler her zaman, atomların değil de ağır kütleli atomik veya moleküler birimlerin birbirlerine göre nispi hareketleri olarak ele alınır. Bu civardaki tüm

pikler bu harici modlara işaret ederken $300-1000\text{cm}^{-1}$ deki geniş Raman pikleri V-O-V esneme modlarına ve düzensiz vanadyum oksit yapılarındaki bağlanma modlarına karşılık gelmektedir [89, 90]. Tüm numunelerde ortak olan 133 , 280 ve 420cm^{-1} civarındaki pikler, sırasıyla düzensiz vanadyum oksit yapısındaki V-O-V esneme modları ve son iki pik için yine V-O-V zincirindeki V=O bükülme modlarına işaret etmektedir [10, 11, 42, 82, 89]. Dalga sayısı 133 ve 280cm^{-1} civarındaki iki pik tavlama sıcaklığı arttıkça daha yüksek dalga sayılarına doğru kaymakta, düzeni sadece T1 ve T3 numunelerinin pik pozisyonları bozmaktadır. 133cm^{-1} civarındaki piklerin V_6O_{13} türünün harici modları, yani bu türün büyük kütleli atomik zincirlerinin birbirlerine göre nispi hareketlerinden ileri gelen titreşim modları olduğu da düşünülmektedir [91].

Tüm SiO_2/VO_x numunelerin $101-1100\text{cm}^{-1}$ arasındaki spektrumları, piklerin daha iyi görülebilmesi için Şekil 7.10 da ayrıca verilmiştir.



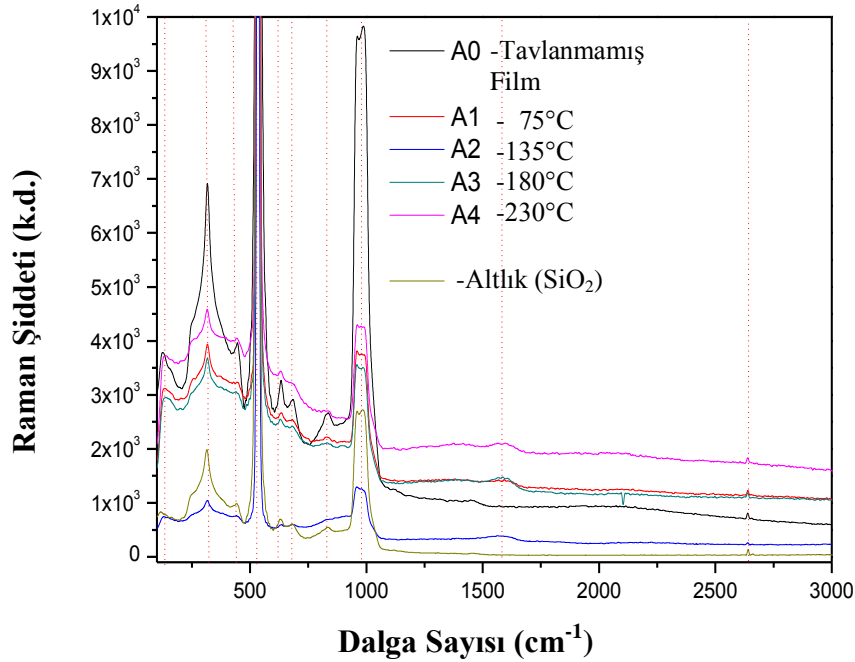
Şekil 7.10. SiO_2/VO_x filmlerin ve SiO_2 amorf cam altlığın $101-1100\text{cm}^{-1}$ dalga sayısı arasındaki Raman spektrumu veyaklaşık değerler olarak ölçülen pik pozisyonları

Şekilden de görüleceği üzere altlıktan elde edilen spektrum ile filmlerin spektrumları arsında genel hatlar olarak benzerlikler mevcuttur. Ancak pik

konumlarının birbir örtüşmemesi ve SiO₂ amorf cam altlığına ait bazı piklerin film spektrumlarında gözlenmemesi, bu spektrumların filmlere ait olduğunun kanıtı olarak kabul edilmiştir.

Bu piklerin dışında yüksek frekans bölgesinde bulunan düşük şiddetli geniş pikler de mevcuttur. Tespit edilen pikler yaklaşık olarak 1010 ve 1572cm⁻¹ civarında yer almaktadır. Sadece T4 numunesinde kaybolan ve 1010cm⁻¹ civarında bulunan pikler V⁵⁺=O titreşim modu olarak kabul edilmiştir ve en uçtaki oksijen bağlarına aittir [10, 11, 89]. Bu pikin 230°C sıcaklığa tavlanan T4 numunesinin spektrumunda tamamen kaybolmasını ise bu sıcaklığa ulaşan filmde oksijenin filme difüzyonu yerine, oksijene ait bağların tamamen kırılarak oksijen atomlarının serbest kalmasına bağlanabilir. Son olarak ta sadece tavlammamış numunede bulunmayan 1572cm⁻¹ dalga sayısındaki piklerin de pirolitik yani yüksek sıcaklıkta ısıya maruz kalarak bozunmuş karbona ait olduğunu belirtmek gerekir [90]. 2640cm⁻¹ civarındaki pikin hangi türe ait olduğuna dair literatürde bir bilgiye rastlanmamıştır.

Si/SiO₂ üzerine kaplanmış VOx ince filmlerin 101-3000cm⁻¹ arasındaki Raman spektrumu Şekil 7.11 de verilmiştir.



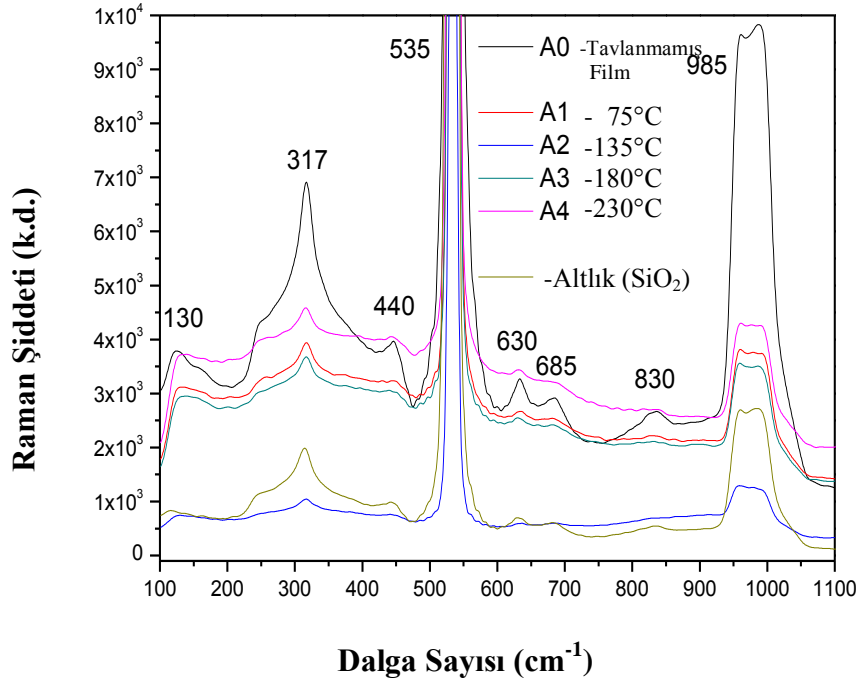
Şekil 7.11. Si/SiO₂/VOx filmlerin ve Si/SiO₂ altlığın Raman spektrumu, noktali çizgiler yaklaşık pik pozisyonlarını göstermektedir

Si/SiO₂ altlıkların kullanıldığı VO_x ince filmlerde tespit edilen pik pozisyonları yaklaşık olarak 130, 317, 440, 535, 630, 685, 830, 985cm⁻¹ dalga sayılarından. Bunların haricinde yine tüm numunelerde 1590 ve 2640cm⁻¹ civarında, yüksek frekans bölgesinde pikler gözlenmiştir.

Her iki altlık üzerine büyütülmüş filmlerden elde edilen Raman spektrumları karşılaştırıldığında ortak pikler olan 130, 317 ve 440cm⁻¹ civarındaki piklerin sırasıyla V₆O₁₃ harici titreşim modlarına [91], V=O bükülme [10, 42] ve V-O-V bükülme modlarına karşılık geldiği görülmektedir [10]. Genel olarak tüm piklerin V₂O₅ katmanlı yapısına işaret ettiği göz önünde bulundurulduğunda, SiO₂ amorf cam altlık üzerine büyütülmüş filmler için de belirtildiği gibi ister tavllanmış ister tavlansamı olsun tüm filmlerin en az iki farklı türün bileşiminden, örneğin V₆O₁₃+V₂O₅ bileşimi karışık bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Pik konumlarının c-V₂O₅ (kristalin V₂O₅) fazının pik pozisyonlarının Lee ve ark. nın [42] yaptığı çalışmaya ve Zhou ve He'nin [19] toz V₂O₅ için yaptıkları hesaplamalara göre bir miktar kaymış olması filmlerin amorf yapıda oluştuğuna dair bir fikir oluşmasına neden olmuştur. Yaklaşık 535cm⁻¹ civarında gözlenen piklerse üç katlı koordine oksijen atomuna, yani V₂O₅ yapısındaki kenarlarını paylaşan üç piramidin de (VO₅ piramitleri) ortak bağ yaptığı oksijene ait olan (V₃-O) bağ titreşimlerine aittir [10, 11, 42].

Yine bu spektrumda yaklaşık 2640cm⁻¹ civarında tüm numunelerde gözlenen piklerin, literatürde, herhangi bir vanadyum oksit türüne ait olduğuna dair bir veri bulunamamıştır. Dalga sayısı 685cm⁻¹ civarındaki pikler ise, iki piramidin de köşeleri vasıtasıyla ortak kullandığı iki katlı koordine oksijen (V₂-O) bağ titreşimlerine aittir [10, 11]. SiO₂/VO_x tavlansamı ve tavlansamı tüm numunelerin 101-1100cm⁻¹ arasındaki spektrumları da Şekil 7.12 de verilmiştir. Bu seriye ait spektrum dizisine bakıldığında filmlerin spektral özelliklerinin altlığa ait Raman pikleri ile birebir örtüştüğü tespit edilmiştir. Ancak filmlerin kalınlığı (50nm) göz önünde bulundurulduğunda, bu durum normal kabul edilebilir, çünkü belirli türler altlıkla kendilerine özgü biçimde bağ yapacak, bunun sonucunda altlık materyalindeki atomlarla yapılan bağlar daha yüksek enerjili titreşimlere neden olacaktır. Filmin sadece kendine ait titreşimlerinin gözlenememesinin nedeni olarak Si/SiO₂ altlıkla film arasındaki bağların

titreşimlerinin ve altlığın özgün titreşimlerinin daha şiddetli olması neden gösterilmiştir. Piklerin şiddetleri arasındaki farklılıklarda elde edilen bilginin sadece altlıktan gelmediğinin işareti olarak yorumlanmıştır.



Şekil 7.12. Si/SiO₂/VO_x filmlerin ve Si/SiO₂ altlığın 101-110cm⁻¹ dalga sayısı arasındaki Raman spektrumu ve yaklaşık değerler olarak ölçülen pik pozisyonları

Schreckenbach ve ark. [90] yaptıkları çalışmalarında 500 ve 680cm⁻¹ civarında gözlenen piklerin karışık valanslı bir oksit olan V₄O₉ a ait olabileceğini belirtmişlerdir. V₆O₁₃ ve V₄O₉ türlerinin spektrumunda gözlenmesi nedeniyle filmin saf bir türden değil de V₆O₁₃+V₂O₅ veya V₆O₁₃+V₄O₉+V₂O₅ bileşiminden oluşuyor olabileceği sonucuna varılabilir. V₂O₅, yapısı içerisinde sadece V⁵⁺ valans halini barındırırken, V₆O₁₃ karışık valanslı oksit olarak sınıflandırılır ve yapısında hem V⁵⁺ hem de V⁴⁺ valans hallerini barındırır (Formül V₄⁴⁺V₂⁵⁺O₁₃²⁻). Bu iki piki, V₄O₉ fazı (Formül V₂⁴⁺V₂⁵⁺O₉²⁻) olarak değil de V⁴⁺-O titreşim modu olarak ta ele alınabilir. V⁴⁺ bağı karışık fazlı türlerde olduğu kadar aynı zamanda VO₂ (Sadeleştirilmemiş Formül V₂⁴⁺O₄²⁻) yapısında da bulunur. Gerçekte filmler V₂O₅ ile bu fazın (VO₂) bir karışımından da oluşuyor olabilir. Wang ve ark. nın [91] çalışmalarında tek bir filmde VO₂(B), V₆O₁₃ ve V₂O₅ olmak üzere üç farklı

faza ait bölgeler olduğu tespit etmişler ve her bir bölgeden alınan Raman ölçümlerinden VO₂(B) polimorfu için Raman spektrumunda 103, 195, 295, 391 ve 662cm⁻¹ de pikler, V₆O₁₃ için ise 132, 203, 303, 416, 504, 700cm⁻¹ de pikler olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen spektrumlardaki piklerin çoğu Wang ve ark. nın çalışmasındaki V₆O₁₃türünün pikleri ile neredeyse birebir örtüşmektedir. Dalga sayısı 830cm⁻¹ civarındaki Raman piklerinin varlığıyüksek sıcaklıkta oluşan filmdeki yapısal düzensizliğin işareti olarak görülmüştür. Bu düzensizlik olduğu sürece bu modların Raman aktif olduğu ve V₂O₅ simetrisi değişmiyorsa bu piklerin görülmediği bildirilmiştir [82]. Bu çalışmada, filmler her ne kadar yüksek sıcaklıkta üretilmiş olmasa da üretim sonrası tavlama işlemine mağruz bırakıldıkları için yapısal düzensizliklerin oluşması ihtimali olasıdır. SiO₂ amorf cam altlık üzerine kaplı filmlerde 1010cm⁻¹ de gözlenen ve amorf V₂O₅ deki V⁵⁺=O esneme moduna atfedilen pikler, bu seri için daha düşük dalga sayılarına kaymış olup 985cm⁻¹ de yer almaktadır (bkz. Şekil 7.12). Bu pik 1000cm⁻¹ civarında amorf V₂O₅ filmlerde V⁵⁺=O bağında gözlenirken, 990cm⁻¹ deki pik V⁴⁺=O bağının varlığına delildir. Numuneler tavlendiğinde V⁵⁺ iyonları V⁴⁺ iyonlarına indirgenerek daha zayıf bağlı V⁴⁺=O çift bağlarının oluşmasına neden olduğu ve bu sebeple bu bağa karşılık gelen pikin V⁵⁺=O bağınınkinden daha düşük enerjili olduğu ve daha düşük dalga sayılarında ortaya çıktığı rapor edilmiştir [42].

Şekil 7.11 ve 7.12 de verildiği gibi VO_x ince filmlerde piklerin çoğunun tavlama sıcaklığından neredeyse hiçbir şekilde etkilenmeyerek bulunduğu pozisyonu koruduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca dayanarak filmlerdeki V₂O₅ yapısının bir saat süreyle, çalışmada kullanılan tavlama sıcaklığına bağlı olarak çok ta değişmediği sonucuna varılmıştır. Dalga sayısı 985cm⁻¹ civarında bulunan çok yüksek şiddetli pikler sadece bir vanadyum atomuyla bağ yapan dış oksijen atomlarının (V=O) esneme titreşimleridir. Bu pikin şiddeti tavlansamış numune için diğerlerine oranla çok yüksektir. Tavlama işlemlerinden sonra bu pikin şiddetinin azalması dış oksijen atomlarına ait bu bağ oranlarının konsantrasyonun azaldığını göstermektedir. Bu sebeple 75°C den yukarıdaki sıcaklıklarda tavlama işlemleri vasıtasıyla, eğer süre de yeterince uzunsa yüzeyde oluşmuş ekstra oksijen tabakası büyük oranda kaldırılabilir.

Si/SiO₂ üzerine kaplanmış VO_x ince filmlerin Raman şiddeti hemen hemen aynıken, tavlammamış filmin bütün piklerinin şiddetleri nispeten daha büyüktür. Bu sonuca dayanarak Si/SiO₂ altlık üzerine büyütülmüş tüm filmlerde, yapıda bulunan ve bahsi geçen tüm bağ oranlarının bu sürede tavlama sıcaklığına bağlı olarak çok ta değişmediği, sadece tavlammamış numuneye göre belirgin bir fark ortaya çıktığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu verilere ve sonuçlara göre 1 saatlik tavlama süresinin filmlerin yapısını etkin biçimde değiştirmeye yeterli olmadığı sonucuna varılabilir. Aynı durum SiO₂ amorf cam altlık üzerine kaplanmış VO_x ince filmler için de geçerlidir. Ancak bu durum için tavlammamış filmlerin tavlammamış numuneye göre de değişmediği açıkça görülebilir. Bu çalışmada tavlammamış filmlerdeki yapısal değişimler genel olarak pik konumlarındaki çok hafif kaymalardan ve bazı dalga sayılarındaki piklerin kaybolmasına bağlı olarak yorumlanmıştır. Bu frekans kaymaları, yüksek olasılıkla ısıtılma nedeniyle meydana gelen oksijen kusurlarından ileri gelmektedir. Si/SiO₂ altlıklar üzerine büyütülmüş filmlerde, SiO₂ amorf cam altlık üzerine büyütülen numunelerden farklı olarak 630cm⁻¹ civarında gözlenen çok yüksek şiddetli pikler altlıkta bulunan silisyumdan (Si), muhtemelen de Si-O bağ titreşimlerinden ileri gelmektedir [27]. Bunun dışında oluşması muhtemel VSi₂ yapısından da kaynaklanıyor olabilir [26]. Her iki spektrumda da bulunan ve Si/SiO₂ altlıklar üzerine büyütülmüş filmlerde 1590cm⁻¹ de ve SiO₂ amorf cam altlık üzerine büyütülmüş filmlerin spektrumunda 1572cm⁻¹ yer alan pikler pirolitik yani yüksek sıcaklıkta ısıya maruz kalarak bozunmuş karbona aittir [90]. Dalga sayısı 2000cm⁻¹ den sonraki piklerin ise literatürde herhangi bir vanadyum oksit türüne karşılık geldiğine dair bir veriye rastlanmamıştır.

Raman ölçümlerinden elde edilen sonuçlardan genel olarak filmlerde VO₂, V₂O₅ ve V₆O₁₃ türlerine ait spektral özelliklere rastlanmıştır. V₆O₁₃ türünün varlığı XRD ölçüm sonuçları ile de desteklenmiştir (bkz. Bölüm 7.2.1). Daha önce yine bu bölümde belirtildiği gibi V₆O₁₃ türüne en yakın diğer bir VO_x türü V₂O₅ tir. Bu yapısal benzerlik nedeni ile üretim ve/veya tavlama sırasında bu türlerden birinin, diğeri ile beraber oluşumu daha muhtemeldir. V₆O₁₃ türünde, hem V₂O₅ te bulunan V⁵⁺ valans hali hem de VO₂ yapısında bulunan V⁴⁺ valans hali mevcuttur. Bu sebeple VO₂ türünün varlığı Raman ölçüm sonuçları ile kesinleştirilemediği

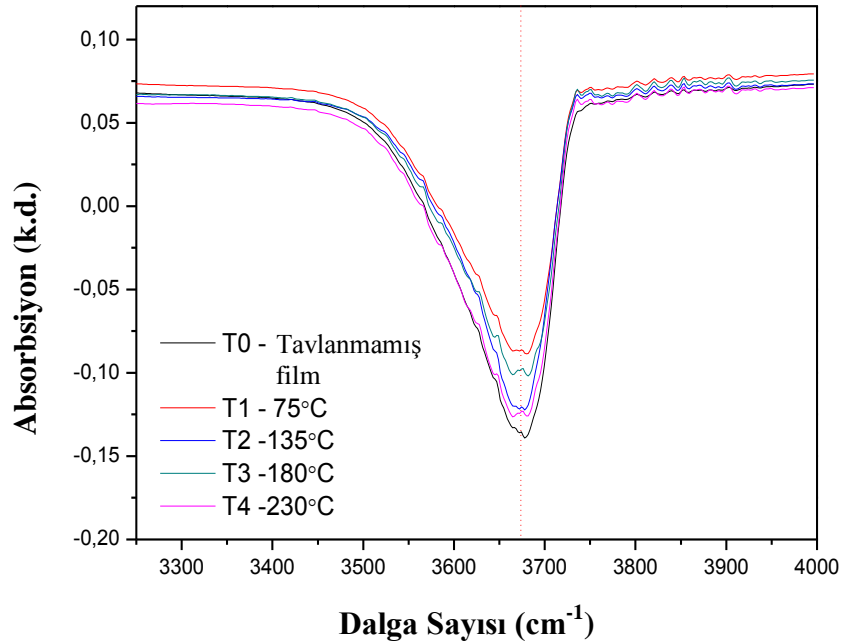
gibi, söz konusu türlerin çoğu XRD kırınım piklerinin altlık materyalinin pikleri ile eş konumlu olmasından dolayı da XRD tekniği ile de kesinleştirilememiştir. Ancak bu sonuçlardan XRD ile dedekte edilemeyecek kadar küçük kristalin fazların oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Tüm numunelerden elde edilen Raman spektrumu pikleri ve literatürden alınan bilgiler için referans numaraları ayrıca Tablo 7.2 de verilmiştir.

Tablo 7.2. Tüm numunelerin Raman piklerini, bu piklerin hangi VO_x türünün bağına ait olduğunu tespit etmek için kullanılan referansları gösteren tablo

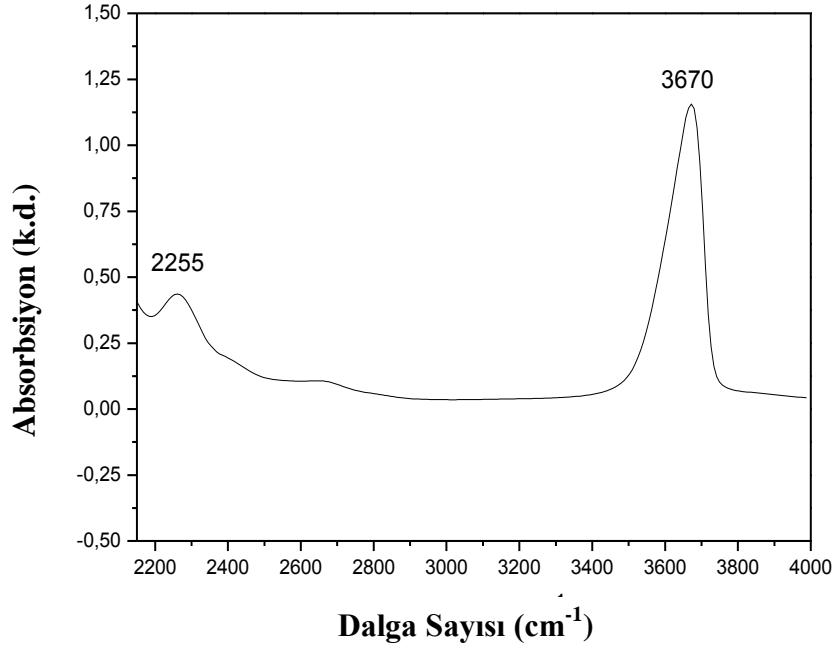
Numune Adı ve Gözlenen Piklerin Dalga Sayıları (cm ⁻¹)		Referans No	Titreşim Modu
SiO ₂ /VO _x	Si/SiO ₂ /VO _x		
133,5 ^{T0} , 154,5 ^{T1} , 131,5 ^{T2} , 156,5 ^{T3} , 133 ^{T4}	125 ^{A0} , 133,5 ^{A1} , 129,5 ^{A2} , 139 ^{A3, A4}	83, 82	V-O-V esneme modları, düzensiz VO _x yapısındaki bağlanmalar, V ₆ O ₁₃
154,5 ^{T1} , 151 ^{T2} , 156,5 ^{T3} , 160,5 ^{T4}	-	78	Rijit tabaka benzeri modlar
280,5 ^{T0} , 274,5 ^{T1} , 281,5 ^{T2} , 282 ^{T3} , 286 ^{T4}	317 ^{A0, A1, A2, A3, A4}	10, 11, 35, 83	V=O bükülme (V-O-V zincirindeki), V ₆ O ₁₃
448,5 ^{T0} , 418,5 ^{T1} , 445 ^{T2} , 415,5 ^{T3} , 458 ^{T4}	446,5 ^{A0} , 445,5 ^{A1} , 441 ^{A2} , 439,5 ^{A3} , 443 ^{A4}		
-	535 ^{A0, A3} , 535,5 ^{A1} , 534,5 ^{A2, A4}	10, 11, 35	V ₃ -O
-	633 ^{T0} , 635 ^{T1} , 636 ^{T2} , 629,5 ^{T3} , 631,5 ^{T4}	84	Altlıkla yapılan bağ kaynaklı titreşimler
-	684,5 ^{A0} , 681,5 ^{A1, A3} , 687,5 ^{A2}	82, 10, 11	V ₄ O ₉ , V ₂ -O
-	836 ^{A0} , 828 ^{A1} , 832 ^{A3} , 817 ^{A4}	78	Yapı bozukluğu kaynaklı titreşimler
1018,5 ^{T0} , 1005 ^{T1} , 1022,5 ^{T2} , 1018 ^{T3}	978 ^{A0} , 989 ^{A1} , 996 ^{A2} , 986 ^{A3} , 997 ^{A4}	10, 11, 35, 82	Terminal oksijen (V=O) V ⁵⁺ =O esneme
1572 ^{T1, T2, T3, T4}	1454 ^{A0} , 1589,5 ^{A1} , 1586 ^{A2} , 1590 ^{A3} , 1594 ^{A4}	82	Karbon kaynaklı titreşimler
-	2641 ^{A0} , 2635 ^{A1} , 2636 ^{A2} , 2634,5 ^{A3} , 2642,7 ^{A4}	-	-

7.2.3. FT-IR ölçümleri

SiO₂ amorf cam altlık üzerine kaplanmış VOx ince filmlerin FT-IR absorpsiyon spektrumları Şekil.7.13 te verilmiştir. Tüm spektrumlarda 3676cm⁻¹ dalga sayısında ($\lambda \approx 2720\text{nm}$ dalga boyunda) sadece tek bir pik gözlenmiştir. Spektrumda vanadyum oksit için beklenen 400-1500cm⁻¹ dalga sayısı civarındaki pikler [31, 48], spektrumda o bölgede çok şiddetli gürültü olduğundan dolayı gözlenememiştir. Gözlenen tek pik ise SiO₂ amorf cam altlığa ait negatif absorpsiyon pikine atfedilmiştir. SiO₂ amorf cam altlığın MIR bölgede alınmış absorpsiyon spektrumu da ayrıca VOx filmlerin spektrumunda (bkz. Şekil 7.13) piklerin şiddeti tavlama sıcaklığına bağlı olarak düşmektedir. Sıralamayı bu spektrum için T2 ve T3 numuneleri bozmaktadır, yani T2 numunesinin mutlak şiddeti T3 numunesininkinden daha az azalmıştır. SiO₂ amorf cam altlığın MIR bölgedeki FT-IR spektrumu ise Şekil 7.14 te verilmiştir ve tipik SiO₂ absorpsiyon spektrumudur.



Şekil 7.13. SiO₂/VOx filmlerin 3200-4000cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki FT-IR spektrumu



Şekil 7.14. SiO₂ amorf cam altlığın MIR bölgedeki absorpsiyon spektrumu

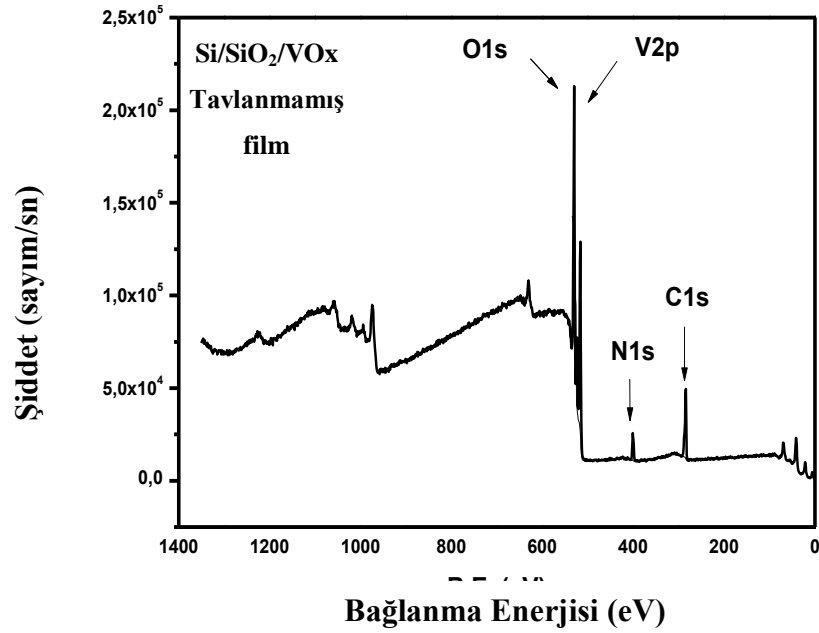
Yüksek sıcaklıklarda silisli bileşimler oluşmuş olabilir, bu sebeple silisyum yüzeye nüfuz edebilir, filmdeki boşluklar silisyum tarafından doldurulabilir. Silisli bileşim daha çok IR ışığı absorbe edeceğinden IR absorpsiyonu yükselebilir [71]. Spektrumdaki sıfırdan yüksek spektral çizgilerde absorpsiyon tavlama filmine göre artmakta, sırasıyla 75°C ye tavlama olmadan 230°C ye tavlama kadar absorpsiyon düşmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak altlıktaki silisyumun filme difüzyonu 75°C tavlama sıcaklığından itibaren başlamıştır, altlıkla yapılan bağlar ise tavlama sıcaklığı arttıkça kırılmaktadır sonucuna ulaşılmıştır. Negatif absorpsiyon pikleri kullanılarak filmlerin yapısal karakterizasyonlarına katkıda bulunulamamıştır.

Uyarılmış emisyon olarak ta bilinen negatif absorpsiyon, ilk defa A. Einstein tarafından tanımlanmıştır. Einstein' a göre denge hali üç temel süreç arasında var olur: (1) atomlardan spontane emisyon, (2) alan içindeki enerji yoğunluğu ile orantılı olarak atomların enerji absorpsiyonu ve (3) yine enerji yoğunluğu ile orantılı olan atomlardan enerjinin indüklenmiş emisyonu. Bu üçüncü süreç radyasyonun negatif absorpsiyonu olarak tanımlanır [92]. Einstein' ın tanımına göre uyarılmış durumdaki bir atom üzerine geçiş enerjisiyle eşit frekansa sahip bir ışık düştüğünde, normalin tam tersi bir geçiş meydana gelir.

Yani uyarılmış halden taban hale bir geri dönüş olur ve bir foton yayımlanır. [93] Yayımlanan bu foton, gelen fotonla aynı frekans ve fazdadır. Bu sebeple eş yönlü, koherent, genişmiş bir dalga oluşur. Yani madde negatif absorpsiyon yaptığı dalga boyunda ışımaya yapar. Bu durum lineer bir absorpsiyon olayı değildir. Tavlanmamış T0 numunesiyle gerçekleştirilen daha önceki bir çalışmada bu filmin lineer olmayan optik özellik gösterdiği tespit edilmiştir [94]. FT-IR spektrumunda gözlenen bu pikler de numunelerde bahsedilen bu negatif absorpsiyon olayının varlığına işaret olarak görülmüştür. FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden normalde $400-1200\text{cm}^{-1}$ dalga sayıları arasında gözlenmesi beklenen vanadyum oksit pikleri [48, 75, 82] ölçümlerde gözlenen yüksek şiddetli gürültüden ve bu frekans aralığı dışında kalan olası pikler ise muhtemelen altlık tarafından güçlü biçimde bastırıldığı için gözlenememiştir. Negatif absorpsiyon piki de literatürde herhangi bir vanadyum oksit türüne atfedilememiştir.

7.2.4. XPS ölçümleri

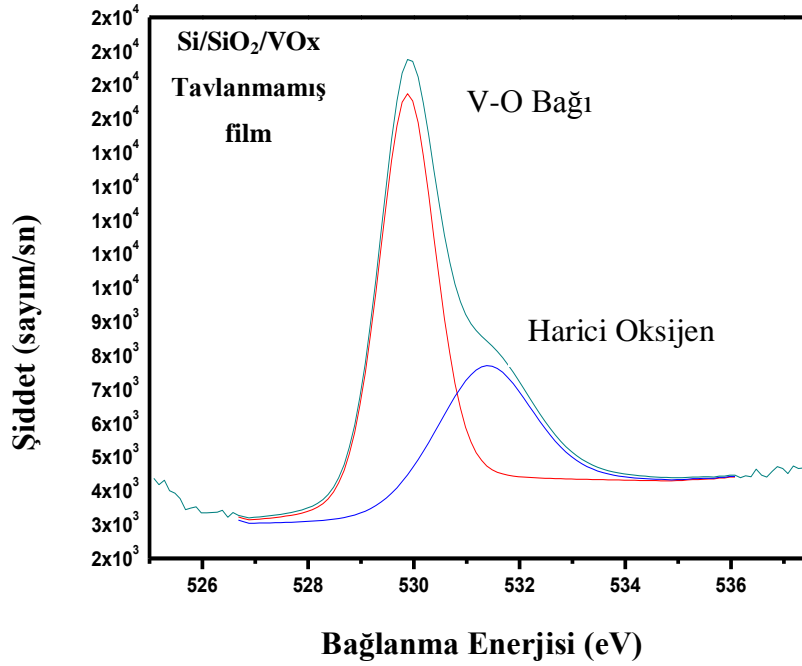
Şekil.7.15 te Si/SiO₂ altlık üzerine biriktirilmiş VOx ince filminin genel XPS spektrumu, Şekil.7.16 da ise O1s pikinin detaylı analizi görülmektedir.



Şekil 7.15. Si/SiO₂ altlık üzerine kaplanmış tavlansız A0 numunesinin genel XPS spektrumu

Spektrumda çıkan N1s ve C1s pikleri filmdeki kontaminasyondan kaynaklanmaktadır. Bağlanma enerjisi 530.12eV ta bulunan O1s piki ise doğal olarak vanadyum (V) atomlarına bağlanmış oksijen (O) atomlarının varlığını göstermektedir [28, 39, 44, 57].

Şekil.7.16 da detaylı analizi verilmiş olan O1s piki, içerisinde iki adet pik barındırmaktadır. Sırayla buldukları bağlanma enerjileri (B.E.) 529.87 eV ve 531.36eV tur. 531.36eV B.E. deki pik oksit anyonlarının varlığına işaret eder ve vanadyum oksitteki V-O arası bağı bir kanıtıdır. 529.87eV B.E. deki pik ise yüksek ihtimalle C=O bağından kaynaklanmakta ya da hidroksit veya karbonat türlerinden ileri gelmektedir.

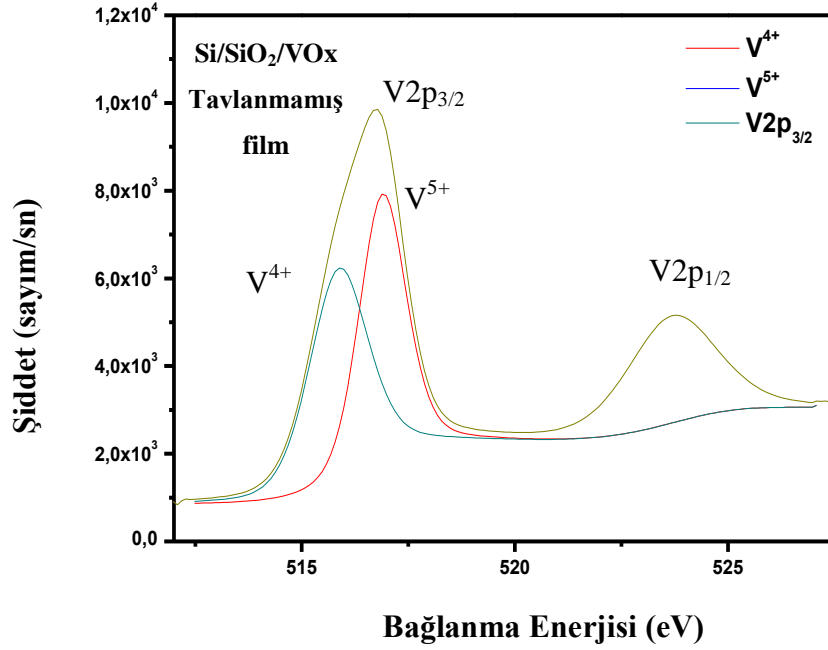


Şekil 7.16. O1s pikinin detaylı analizini gösteren spektrum, yeşil çizgi O1s spektrumunu, kırmızı ve mavi spektral çizgiler spektrumun detaylı analizi vermektedir

Şekil 7.17 de ise V2p pikinin detaylı analizi verilmiştir. 530eV civarındaki geniş pik Şekil 7.13 de gösterilen O1s tir. Bu spektrum bölgesinde de 523.69eV ta V2p_{1/2} piki, 516.89eV ve 515.86eV B.E. lerde ikiye ayrılmış V2p_{3/2} pikleri gözlenmiştir. 515.86eV taki pik V⁴⁺ valans halinin varlığına işaretir [35,

39, 78]. 516.89eV taki pik te genelde V_2O_5 türüne atfedilir ve V^{5+} valans halinin varlığına işaret eder [28, 35, 39, 79].

Genelde vanadyum oksitlerde, V-O arası bağın karmaşıklığından ve VO_x ince filmlerin genel olarak çok fazlı olmalarından dolayı mikro veya nano yapı ve fazlar çoğunlukla belirsiz kalır. Özellikle VO_2 ile V_2O_5 türlerinin pikleri ($O1s$ ve $V2p_{3/2}$) ve hem V^{4+} hem de V^{5+} valans hallerini barındıran karışık valanslı oksitlerin pikleri çok yakın B.E. lerde bulunur ve pik genişlikleri hemen hemen birbiriyle aynıdır. Ancak, en büyük valans halinden ($V_2O_5 - 3d^0$) daha küçük valans hallerine gidildikçe (ör. $V_2O_3 - 3d^2$) 3d elektronları artacağından $V2p$ bağlanma enerjisi azalır, dolayısıyla V_2O_5 türüne gidildikçe daha dar ve keskin pikler, V_2O_3 türüne doğru gidildikçe de daha geniş ve düşük şiddetli pikler gözlenecektir. Her ne kadar pik genişliği, pik şiddeti, pik alanı gibi karakterize edici özellikler bulunsa da üretim metodu, ölçüm metodu gibi pek çok özellikten dolayı spektrum sonuçlarında küçük farklılıklar gözlenebilir.

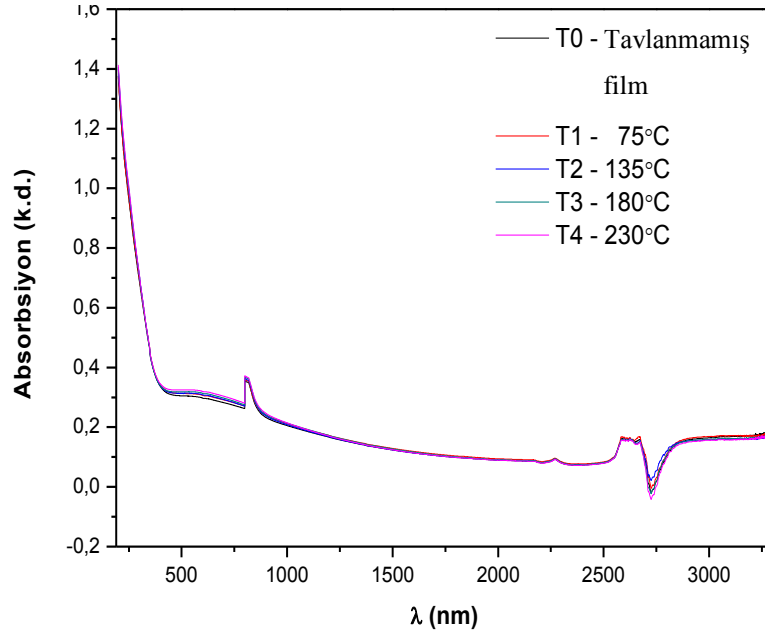


Şekil 7.17. V2p piklerinin detaylı analizini gösteren spektrum, yeşil çizgi V2p spektrumunu, kırmızı ve mavi spektral çizgiler spektrumun detaylı analizini vermektedir

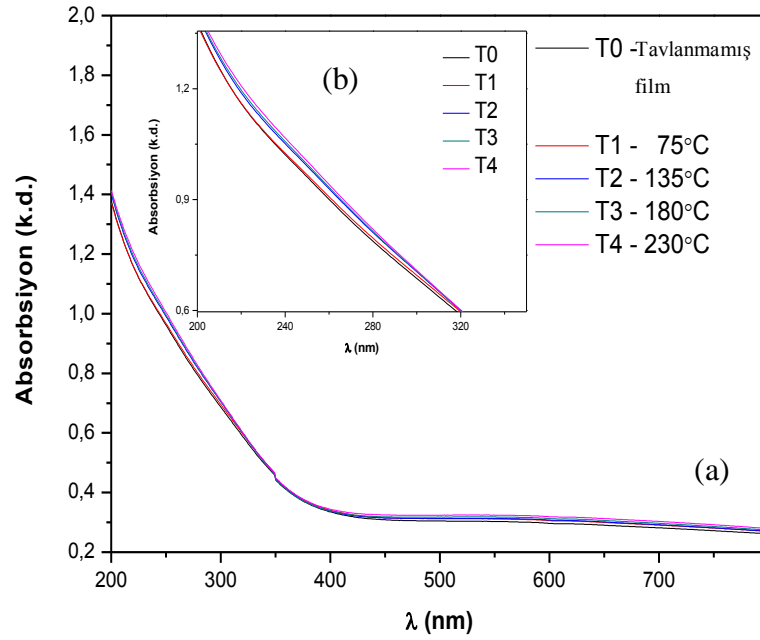
Vanadyumun birçok oksidasyon haline sahip olması ve farklı oksitlerinin XPS spektrumunda birbirine çok yakın B.E. lerde pikler vermesi XPS verilerinin analizini zorlaştırmaktadır. Örneğin, ayrıştırmanın yapıldığı $V2p_{3/2}$ piki için VO_2 ile V_2O_5 e ait olan pikler neredeyse tamamen çakışıktır ve şiddetleri birbirine yakındır. Şekil 7.17 dekine benzer bir pik, en stabil faz olmasından dolayı V_2O_5 e atfedilebilir. Yine de her pik kendi için kesin olan bağlanma enerjisi değerinde bulunduğundan tahminler daraltılmıştır. Sonuç olarak literatüre de dayanarak 516.89eV ta ki pik V^{5+} , 515.86eV taki pik V^{4+} iyonlarının bağlanma enerjileri olarak kabul edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak filmdeki kompozisyonun V_2O_5 ve VO_2 fazlarının bir karışımından ya da V_2O_5 ile V^{4+} ve V^{5+} valans hallerini barındıran karışık valanslı bir oksidin karışımından oluştuğu sonucuna varılabilir. XPS ölçümlerinden elde edilen sonuçların Raman ölçüm sonuçları ile uyumlu olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumda Raman spektrumunda elde edilen verilere de dayanarak Si/SiO₂ üzerine kaplanmış tavlammamış filmin çoğunlukla V_2O_5 fazından oluştuğu ve içerisinde V^{4+} oksidasyon halini barındıran, V_2O_5 yapısına benzer (V_6O_{13} , V_4O_9 gibi) başka bir karışık valanslı oksit türlerine veya V^{4+} valans haline sahip VO_2 türüne ait safsızlıklar içerdiği sonucuna varılmıştır.

7.3. Optik Özellikler

Şekil 7.18 de 200-3300nm dalga boyu aralığında elde edilen SiO₂/VO_x tavlammamış ve 75-230°C sıcaklıklara tavlammış tüm filmlerin absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Bu spektrumun daha yakın bir çekimi 200-800nm dalga boyu aralığında yine tüm numuneler için bir arada Şekil 7.19 (a) da verilmiştir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak spektrumlarda gözle görülür bir fark meydana gelmemiştir. Ancak absorpsiyon kenarı tavlama sıcaklığı arttıkça bir miktar yüksek dalga boylarına doğru kaymıştır. Kaymanın daha net görülebilmesi açısından ayrıca bir spektrum 200-350nm aralığında Şekil 7.19 (b) de verilmiştir.



Şekil 7.18. SiO₂/VO_x filmlerin 200-3300nm aralığındaki UV-Vis-NIR spektrumları



Şekil 7.19. (a) SiO₂/VO_x filmlerin 200-800nm aralığındaki spektrumları, absorpsiyon köşeleri 445nm civarındadır, (b) absorpsiyon eğrileri arasındaki farkın daha iyi görülebilmesi amacıyla 200-350nm arasında verilmiş yakın plan absorpsiyon spektrumu

Dalgaboyları 750 ve 2500nm civarında gözlenen pikler gerçekte numuneden ya da altlığın etkisinden kaynaklanmamakta olup, Bölüm 6.8 de bahsedilen, ölçüm sırasında kullanılan detektörlerin değişiminden

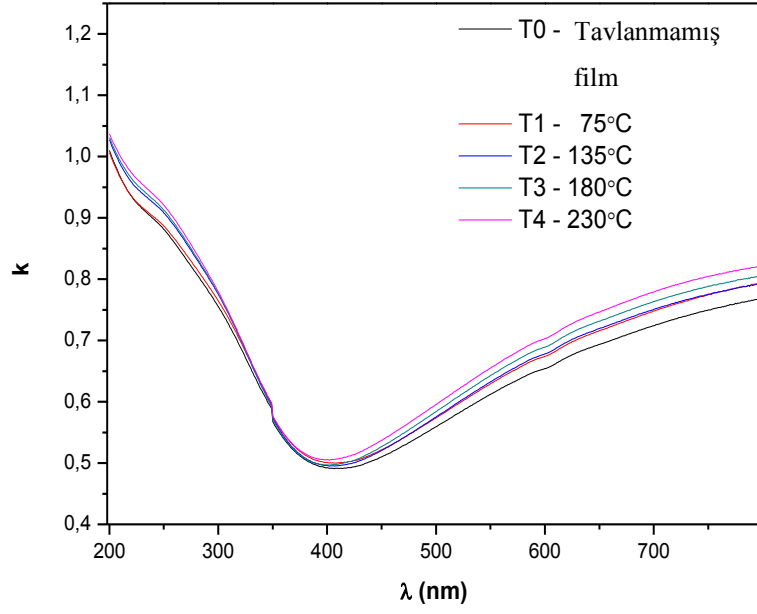
kaynaklanmaktadır. FT-IR ölçümlerinde 2750nm de gözlemlenen negatif absorpsiyon piki UV-Vis-NIR ölçümlerinde de gözlenmiştir. Normalde bu pik çoğu üretici firma tarafından cihaz hatası olarak kabul edilmektedir ve yazılımın bu hatayı, negatif değerleri sıfırlayarak ya da en düşük noktayı sıfır değerine çekerek düzeltmesi beklenmektedir. Ancak, her iki spektrumda da (FT-IR spektrumu bkz. Şekil 7.13) bu negatif absorpsiyon pikinin gözlenmiş olması bu durum için bir cihaz ölçüm hatası olarak kabul edilemez. Aynı dalga boyunda gösterdikleri bu negatif piklerden dolayı filmlerde negatif absorpsiyon gözlemlendiği kesinleşmektedir.

75°C ye tavllanmış T1 numunesi ile tavlınmamış filmin (T0) spektrumlarının birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir, aynı durum 135°C ve 180°C ye tavlınmış T2 ve T3 numuneleri için de geçerlidir. Absorpsiyon kenarının daha büyük dalga boylarına kayması filmin kristalleşmesine atfedilebilir ve genelde yarı iletkenlerde amorf-kristalin dönüşümüne işaret eder [75]. Bu kadar küçük bir kaymanın, XRD sonuçlarına da dayanılarak kristalleşme olarak ele alınamayacağı açık olsa da filmlerin yapısında bir değişimin söz konusu olduğu açıktır. Bu değişim ise AFM sonuçlarından elde edilen (bkz. Tablo 7.1) topografik özelliklerle ilişkilendirilememiştir ancak stokiyometriadaki değişimlerle ilgili olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Absorpsiyon köşesinin 445nm civarında olduğu gözlenmiştir ve hemen hemen tüm spektrum boyunca absorpsiyondan yoksun olan film tam bu bölgede keskin bir absorpsiyon göstermektedir. Kaid [55] 900nm den küçük dalgaboylarındaki bu gibi absorpsiyonların V^{4+} iyonlarının varlığına işaret ettiği ve bu iyonların yoğunluklarına göre değiştiğini rapor etmiştir.

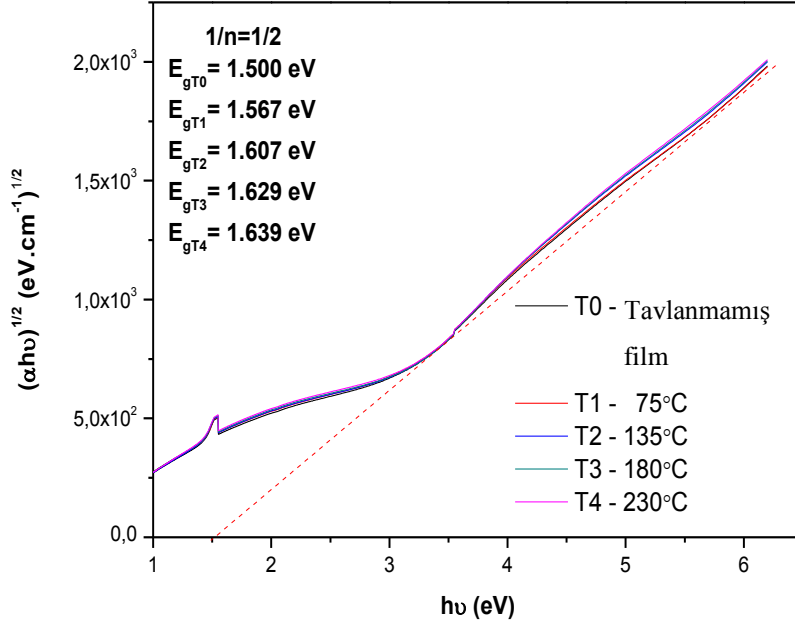
Numunelerin uyarılma katsayılarının dalga boyuna göre değişimleri ise sırası ile Şekil 7.20 de verilmiştir.

AFM ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre tavlınmış filmlerin pürüzlülükleri tavlınmamış filminkine göre bir miktar daha yüksek olduğu bulunmuştur. Pürüzlülüğün yüksek olması yüzeye düşen ışığın optik saçılmasının artacağı ve bu nedenle de k değerlerinde bir artışa neden olacağı daha önce yapılan bir çalışmadan [11] bilinmektedir.



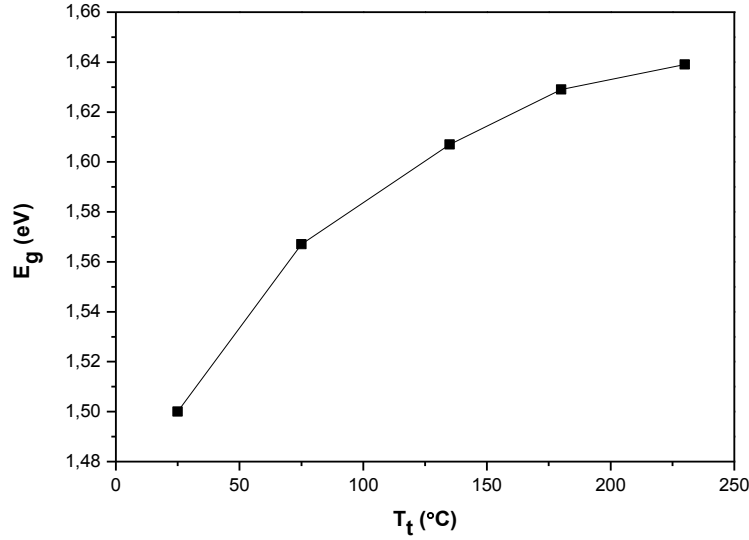
Şekil 7.20. SiO₂/VO_x filmlerin uyarılma katsayılarının dalga boyuna göre değişimini veren eğriler

T serisi numunelerinin $1/n=1/2$ direkt izinli geçişleri için bant aralıkları değerlerinin belirlendiği $(\alpha h\nu)-h\nu$ eğrileri Şekil 7.21 de verilmiştir.



Şekil 7.21. SiO₂/VO_x filmlerin $1/n=1/2$ için bant aralıklarının tespit edildiği $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ eğrileri, kırmızı kesikli çizgi T0 numunesi için ekstrapolasyonu göstermektedir

Şekil 7.22 de verilmiştir. Grafikten tavlama sıcaklığı arttıkça bant aralığı değerlerinin de arttığı açıkça görülmektedir. Filmlerin bant aralıklarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak artması da kristallenmenin başlangıcı, doğal olarakta film yoğunluğunun artması olarak yorumlanabilir [11].



Şekil 7.22. SiO₂/VO_x ince filmlerin $1/n=1/2$ için bant aralığı değerlerinin tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişimini gösteren grafik

Her bir numune için eğriler birbirlerine çok yakın olduğundan sadece en dışta bulunan T0 numunesine ait eğrinin ekstrapolasyonu örnek olarak verilmiştir. $n=3/2$, 2 ve 3 geçişleri için ise hesaplanan değerler birbirine çok yakın ve 3.5eV ile 5eV arasında ($n=3/2$ için $E_g \approx 3,5eV$, $n=2$ için $E_g \approx 4eV$ ve $n=3$ için $E_g \approx 5eV$) değişmektedir. Direkt izinli geçişler için hesaplanan bant aralığı değerleri tavlınmamış film için $E_{gT0}=1.5eV$, 75, 135, 180 ve 230°C sıcaklıklarda tavlanan filmler için ise sırasıyla $E_{gT1}=1.569eV$, $E_{gT2}=1.607eV$, $E_{gT3}=1.629eV$ ve $E_{gT4}=1.639eV$ olarak bulunmuştur. Tavlama sıcaklığı arttıkça numunelerin bant aralığı değerlerinde küçük bir artış gözlenmiştir. Bu değerler daha önceden rapor edilmiş çözelti temelli, 150-350nm kalınlıktaki V₂O₅+V₄O₉ (2.34eV) [55], elektron demeti ile biriktirilmiş, 600nm V₂O₅ (2.32eV) ve üretim sıcaklığı yükseltilmiş film (1,98eV) [81], DC magnetron sıçratma ile üretilmiş $t < 100nm$ amorf V₂O₅ [64], ve 350nm VO₂+V₂O₅ (3.88eV) [41] VO_x ince filmlerin bant

aralığı değerlerinden bir miktar daha düşüktür. Filmlerin bant aralıklarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişimlerini gösteren grafik

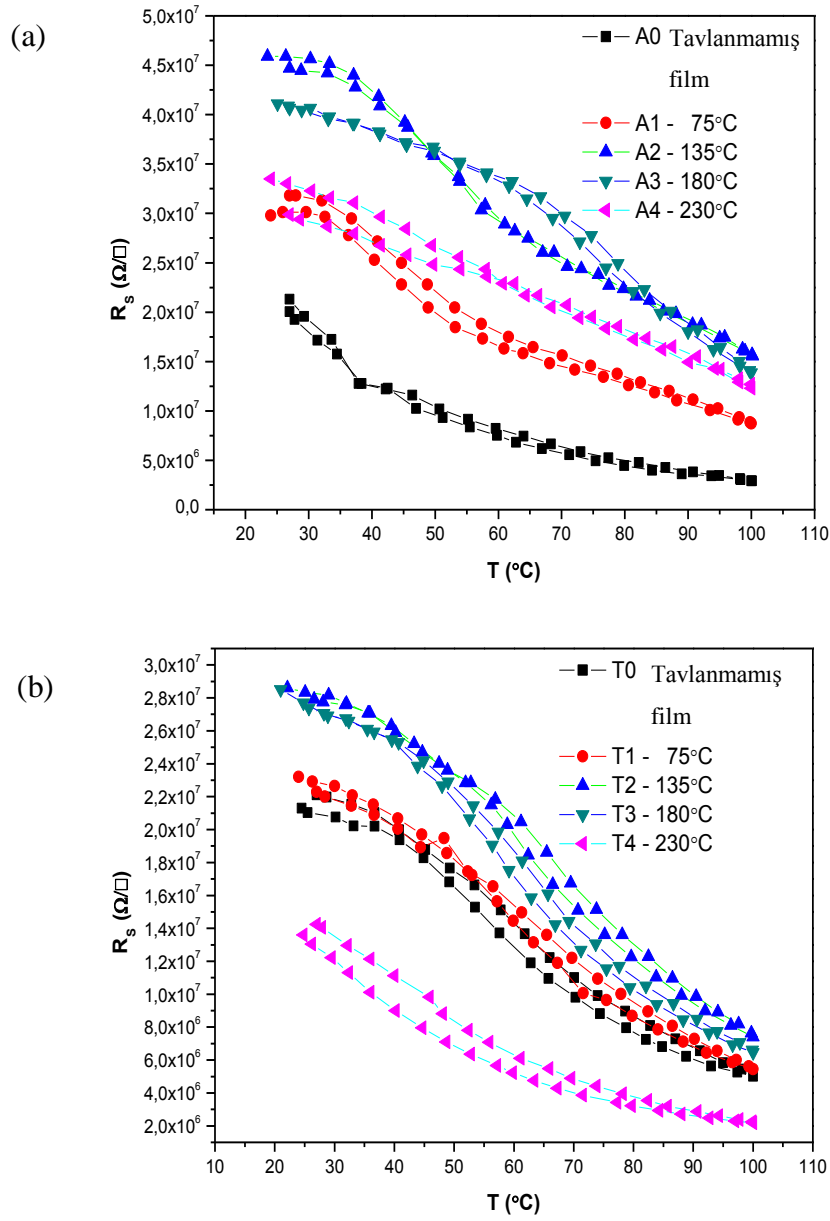
Filmlerin absorpsiyon ölçümlerinden elde edilen verilere göre filmlerin 230°C ye kadar olan tavlama sıcaklıklarına rağmen optik özelliklerinin belirgin biçimde değişmediği sonucuna ulaşılmıştır. FT-IR ölçümlerinde 2720nm de ve UV-Vis-NIR ölçümlerinde 2750nm de gözlenen negatif absorpsiyon pikinin konumunun, Raman ölçümlerinde hiçbir vanadyum oksit türüne atfedilemeyen 2640cm⁻¹ dalga sayısındaki (≈3787.9nm) Raman pikine yakın olması nedeni ile bu pik SiO₂ türlerine ait, hem Raman hem de IR aktif bir moda atfedilebilir.

7.4. Elektriksel Özellikler

Si/SiO₂/VO_x ve SiO₂/VO_x tavlansız ve tavlansız tüm filmlerin R_S-T eğrileri sırasıyla Şekil 7.23 (a) ve (b) de verilmiştir. Her iki grafikte de tavlama işleminin farklı bölgeleri ayrt edilebilir.

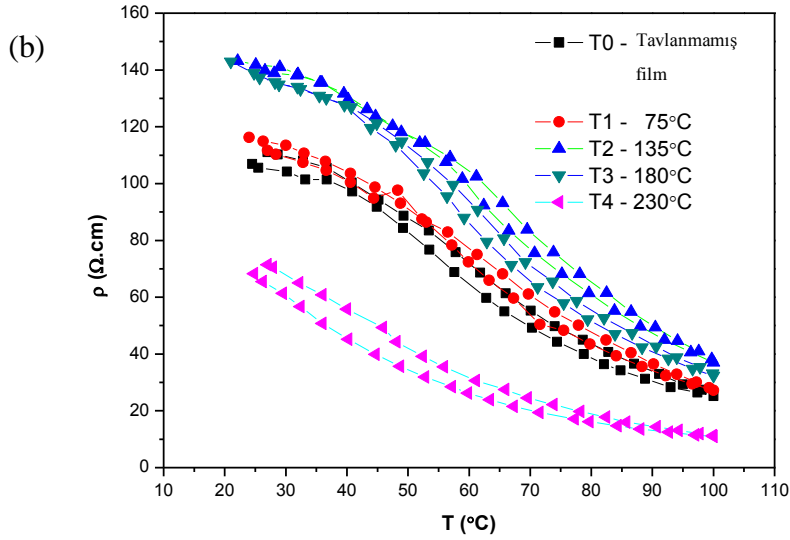
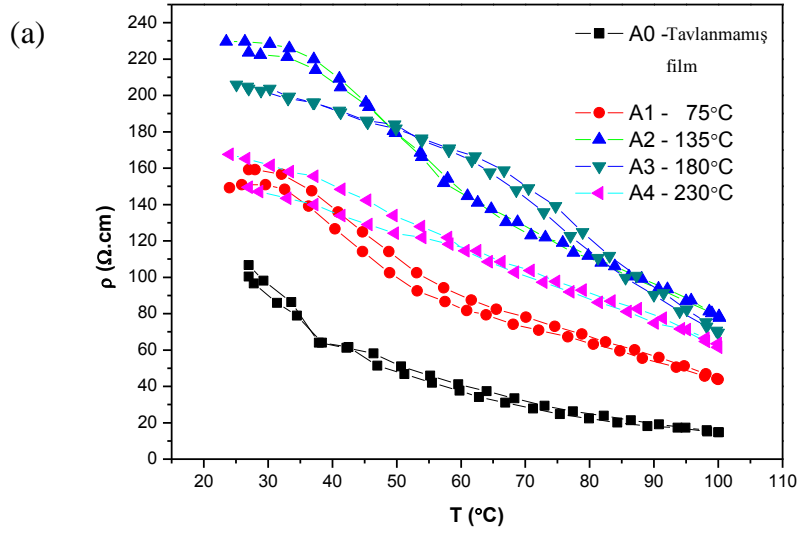
Si/SiO₂/VO_x ince filmlerde tavlansız film ile 75°C ve 135°C ye tavlansız filmler tipik yarıiletken eğrisi göstermektedir ve tavlansız filmin kararlılığı iyi olduğu gözlenirken, A1 numunesinin kararlılığı bozulmuş ve ısıtma-soğutma eğrilerinin birbirinden ayrılmaya başladığı gözlemlenmiştir. Tavlama sıcaklığı 230°C olan A4 numunesinin ise ısıtma ve soğutmaya bağlı olarak lineer bir değişim gösterdiği ve değişim eğrilerinin birbirini takip etmediği belirlenmiştir. 180°C ye tavlansız filmin bir SMT geçişi göstermeye başladığı söylenebilir.

SiO₂/VO_x ince filmlerde T4 numunesi hariç diğer tüm numunelerin benzer ısıtma-soğutma eğrileri gösterdiği tespit edilmiştir. Tek farklı eğim T4 numunesine aittir. SiO₂ amorf cam altlığa büyütülmüş numuneler için de tavlama işleminin farklı bölgeleri açık bir şekilde seçilebilir. Bu seride tipik yarıiletken eğrisini gösteren tek numune T4 tür. 75°C ye tavlansız T1 numunesinin tavlansız filme göre pek fazla değişmemiş gibi görünmektedir, aynı durum kendi aralarında kıyaslanmak şartıyla 135 ve 180°C sıcaklıklara tavlansız T2 ve T3 numuneleri için de geçerlidir.



Şekil 7.23. Si/SiO₂/VO_x (a) ve SiO₂/VO_x (b) filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak R-T eğrilerinin değişimini veren grafikler

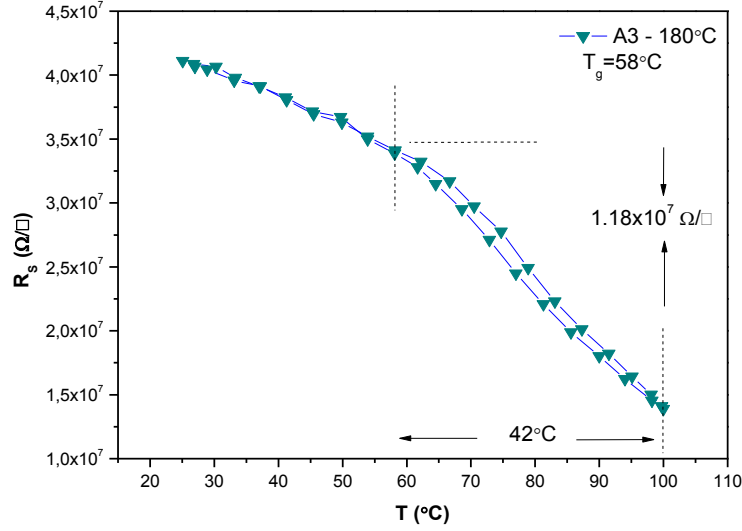
Çalışmada incelenen tüm filmlerin ρ -T eğrileri ise Si/SiO₂/VO_x ince filmler için Şekil 7.24 (a) da ve SiO₂/VO_x ince filmler için de Şekil 7.24 (b) de verilmiştir. Özdirenç eğrilerinin eğimleri, tipik olarak R_s -T eğrilerinin eğimleri ile aynıdır.



Şekil 7.24. Si/SiO₂/VOx (a) ve SiO₂/VOx (b) filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak ρ-T eğrilerinin değişimini veren grafikler

A3 numunesinin geçiş sıcaklığının gösterildiği eğri Şekil 7.25 te verilmiştir. Ölçüm aralığı 25-100°C olduğundan geçişlerin tam olarak nerede sona erdiği bilinmemekle beraber filmler, ölçüm aralığı dışında kalan ve bu sebeple gözlenemeyen farklı sıcaklıkta geçişlere sahip olabilirler. Ölçüm için kullanılan problar 120°C sıcaklıkta erimeye başladıklarından, prob tarafından numune yüzeyinden hissedilen sıcaklığın bu değeri geçmemesi gerekir. Bu da ölçüm aralığını kısıtlamaktadır. A3 numunesinin geçiş sıcaklığı 58°C civarındadır ve 100°C ye kadar devam etmektedir. Bu değer saf VO₂ fazının geçiş sıcaklığına

yakındır, yani vanadyum dioksit fazının filmlerde az bir miktar da olsa var olduğu artık kesinleşmiştir. Numunenin değişim eğrileri ani bir düşüş göstermemektedir ve değişimin çok ta belirgin olmadığı gözlenmiştir. Bu özellik nano-kristal yapıya atfedilebilir.



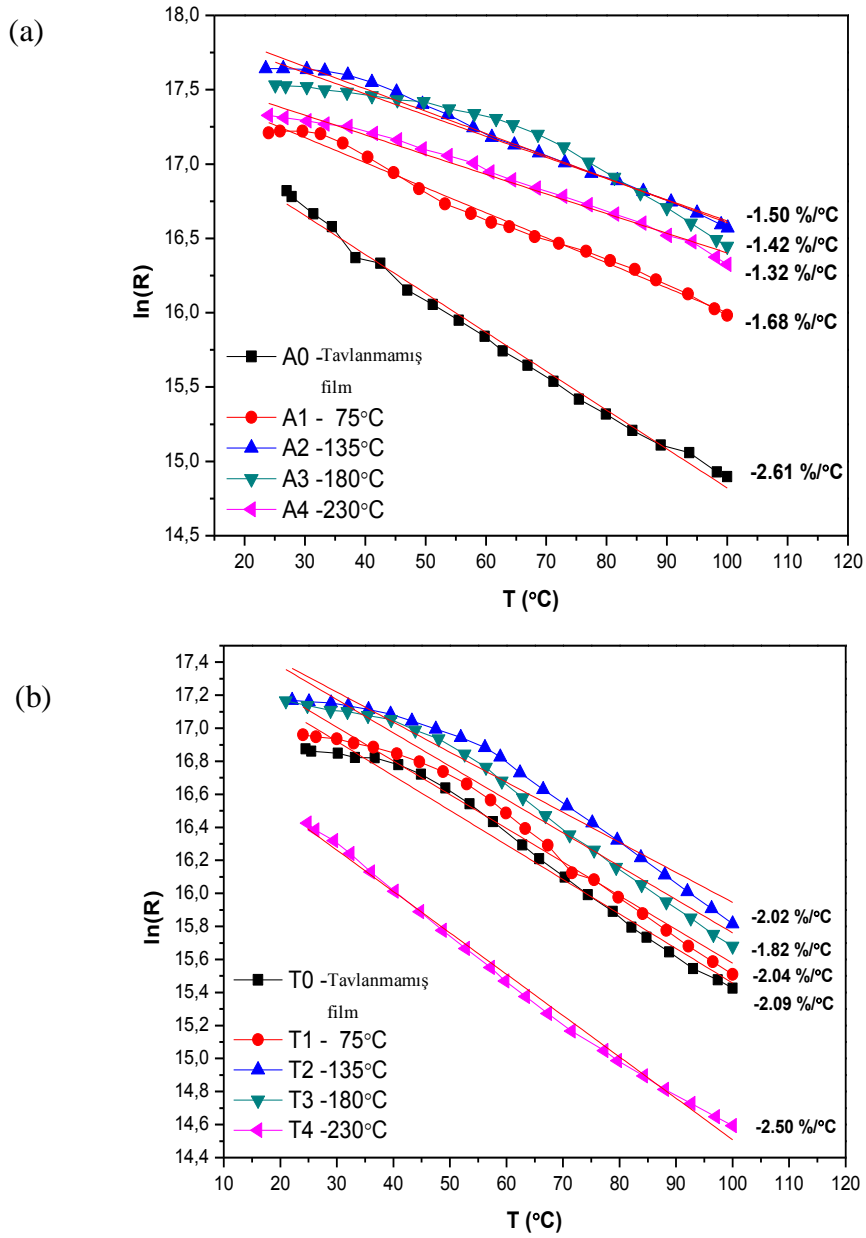
Şekil 7.25. 350°C ye tavllanmış A3 numunesinin geçiş eğrisini gösteren grafik

Geçiş genelde saf türler için değerlendirilir ve kalitesini belirleyen çok sayıda bileşeni vardır. Histerezis ilmeğinin özellikleri direnç oranı ($\Delta R=R(25^{\circ}\text{C})/R(100^{\circ}\text{C})$), histerezis genişliği (ΔH : ısıtma ve soğutma eğrilerinin kritik sıcaklığı arasındaki fark) ve geçiş genişliği (ΔT : ısıtma eğrisi için türev eğrisinin yarı genişliği: full width at half maximum-FWHM) hatta ΔE_a ile karakterize edilir [78] ve güçlü biçimde film stokiyometrisine ve morfolojisine bağlıdır [25]. Kalitesi yüksek bir histerezis için ΔH değerinin olabildiğince küçük olması istenir ve 5°C lik bir genişlik uygulamalar için uygun değerler olduğu bildirilmiştir [78]. Bu film için histerezis genişliği yaklaşık olarak $\Delta H_{A3}=42^{\circ}\text{C}$ bulunmuştur. Bu değer bu kadar büyük çıkmasının filmin karışık fazlı doğasından ve altık materyaline bağlılığından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. A3 numunesinde gözlenen bu eğime benzeyen eğriler bu numune dışında Si/SiO₂ üzerine kaplanmış ve 135°C ye tavllanmış A2 numunesinde ve SiO₂ amorf cam altlık üzerine kaplanmış filmlerde 230°C ye tavllanmış T4 numunesi hariç diğer

tüm numunelerde de gözlenmiştir. Ancak bu eğimleri faz geçişi olarak ele alabilmek için, ölçüm aralığının genişletilmesi gerekmektedir.

Bunların dışında ısıtma-soğutma eğrileri birbirini çok iyi şekilde takip etmektedir, bu da filmin ısıtma soğutma işlemlerine karşı oldukça dayanıklı olduğunu, bu işlemler altındaki kararlılığını ve kalitesini gösterir. A3 numunesinin geçiş sıcaklığının $T_{gA3}=58^{\circ}\text{C}$ kadar düşük çıkması oksijen kusurlarının bu sıcaklıkta yükseldiğini göstermektedir. Düşük oksijenli filmler oda sıcaklığında metalik olan Magneli fazlarının varlığından dolayı düşük özdirenç gösterdiği ve geçiş sıcaklığı ile histerezis genişliğinin bu stokiyometrik olmayan durumun seviyesi ile ilgili olduğu bildirilmiştir [95]. Ayrıca filmde stokiyometrik bir yapının olmayışının bir diğer kanıtı da düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde direnç ve özdirenç değişiminin düşük oluşudur [78]. FPP ölçümlerinden elde edilen bu sonuçların Raman ve XPS ölçüm sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir.

Tüm Si/SiO₂/VO_x ve SiO₂/VO_x filmlerin TCR değerlerinin hesaplandığı ln(R)-T eğrileri sırasıyla Şekil 7.26 (a) ve (b) de ayrıca verilmiştir.



Şekil 7.26. Tüm filmlerin TCR değerlerinin elde edildiği $\ln(R)$ - T eğrileri, kırmızı çizgiler uygulanan lineer regresyon eğrilerini göstermektedir

Si/SiO_2 ve SiO_2 amorf cam altlık üzerine kaplanmış ve 75-230°C arası tavllanmış filmlerin tabaka direnci R_s , ρ , ΔE_a ve TCR değerleri Tablo 7.3 te tavlama sıcaklığına ve altlığa bağlı olarak verilmiştir.

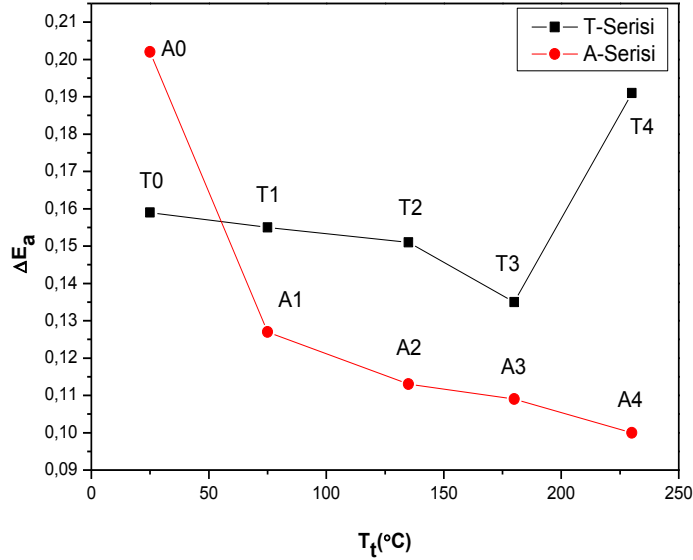
Tablo 7.3. Tüm filmlerin R_s , ρ , ΔE_a ve TCR değerlerini tavlama sıcaklığı ve altlığına bağlı olarak gösteren tablo

Numune Adı	Si/SiO ₂ /VO _x	Oda	Oda	TCR (%/°C)	ΔE_a (eV)
	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Sıcaklığında R_s (Ω/\square)	Sıcaklığında ρ (Ωcm)		
A0	Tavlansmamış film	2.02×10^7	101.2148	-2.61	0.202
A1	75	2.98×10^7	149.1628	-1.68	0.127
A2	135	4.59×10^7	229.582	-1.50	0.113
A3	180	4.11×10^7	205.888	-1.42	0.109
A4	230	3.35×10^7	167.6503	-1.32	0.100
Numune Adı	SiO ₂ /VO _x	Oda	Oda	TCR (%/°C)	ΔE_a (eV)
	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Sıcaklığında R_s (Ω/\square)	Sıcaklığında ρ (Ωcm)		
T0	Tavlansmamış film	2.13×10^7	106.9121	-2.09	0.159
T1	75	2.32×10^7	116.270	-2.04	0.155
T2	135	2.86×10^7	143.160	-2.02	0.151
T3	180	2.85×10^7	142.8981	-1.82	0.135
T4	230	1.36×10^7	68.23492	-2.50	0.191

Bütün VO_x ince filmlerin aktivasyon enerjileri (ΔE_a) denklem (6.18) den hesaplanmıştır. Bu denklemde k_B Boltzman sabitidir ve eV/K cinsinden verilir ($8,6173324 \times 10^{-5}$ eV/K), hesaplanan TCR değerleri ise santigrat derece başına yüzde değişimi gösterir. Sıcaklık değerleri Kelvin'e çevrildiğinde, eğrinin eğiminde değişim olmayacağından direkt olarak elde edilen TCR değerleri kullanılabilir yani %/°C cinsinden TCR değeri %/K cinsinden TCR değerine eşittir ve bu değer formülde direkt olarak yerine koyularak eV cinsinden aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır

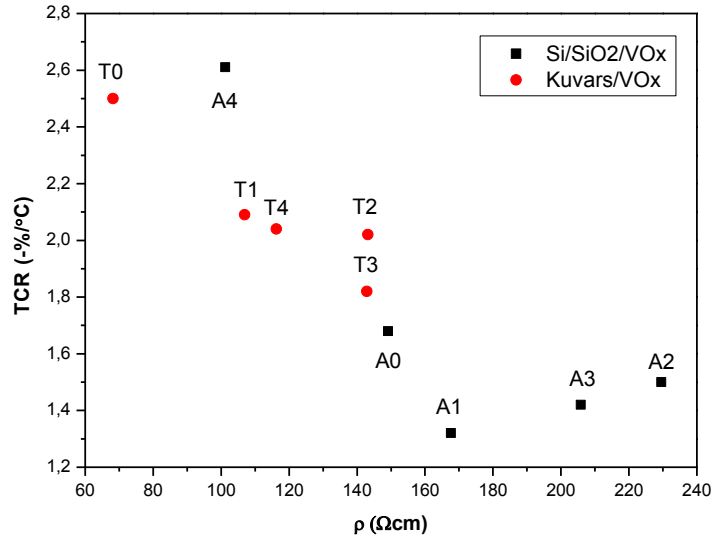
Termal aktivasyon enerjisinin zaten bir elektronvoltun yaklaşık onda biri veya birkaç onda biri kadar olması beklenir [96]. Sonuçların tamamı amorf V₂O₅ [64, 91], ve VO₂ [30, 75, 78] için rapor edilen değerlerden bir miktar düşük çıkmıştır, sebebinin yine dirençteki düşük değişim miktarı olduğu

düşünülmektedir. Şekil 7.27 de aktivasyon enerjisinin her iki numune serisi için de tavlama sıcaklığına bağlılığı grafik olarak verilmiştir. A0 ve T4 numuneleri dikkate alınmadığında aktivasyon enerjisinin tavlama sıcaklığına bağlı olarak lineer bir düşüş gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

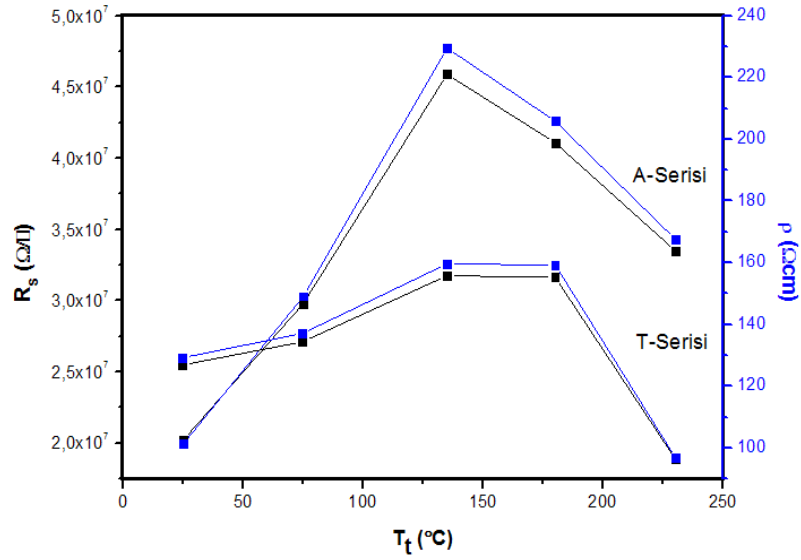


Şekil 7.28. Aktivasyon enerjilerinin her iki numune serisi için tavlama sıcaklığına bağlılığını gösteren grafik

Bant aralığı aynı zamanda, dış kabuktaki elektronun yörüngesinden kurtularak hareketli bir yük taşıyıcısı haline gelebilmesi ve katı içerisinde serbestçe hareket edebilmesi için gereken minimum enerjiye eşittir. Dolayısıyla bant aralığı, bir katının elektriksel iletkenliğini belirleyen en temel etkenlerden biridir. UV-Vis-NIR ölçüm sonuçlarından T-Serisi için bant aralığı değerlerinin tavlama sıcaklığı arttıkça arttığı gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 7.21). FPP ölçüm sonuçlarından ise bu numunelerin dirençlerinin yine tavlama sıcaklığına bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir (bkz. Tablo 7.3). Direnç artışı numunedeki iletkenliğin azalmasına işarettir. Dolayısıyla katı içerisinde serbest olarak hareket eden yük taşıyıcısı oranı da azalacak, yük taşıyıcılarını iletkenlik bandına geçirmek için gereken enerji de artmak zorunda kalacaktır. Bu açıdan elektriksel özelliklerle optik özelliklerin uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Aktivasyon enerjisi ise, en genel anlamıyla atom veya moleküllerin, bir kimyasal dönüşüm



Şekil 7.28. Tüm VOx ince filmlerin TCR- ρ kombinasyonları



Şekil 7.29. Tüm numunelerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak R_s ve ρ değişimlerini gösteren grafik

Sonuç olarak elektriksel özellikler, tavlama sıcaklığı ile şiddetli biçimde ilgilidir ve tavlamanın farklı bölgelerinde farklı eğilimler göstermektedir. AFM sonuçlarından elde edilen tane boyutu, yüksekliği veya pürüzlülük gibi değerlerden herhangi biri ile filmlerin elektriksel özellikleri arasında herhangi bir

ilişki kurulamamıştır. Bu nedenle filmler için elektriksel özelliklerin yüzey özelliklerinden bağımsız değişim gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Elektriksel ölçüm sonuçlarından, filmlerin çok düşük sıcaklıklarda tavlama işlemleri ile bile elektriksel özelliklerinde modifikasyonun mümkün olduğu tespit edilmiştir. Elektriksel ölçümlerde sıcaklığa bağlı direnç değişimlerinin tespit edilebilmesi amacıyla ince filmler 100°C sıcaklık değerine kadar ısıtılıp, oda sıcaklığında soğumaya bırakılmışlardır. Bu süreç boyunca, filmlerin sıcaklığının 100°C ye ulaşip yaklaşık 50°C ye düşmesi 30-45 dakika arasında bir süre gerektirmektedir. Filmlerin oda sıcaklığına düşmesi ise için ise, soğuma süreci oda sıcaklığı civarında yavaşladığından yaklaşık olarak iki saatlik bir sürenin geçmesi gerekmektedir. Şekil 7.23 ve 24 ten anlaşılacağı üzere bir saatlik tavlama süresi için, 75°C tavlama sıcaklığı uygulamasından itibaren filmlerin elektriksel özelliklerinde belirgin değişimler gözlenmeye başlanmıştır. Bu verilerden yola çıkılarak filmlerin özellikle de yapısal ve elektriksel özelliklerinin FPP ölçümleri sırasında da bir miktar değişikliğe uğramış olabileceği sonucuna varılmıştır. Neticede eğer filmlerin manipüle edileceği cihaz belirli aralıklarla ısıtma-soğutma döngülerine maruz kalacaksa, bu değişimler film kararlılığını ve dolayısıyla cihaz verimini etkileyecektir. İleriye yönelik çalışmalarda filmlerin sıcaklık döngülerine karşı duyarlılıklarının tespit edilmesi amacıyla çalışmalar yürütülebilir.

8. OPTİK ve ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ ile YAPISAL ÖZELLİKLER ARASINDAKİ İLİŞKİNİN TARTIŞILMASI

Tüm numunelerin XRD ölçümlerinden, üretilmiş filmlerin XRD-amorf (nano-kristal) yapıda büyüdüğü belirlenmiştir ve 230°C ye tavlanan Si/SiO₂/VOx numunesi haricinde hiçbir numune için kristal kırınım pikleri gözlenememiştir. Gözlenen kırınım piklerinin V₆O₁₃ türüne ait olduğu tespit edilmiştir. SiO₂/VOx numunelerin ve diğer tüm numunelerin kırınım piklerinin, altlığa ait geniş 2θ=21° deki pik tarafından perdelenmiş olabileceği sonucuna varılmıştır. Ölçümlerinden filmlerin, tavlama sıcaklığı arttıkça XRD-amorfтан daha düzenli bir yapıya doğru değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen Raman spektroskopisi ölçümlerinden her iki altlık üzerine de büyütülmüş VOx ince filmlerin, pik pozisyonlarından, ufak farklılıklar olsa da, V⁴⁺ ve V⁵⁺ valans hallerini barındırdığı tespit edilmiştir (bkz. Tablo 7.2). Bununla beraber filmlerde V₂O₅ katmanlı yapısına işaret eden V-O-V zincirlerinin varlığı da tespit edilmiştir. Spektrumlarda gözlenen çoğu pik V⁵⁺ valans haline aittir (bkz. Şekil 7.7 ve 7.9). Bu da yapıda V₂O₅ in bol miktarda olduğuna işaret ediyor olabilir. Sadece Si/SiO₂/VOx tavlammamış numuneden, Raman ölçüm sonuçlarını desteklemek amacıyla alınan XPS ölçümü sonucu ile de numunelerin V⁴⁺ ve V⁵⁺ valans hallerini barındırdığı belirlenmiştir (bkz. Şekil 7.14). V⁵⁺ nın yanında V⁴⁺ valans halinin de bulunması, numunelerin farklı türlerin bir karışımından oluştuğu ya da filmlerin V₄O₉, V₆O₁₃ gibi karışık valanslı bir oksit yapısına sahip olduğu veya hem karışık valanslı bir oksit hem de V⁴⁺ (VO₂) ya da V⁵⁺ (V₂O₅) valans haline sahip saf bir türün (ya da her ikisinin) karışımından oluşmuş olabileceği sonucuna varılmasına neden olmuştur. Bu çalışma için gerçekleştirilen yapısal karakterizasyon sonuçlarından FT-IR spektroskopisinden kesin bir bilgi elde edilemediği için tartışmaya katılmamıştır. Ancak Raman ve XPS ölçümlerinden elde edilen veriler XRD tekniğinden elde edilen sonuçlarla uyuşmaktadır.

Tüm SiO₂/VOx ince filmlerin UV-Vis-NIR spektrofotometre ölçümlerinden absorpsiyon köşeleri yaklaşık olarak 445nm civarında tespit edilmiştir (absorpsiyon kenarı 200-445nm arası, bkz Şekil 7.16). Tablo 6.1de

verildiği üzere bu civarda absorpsiyon, materyalin sarımsı bir renge sahip olmasına neden olur, sarı ve turuncu renk tonları ise V_2O_5 yapısının karakteristik özelliğidir. Bu sonuç ta filmlerde bu türün bol miktarda var olduğuna dair görüşü desteklemektedir. Filmlerin direkt izinli geçişler için ($n=1/2$) bant aralığı değerleri 1.50-1.64eV arasında değişmektedir ve literatürde herhangi bir saf, karışık valanslı veya türlerin karışımından oluşmuş VO_x türüne ait olduğuna dair bir görüş bulunamamıştır. Bu nedenle, filmlerin literatürde henüz çalışılmamış, birkaç VO_x türünün birleşiminden oluştuğu sonucuna varılmıştır. Numunelerin k değerlerinin ise tavlama sıcaklığı arttıkça arttığı gözlenmiştir. Bu durum ise filmlerin tavlama sıcaklığı arttıkça artan yüzey pürüzlülüklerine dayandırılmıştır (bkz.Tablo 7.1). Bu durum dışında AFM ölçümlerinden elde edilen pürüzlülük ve tane boyutu değerlerinin filmlerin diğer özellikleri ile ilişkisi kurulamamıştır.

VO_x ince filmlerin FPP tekniği ile gerçekleştirilen elektriksel özelliklerinin karakterizasyonundan, numunelerin direnç değerlerinin çok yüksek ($M\Omega$ mertebesinde) fakat öz direnç ve TCR kombinasyonlarının çoğu uygulama için oldukça iyi değerlerde olduğu görülmüştür (bkz. Şekil 7.28). TCR değerlerinin negatif çıkması doğal olarak, filmlerin yarıiletken doğasına işaret etmektedir. Ayrıca A2 numunesi $58^\circ C$ de geçiş göstermiştir. SiO_2 amorf cam altlık üzerine büyütülmüş filmler de bu civarda geçiş olduğuna inanılan eğimler göstermiştir. Bölüm 2 de belirtildiği gibi oda sıcaklığı civarında geçiş gösteren tek vanadyum oksit türü VO_2 dir. Bu sonuçlardan filmlerin yapısında VO_2 türünün kesin olarak bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır. Geçişin kalitesinin saf türlerin geçişlerine kıyasla düşük olması, bu çalışmada kullanılan VO_x ince filmlerin kesin olarak farklı türlerin karışımından oluştuğuna inanılmasına yol açmıştır. Çünkü farklı türlerin varlığı geçiş sıcaklığını farklı noktalara çekebilir ve sıcaklık değişimine karşı dayanıklılığı arttırarak direnç değişiminin kalitesini de düşürebilir.

Genel sonuç olarak filmlerin $V_6O_{13}+V_2O_5+VO_2$ türlerinin karışımından oluştuğu tespit edilmiştir.

9. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında SiO₂ amorf cam (SiO₂) ve Si/SiO₂ olmak üzere iki farklı altlık üzerine büyütülen 50nm kalınlığa sahip vanadyum oksit ince filmlerin 75-230°C sıcaklıklar arasına tavlama işlemleri gerçekleştirilmiş ve filmlerin topografik, yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir.

Vurmalı DC magnetron sıçratma metodu ile üretilen bu filmlerin, yapısal karakterizasyonları sonucunda, her iki altlık üzerine de büyütülen filmlerin temel olarak, katmanlı yapıya sahip V₆O₁₃, V₂O₅ ile VO₂ türlerinin karışımı bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Filmlerin pürüzlülükleri tavlama sıcaklığına bağlı olarak artarken, pürüzlülük dışındaki ortalama tane boyutu, tane yüksekliği gibi yüzey topografik özelliklerinin ise tavlama sıcaklığından bağımsız biçimde değiştiği, ancak altlık materyalinden oldukça etkilendiği gözlenmiştir. SiO₂/VO_x ince filmlerde ise 230°C sıcaklığa tavlama işlemi sonucu yüzeyde çözünmeler olduğu belirlenmiştir.

Filmlerin optik özelliklerinin ise bu çalışmada kullanılan tavlama prosedüründen çok az etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır. Bant aralığı değerlerinin literatürdeki değerlerle kıyaslanamamasının nedeni olarak, filmlerin saf bir türe ait değil, daha çok karışık faz halinde olması gösterilmiştir.

Elektriksel ölçüm sonuçlarından, üretilen vanadyum oksit ince filmlerin tavlama sıcaklığının farklı bölgeleri için farklı davranışlar gösterdiği tespit edilmiştir. Elde edilen tabaka direnci değerleri MΩ mertebesinde olmasına rağmen özdirenç değerleri yaklaşık olarak 50-150Ω.cm, TCR (sıcaklığa bağlı direnç değişim katsayısı) değerleri ise -1.5 – -2.5%/°C aralığında değişmektedir. Sonuç olarak filmlerin çoğu uygulamaları için gerekli olan iyi bir düşük özdirenç-yüksek TCR kombinasyonu elde edilmiştir. Numunelerin tabaka direncin sıcaklığa bağlı değişim eğrileri, filmleri 230°C sıcaklığa tavlamanın elektriksel özellikler üzerine olumlu bir etkisi olmadığını göstermektedir. Si/SiO₂ altlık üzerine büyütülmüş 180°C sıcaklığa tavlanan film ile SiO₂ amorf cam üzerine büyütülmüş tüm filmlerin geniş bir histerezise sahip, kalitesi düşük bir faz geçişi gösterdiği, bu geçişin de özellikle A3 (Si/SiO₂ üzerine kaplanmış 180°C ye

tavlanmış vanadyum oksit ince film) numunesi için oldukça belirgin olduğu görülmüştür. Faz geçişlerinin oda sıcaklığı civarında gözlenmesi, filmlerin yapısal karakterizasyon sonuçlarına dayanarak kesin olarak var olduğu söylenemeyen VO₂ fazının varlığının bir kanıtı olarak görülmüştür.

Tüm ölçüm sonuçlarına dayanılarak her iki altlık üzerine kaplanan filmler için en ideal tavlama sıcaklığının 135-180°C arasındaki sıcaklık değerlerinde olduğuna karar verilebilir.

Bu sonuçlardan yola çıkılarak ileride gerçekleştirilecek çalışmalar için önerilen tavlama sıcaklığı aralığında ve bir saatten uzun tavlama sürelerinin, tavlama işlemleri için kullanılması önerilebilir. Bu çalışmada elde edilen ideal sıcaklık değeri olan 135-180°C tavlama sıcaklığı aralığında süre optimizasyonuna gidilebilir. Bunların dışında filmlerin saf V₂O₅ türüne ya da saf VO₂ türüne dönüştürülebilmeleri için tavlama işlemlerinin farklı ortamlarda gerçekleştirilmesi de uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Golan, G., Axelevitch, A., Sigalov, B., ve Gorenstein, B., *Metal-Insulator Phase Transition in Vanadium Oxides Films*, Microelectronics Journal, 34, 255-258, 2003.
- [2] Chen, S., Ma, H., Yi, X., Wang, H., Tao, X., Chen, M., Li, X. ve Ke, C., *Optical Switch Based on Vanadium Dioxide Thin Films*, Infrared Physics & Technology, 45, 239-242, 2004.
- [3] Huang, Z., Zeng, H., Xue, L., Zhou, X., Zhao, Y. ve Lai, Q., *Synthesis of Vanadium Oxide, V_6O_{13} Hollow-Flowers Materials and Their Application in Electrochemical Supercapacitors*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 10080-10085, 2011.
- [4] Takeuchi, K.J., Marschlok, A.C., Davis, S.M., Leising R.A. ve Takeuchi, E.S., *Silver Vanadium Oxides and Related Battery Applications*, Coordination Chemistry Reviews, 219-221, 283-310, 2001.
- [5] Shembel, E., Apostolova, R., Nagirny, V., Aurbach D. ve Markovsky, B., *Synthesis, Investigation and Practical Application in Lithium Batteries of Some Compounds Based on Vanadium Oxides*, Journal of Power Sources, 80, 90-97, 1999.
- [6] Kumar, R.T.R., Karunakaran, B., Mangalaraj, D., Narayandass, S.K., Manoravi, P., Joseph, M. ve Gopal, V., *Pulsed Laser Deposited Vanadium Oxide Thin Films for Uncooled Infrared Detectors, Sensors and Actuators*, 107, 62-67, 2003.
- [7] Ye, J., Zhou, L., Liu, F., Qi, J., Gong, W., Li, Y. ve Ning, G., *Preparation, Characterization and Properties of Thermochromic Tungsten-Doped Vanadium Dioxide by Thermal Reduction and Annealing*, Journal of Alloys and Compounds, 504, 503-507, 2010.
- [8] Wan, C.T. ve Chen, M.T., *Vanadium-Promoted Tin Oxide Semiconductor Carbon Monoxide Gas Sensors*, Sensors and Actuators, 150, 360-366, 2010.
- [9] Anonim,
<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/2004/a.d.rata/c7.pdf>

- [10] Sieradzka, K., Wojcieszak, D., Kaczmarek, D., Domaradzki, J., Kiriakidis, G., Aperathitis, E., Kambalafka, V., Placido, F. ve Song, S., *Structural and Optical Properties of Vanadium Oxides Prepared by Microwave-Assisted Reactive Magnetron Sputtering*, *Optica Applicata*, XLI, 463-469, 2011.
- [11] Wu, X., Lai, F., Lin, L., Li, Y., Lin, L., Qu, Y. ve Huang, Z., *Influence of Thermal Cycling on Structural, Optical and Electrical Properties of Vanadium Oxide Thin Films*, *Applied Surface Science*, 255, 2840-2844, 2008.
- [12] Venkatasubramanian, C., Horn, M.W. ve Ashok, S., *Ion Implantation Studies on VO_x Films Prepared by Pulsed DC Reactive Sputtering*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 267, 1476-1479, 2009.
- [13] Devriendt, K., Poelman, H. ve Fiermans, L., *Thermal Reduction of Vanadium Pentoxide: an XPD Study*, *Surface Science*, 433-435, 734-739, 1999.
- [14] Ningyi, Y., Jinhua, L. ve Chenglu, L., *Valence Reduction Process from Sol-Gel V₂O₅ to VO₂ Thin Films*, *Applied Surface Science*, 191, 176-180, 2002.
- [15] Botto, I.L., Vassallo, M.B., Baran, E.J. ve Minelli, G., *IR Spectra of VO₂ and V₂O₃ Materials*, *Chemistry and Physics*, 50, 267-270, 1997.
- [16] Meng, L.J., Silva, R.A., Cui, H.N., Teixeira, V., dos Santos, M.P. ve Xu, Z., *Optical and Structural Properties of Vanadium Pentoxide Films Prepared by D.C. Reactive Magnetron Sputtering*, *Thin Solid Films*, 515, 195-200, 2006.
- [17] Ottaviano, L., Pennisi, A., Simone, F. ve Salvi, A.M., *RF Sputtered Electrochromic V₂O₅ Films*, *Optical Materials*, 27, 307-313, 2004.
- [18] Chae, B.G., Youn, D.H., Kim, H.T., Maeng, S., ve Kang K.Y., *Fabrication and Electrical Properties of Pure VO₂ Phase Films*, *Journal of the Korean Physical Society*, 44, 884-888, 2004.
- [19] Zhou, B. and He, D., *Raman Spectrum of Vanadium Pentoxide from Density-Functional Perturbation Theory*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 39, 1475-1481, 2008.
- [20] Hermann, K., Chakrabarti, A., Haras, A., Witko, M. ve Tepper, B., *Electronic Structure of Vanadium Dioxide: Ab initio Density Functional*

Theory Studies of Periodic and Local Systems, Physica Status Solidi, 187, 137-149, 2001.

- [21] Chakrabarti, A., Hermann, K., Druzinic, R., Witko, M., Wagner, F., ve Petersen, M., *Geometric and Electronic Structure of Vanadium Pentoxide: A Density Functional Bulk and Surface Study*, Physical Review, 59, 10583-10590, 1999.
- [22] Fieldhouse, N., Pursel, S.M., Horn M.W. ve Bharadwaja, S.S.N., *Electrical Properties of Vanadium Oxide Thin Films For Bolometer Applications: Processed by Pulse DC Sputtering*, Journal of Physics D: Applied Physics, 42, 951-955, 2009.
- [23] Ruzmetov, D., Senanayake, S.D. ve Ramanathan, S., *X-Ray Absorption Spectroscopy of Vanadium Dioxide Thin Films Across the Phase-Transition Boundary*, Physical Review, 75, 195102 (1-7), 2007.
- [24] Jonsson, L.B., Nyberg, T., Katardjiev, I. ve Berg S., *Frequency Response in Pulsed DC Reactive Sputtering Processes*, Thin Solid Films, 365, 43-48, 2000.
- [25] Kovacs, G. J., Bürger, D., Skorupa, I., Reuther, H., Heller, R. et al., *Effect of the Substrate on The Insulator-Metal Transition of Vanadium Dioxide Films*, Journal Of Applied Physics, 109, 063708-063708, 2011.
- [26] Suh, J.Y., Lopez, R., C. Feldman, L. ve Haglund, R.F., *Semiconductor to Metal Phase Transition in The Nucleation and Growth of VO₂ Nanoparticles and Thin Films*, Journal of Applied Physics, 96, 1209, 2004.
- [27] Gurvitch, M., Luryi, S., Polyakov, A., Shabalov, A., Dudley, M., Wang, G., Ge, S. ve Yakovlev, V., *VO₂ Films with Strong Semiconductor to Metal Phase Transition Prepared by the Precursor Oxidation Process*, Journal of Applied Physics, 102, 063525 (1-8), 2007.
- [28] Ramana, C.V., Hussain, M., Naidu, B.S. ve Reddy, P.J., *Influence of Substrate Temperature on the Composition and Structural Properties of Electron Beam Evaporated V₂O₅ Thin Films*, Vacuum, 48-5, 431-434, 1997.
- [29] Akl, A.A., *Crystallization and Electrical Properties of V₂O₅ Thin Films Prepared by RF Sputtering*, Applied Surface Science, 253, 7094-7099, 2007.

- [30] Luo, Z., Wu, Z., Xu, X., Wang, T. ve Jiang, Y., *Growth, Electrical, and Optical Properties of Nanocrystalline VO₂ (011) Thin Films Prepared by Thermal Oxidation of Magnetron Sputtered Vanadium Films*, Journal of Vacuum Science & Technology, 28, 594-599, 2010.
- [31] Yoona, Y.S., Kimb, J.S. ve Choib, S.H., *Structural and Electrochemical Properties of Vanadium Oxide Thin Films Grown by D.C. and R.F. Reactive Sputtering at Room Temperature*, Thin Solid Films, 460, 41-47, 2004.
- [32] Guillén, C. ve Herrero, J., *Influence of Oxygen in The Deposition and Annealing Atmosphere on the Characteristics of ITO Thin Films Prepared by Sputtering at Room Temperature*, Vacuum, 80, 615-620, 2006.
- [33] Yang, X., Cai, C., Zhou, S., Liu, H. ve Liu, W., *VO_x Films Prepared by DC Magnetron Sputtering*, Chinese Optics Letters, 8, 137-139, 2010.
- [34] Anonim,
<http://en.wikipedia.org/wiki/Freyja>
- [35] Lv, Y., Hu, M., Wu, M. ve Liu, Z., *Preparation of Vanadium Oxide Thin Films with High Temperature Coefficient of Resistance by Facing Targets D.C. Reactive Sputtering and Annealing Process*, Surface & Coatings Technology, 201, 4969-4972, 2007.
- [36] Haber, J., Witko, M., Tokarz, R., *Vanadium Pentoxide I. Structures and Properties*, Applied Catalysis, 157, 3-22, 1997.
- [37] Poelman, H., Tomaszewski, H., Poelman, D., Fiermans, L., De Gryse R. Marin, G.B. ve Reyniers, M.F., *V₂O₅ Thin Films Deposited by Means of D.C. Magnetron Sputtering From Ceramic V₂O₃ Targets*, Surface and Interface Analysis, 34, 724-727, 2002.
- [38] Darling, R.B. ve Iwanaga, S., *Structure, Properties, and MEMS and Microelectronic Applications of Vanadium Oxides*, Sadhana-Academy Proceedings in Engineering Sciences, 34, 531-542, 2009.
- [39] Hryha, E., Rutqvist, E. ve Nyborg, L., *Stoichiometric Vanadium Oxides Studied by XPS*, Surface and Interface Analysis, ECASIA Special Issue Paper, 2011.

- [40] Pergament, A.L., *Metal-Insulator Transition Temperatures and Excitonic Phases in Vanadium Oxides*, ISRN Condensed Matter Physics, 2011, 605913 (1-5), 2011.
- [41] Tanemura, S., Miao, L., Kajino, Y., Itano, Y., Tanemura, M., Toh, S., Kaneko, K. ve Mori, Y., *Fabrication and Optical Characterization of Vanadium Oxide Nano-Particulates Thin Film*, Journal of Material Science: Materials in Electronics, 18, 43-46, 2007.
- [42] Lee, S.H., Cheong, H.M., Seong, M.J., Liu, P., Tracy, C.E., Mascarenhas, A., Pitts, J.R. ve Deb, S.K., *Raman Spectroscopic Studies of Amorphous Vanadium Oxide Thin Films*, Solid State Ionics, 165, 111-116, 2003.
- [43] Anonim,
<http://mrsec.wisc.edu/Edetc/pmk/pages/V2O5.html>
- [44] Cui, J., Da, D. ve Jiang, W., *Structure Characterization of Vanadium Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering Methods*, Applied Surface Science, 133-3, 1998.
- [45] Ibisate, M., Golmayo, D. and Lopez, C., *Vanadium Dioxide Thermochromic Opals Grown by Chemical Vapour Deposition*, Journal of Optics A: Pure Applied Optics, 10, 125202, 2008.
- [46] Guinnetona, F., Sauques, L., Valmalette, J.C., Cros, F., Gavarri, J.R., *Optimized Infrared Switching Properties in Thermochromic Vanadium Dioxide Thin Films: Role of Deposition Process and Microstructure*, Thin Solid Films, 446, 287-295, 2004.
- [47] Morin, F.J., *Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature*, Physical Review Letters, 3, 34-36, 1959.
- [48] Wang, Y.L., Li, M.C. ve Zhao, L.C., *The Effects of Vacuum Annealing on the Structure of VO₂ Thin Films*, Surface & Coatings Technology, 201, 6772-6776, 2007.
- [49] Msomi, V. Ve Nemraoui, O., *The Influence of Deposition Temperature on Vanadium Dioxide Thin Films Microstructure and Physical Properties*, South African Journal of Science, 106, 1-4, 2010.
- [50] Soltani, M., Chaker, M., Haddad, E., Kruselecky, R.V. ve Nikanpour, D., *Optical Switching of Vanadium Dioxide Thin Films Deposited by Reactive*

Pulsed Laser Deposition, Journal of Vacuum Science & Technology, 22, 859-864, 2004.

- [51] Nag, J., ve Haglund Jr., R.F., *Synthesis of Vanadium Dioxide Thin Films and Nanoparticles*, Journal of Physics: Condensed Matter, 20, 264016 (1-14), 2008.
- [52] Wu, Z., Kim, H.S., Stair, P.C., Rugmini, S. ve Jackson, S.D., *On the Structure of Vanadium Oxide Supported on Aluminas: UV and Visible Raman Spectroscopy, UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, and Temperature Programmed Reduction Studies*, Journal of Physical Chemistry, 109, 2793-2800, 2005.
- [53] Liu, G.H., Deng, X.Y. ve Wen, R., *Electronic and Optical Properties of Monoclinic and Rutile Vanadium Dioxide*, Journal of Material Science, 45, 3270-3275, 2010.
- [54] Frenkel, A.I., Stern, E.A. ve Chudnovsky, F.A., *Local Structure Changes in V_2O_3 Below and Above the Metal-Insulator Transition*, Solid State Communications, 102, 637-641, 1997.
- [55] Kaid, M.A., *Characterization of Electrochromic Vanadium Pentoxide Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis*, Egyptian Journal of Solids, 29, 273-291, 2006.
- [56] Beke, S., *A Review of the Growth of V_2O_5 Films from 1885 to 2010*, Thin Solid Films, 519, 1761-1771, 2011.
- [57] Atrei, A., Cecconi, T., Cortigiani, B., Bardi, U., Torrini, M. ve Roviada, G., *Composition and Structure of Ultrathin Vanadium Oxide Layers Deposited on $SnO_2(110)$* , Surface Science, 513, 149-162, 2002.
- [58] Sproul, W.D., Christie, D.J. ve Carter, D.C., *Control of Reactive Sputtering Processes*, Thin Solid Films, 491, 1-17, 2005.
- [59] Mongstada, T., Björkman, C.P., Karazhanova, S.Z., Holta, A., Maehlana, J.P. ve Hauback, B.C., *Transparent Yttrium Hydride Thin Films Prepared by Reactive Sputtering*, Journal of Alloys and Compounds, 509S, 812-816, 2011.

- [60] Jonsson, L.B., Nyberg, T., Katardjiev, I. ve Berg, S., *Frequency Response in Pulsed DC Reactive Sputtering Processes*, Thin Solid Films, 365, 43-48, 2000.
- [61] Dai, J., Wang, X., He, S. Huang, Y. Ve Yi, X., *Low Temperature Fabrication of VO_x Thin Films for Uncooled IR Detectors by Direct Current Reactive Magnetron Sputtering Method*, Infrared Physics & Technology, 51, 287-291, 2008.
- [62] Meng, L.J. ve dos Santos, M.P., *Properties of Indium Tin Oxide Films Prepared by RF Reactive Magnetron Sputtering at Different Substrate Temperature*, Thin Solid Films, 322, 56-62, 1998.
- [63] Navone, C., Ramos, J.P.P., Hadjean, R.B. ve Salot, R., *Electrochemical and Structural Properties of V₂O₅ Thin Films Prepared by DC Sputtering*, Journal of Power Sources, 146, 327-330, 2005.
- [64] Prociow, E., Zielinski, M., Sieradzka, K., Domaradzki, J. ve Kaczmarek, D., *Electrical and Optical Study of Transparent V-based Oxide Semiconductors Prepared by Magnetron Sputtering under Different Conditions*, , Radioengineering, 20, 204-208, 2011.
- [65] Nilsen, O., Foss, S., Fjellvag, H. ve Kjekshus, A., *Effect of Substrate on the Characteristics of Manganese(IV) Oxide Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition*, Thin Solid Films, 468, 65-74, 2004.
- [66] Luksich, J. ve Aitab, J.R., *Annealing Response of Disordered Sputter Deposited Vanadium Pentoxide (V₂O₅)*, Journal of Vacuum Science & Technology, 9, 542-546, 1991.
- [67] Venkatasubramanian, C., Cabarcos, O.M., Allara, D.L., Horn, M.W.ve Ashok, S., *Correlation of Temperature Response and Structure of Annealed VO_x Thin Films for IR Detector Applications*, Journal of Vacuum Science & Technology, 27, 956-961, 2009.
- [68] Li, J., Yuan, N. ve Xie, J., *Annealing Characteristics of the Vanadium Oxide Films Prepared by Modified Ion Beam Enhanced Deposition*, Applied Surface Science, 243, 437-442, 2005.
- [69] Lili, L., Guifeng, C., Yangxian, L., Ma, Q., Yong, S., Shuai, Y.ve Shuwen, Z., *Study the Effects of Nitrogen Annealing on Oxygen Precipitation in Fast*

Neutron-Irradiated Czochralski Silicon, Materials Science in Semiconductor Processing, 9, 107-109, 2006.

- [70] Fan, P., Liang, G.X., Cai, X.M., Zheng, Z.H. ve Zhang, D.P., *The Influence of Annealing Temperature on the Structural, Electrical and Optical Properties of Ion Beam Sputtered CuInSe₂ Thin Films*, Thin Solid Films, 519, 5348-5352, 2011.
- [71] Young, T.F., Chang, J.F. ve Ueng, H.Y., *Study on Annealing Effects of Au Thin Films on Si*, Thin Solid Films, 322, 319-322, 1998.
- [72] Kim, S.G., Mah, S.B., Jang, N.W., Paik, D.S. ve Park, C.Y., *Post-Annealing in Oxygen Ambient for (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition*, Materials Letters, 43, 254-258, 2000).
- [73] Bifeng, X., Xinjian, Y., Yi, L. ve Sihai, C., *The Influence of Annealing Parameters on the Structure and Optical and Electrical Properties of VOx Films*, Conference Digest. 2000 25th International Conference on Infrared and Millimeter Waves, Pekin, Çin, 363-364, 2000.
- [74] Kumar, P., Kumar, B., Kumar, D.N. ve Chadha, G.K., *Effect of Low Temperature Short Time Annealing on Oxygen Content and Surface Quality of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} Single Crystals*, Physica, 411, 180-188, 2004.
- [75] Luo, Z., Wu, Z., Xu, X., Wang, T. Ve Jiang, Y., *Electrical and Optical Properties of Nanostructured VOx Thin Films Prepared by Direct Current Magnetron Reactive Sputtering and Post-Annealing in Oxygen*, Thin Solid Films, 519, 6203-6207, 2011.
- [76] Park, K.M., Yi, S., Moon, S., Im, S., *Optimum Oxygen Concentration for the Optoelectronic Properties of IR Sensitive VOx Thin Films*, Optical Materials, 17, 311-314, 2001.
- [77] Ferraro, J.R., Nakamoto, K. Ve Brown C.W., *Introductory Raman Spectroscopy-2. Edition*, Academic Press, Boston, USA, 2003.
- [78] Cui, Y. ve Ramanathan, S., *Substrate Effects on Metal-Insulator Transition Characteristics of RF-Sputtered Epitaxial VO₂ Thin Films*, Journal of Vacuum Science & Technology, 29, 041502 (1-7), 2011.
- [79] Lee, J. W., Min, S.R., Cho, H.N. ve Chung, C.W., *Effect of O₂ Concentration on Metal-Insulator Transition Properties of Vanadium Oxide*

Thin Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering, Thin Solid Films, 515, 7740-743, 2007.

- [80] Demeter, M., Neumann, M. ve Reichelt, W., *Mixed-Valence Vanadium Oxides Studied by XPS*, Surface Science, 454-456, 41-44, 2000.
- [81] Krishna, M.G. ve Bhattacharya, A.K., *Effect of Thickness on the Optical Absorption Edge of Sputtered Vanadium Oxide Films*, Materials Science and Engineering, 49,166-171, 1997.
- [82] Ramana, C.V., Hussain, O.M., Naidu, B.S. ve Reddy, P.J., *Spectroscopic Characterization of Electron-Beam Evaporated V₂O₅ Thin Films*, Thin Solid Films, 305, 219-226, 1997.
- [83] Bharat Bhushan, *Springer Handbook of Nano-Technology*, Ohio, USA, 2004.
- [84] Bowen, W.R. ve Hilal, N., *Atomic Force Microscopy in Process Engineering*, Butterworth-Heinemann Imprint, Oxford, UK, 2009.
- [85] Rupert & Co Ltd.,*Roughness Parameters*, <http://www.rupert.co.uk/Ra.htm>
- [86] Anonim,
<http://chem-faculty.lsu.edu/stanley/webpub/Bruker-Tensor-FTIR-instructions.pdf>
- [87] Beke, S., Korösi, L.,Papp, S., Oszko, A. ve Nanai, L., *XRD and XPS Analysis of Laser Treated Vanadium Oxide Thin Films*, Applied Surface Science, 255, 9779–9782, 2009.
- [88] Wriedt, H.A., *The O-V (Oxygen-Vanadium) System*, Journal of Phase Equilibria, 10, 271-277, 1989.
- [89] Bergström, Ö., Björk, H., Gustafsson, T.,ve Thomas, J.O., *Direct XRD Observation of Oxidation-State Changes on Li-Ion Insertion into Transition-Metal Oxide Hosts*, Journal of Power Sources, 81–82, 685–689, 1999.
- [90] Schreckenbach, J.P., Witke, K., Butte, D.ve Marx, G., *Fresenius Characterization of Thin Metastable Vanadium Oxide Films by Raman Spectroscopy*, Journal of Analytical Chemistry, 363, 211-214, 1999.
- [91] Wang, X.J., Li, H.D., Fei, Y.J., Wang, X., Xiong, Y.Y., Nie, Y.X. ve Feng, K.A., *XRD and Raman Study of Vanadium Oxide Thin Films Deposited on*

Fused Silica Substrates by RF Magnetron Sputtering, Applied Surface Science, 177, 8-14, 2001.

- [92] Raman, C.V. ve Krishnan, K.S., *The Negative Absorption of Radiation*, *Nature*, 122, 12-13, 1928.
- [93] Townes, C.H., *How The Laser Happened: Adventures of a Scientist*, Oxford University Press, New York, USA, 2002.
- [94] Kürüm, U., Öksüzoğlu, R.M., Yüksek, M., Yağlıoğlu, H.G., Çınar, H., Elmalı, A., *The Third Order Nonlinear Optical Characteristics of Amorphous Vanadium Oxide Thin Film*, Applied Physics, 104, 1025–1030, 2011.
- [95] Kusano, E.ve Theil, J.A., *Effects of Microstructure and Nonstoichiometry on Electrical Properties of Vanadium Dioxide Films*, Journal of Vacuum Science & Technology, 7, 1314-1317, 1989.
- [96] Dearnalley, G., Stoneham, A.M. ve Morgan, D.V., *Electrical Phenomena in Amorphous Oxide Films*, Reports on Progress in Physics, 33, 1129-1191, 1970.