

**Nano Ölçekli Vanadyum Oksit İnce Filmlere Uygulanan
Isıl İşlemin Film Yapısına Etkisinin Karakterizasyonu**

Can YAVRU

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilimdalı

Aralık-2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1403F075**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Can YAVRU' nun “**Nano Ölçekli Vanadyum Oksit İnce Filmlere Uygulanan Isıl İşlemin Film Yapısına Etkisinin Karakterizasyonu**” başlıklı **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 23.11.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabuledilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof.Dr.R.Mustafa Öksüzöğlü

.....

Üye :Prof.Dr.Engin Tıraş

.....

Üye :Yrd.Doç.Dr.Rasim Ceylantekin

.....

Üye:Yrd.Doç.Dr.Erhan Ayas

.....

Üye:Yrd.Doç.Dr.Ali İssi

.....

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Nano Ölçekli Vanadyum Oksit İnce Filmlere Uygulanan Isıl İşlemin Film Yapısına Etkisinin Karakterizasyonu

Can YAVRU

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU

2015, 120 sayfa

Bu tezde soğutmasız kızıl-ötesi termal dedektör malzemesi olarak kullanılan malzemelerden biri olan vanadyum oksit ince filmlerin yapısal karakterizasyonu incelenmiştir. Vanadyum oksit (VO_x), 68⁰ C sıcaklıkta yarı-iletken fazdan iletken faza geçiş(MIT) göstermektedir. Mikro elektronik cihazlarda, sensörlerde, mikroeletromekanik (MEMS) ve optoelektronik aygıtlarda kullanılmaktadır. Vanadyum oksit numuneler 20,100 ve 150 nm kalınlıklarında üretilmiş olup farklı O₂/Ar oranlarında , Si ve SiN altlıklar üzerine büyütülmüştür. Büyütme işlemi için vurmali DC magnetron reaktif sıçratma tekniği kullanılmıştır. Gerekli ısıl işlemler yapılarak malzemenin uygulama için istenilen şartlara göre elektriksel ve yapısal optimizasyonu sağlanmaya çalışılmıştır. Numunelerin uygulamaya uygun olması için 10⁵-10⁶ Ω direnç aralığında ve 2 %/°C den büyük TCR değerine sahip olmalıdır. Bu tez kapsamında 1 x 10⁶ Ω dirence ve -3,5 %/°C TCR değerine sahip numune üretilmiştir ve ısıl işlem yaparak direnci azaltılıp TCR değeri sabit tutulmaya çalışılmıştır. Elektriksel karakterizasyonu için dört nokta iğne tekniği, yapısal karakterizasyonu için X-Ray difraksiyonu, X-Ray reflektometresi ve Raman spektroskopisi tekniği kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: X-Ray difraksiyonu, X-Ray reflektometresi ve Raman spektroskopisi, mikroeletromekanik (MEMS) ve optoelektronik, yarı-iletken fazdan iletken faza geçiş (MIT)

ABSTRACT

Master of Science Thesis

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NANO-SIZED VANADIUM OXIDE THIN FILMS AFTER ANNEALING

Can YAVRU

Anadolu University Graduate School of Sciences

Material Science and Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU

2015, 120 page

In this thesis, investigated structural characterisation with infrared uncooled thermal detector material vanadium oxide thin films. Vanadium oxide shows semiconductor to metal transition with 68⁰ C. It is used in microelectronic devices, sensors, microelectromechanical systems (MEMS) and optoelectronic systems. Vanadium oxide thin film produced with different thickness 20,100 and 150 nm O₂/Ar rates and substrates SiO₂ and SiN. Pulse DC magnetron sputtering technique used with sputtering process. Secondary heat treatment process used with electrical characteristic regulation of thin films. Required electrical properties of thermal sensors are 10⁵-10⁶ Ω resistance and more than 2 %/°C TCR rate. In this thesis produced one sample have 1 x 10⁶ Ω resistance and -3,5 %/°C TCR rate and try to decrease resistance of thin film used with secondary heat treatment process. Four point probe(FPP) technique used with electrical characterisation, X-ray diffraction, X-ray reflectometry and micro Raman spectroscopy techniques used with structural characterisation of thin films.

Keywords: Vanadium Oxide, Pulsed-DC Magnetron Reaktif Sputtering, Semiconductor to Metal Transition, TCR, Thin film annealing

TEŐEKKÖR

Bu tezin yazımı süresince kıymetli fikirlerini benimle paylaştığı ve yol gösterdiği için öncelikle danışmanım Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU' na

Yüksek lisans eğitimin boyunca beraber çalışma fırsatı bulduğum, destek ve yardımlarını benden esirgemeyen ileri teknoloji ince film grubundaki tüm elemanlara ve tüm çalışan arkadaşlarıma teşekkürü bir borç biliyorum. Numune üretimi ve elektriksel ölçümlerdeki yardımlarından dolayı Ahmet Murat YAĞCI ve Rifat KAÇAR'a, AFM ölçümleri sırasındaki yardımlarından dolayı Sinan ÖZGÜN'e ve tüm süreçte beni destekleyen Emrah DİRİCAN' a çok teşekkür ediyorum ve hayatları boyunca başarılı olmalarını diliyorum.

Can YAVRU

Aralık 2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ ve AMAÇ 1	
1.1. Tezin Amacı	1
1.2. Genel Özet.....	1
2. LİTERATÜR TARAMASI VE GENEL BİLGİLENDİRME	5
2.1. Mikrobolometre Üretiminde Kullanılan Vanadyum Oksit Malzemelerin Özellikleri ve Türleri	5
2.2.Faz Geçişi Sırasındaki Yapısal Değişimler	5
2.3. Faz Geçişi Sırasındaki Elektriksel Özelliklerin Değişimi.....	5
2.4. Üretim Sonrası Yapılan Isıl İşlemin Yapısal ve Elektriksel Özelliklere Etkisi.....	10
2.5. 1/f Elektriksel Gürültü ve Yapısal Özellik İlişkisi	13
3.DENEYSEL YÖNTEMLER	14
3.1. Sıçratma Tekniği ile Biriktirme	14
3.2. İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	18
3.2.1. Özdirenç ve Yüzey Direnci.....	18
3.2.2. Elektriksel Direncin Sıcaklık Sabiti(TCR)	19
3.3. Dört Nokta İğne Tekniği(FPP).....	21
3.4. X-Işını Temelli Teknikler	22

3.4.1. X-Işını Kırınımı (XRD) ve Sıyırma Açısında X-Işını Kırınımı (GIXRD)	23
3.4.2. X-Işını Yansıma	25
3.5. Vanadyum Oksit İnce Filmlerin Büyütme Süreçlerine Altlık Malzemesinin Etkisi	28
3.6. Fırın ve Isıl İşlem Süreçlerinin Optimizasyonu	29
3.6.1. Tasarım Amacı ve Yapılmak İstlenenler	29
3.6.2. İlk Uygulamaya Yönelik Yapılan Fırın Tasarımı	29
3.6.3. Fırın Tasarımı ve Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar	32
3.7. Isıl İşlem Fırını Isınma-Soğuma Eğrileri	34
3.7.1. Fırın Hakkında Genel Bilgiler	34
3.8. Isınma Grafikleri ve Yaklaşım	37
3.8.1. Sıcaklıklara Göre Isıl İşlem Parametreleri ve Genel Kabuller	38
3.8.2. 500 ⁰ C de yapılabilecek ısıl işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler	38
3.8.3. 450 ⁰ C de yapılabilecek ısıl işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler	39
3.8.4. 400 ⁰ C de yapılabilecek ısıl işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler	40
3.8.5. 350 ⁰ C de yapılabilecek ısıl işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler	41
3.8.6. 300 ⁰ C de yapılabilecek ısıl işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler	42
3.8.7. 250 ⁰ C de yapılabilecek ısıl işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler	43
3.8.8. 230 ⁰ C de yapılabilecek ısıl işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler	44
3.9. Isıl İşlem Fırını Genel Isınma-Soğuma Homojenliği Eğrileri	45
3.9.1. Genel yaklaşım	45
3.9.2. 700 ⁰ C de ısınma sıcaklık homojenliği taraması sonuçları	45
4. BULGULAR	46
4.1. İlk üretim ve oksijen taraması	47

4.2. İlk üretim kalınlığı için XRR analizleri.....	48
4.3. Oksijen Taraması Yapılmış Numunelerin XRD Analizleri.....	50
4.3.1. 4 sccm Argon akış oranında 20 nm kalınlıklı numunelerin XRD Analizleri	50
4.3.2. 4 sccm Argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numunelerin XRD Analizleri.....	53
4.3.3. 6 sccm Argon akış oranında 20 nm kalınlıklı numunelerin XRD Analizleri	56
4.3.4. 6 sccm Argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numunelerin XRD Analizleri	58
4.3.5. 8 sccm Argon akış oranında 20 nm kalınlıklı numunelerin XRD Analizleri	59
4.3.6. 8 sccm Argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numunelerin XRD Analizleri	60
4.3.7. İkinci Oksijen Taraması Numunelerini XRD ve Raman Analizleri.....	61
4.4. Üretim sonrası ısıl işleme başlamadan önceki üretim planı.....	64
4.4.1. Süreç Özeti	64
4.4.2. Tavlama öncesi ve sonrası XRD analizleri	65
4.5. Isıl İşlem Öncesi ve Sonrası Üretim ve Analizler	71
4.5.1. 50 nm için Üretim Parametreleri ve Oksijen Taraması.....	71
4.6. 150 nm Filmler için Üretim planı.....	72
4.6.1. VR4 Serisi Üretim Sonrası ve Tüm Analizleri	73
4.7. 150 nm Filmlere Yapılan Isıl İşlem	86
4.7.1. Isıl İşlem Planı	87
4.7.2. Numunelerin Yerleştirilme Şekli	88
4.8. Sıcaklıklara Göre Tavlama Parametreleri ve Fırın Davranışları.....	89
4.8.1. 450 ⁰ C de tavlama sırasındaki fırın parametreleri.....	89
4.8.2. 400 ⁰ C de tavlama sırasındaki fırın parametreleri.....	90
4.8.3. 350 ⁰ C de tavlama sırasındaki fırın parametreleri.....	91
4.8.4. 300 ⁰ C de tavlama sırasındaki fırın parametreleri.....	92
4.9. Tavlama Sonrası Numunelerin Elektriksel Dirençleri	93

4.10. Isıl işlem Öncesi ve Sonrası Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	95
4.10.1.VR42 serisi 450 ⁰ C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyon	95
4.10.2.VR42 serisi 400 ⁰ C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonu	97
4.10.3.VR42 serisi 350 ⁰ C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonu	99
4.10.4.VR42 serisi 300 ⁰ C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonu	101
5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	104
9.1 20 nm ve 100 nm de Oksijen Taraması Sonuçları	104
9.2. 100 nm Filmler Farklı Atmosferlerde Isıl İşlem Yapılması.....	104
9.3. Yapılan son ısıl işlem sonucu elde edilen bilgiler.....	106
KAYNAKLAR	113

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Vanadyum oksit faz diyagramı	7
2.2. Bazı VO _x bileşiklerinin iletkenlik grafikleri	8
2.3. Jarominek ve arkadaşlarının VO ₂ için SMT 'nin sıcaklığa bağlı elektriksel özdirenç değişimlerinin gözlemesi.....	9
2.4. S. Ramanathan ve arkadaşlarının çalışmasında VO ₂ için SMT'nin sıcaklığa bağlı elektriksel özdirenç değişimlerinin gözlenmesi	10
3.1. Yüksek enerjili iyonların malzeme yüzeyini dövmesiyle oluşan diğer işlemler.....	16
3.2. Magnetron Sıçratma sisteminin şematik resmi	17
3.3. ρ özdirencine sahip, L uzunluğunda ve t kalınlığında belirlenen kare ince filmin şematik gösterimi	18
3.4. FPP tekniğinin düzeni ve iğnenin (probe) kendi direnci R _p , kontak direnci R _c , yayılım direnci olan R _{sp} ' nin şematik olarak gösterimi.....	21
3.5. GIXRD geometrisinin şematik gösterimi	24
3.6. GIXRD yöntemi için en sık kullanılan Bragg-Bretano geometrisine sahip difraktometre konfigürasyonu	24
3.7. X-ışının geliş açısının kritik açıdan küçük ve büyük olduğu durumların şematik gösterimi.....	27
3.8. Alttaş üzerine büyütülmüş ince filmler için tipik XRR eğrisi	29
3.9. Yukarıda numune tutucu kafa, gaz girişleri ve kablo izolasyon borularının çizimleri gösterilmektedir	30
3.10. Numunenin içine yerleştirileceği kafa 3 temel parçadan oluşmakta ve en üstteki parçanın ağırlığıyla numuneye baskı uygulayarak filme temas sağlamaktadır.....	30
3.11. Resimde görülen yan şekilde tasarlanmış kafa iç bölümündeki 10x10 mm'lik oyuğa numune oturtularak tek noktadan tel dönüşü ile kontak sağlamaktadır.....	31
3.12. Fırın içerisine konulacak sistemin genel görüntüsüdür	31
3.13. Fırın flanjlının detaylı teknik çizimidir.....	32
3.14. Tüm parçalar monte edilmiş genel tasarım.....	32

3.15. Fırının içerisine yerleştirilecek olan çelik haznenin teknik çizimi gösterilmektedir.....	34
3.16. Fırını 700 ⁰ C maksimum hızla ısınma eğrisi	35
3.17. Fırını 700 ⁰ C maksimum hızla ısınırken termokupl davranış	36
3.18. Fırının sıcaklık dengesini gösteren eğri	36
3.19. Fırın 7 dakikada maksimum sıcaklığı olan 700 ⁰ C ye çıkabilmektedir	37
3.20. Fırının 500 ⁰ C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı	38
3.21. Fırının 450 ⁰ C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı	39
3.22. Fırının 400 ⁰ C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı	40
3.23. Fırının 350 ⁰ C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı	41
3.24. Fırının 300 ⁰ C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı	42
3.25. Fırının 500 ⁰ C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı	43
3.26. Fırının 230 ⁰ C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı	44
3.27. Homojenlik için termokupl ile ölçüm alınan noktalar	45
3.28. Fırını 700 ⁰ C maksimum hızla ısınma sırasında 5 noktadan sıcaklık ölçümü	46
4.1. VN4-1 numunesinin XRR analiz eğrisi	48
4.2. VN4-2 numunesinin XRR analiz eğrisi	49
4.3. VN6-2 numunesinin XRR analiz eğrisi	49
4.4. VN8-2 numunesinin XRR analiz eğrisi	49
4.5. VN4 serisi 20 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizi	52
4.6. VN4 serisi 100 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizi	54
4.7. VN4-11-Si numunesi XRD analizidir.....	55
4.8. VN6 serisi 20 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizi	57
4.9. VN6 serisi 100 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizi	59
4.10. VN8 serisi 20 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizi	60
4.11. VN8 serisi 100 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizi	61
4.12. Tüm SiN altlık üzerine büyütülmüş numunelerin Raman Analizi karşılaştırması.....	63
4.13. VNT99-a-Si tavlama öncesi XRD sonuçlarıdır	65
4.14. VNT99-a-Si tavlama sonrası XRD sonuçlarıdır	65
4.15. VNT99-a-SiN tavlama öncesi XRD sonuçlarıdır	66

4.16.VNT99-a-SiN tavlama sonrası XRD sonuçlarıdır	66
4.17.VNT99-b-SiN tavlama öncesi XRD sonuçlarıdır	67
4.18.VNT99-b-SiN tavlama sonrası XRD sonuçlarıdır	67
4.19.VNT99-c-Si tavlama öncesi XRD sonuçlarıdır	68
4.20.VNT99-c-SiN tavlama öncesi XRD sonuçlarıdır	69
4.21. Numuneler yukarıda görüldüğü şekilde yerleştirilmiştir	74
4.22.VR4-1-Si1 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur	75
4.23. VR4-1-SiN5 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur	75
4.24. VR4-1-Si1 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur	76
4.25. VR4-1-Si2 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur	76
4.26. VR4-2-Si2 numunesi tavlama öncesi histerisiz eğrsi ölçüm sonucudur.....	77
4.27.VR4-2-Si3 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur	77
4.28.VR4-2-Si3 numunesi tavlama öncesi histerisiz eğrsi ölçüm sonucudur.....	78
4.29. VR4-2-SiN5 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur	78
4.30. VR4-2-SiN6 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur	79
4.31.VR4-2-SiN6 numunesi tavlama öncesi histerisiz eğrsi ölçüm sonucudur....	79
4.32.VR4-2-Si1 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur	80
4.33.VR4-2-SiN5 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur	80
4.34. Tüm Si altlıklı numunelerin tavlama öncesi XRD sonucudur	81
4.35. Tüm SiN altlıklı numunelerin tavlama öncesi XRD sonucudur	82
4.36. Numunelerin fırın içindeki konumları	88
4.37. 450 ⁰ C da ısıl işlem yapılırken fırının termal davranışı	89
4.38. 400 ⁰ C da ısıl işlem yapılırken fırının termal davranışı	90
4.39. 350 ⁰ C da ısıl işlem yapılırken fırının termal davranışı	91
4.40. 300 ⁰ C da ısıl işlem yapılırken fırının termal davranışı	92
4.41. Numunelerin ısıl işlem öncesi XRD sonuçlarıdır	95
4.42. VR42 serisi 450 ⁰ C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur	96
4.43. VR42 serisi 400 ⁰ C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur	97
4.44. 400 ⁰ C oksijen oranına göre numunelerin (001) pikleri karşılaştırması	98

4.45. VR42 serisi 400 ⁰ C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur	100
4.58. VR42 serisi 400 ⁰ C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur	102
5.1.Fırın görünümü ve elemanları.....	106
5.2. Gaz girişleri ve bağlantı elemanları	108
5.3. Çemberi hareket ettiren pnömatik sistem	109
5.4. Çember ana girişi,conta yuvası ve kılavuz delikleri	110
5.5. Pompanın emme bölümüne eklenen soğutma kolonu	111
5.6. Yeni ısıl işlem fırını tasarımı	111
5.7. Isıtıcı tasarımı ve detay görünümü.....	112

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Fırının inebildiği maksimum vakum seviyesidir	35
3.2. 500 ⁰ C için işlem sırasında fırına girilen paramerelerdir	38
3.3. 450 ⁰ C için işlem sırasında fırına girilen paramerelerdir	39
3.4. 400 ⁰ C için işlem sırasında fırına girilen paramerelerdir	40
3.5. 350 ⁰ C için işlem sırasında fırına girilen paramerelerdir	41
3.6. 300 ⁰ C için işlem sırasında fırına girilen paramerelerdir	42
3.7. 500 ⁰ C için işlem sırasında fırına girilen paramerelerdir	43
3.8. 230 ⁰ C için işlem sırasında fırına girilen paramerelerdir	44
3.9. Fırın programı	45
4.1. VN4, VN6 ve VN8 serilerinin üretim parametreleri ve elektriksel özellikleri	47
4.2. 4 sccm Argon akış oranında 20 nm kalınlıklı numunelerin oksijen taraması	51
4.3. 4 sccm Argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numunelerin oksijen taraması	53
4.4. 6 sccm Argon akış oranında 20nm kalınlıklı numunelerin oksijen taraması	56
4.5. 6 sccm Argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numunelerin oksijen taraması	58
4.6. 8 sccm Argon akış oranında 20 nm kalınlıklı numunelerin oksijen taraması	59
4.7. 8 sccm Argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numunelerin oksijen taraması	60
4.8. SiN altlık üzerine 100 nm büyütülmüş VOx ince filmlerin elektriksel özellikleri	62
4.9. 4 sccm 5-10 % O ₂ ve 8 sccm 2,5-5 % O ₂ oranlarında üretilen VOx ince filmlerin elektriksel direnç ve öz direnç değerleri	63
4.10. Detaylı 100 nm oksijen taraması ve iletkenlik sonuçları	64
4.11. VNT99 Serisi elektriksel karakterizasyon sonuçları	65
4.12. Tavlama öncesi ve sonrası tane boyutu analizi çizelgesidir	69
4.13. 50 nm oksijen taraması	71
4.14. 150 nm oksijen taraması	72
4.15. 150 nm oksijen taraması	73

4.16. 0,22 ve 0,2/4 oranında üretilen numunelerin elektiriksel ölçümleri	73
4.17. 150 nm oksijen taraması elektiriksel ölçüm çizelgesi.....	83
4.18.150 nm aynı parametrelerle 2. oksijen taraması elektiriksel ölçüm çizelgesi	84
4.19. Isıl işlem yapılacak numunelerin başlangıç direnç ve öz direnç değerleri ..	86
4.20.Isıl işlem süreçleri ve sıcaklıkları gösterir çizelge	87
4.21. Isıl işlem sırasındaki fırın programıdır	88
4.22. Isıl işlem sırasındaki fırın programıdır	89
4.23. Isıl işlem sırasındaki fırın programıdır	91
4.24. Isıl işlem sırasındaki fırın programıdır	92
4.25.Tavlama sonrası VR42 serisi dirençleri	93
4.26.Tavlama öncesi ve sonrası VR42 serisi direnç karşılaştırması	94
4.27. Tüm ısıl işlemler sonrası ortaya çıkan fazarın genel çizelgesi.....	103

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

VO_x : Vanadyum Oksit

SMT : Yarıiletken fazdan metalik faza geçiş (Semiconductor to Metal Transition)

°C : Santigrat derece

VO₂ : Vanadyum Dioksit

IR : Kızılötesi ışınım (Infrared Radiation)

TCR : Elektriksel direncin sıcaklık sabiti (Temperature Coefficient of Resistance)

MMF: Mikro makine üretimi (Micro Machining Dabrication)

ROS : Yaprak direnci (Resistance of Square)

nm : Nano metre

Ω/m^2 : Kare başına düşen ohm miktarı

eV : Elektron volt

MRS : Magnetron reaktif sıçratma (Magnetron Reactive Sputtering)

DC- MRS : Direkt akım (Direct Current) Magnetron Reaktif Sıçratma

RF-MRS : Radyo frekansı (Radio Frequency) Magnetron Reaktif Sıçratma

CVD : Kimyasal buharlaştırma ile biriktirme (Chemical Vapor Deposition)

PLD : Darbeli Lazer Biriktirme (Pulsed Laser Deposition)

IBSD : İyon Demetiyle Sıçratma (Ion Beam Sputtering Deposition)

Å : Angstrom (10⁻¹⁰ metre)

XRD : X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction)

XPS : X-ışını fotoelektron spektroskopisi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

PES : Foto-Emisyon Spektroskopisi (Photo-Emission Spectroscopy)

EDS : Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

EELS : Elektron Enerji Kaybı Spektroskopisi (Electron Energy Loss Spectroscopy)

FTIR : Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi Işınım Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Radiation Spectroscopy)

XRR : X-ışını yansıtma (X-Ray Reflectivity)

FPP : Dört nokta iğne (Four Point Probe)

PVD : Fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapor Deposition)

MBE : Molekül Işınım Biriktirme (Molecular Beam Epitaxy)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM)

kV : Kilo volt

FWHM : Pikin yarı yükseklik genişliği (Full Width at Half Maximum)

GIXRD : Sıyırma açısında X-ışını kırınımı (Grazing Incidence X-Ray Diffraction)

Si : Silisyum

SiO₂ : Silisyum Oksit

mm : Milimetre

dk : Dakika

Ar: Argon gazı

O₂ : Oksijen gazı

ω : Omega

M : Mega(10^6)

N.A:TCR ölçümü için uygun değil

N.C:Kontak alınamayan numune

1. GİRİŞ ve AMAÇ

1.1. Tezin amacı

Bu tez kapsamında termal görüntüleme sistemleri vb. gibi optik uygulamalarda kullanım potansiyeli olan nano-ölçekli vanadyum oksit ince filmlerde üretim sonrası ikincil ısıl işlem süreçlerinin yapısal özelliklere etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. VOx malzemesinin termal görüntülemede kullanılan mikrobolometre uygulamaları için CMOS üretim süreçlerine uyumlu (entegre edilebilir) olması gerekmektedir. CMOS süreçlerinde bu uygulama alanı için izinli en yüksek ısıl işlem süreci 400°C olup, daha düşük sıcaklıklarda süreç geliştirilmesi gerekmektedir. Yapılan öncü çalışmalar VO₂ ve V₂O₅ fazlarını içeren ve VO₂ fazının baskın olduğu karışık fazlı vanadyum oksit (VOx) ince filmlerin uygulama potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir. Ancak, VO₂ fazının 400°C ve üzerindeki sıcaklıklarda elde edilebilir olması, CMOS süreci ve uygulama da istenen performansı veren ince film üretimini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle 400°C nin altında ikincil ısıl işlem süreçlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tezin amacı alternatif ısıl işlem süreçleri için yeni fırın tasarımı yapılması ve bu fırında gerçekleştirilecek ikincil ısıl işlem süreçlerinin VOx ince filmin yapısal ve elektriksel özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Bu kapsamda, yapısal karakterizasyon için XRD, AFM, Mikro Raman, elektriksel direnç özelliklerinin karakterizasyonu için ise FPP teknikleri kullanılmıştır. Aşağıda tezin kapsamını ve amacını destekleyen literatür özeti verilmiştir.

1.2. Genel Özet

Vanadyum Oksit (VOx), 68⁰C sıcaklıkta yarı iletken fazdan iletken faza geçiş göstermektedir. Mikro elektronik cihazlarda, sensörlerde, mikroeletromekanik (MEMS) ve optoelektronik aygıtlarda kullanılmaktadır. Ayrıca katalitik sitemlerde, elektronik bilgi ekranları, renkli hafıza aygıtları, güneş enerjisi için küçük paneller ve yüksek kapasiteli Li-İyon pillerin katot kaplamalarında kullanım potansiyeli yüksektir. Oda sıcaklığına yakın şartlarda gösterdiği faz geçişi özellikle askeri ve sivil uygulamalarda termal sensör, yani mikrobolometre uygulamalarında kullanıma son derece uygundur. Kızıl ötesi (IR) uygulamalarda, kızıl ötesi ışınım dedektöre çarparak sensörü ısıtır ve sensörün sıcaklığını değişmesine bağlı olarak iletkenliği değişir. Bu iletkenlik değişikliği

elektronik ortamda görüntüye dönüştürülür. VOx'un en önemli avantajı soğutmasız çalışabilen mikrobolometrelerin üretimini mümkün hale getirmesidir. Yüksek TCR (direncin sıcaklık sabiti) değeri, düşük 1/f(flicker) gürültüsü ve a-YBCO, a-Si:H, a-SiC:H, Poly Si gibi mikrobolometrelerde kullanılan diğer yarı iletkenlerden daha düşük direnç ve 1/f gürültü değerlerine sahip olması nedeniyle vanadyum oksit bu alanda ön plana çıkmaktadır. Kızıl ötesi radyasyon dedektörü yapımında 2 temel grup malzeme vardır; bunlardan ilki amorf silika sensörler, ikincisi ise vanadium oksit grubu malzemelerdir. Birçok deneme ve uygulamayla bu iki temel grup malzemenin mikrobolometre uygulamalarına uygun olduğu görülmektedir. Şu anda hala araştırılmakta olan Ti, YBaCuO, GeSiO, poli SiGe genellikle CMOS devrelerine çok kolay uygulanabildiği için tercih sebebidir. Ama silika grubunun çalışabilmesi için sıcaklığın sürekli 200⁰K altında tutulması gerekmektedir ve dolayısı ile soğutma gerektirir. Bu problem soğutma sistemiyle kullanıldığında sistemin TCR, 1/f noise ve direnç değerleri kullanılabilir aralıklardadır. Vanadyum oksit ince filmler amorf silika kadar CMOS üretim tekniğine kolay uygulanamaz ancak ısı işlem uygulandıktan sonra vanadyum oksit mikrobolometrelerin özellikleri amorf silikaya çok daha iyi hale gelir, istenen termal ve elektronik özellikler mikrobolometre uygulamalarında istenen özelliklerle tam olarak örtüşmektedir. VO₂ düşük dirence sahip ve aynı zamanda 68⁰C de faz değişimi ile iletken faza geçtiği için yüksek TCR değerlerine sahiptir. V₂O₅ yüksek TCR 'e sahiptir ancak yüksek direnç değeri nedeniyle tercih edilmemektedir. VOx lerde x≈1.8 olan vanadyum fazı en popüler mikrobolometre ve ince film transistor (TFT) malzemesi olarak kullanılır. Genel mantık aynıdır; iki malzemede de ince film transistor yapımı esastır. Aynı zaman da vanadyum oksit malzemelerin diğer malzemelere göre en önemli avantajlarından biride küçük ve hafif olmasıdır. Genellikle kullanılan termal kameralarda istenen kısa mesafede etkili ve taşınabilir, küçük kameraların üretilmesidir. Özellikle soğutmasız mikrobolometreler üretilerek enerji tüketiminin azaltılması hedeflenmektedir. Bu nedenle ve ayrıca elektronik 1/f gürültünün artmasına neden olduğu için, vanadyum oksit ince filmlerde yapı hataları minimize edilmek istenmektedir ve bunun için üretim ve üretim sonrası ısı işlem süreçlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu proje kapsamında daha homojen ince filmlerin üretimi, varsa amorf fazların kristal hale gelmesi, olası malzeme kusurları üretim

sonrası ısıtma işlemi ile giderilmesi amaçlanmaktadır. Bu işlemlerin sonucunda malzemede düşük direnç-yüksek TCR değeri optimizasyonunun gerçekleştirilmesi beklenmektedir. Tez kapsamında öncelikle 20 nm kalınlığında numuneler üretilerek detaylı oksijen taraması yapılmıştır. Buradan tesbit edilen oksijen/argon oranlarında 100 nm'lik numuneler üretilerek kalınlık artırılarak direnç düşürülmeye çalışılmıştır. Gece görüş ve termal kamera sistemlerinde kullanılan VOx ince filmlerin düşük elektriksel direncinin ($R < 200k\Omega$) ve elektriksel öz direncinin ($\rho < 10 \Omega\text{cm}$), yanında yüksek TCR ($\text{TCR} > 2\%/^{\circ}\text{C}$) değerinin olması istenmektedir.

İlk yapılan üretimlerde farklı toplam gaz ($\text{Ar} + \text{O}_2$) akış oranları için farklı O_2 oranlarında, 4 sccm(VN4 serisi), 6 sccm(VN6 serisi) ve 8 sccm(VN8 serisi) 20 nm VOx ince filmler $10 \times 10 \text{ mm}^2$ Si/SiO₂ ve SiN altlıklar üzerine büyütülmüştür. Üretilen filmlerin elektriksel ve yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Üretilen 20 nm lik filmler kalınlık optimizasyonu için kullanılmıştır. İlk aşamada sadece 20 ve 100 nm numune üretimi yapılmıştır. Uygun elektiriksel özelliklere sahip numuneler üretilmiştir ancak yapısal karakterizasyon XRD ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile mümkün olmamıştır. Numunelerin tane boyutunu görmek için elektiriksel özelliklerine göre seçilen numunelerin bazılarında çeşitli atmosferlerde ısıtma işlemi yapılmıştır. Isıtma işlemi sonrası beklendiği üzere numunelerin tane boyutu büyümüş ve XRD de karakteristik pikler göstermeye başlamıştır.

Üretim sırasında kullanılan sistemin iki numaralı vakum odacığında üretim yapılmaktayken, bu kısımda ortaya çıkan turbo moneküler pompa arızası sebebiyle bir numaralı vakum odacığı şartları VOx üretimine uygun hale getirilerek üretime devam edilmiştir. Bu değişimden dolayı yeniden 50 nm kalınlıkta oksijen taraması yapılmış ve uygun numuneler kalınlık 150 nmm çıkarıldığı zaman üretilmiştir.0,22/4 O_2/Ar oranında 150 nm olarak üretilen munuelerde $1 \times 10^6 \Omega$ dirence sahip, $3.4 \%/^{\circ}\text{C}$ TCR gösteren numune üretilmiştir. Bu şekli ile mikrobolometre uygulamalarına uygun olan numune ısıtma işlemine gerek olmaksızın uygulamada kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Aynı numuneler 4 farklı oksijen oranında 150 nm kalınlıkta üretilerek vakum altında ısıl işlem yapılmıştır. Numunenin direnci düşürülerek TCR değerini sabit tutulması amaçlanmıştır. Ancak numunelerin direnci kontak alınamayacak kadar yüksek seviyeye çıkmıştır. Yapılan XRD analizlerinde tane büyümesi sebebi ile numunelerin yapısal analizi yapılabilmiş ve tüm fazlar tesbit edilmiştir. Beklendiği üzere yüksek direnç fazı olan V_2O_5 fazı ısıl işlem sonrası baskın faz olarak ortaya çıkmıştır. Bunun bir kaç olası sebebi olduğu düşünülmektedir. Isıl işlem yapılan fırın özel tasarlanmış bir çemberin etrafına yerleştirilen tost tipi bir fırın olarak imal edilmiştir ve izolasyon problemleri vardır. Yüksek sıcaklığa dayanabilmesi için grafit conta kullanılmıştır ancak yeterli izolasyon sağlanamamıştır. Vakum pompası ısıl işlem süreci boyunca çalışmadan vakum kararlı halde tutulamamaktadır. Çalışan pompa dışarıdan sürekli oksijen çekmiş ve numunenin normalden çok daha fazla oksijenle yüksek sıcaklıkta temas etmesine ve yalıtkan fazların ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bir diğer büyük problem ise fırının soğumasının beklenmesi problemidir. Süreç bittikten sonra numuneler yüksek sıcaklıkta fırını soğumasını beklemektedir ve bu aşmada da serbest oksijenle reaksiyona girip yalıtkan fazları ortaya çıkarıyor olabilir.

2. LİTERATÜR TARAMASI VE GENEL BİLGİLENDİRME:

2.1. Mikrobolometre Üretiminde Kullanılan Vanadyum Oksit Malzemelerin Özellikleri ve Türleri

Vanadyum elementi 4. Periyot 5B gurubunda bulunan d blok elementidir ve $[Ar]3d^34s^2$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir. Elementin valans elektronları rasgele en dış 2 kabuğunda bulunabilir. Bu sebepten dolayı vanadium geçiş metali olarak sınıflandırılır ve çok çeşitli oksitler oluşturabilir. Yarı dolu d orbital sayesinde V^{+5} den V^{+2} temel oksidasyon halleri değişiklik gösterebilir; ayrıca bu iki oksidasyon halinde bir arada bulunduğu fazlarda oluşturabilir.

Vanadyum oksit fazlarının sensor uygulamalarında öne çıkmasının en önemli nedeni sıcaklık, basınç, elektrik alan gibi dış etkilerden herhangi birine maruz kaldıklarında metal yalıtkan (MIT: metal-insulator translation) yada yarı iletken metal (SMT: semiconductor metal translation) geçişi göstermeleridir. Her faz kendine özgü bir geçiş koşulunda; örnek olarak sıcaklık değişimi ile malzeme faz değişikliğine uğruyorsa, bu geçiş malzemenin elektrikselsel optik ve yapısal birçok özelliğini değiştirir. Bu geçişler denetlenerek malzeme bir çok sensör uygulamasında kullanılabilir.

Vanadyum oksitler sıcaklıkla yarı iletken fazdan iletken faza geçiş göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı günümüzde elektronik sanayide kullanılan en önemli IR-sensör direnç malzemesidir [1,2].

Vanadyum oksit ince filmlerde, filmin TCR ve öz direnç değerlerini üretim sırasındaki O_2/Ar oranı belirlemektedir. Anadolu üniversitesi ince film gurubu daha önce yapılan yüksek lisans tezleri ile bu konuyu incelemiştir. O_2/Ar oranı arttıkça birikme oranının aniden düştüğü ve sonra sabit kaldığı, filmin elektrikselsel öz direncinin, direncinin ve TCR değerinin arttığı gözlenmiştir. 15-20 % O_2/Ar oranlarında yüksek TCR ve düşük direnç değerlerinin elde edileceği gözlenmiştir [3-8]. Buna ek olarak filmin fazlarının oksijen oranı arttıkça değiştiği gözlenmiştir. Genellikle bu değişim oksijen oranının artmasından dolayı daha yüksek oksijen sayısına sahip vanadium oksit bileşiklerinin artması yönünde olmaktadır [3].

Mikrobolometreler genellikle DC gerilim altında çalışırlar ve ısınma ile bir güç kaybı söz konusu olur. Dolayısıyla TCR düşer ve akım değeriyle artan mikrobolometrenin tepkisi belli bir akım değerinden sonra düşmeye başlar. Bu

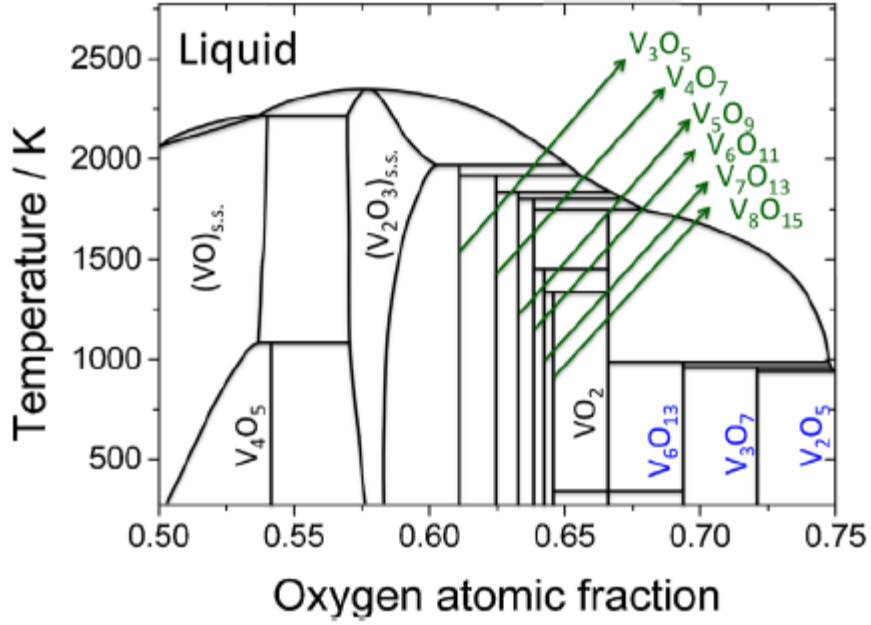
fenomen sensörü belli bir sıcaklık değerinden sonra kullanılamaz hale getirir ve sensör kullanım süresin kısıtlar[9,10].

Vanadyum oksit ince film malzemelerin optik özellikleri belirlenirken standart Beer–Lambert absorpsiyon kuralı kullanılarak matematiksel hesabı yapılır. Yüksek optik kontrast bu hesaba göre küçük tane boyutlu yüksek yoğunluğa sahip filmlerde ortaya çıkar ve yapılan deneylerde bunu destekler niteliktedir. Akıllı ekranlar IR-dedektörleri ve swich ekipmanları için kullanımı amaçlanıyorsa bu optik özelliklere dikkat edilmelidir. [11]

Silisyum nitrür altlık üzerine yapılan büyütme çalışmalarında VO_2 , V_2O_3 ve V_3O_5 karışımı filmlerin absorpsiyon aralığı orta ve ileri infrared bölgelerde olduğu tesbit edilmiştir.[12]

2.2. Faz Geçişi Sırasındaki Yapısal Değişimler

En temel yapısal, özellik olarak VO_2 $68^{\circ}C$ 'ye yakın sıcaklıklarda faz geçişi göstermektedir. Yapısal olarak VO_2 , düşük sıcaklıklarda monoklinik yapıdan, yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldığında tetragonal yapıda değişime uğramaktadır. Malzemenin kristal yapısındaki değişiklikler malzemenin elektronik bant aralıklarını doğrudan etkilemektedir. Bu etkilenme dolayısıyla malzeme sıcaklıkla direncini değiştirmektedir. Bazı matematiksel modellemelerle malzemelerin band aralıkları modellenebilmektedir ve VO_2 nin yapısal olarak uygulamaya en uygun faz olduğu düşünülmektedir [13,14]. Vanadyum oksit yarı dolu d kabuğu nedeniyle çok çeşitli bileşikler oluşturabilmektedir; VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_4 , V_2O_5 , V_6O_{13} . Bunlardan faz geçişi özellikleri en çok öne çıkan $VO_2(T=67^{\circ}C)$ bileşimidir. Bu geçiş sıcaklığı malzemenin kullanım sıcaklığına çok yakın olması sebebiyle birçok ince film gurubu ve araştırmacı tarafından ilgi çekici olmuştur. Bu geçiş esnasında malzemenin elektrikselsel ve optik özelliklerinde ciddi değişimler olmaktadır. TCR ve düşük dirençten dolayı özellikle mikrobolometre uygulamalarındaki en önemli malzemedir.

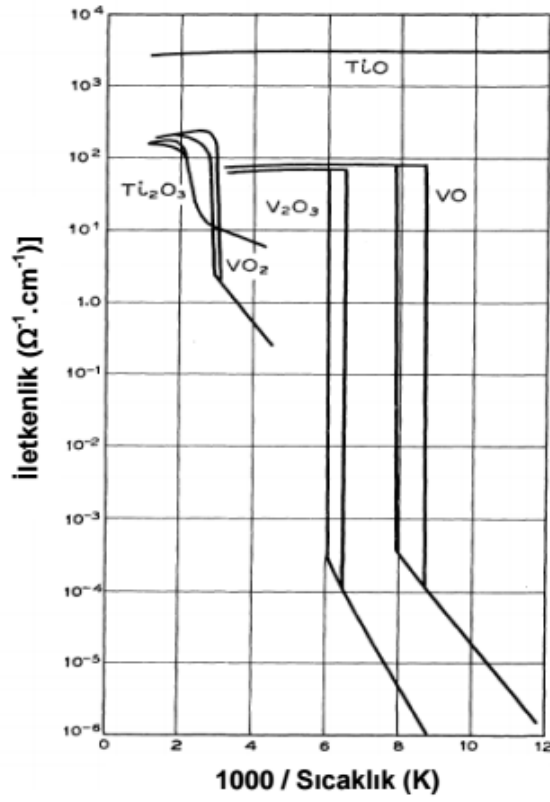


Şekil 2.1. Vanadyum oksit faz diyagramı[47]

Olası üretim sırasında oratya çıkabilecek tüm fazlar tanımlanmıştır. Her oksijen oranında doğru sonuç vermesede genel fikir açısından faydalı bir faz diyagramıdır.[18]

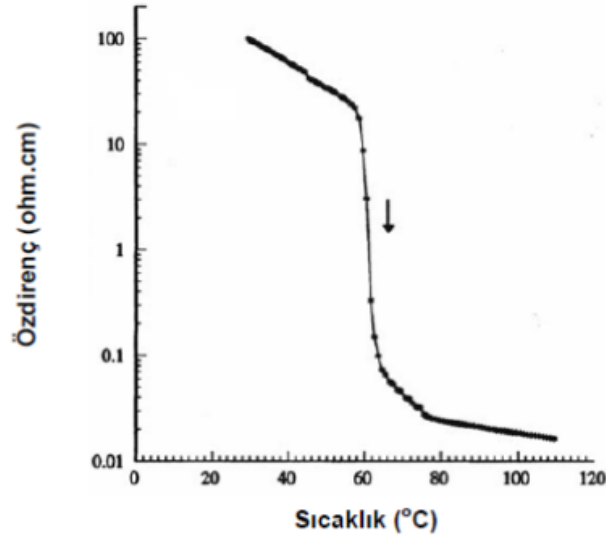
2.3. Faz Geçişi Sırasındaki Elektriksel Özelliklerin Değişimi

VO₂'nin SMT özelliği aslında elektriksel özdirence bağlı olarak açıklanmaktadır [19]. Jarominek ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaların [20] sonucunda, Şekil 2.2'de 680⁰C'nin altındaki sıcaklıklarda, 20 Ω.cm özdirence sahip yarıiletken fazda olan VO₂, sıcaklığın artışıyla beraber metal faz olan 8x10⁻² Ω.cm'ye kadar düşerek SMT özelliği gösterdiği belirtilmiştir.



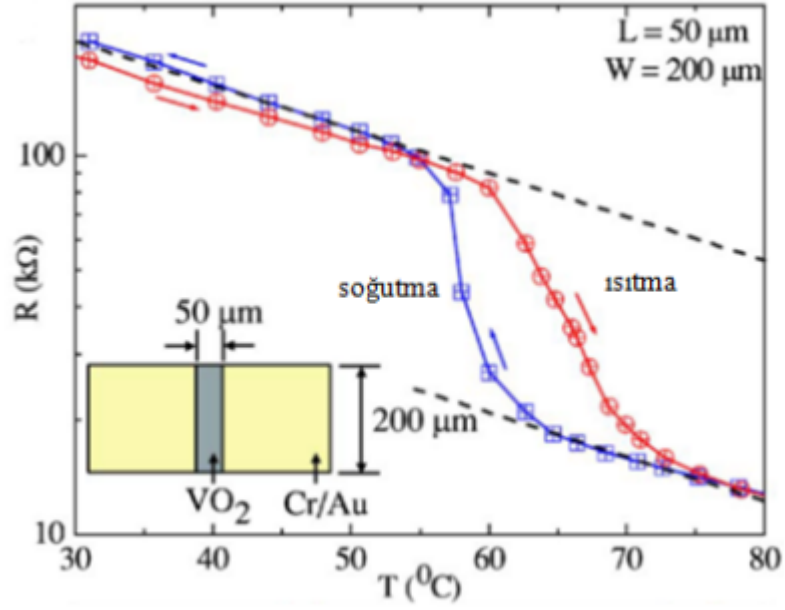
Şekil 2.2. Bazı VOx bileşenlerinin, etki eden sıcaklığa bağlı olarak değişim gösteren iletkenlik grafikleri [21]

Vanadyum oksitlerde sıcaklık, basınç ve elektrik alan uygulayarak da faz geçişi oluşmaktadır. Genellikle iletkenlik düşük elektrik alanlarda Schottky mekanizması, yüksek alanlarda ise Poole-Frankel mekanizmasının aktif olduğu yapılarda oluşur[6].



Şekil 2.3. Jarominek ve arkadaşlarının çalışmasında VO₂ için SMT 'nin sıcaklığa bağlı elektriksel özdirenç değişimlerinin gözlenmesi [20]

SMT sırasındaki elektriksel değişimin büyüklüğünü göstermek için ise, elektriksel direncin sıcaklık sabiti (Temperature Coefficient of Resistance, TCR) kullanılmaktadır. Malzemenin elektriksel özelliklerindeki değişimler ile belirlenen TCR değeri üstün nitelikteki algılayıcılar, termal detektörler ve benzeri elektronik cihazların üretimi için en önemli parametredir [22-26]. Mikro elektro-mekanik sistemlerin üretimi (Micro Electro-Mechanical Systems, MEMS) ve elektronik uygulamalarda, yüksek yüzey direnci (Resistance of Square, ROS) değeriyle beraber gelen 1/f gürültü oranı cihazların performanslarını ve hassasiyetlerine doğrudan etkisi olup kısıtlamaktadır [27,28]. Bu nedenle ideal ROS değeri ~20 kΩ/f sınırlandırılmış, istenilen TCR değeri ise birim sıcaklık başına -2%/°C'nin altında olması beklenmektedir [29] VO_x ince filmlerin elektriksel özellikleri incelenirken kullanılan elektriksel direnç-sıcaklık ilişkisinde, ısıtma ve soğutma ile belirlenen Şekil 2.3'de gösterilen ısıtma ve soğutma sonucu oluşan histerezis eğrisi, genel olarak ince filmin elektriksel özellik ile yapısal özellikler arasındaki bağlantıyı içermektedir.



Şekil 2.4. S. Ramanathan ve arkadaşlarının çalışmasında VO_2 için SMT'nin sıcaklığa bağlı elektriksel öz direnç değişimlerinin gözlenmesi [30].

2.4. Üretim sonrası yapılan ısıtma işleminin yapısal ve elektriksel özelliklere etkisi

Üretim sonrası uygulanan tavlama işlemi vanadium oksit ince filmlerin yapısında ciddi değişikliklere neden olmaktadır[5,31,32]. Genellikle bu değişim filmin kristallenme oranı, tane boyutu ve şekli, yüzey pürüzlülüğü gibi özelliklerinde iyileşme sağlamaktadır. Elektriksel öz direnç, direnç ve TCR değerleri tavlama sonrasında ölçüldüklerinde eskisinden daha iyi oldukları gözlemlenmiştir[2,33]. En önemli etkilerden biride amorf haldeki fazların ısıtma işlemi sonucunda kristallenmesidir[32,34]. Tane boyunun ve kristallenmenin histerezis döngü genişliğine etkisi olduğu ve bunların filmin kalınlığına bağlı olduğu, kalın filmlerde histerezis döngü genişliğinin daha düşük çıktığı gözlemlenmiştir[3,35,36]. Üretim sonrası periyodik ısıtma-soğutma işlemi gerçekleştirilirse de histerezis genişliğini düşürdüğü gözlemlenmiştir[34,35]. 400-450 $^{\circ}C$ sıcaklıklarda üretilen filmlerde geçiş sıcaklıklarının, direnç değişimlerinin üretim sıcaklığıyla arttığı ayrıca üretimden sonraki tavlama işleminde, tavlama öncesi baskın olan V_2O_5 fazı yerine VO_2 fazının daha baskın olduğu görülmektedir[37]. V_2O_5 ve VO_2 fazları oranı uygun TCR, direnç ve gürültüyü etkileyen fazlardır.

Altlık sıcaklığı uygulamalar için gerekli olan düşük özdirenç ve 1/f gürültü ile yüksek TCR değeri veren filmlerin yapısında ve elektiriksel özelliklerinde ciddi değişime yol açmaktadır. Elektiriksel direncin düşük olması ve TCR değerini arttırmak için filmin yapısını azaltmak ve kristal özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bunun için altlığa ısı vererek Vanadyum Oksit film büyütme çalışmaları yapılarak filmlerin kristal yapıları iyileştirilmiştir. Isınmadan dolayı film yapısındaki taneler hareketimkanı kazanmış ve stress azalması görülmüştür. Bu da homojen film büyütme ve yapı hatalarının giderilmesini sağlar. [7,5,38].

Vanadyum oksit ince filmlere Tungsten katkılayarak yapılan bir çalışmada, elektiriksel direncin ve TCR değerinin diğer VO_x filmlerle hemen hemen aynı olduğu ancak 1/f gürültü değerinde azalma olduğu gözlenmiştir[39]. V₂O₅ yüksek TCR değeri vermektedir ancak dirençleri uygulamalar için çok yüksektir. Dolayısıyla VO₂ ve V₂O₅ fazlarından oluşan filmlerin mikrobolometreler için uygun olduğu gözlemlenmiştir[10,17,40]. Isıl işlem neticesinde malzemeni TCR değeri -7%/K⁰ ve 68⁰C switching time 50.4 ms olarak ölçülmüştür. Bu değerler mikrobolometre yapımı için gayet uygundur.[41]

Bazı metal oksitlerde görülen elektiriksel iletkenlik geçiş özellikleri modellenmiş ve bunların 3d elektron orbitallerinin neden olduğu dar iletim bandından kaynaklandığı belirlenmiştir.[21]

Üretilen VO_x numunelerin ısıl işlemleri en az üretimleri kadar kompleks, çok fazla parametre deneme imkanı veren numunelerdir. Daha önce grubumuz tarafınan yapılan çalışmada VO₂ fazı vakum altında 400⁰C de tavlama yapılarak üretilmiştir. Oksijen vererek yapılan üretimlerde ise V₂O₅ fazı üretilmiştir.[42]

V₂O₅ hedef malzemesi kullanarak yapılan çalışmalarda %20 Oksijen/ Argon oranında üretilen numunelerde -1.8%/K TCR değeri elde edilmiştir ancak direnciyle ilgili bir yorumda bulunulmamıştır [43]

Saf vanadyum hedef ile yapılan çalışmalarda numuneler genellikle 300-400⁰C aralığında tavlama yapılmaktadır. Numuneler yüksek oksijen oranı olan 0,48/4- O₂/Ar oranında üretilmiştir. Beklendiği üzere numuneler V₂O₅ fazında üretilmiştir ve yapılan ısıl işlemle oksijen ile Vanadyum bağlarının bozulup VO_x 'a indirgenme olduğu tesbit edilmiştir. Isıl işlem sonrası malzemenin TCR değeri -4,4%/⁰C olarak ölçülmüştür.[10]

Oksijen altında yapılan tavlama işlemlerinin genellikle 30 dakikayı geçmediği literatürden gözlemlenebilmektedir. DC magnetron sıçratma yöntemi ile üretilen numunelere yapılan oksijen ortamındaki tavlama işleminde tavlama öncesinde $-1,2 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ olan TCR değeri tavlama sonrası 10 dakika tavlansa $-2,0 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$, 20 dakika tavlansa $-2.8 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ ye yükselmiştir. [44]

Numunelere sonradan ısı işlem yapılabileceği gibi üretim sırasında altlık ısıtılarak üretim yapılabilir. $\%10$ oksijen oranında saf vanadyum hedef malzemesi ile 280°C 'ye altlık ısıtılarak üretim yapılmıştır. Buna ek olarak numune 90 dakika nitrojen atmosferinde 360°C sıcaklıkta tavlansın. Numunenin tane boyutunda kayda değer büyüme sağlanmış ve $-6.5\%/K$ TCR değeri elde edilmiştir. [45]

SiN ve cam altlık üzerine reaktif iyon biriktirmesi ile yapılan çalışmada altlık ısıtılarak $280-300$ ve 320°C de üretim yapılmış ve tüm numuneler 430°C 'de $\%30$ oksijen oranında tavlansın. 250°C de üretimi yapılan numunenin tavlama sonrası XRD sonuçlarında VO_2 fazı belirgin şekilde görülmektedir. [46]

DC magnetron sıçratma sistemiyle SiO_2 altlık üzerine yapılmış 300 nm kalınlıklı filmlerin üretildiği bir çalışmada $\%15$ oksijen oranında üretilmiş olan numuneler VO_2 , V_2O_3 and V_6O_{13} fazları açık şekilde XRD ile tesbit edilebilmiştir. Numuneler üretim sırasında 300°C de ısı işlemine tabii tutulmuştur. VO_2 , V_2O_3 fazlarının uygun TCR ve direnç değerine sahip olduğu tesbit edilmiştir. [47]

Si_3N_4 üzerine DC magnetron sıçratma tekniği ile yapılan çalışmada 500 nm kalınlığında filmler üretilmiştir ve 200°C 'de 1 saat tavlama yapılmıştır. [48]

SiO_2 üzerine DC magnetron sistemiyle üretilmiş numuneler 483°K sıcaklıkta 10 dakika tavlansın ve $-2.05\%/K$ TCR değeri elde edilmiştir. [49]

Uygulamaya uygunluk için alumina altlıklar üzerine RF magnetron sıçratma ile üretilen numunelerde $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{VO}_2$ karışık fazı elde edilmiştir. 1000 W güç ile 250 nm filmler üretilmiştir, ancak çalışmada direnç ve TCR değeri ile ilgili herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. [50]

2.5. 1/f Elektiriksel gürültü ve yapısal özellik ilişkisi

Termal iletkenlik ve termal süre sabiti mikrobolometreler için çok önemli parametrelerdir. Yüksek performanslı bir mikrobolometre yüksek TCR ve düşük dirence ek olarak düşük termal iletkenlik de göstermesi ve termal süre sabitinin 10 milisaniyenin altında olması gerekir [1]. Pulsed DC reaktif sıçratma tekniği ve altlığa radyo frekansı (RF) gerilimin uygulandığı bir çalışmada, elektriksel özdirenç ve TCR değerlerinin IR dedektör uygulamaları için yüksek potansiyele sahip olduğu bildirilmiştir. Altlığa RF uygulandığı takdirde üretilen ince filmin diğer filmlere göre daha az 1/f gürültüsüne sahip olduğu bulunmuştur. [37] 1/f gürültüsü en önemli sebebi mekanik streştir. Yapılan çalışmada bunun, filmin karışık fazlarından ve tane boyutlarından kaynaklandığı belirlenmiştir. Gürültü ölçümleri 10-10000 Hz frekans aralığında 250 μ A' e kadar olan akım değerlerinde gerçekleştirilmiştir. [39,40,51].

CMOS (Bütünleyici Metal-oksit Yarı İletken) teknolojisinde YBaCuO filmlere göre vanadium oksit filmler daha düşük gürültü değeri verir[17,51]. p-tipi CMOS'ların n-tipine göre 1/f gürültüsün daha az olduğu da bilinmektedir.[9,52]. Normalde metalik yüksek sıcaklık fazı olan VO₂ de bir birim hücre 2 tane vanadium oksit monekülünün bir araya gelmiş haline eklenmiş 2 adet oksijen atomundan oluşur. Toplam 6 adet oksijen atomu oktahedral boşluklara girerek bir vanadium atomu etrafında 6 oksijen olacak şekilde yapılıdır. Bu yapı aynı zamanda c-axis de rutil yapısı gösterir. Ancak düşük sıcaklık fazı olan monoklinik yapıdayken atomlar tek yönde sıralanır ve atomlar arası mesafe 0.265 ve 0.312 nm arasında değişir. Pek çok deney göstermiştir ki bu faz dönüşümü zamana bağlı değildir. Genellikle VO_x filmler çok keskin bir faz değişimi gösterirler ancak polikristal yapı etkin hale geldikçe bu geçiş daha geniş aralığa yayılır. [40]

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. Sıçratma tekniği ile biriktirme

Malzemeleri atomik tabaklar halinde biriktirme işlemine atomik film biriktirme işlemi denir. Biriktirme işlemi yapılırken süre kontrolü ile istenilen kalınlıkta filmler amorf, tek kristal yada poli-kristal şeklinde, az yoğun yada çok yoğun biriktirilebilir. Genel olarak bir kaplamanın ince film olarak adlandırılabilmesi için bir kaç yüz nm kalınlığı geçmemelidir. Yapılan biriktirme işlemi sonucunda üretilen filmin özelliklerini kullanılan altlık malzemesi biriktirme yöntemi sıcaklık basınç gibi bir çok parametreye bağlıdır. Daha kalın filmler kaplama olarak adlandırılır. Genellikle üretilmek istenen bir ince film ise, süreç atomik seviyede biriktirme ile vakum altında, plazma, gazlı ya da elektrolitik ortamda gerçekleşir. [54] İnce film biriktirme yöntemleri temel iki başlık altında toplanabilir; Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition, PVD) yöntemi ve Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) yöntemidir. Yöntemlerden biri fiziksel diğeri ise kimyasal yolla biriktirme sağlar. Diğeri göre daha düşük işlem sıcaklıklarında çalışması ve üretilen filmin kalınlık aralığı daha fazla olması sebebiyle PVD yöntemi daha avantajlı bir konumdadır [55]. PVD yöntemi kaplanacak malzemenin gaz fazına geçip plazmaya katılma şekline göre Termal Buharlaştırma (Evaporation), Elektron Demeti ile Buharlaştırma (e-Beam Evaporation), PLD, Molekül Demeti Buharlaştırma (Molecular Beam Epitaxy, MBE) temel başlıkları altında üç bölüme ayrılmıştır.[22] VOx ince filmler birçok yöntemle üretilmektedir[56-60].Ancak düşük sıcaklıklarda üretime izin vermesi, belirlenen parametrelerle kolayca üretim yapılabilmesi, biriktirme işlemi yapılacak olan geniş alanları homojen olarak kaplamasıyla diğeri tekniklere oranla sıçratma tekniği daha avantajlı bir konumdadır.

Yüksek enerjiye sahip parçacıklarla kaplama yapılmak istenen hedef malzeme dövülerek kaplama malzemesinin ortaya çıkarılması işlemine sıçratma denir. Sıçratma işlemi sırasında pozitif veya negative yükler kullanılabilir. Eğer pozitif yükler kullanılıyorsa katodik sıçratma olarak adlandırılır. [61]

Temel olarak sıçratma sistemi AC, DC veya Pulse DC uygulanmış bir hedef malzemesi ile karşılıklı bir altlık tutucusunun olduğu vakum odacığından oluşmaktadır. Altlık malzeme tutucusu topraklanabilir veya negatif potansiyel

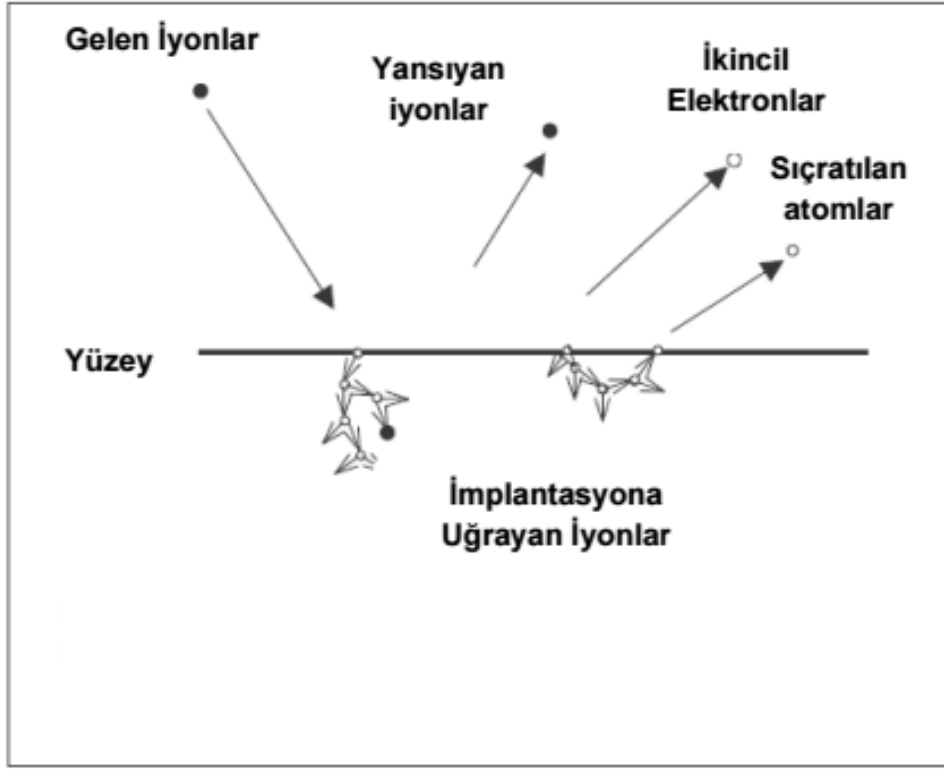
uygulanabilir, İşlem esnasında sıcaklık kullanımı için numune tutucu ısıtılıp soğutulabilir. Sistem başlangıçta vakuma alınarak içeriden gelebilecek olası istenmeyen gazlar ve kimyasallar temizlendikten sonra içerisi, plazma başlatabilmek için Argon (inert gaz) ile doldurulur. Hedef malzemenin atom koparabilmek için iyon kütlesinin çok büyük olması gerekir. [20,23,24] Hedef malzemeye 2 – 3 kV'luk negatif potansiyel uygulanarak oluşturulan pozitif iyonlar, hedefe çarparak momentum değişim mekanizması ile yüzeyde bulunan hedef atomlarını sıçratırlar, Bu hızlandırılan iyonların enerjisini gösteren denklem (3.1) aşağıda gösterilmiştir.

$$E = \frac{2\lambda_{fp}}{L} \cdot eV_c \quad (3.1)$$

- L anot ve katot arasındaki mesafe
- λ_{fp} iyonların ortalama serbest yolu (mean free path)
- V_c katoda uygulanan potansiyel (cathode potential)
- e ise elektronun yükünü belirtir.

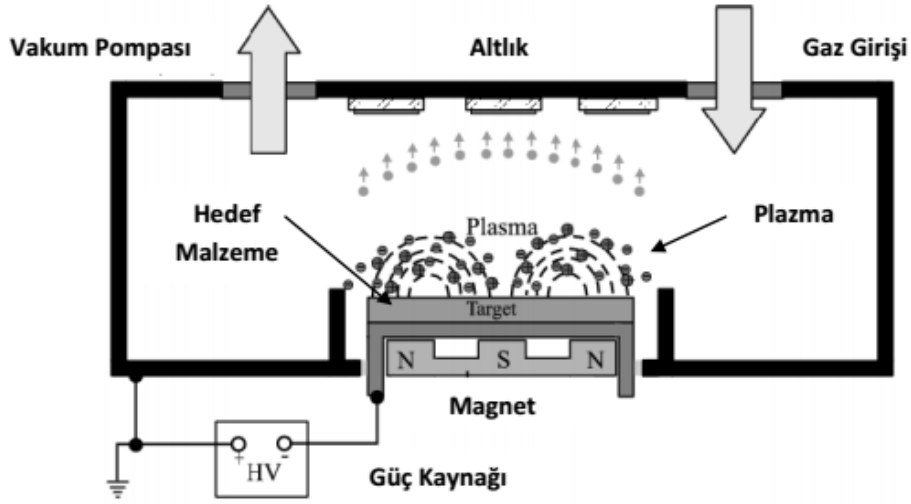
Sıçratma işlemi sırasında hedef yüzeyine pozitif yüklü iyonların çarpması ile aşağıda yer alan Şekil 3.1'de görülebileceği gibi başka işlemler de meydana gelebilir. Bu işlemler:

- a) ikincil elektronlar;
- b) hedef malzeme üzerinden yansıyan iyonlar;
- c) hedef malzemenin içine doğru gömülmesiyle oluşan iyon implantasyonu;
- d) X-Işını ışıması ve fotonlar olarak sıralanabilir.



Şekil 3.1. Yüksek enerjili iyonların malzeme yüzeyini dövmesiyle oluşan diğer işlemler [67]

Genellikle sıçratma işlemi bir çok malzemede başarılı olarak uygulanmaktadır ancak, oluşan ikincil elektronlar biriktirme hızınının, altlık sıcaklığının yükselmesi ve plazma içindeki iyonlaşma etkisinin düşük olması sebebiyle sistem kullanımı sınırlanmaktadır. Bu sorunların çözümü için sıçratma sistemlerinde manyetik teknolojiler kullanılmaya başlamıştır. Manyetik sistemler kullanılarak yapılan sıçratmaya magnetron sıçratma adı verilir. Magnetron sıçratma sisteminde uygun şekilde konumlandırılmış mıknatıslar vasıtasıyla ortaya çıkarılan manyetik alan plazma yoğunluğunu arttırarak katot üzerindeki akımı, beraberinde ise hedef üzerinden yapılan sıçratma oranını arttırır. Manyetik alan altında yük boşalımındaki elektronlar dairesel hareket yaparlar ve yörüngelerinin merkezi olan $E \times B$ yönünde E/B hızında sürüklenirler. Buradaki E yük boşalımı sırasındaki elektrik alan ve B ise katot üzerinde yer alan etkin manyetik alanı, $E \times B$ elektromanyetik enerjinin iletiminin yönünü ve E/B ise birim yüzeyden birim zamanda iletilen enerjiyi (Enerji Akısı) belirtir. Manyetik alan elektronları kapalı bir yörüngede sürüklenecek şekilde yönlendirir. Bu elektron tuzağı, elektronlar ve sıçratma gazı moleküllerinin çarpışma oranını arttırır [61].



Şekil 3.2. Magnetron Sıçratma sisteminin şematik resmi

Sıçratma sistemlerini kullanarak oksitlerin, nitrürlerin, borürlerin ve karbürlerin üretilmesi mümkündür. Magnetron sıçratma sisteminin içerisinde işlem sırasında reaktif gazlar verilerek, gazın mevcut atomlarla bağ yapmasının sağlandığı sıçratma türüne reaktif magnetron sıçratma denir. Reaktif gaz, boşalım sırasında eklendiği zaman, bileşik malzemelerin biriktirilebilmesine olanak sağlar. İlk bakışta bu işlem normal Argon sıçratma işleminde olduğu gibi basit görünebilir, fakat bu şekilde gerçekleşmez. Reaktif sıçratmayı normal sıçratma işleminden ayıran en büyük özellik çok karmaşık yapıda olmasıdır. Bu üretim tekniğini anlamak ve tanımlayabilmek için, sıçratma işleminin tamamının karakterizasyonu ve tanımlanması gereklidir. Daha detaylı olarak anlatmak gerekirse, hedef üzerinde, plazmanın oluşumunda, sıçratma işleminde ve çarpışma sonrası sıçratılan parçacıkların gaz faza geçişi ve bütün altık üzerinde meydana gelen oluşumların hepsi birbiriyle bağlantılıdır. Bu bağlantılar, Kayikawa ve Mahieu'nun ayrı ayrı yapmış olduğu çalışmaların sonucunda plazma kimyasının, üretilen ince filmlerin yapısına, kristalografik yönelimine ve oluşabilecek yapıların çeşitliliğine etkileri olduğu gösterilmiştir [62,63].

Basit malzemeler için bu ilişkilerin çoğu açıklanmış olsa da, VO_x ince filmler gibi halen araştırılan ve teknolojik olarak ilgi çeken malzemelerin karmaşık kimyaları bulunması nedeniyle birçok etki açıklanamamıştır. Reaktif gazın eklenmesiyle normal sıçratma işleminin davranışı belirgin ölçüde değişir.

Dolayısıyla film kompozisyonundaki biriktirme oranı reaktif gazın akışından ağır şekilde etkilenir [61]. Berg ve Sproul yapmış oldukları çalışmalarda bu biriktirme işlemi ayrıntılı olarak incelemişlerdir. İki makalede de reaktif sıçratma işleminin zorluklarından ve istikrar probleminden detaylı olarak bahsedilmiştir. Reaktif gazın eklenmesiyle oluşan sonuçlar sadece altlık üzerine büyütülen bileşik üzerine değil, aynı zamanda hedef malzeme ya da katot yüzeyi üzerine de etkisi bulunur. Bu nedenle, biriktirme oranında ani düşüşler ya da başka bir değişle malzemenin zehirlenmesi gibi sonuçlar gözlenir [64,65].

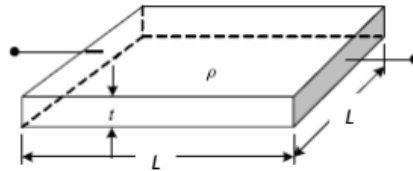
3.2. İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

3.2.1. Özdirenç ve Yüzey Direnci

Malzemelerin elektriksel özellikleri metaller, yarıiletken ve yalıtkanlar (dielektrik) için birbirinden farklıdır. Malzemeler için, numunenin temel elektriksel özellikleri, malzeme ile ters yüzeyi arasındaki 1 cm küpünde elektriksel direnci (R) üzerinden belirlenebilmektedir ve

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (3.2)$$

eşitliği(3.2) kullanılarak ifade edilirler. Bu eşitlikte, ρ özdirenci, L uzunluğu ve A kesit alanını belirtir. İnce filmlerde ise direnci, karenin ters kenarları arasında ki yüzeyin direnci olarak belirlenir. Bu direnç ROS olarak tanımlanır ve kare başına düşen ohm miktarı (Ω/cm^2) olarak gösterilir. Aşağıda yer alan Şekil 3.3'te görüleceği gibi, kare şeklindeki ince film için kalınlık t ve kenar uzunluğu L kabul edildiğinde, bir kenardan diğer kenara aynı kalacak şekilde kesit alan, L x t haline gelir [54, 55].



Şekil.3.3. ρ özdirencine sahip, L uzunluğunda ve t kalınlığında belirlenen kare ince filmin şematik gösterimi [27]

Bir malzemenin direncini belirlerken direnç formülü şekil faktörü ve direnç sabitinden oluşur. Şekil faktöründe kalınlık ve iletilecek uzunluk vardır. Bunlar malzemenin özelliklerine göre göre değişmez elektronik devre tasarımı ve üretim yöntemine göre değiştirilebilir ancak öz direnç doğrudan malzeme özellikleri ile ilişkilendirilebilir. Bu yüzden öz direnç malzemeleri en önemli ayırıcı özelliklerinden biridir. Genellikle analitik ölçüm tekniği malzemenin metalik, yarı iletken ya da dielektirik özelliğe olmasına göre değişir.[30] VOx malzemesi yarı iletken bir malzeme olup başlangıç öz direnci devre veya cihaz tasarımına başlamadan önceki en önemli parametredir. VOx gibi yarıiletken malzemelerin öz dirençleri, yarıiletken cihazlara başlangıç için en önemli özelliktir. Çünkü öz direncin, cihazın direncine, kapasitansına, eşik (threshold) gerilimine, bütünleyici metal oksit (Complementary Metal-Oxide System, CMOS) devrelerine etkisi bulunur [54]. İnce filmlerin belirlenen ROS değerine bağlı olarak

$$\rho = R \cdot t \quad (3.3)$$

olarak belirlenir. Bu eşitlikte (3.3) ρ öz direnci, R yüzey direncini, t ise kalınlığı belirtir. Öz direnci belirlenmek istenilen ince filmler için en önemli parametre olan kalınlık değerinin belirlenmesi gerekir [54, 65].

3.2.2. Elektriksel Direncin Sıcaklık Sabiti(TCR)

Malzemelerin direncinin sıcaklığa bağlı olarak değişimine TCR(thermal coefficient of resistance) denir ve α ile gösterilir[66]. Genel kabullere göre metallerin öz dirençleri 10^{-8} 10^{-2} Ω .cm aralığında, yarı iletkenlerin öz dirençleri 10^{-2} , yalıtkanların öz dirençleri ise 10^9 ve üzeri olarak kabul edilir. Yalıtkan malzemelerin çoğunun sıcaklığa bağlı olarak iletkenliği mutlak sıfırdan itibaren arttığı için TCR değeri pozitif olarak gösterilir ancak yarı iletkenlerde tam tersi olarak sıcaklığa bağlı direnç düşmesi görüldüğü için TCR değeri negatif gösterilir[66].

Yarıiletken malzemelerde görülen TCR değeri, yasak enerji aralığının sahip olduğu değere bağlı olarak, ısıl uyarılma ile elektriksel iletkenlik

göstermelerinden kaynaklı olarak negatiftir. Yarı iletkenlerde sıcaklık arttıkça elektronlar valans bandından iletim bandına ısıl uyarılma yoluyla geçerler. Hem iletkenlik bandındaki elektronlar hem de elektronların valans bandında bıraktıkları boşluklar (holler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Sıcaklığın yükselmesiyle özdirençlerinin azalması yarıiletkenleri metallere ayıran en önemli özelliklerden biridir [60]. TCR ölçümü için, direnç ölçüm cihazıyla beraber cihaza entegre edilmiş sıcaklık kontrollü ortam yeterlidir [50]. Malzemeler için belirlenmek istenen TCR değerleri, $-10^9 \Omega.cm$ arasında $-10^{20} \Omega.cm$ arasında değişir. Bu sınırlar kesin olurlar [55].

TCR ölçümü için, direnç ölçüm cihazıyla beraber cihaza entegre edilmiş sıcaklık kontrollü ortam yeterlidir [67]. Malzemeler için belirlenmek istenen TCR değerleri,

$$\alpha (TCR) = - \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}$$

$$\alpha (TCR) = - \frac{d(\ln R)}{dT}$$
(3.4)

Denklemleri(3.4) kullanılarak hesaplanabilir [76]. Yukarıda görülen denklemler yer alan R yüzey direncini, T ise sıcaklığı belirtir. Genel olarak yukarıdaki denklemler sıcaklık aralığı yüksek olan ölçümler için kullanılır. Kısa aralıktaki sıcaklık değerlerinde gerçekleşen ölçümler için belirlenmek istenen TCR değeri,

$$\alpha (TCR) = \frac{R_s - R_t}{R_t(T_s - T_t)}$$
(3.5)

eşitliği (3.5) kullanılarak da hesaplanabilir [76]. Bu eşitlikte, R_t oda sıcaklığındaki yüzey direncini, R_s son okunan sıcaklık değerindeki yüzey direncini ve T_s son sıcaklığı T_t ise ilk sıcaklığı belirtir. Ayrıca belirtilen eşitliklerde özdirenç-ROS

ilişkinine bağlı olarak TCR değerinin belirlenmesinde kullanılan ROS özellik ilişkisi öz direnç için de geçerlidir [68]. Eşitlik,(3.6)

$$\alpha (TCR) = - \frac{d(\ln \rho)}{dT}$$

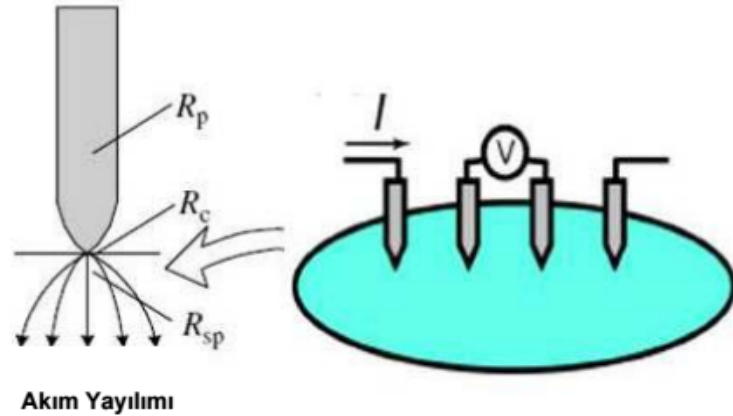
$$\alpha (TCR) = \frac{\rho_s - \rho_i}{\rho_i(T_s - T_i)}$$

(3.6)

şeklinde de yazılabilir.

3.3. Dört Nokta İğne Tekniği(FPP)

İnce filmlerin elektriksel özelliklerini FPP tekniği kullanılarak belirlenmektedir. Ölçüm sırasında her numune için farklı kalibrasyona ihtiyaç duyan sistem bazı başka elektriksel ölçümler için parametre belirleyici olarak da kullanılabilir. FPP tekniği aşağıda yer alan Şekil 3.4'de şematik olarak gösterilir [69].



Şekil 3.4. FPP tekniğinin düzeni ve iğnenin (probe) kendi direnci Rp, kontak direnci Rc, yayılım direnci olan Rsp'nin şematik olarak gösterimi [64].

Şekil 3.4'te görülebileceği gibi, iğnelerin (probe) kendi malzemesinden gelen direnci R_p ile temsil edilir. Bu direnç değeri iğnenin direnci ölçülerek belirlenebilir. İğnenin ucu ile ince film arasındaki ara yüzeyde, kontak direnci oluşmakta ve R_c ile temsil edilir. İğnenin ucundan filme doğru akan akım, filmin içine doğru yayılması ile burada direnç oluşur ve R_{sp} ile temsil edilir. Son olarak ise, filmin kendisinin sahip olduğu ROS değeri bulunur. FPP yönteminde bulunan, şekil 3.4 de gösterildiği gibi dışarıdaki iki iğne akımı taşıırken, diğer iki iğne ise gerilimi algılar. Her iğnenin kendinden direnci olan R_p 'si bulunmaktadır. FPP sisteminde, iki nokta iğne yöntemine nazaran bu dirençlerden kaynaklı olarak oluşan parazit direnç değerleri belirlenemeyecek kadar küçüktür. Dolayısıyla voltmetreden okunan gerilim, filmin yaprak direncinden okunan gerilimle denk olur [69].

FPP yöntemi film yüzeyini zedelemesi sebebiyle aygıt üretimi için yeterli değildir. Ayrıca teknik her ölçüm öncesinde kalibrasyona ihtiyaç duymadığı için yarı iletken endüstrisinde uzun zamandır kullanılmaktadır. Ayrıca kaplanan malzemelerin elektriksel özelliklerinin haritalanması içinde en uygun yöntemdir.

3.4. X-Işını Temelli Teknikler

Elektromanyetik dalga spektrumunda, X ışınları kısa dalga boyuna sahip yüksek enerjili bölgede yer alır. Elektromanyetik bir dalganın sinüs osilasyonu yapan elektrik alan ve manyetik alan olmak üzere iki kolu vardır. Doğru açılarda bu iki dalga kolu zaman bağılı olarak değişen benzer ve farklı davranışlar gösterir. Daha basit bir tanımlama yapılmak istenirse foton adı altındaki enerji paketler olarak tanımlanabilir. X-ışınlarının foton enerjisi dalga boyu ile ilişkilendirilirse

$$\lambda = \frac{12.4}{E} \quad (3.7)$$

Formülü ile hesaplanabilir [63]. Eşitlik (3.7)'de yer alan, E X-ışını foton enerjisini keV biriminde ve λ ise dalga boyunu Angstrom (\AA) biriminde temsil eder. Metal hedeflerin içerisindeki elektronların uyarılması ile x-ışınları yaratılır. Günümüz X-ışını cihazlarında 1,54 \AA ile güçlü dalga boyuna sahip Bakır hedef

malzemesi kaynak olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bakırın yüksek erime noktası ve ısı iletimi iyi bir hedef malzeme olarak tercih edilmesine sebep olmaktadır.

X-ışını kırılması genel olarak iki farklı işlemle adlandırılır: a) ara yüzeyde gerçekleşen kırılma ya da X-ışını yansımaları; b) kristal örgülerinde gerçekleşen kırılma. [70-72].

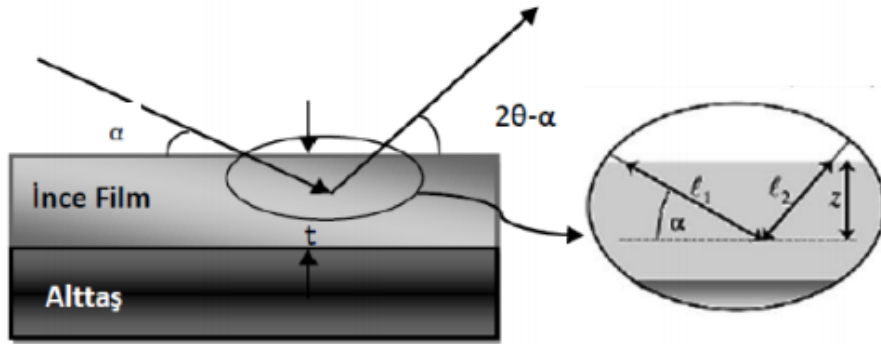
3.4.1. X-ışını Kırınımı (XRD) ve Sıyırma Açısında X-ışını Kırınımı (GIXRD)

X-ışını kırınımı tekniklerinde örgü düzlemlerinden saçılan X-ışını fotonları faz farkı sebebiyle farklı dizilimler oluşturur ve bu dizilimlerden faydalanılarak faz tespiti yapılabilmektedir. Yansıyan piklerin şiddeti pozisyonu ve keskinliği atomik ölçüde numune hakkında çok detaylı bilgi verir. Aşağıda yer alan Şekil (3.8) için iki paralel ışının yaptığı yapıcı girişimin, kalınlığı d_{hkl} olan paralel kristal düzleminden elastik kırınımına uğraması gösterilmektedir. d_{hkl} kalınlığı,

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (3.8)$$

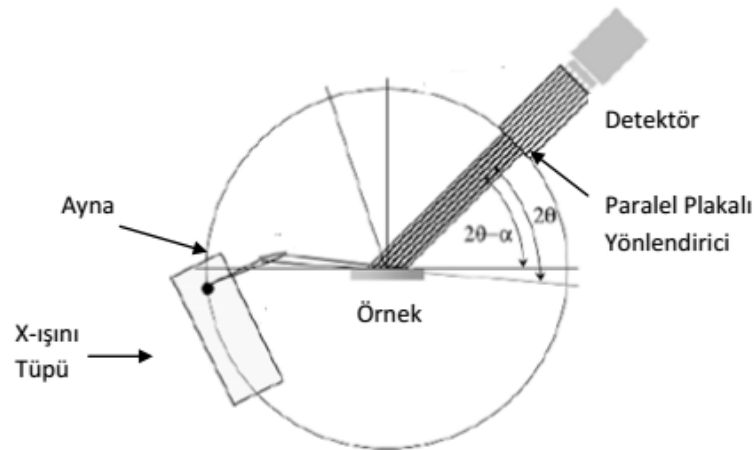
olarak belirlenebilir. Bu denklemde, λ dalga boyuna sahip X-ışınının örgü düzlemiyle yaptığı açı θ olarak belirtilmiştir. Bu denklem (3.8) Bragg yasası olarak adlandırılır [58]. Kristal malzeme tek bir birim hücrenin sürekli kendini tekrarlaması sonucunda oluştuğu için tek birim hücrenin incelenmesi sonuç için yeterli olur. Bir birim hücre kendini tekrar eden 3 farklı vektör ile tanımlanabilir.

GIXRD tekniği, Marra, Eisenberger and Cho tarafından 1979 yılında geliştirilmiştir. Gelen ışın yüzeyle yaptığı kritik tam yansıma açısından daha düşük açılarda, sadece birkaç nanometrelik derinliğe nüfuz eder ve böylelikle düşük açılarda gelen ışın ile kırınım demeti elde edilir.



Şekil 3.5. GIXRD geometrisinin şematik gösterimi [83].

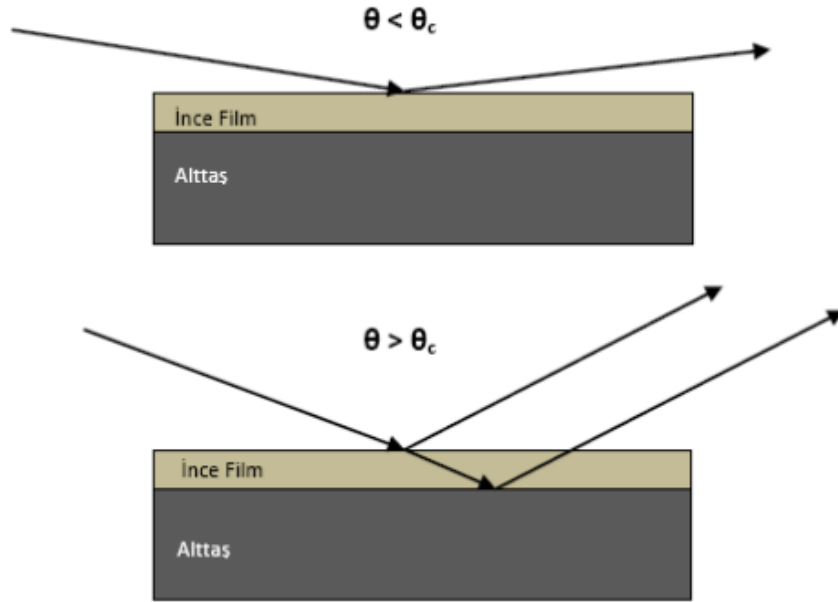
GIXRD deneyleri, Şekil 3.6’da gösterilen deneysel kurulumu ile gelen X-ışını demetinin film yüzeyi ile 1° ya da daha düşük açılarda olması ve detektörün film yüzeyine yatay ve paralel olarak örgü düzleminden gelen kırınım demetini toplaması ile gerçekleşir. Çok düşük açılarda gelen ışının ancak birkaç nanometrelik derinliğe inmesiyle, altlıktan gelebilecek yüksek şiddetli yansımalarından kaçınılmış olur. Dolayısıyla, küçük hacimli rastgele yönelmiş polikristal yapıda tanecikler daha hassas şekilde yüksek şiddet elde edilerek ölçülür [69].



Şekil 3.6. GIXRD yöntemi için en sık kullanılan Bragg-Brentano geometrisine sahip difraktometre konfigürasyonu [76]

3.4.2. X-Işını Yansıma

X ışını kırınımı tekniklerinden bağımsız olarak diğer bir X ışını temelli teknikte X-ışını yansıma (X-Ray Reflectivity, XRR) tekniğidir. XRR tekniği numunelerin kompleks indislerinde kırılan, sanal ve gerçek kısımların belirlenmesi ile kullanılır. Ancak bu teknikte kullanılan dalga boyunun büyüklüğü X-ışını kırınımı tekniğine göre çok daha büyüktür. Bu yöntemde ölçümlenmek istenen bilgi düşük açılarda gönderilen x ışını ile elde edilebilir[69]. XRR tekniği ile tekli ve çoklu tabakaların kalınlığı, yoğunluğu ve yüzey pürüzlülüğü belirlenebilir. Tekniğin temassız ve yüzeye zarar vermeyen bir teknik olması uzun zamandır kullanılmaktadır, ince tabakaların yüzey ve ara yüzeylerinde yapılan çalışmalarda hangi kristal yapısına sahip olursa olsun atomik boyutlu çözünürlüklerde uygulama yapılabilmektedir.[64] XRR tekniği, X-ışınının karşıt örgüde (000) noktası ile aynı düzlemde saçılması prensibi üzerine geliştirilmiştir. XRR tekniği için deneysel kurulum Şekil 3.7'de şematik olarak gösterilir [73]



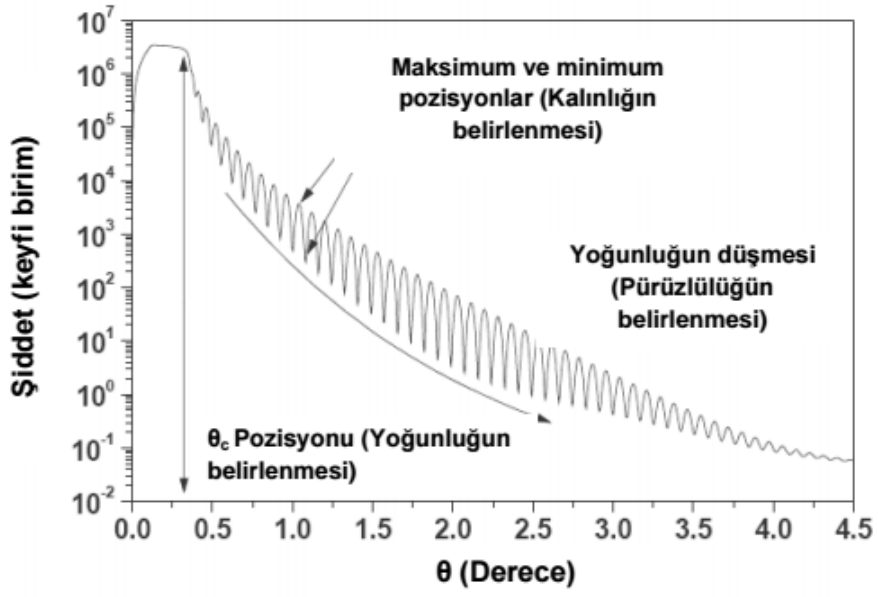
Şekil 3.7. X-ışınının geliş açısının kritik açıdan küçük ve büyük olduğu durumların şematik gösterimi [73]

XRR tekniğini temel prensibi Numunenin kırılma indisini havanın kırılma indisinden daha düşük olması prensibine dayanmaktadır. Böylece ışının bütünüünün ortamdand yansıması için, kritik açıdan (θ_c) daha düşük geliş açısına sahip olmalıdır. Kritik açı θ_c ,

$$\frac{\theta_c^2}{\rho} = \frac{r_e \lambda^2}{\pi} \quad (3.8)$$

İfadesi ile belirlenir. Denklem (3.8)'da yer alan r_e klasik elektron yarıçapı ($2,82 \times 10^{-15}$ m) ve λ ise X-ışınının dalga boyunu ifade eder. Geliş açısının kritik açıdan büyük olduğu durumlarda, farklı iki ortam için ışığın kırılma ve yansımasını belirten Fresnel yasası X-ışını yansıdığı, düz altlık üzerinde yer alan, farklı ara yüzey, tekli tabakalar ve çoklu tabakalardan gelen farklı elektron yoğunluklarına göre Şekil 3.9'da görülebileceği gibi osilasyonlar (Kiesing saçakları) oluşur. Saçak büyüklükleri, yüzey ya da ara yüzey pürüzlülüğüne ve malzemenin elektron yoğunluğuna göre değişim gösterir [70].Geçerlidir ve yansıma şiddeti düşer [73].

XRR tekniğinde yansımadan dolayı ortaya çıkan osilasyonlar (Kiesing saçakları) farklı ara yüzey, tekli tabakalar ve çoklu tabakalardan gelen farklı elektron yoğunluklarına göre Şekil 3.9'da görülen şekli oluşturur. Saçakların geometrisi yoğunluk ve yüzey pürüzlülüğü ne göre şekillenir.[64]



Şekil 3.8. Altlık üzerine büyütülmüş ince filmler için tipik XRR eğrisi. Filmlerin, yoğunluk, kalınlık ve yüzey pürüzlülükleri, kritik açı, osilasyonların periyodu ve şiddete bağlı olarak hesaplanmaktadır [75]

Tekli tabakalar ya da periyodik çoklu tabakaların kalınlıkları, Bragg yasasının yeniden düzenlenmesiyle belirlenir. Buna göre

$$m\lambda = 2t(n^2 - \cos^2\theta_m)^{1/2} \quad (3.10)$$

İfadesi ile yazılır. Denklem (3.10)'de yer alan, m kırınım mertebesini, t film kalınlığını ya da çoklu tabakanın periyodunu, n filmin kırılma indisini ve θ_m geliş açısını temsil eder. XRR tekniği ile basit sistemlerde doğrudan yapılan işlemlerle modellemeye gerek kalmadan istenilen bilgilerin elde edilmesi mümkündür.

3.5. Vanadyum Oksit İnce Filmlerin Büyütülmesi Süreçleri ve Altlık Malzemesinin Etkisi:

Bütün ince film büyütme süreçlerinde basit olarak düşünersek temel 3 adet parametre vardır. bu parametreler altlık malzemesi, ara yüzey ve film bu 3 önemli parametredir. Büyüyen filmin kristal yapısı ve buna bağlı olarak diğer özellikleri büyük ölçüde altlık malzemesi ile ilişkilendirilebilir. Temel anlamda bir kaplamanın nano ölçekli ince film olarak sınıflandırılması için kaplama kalınlığının 100 nm den daha düşük olması gerekir. Kalınlık çok az olduğu için malzemeye destek olması için yapılacak elektronik uygulamanın türüne bağlı olarak (iletkenlik geçirgenlik Kristal yapı gibi) özellikleri göz önünde bulundurularak altlık seçimi yapılmalıdır.

Üretim sürecinde en temel iki parametre ise sıcaklık ve kullanılan gazların kısmi basınçlarıdır. Bu iki parametrenin çok hassas kontrolü ile istenilen özellikte ve fazda filmler üretmek mümkündür. Ayrıca üretim sonrası süreçler olarak adlandırılan bazı işlemlerle üretilen faz veya fazın tane boyutunda değişiklikler yapmak ve istenilen özelliklerin eldesi için uygun ikincil ısıl işlemler geliştirmek ince film üretim teknolojisinin en önemli bölümlerindendir. Büyütülen malzeme bir mikro devre üretiminde kullanılacak ise genellikle ikincil bir ısıl işlem yapılarak fazların tane boyutunun ayarlanması ve kararlılıklarının sağlanması gerekmektedir.

Film biriktirme metotları birkaç temel başlık altında toplanabilir; bunlar kimyasal buhar biriktirme (CVD), electron demeti ile sıçratma ve pulslu lazerle biriktirmenin dahil olduğu fiziksel buhar biriktirme (PVD), spreylendirme, elektro spinning, sol-jel ve döndürerek kaplama metodlarının dahil olduğu çözelti temelli teknikler ve lazerle yapılan yüzey işlemleri olarak dört temel başlık altında toplanabilir. CVD ve PVD metodu dışındaki kaplama sistemlerinde genellikle parametreler çok fazla değildir ve kaplama özelliklerini hassas olarak değiştirilmesine imkan tanımaz.

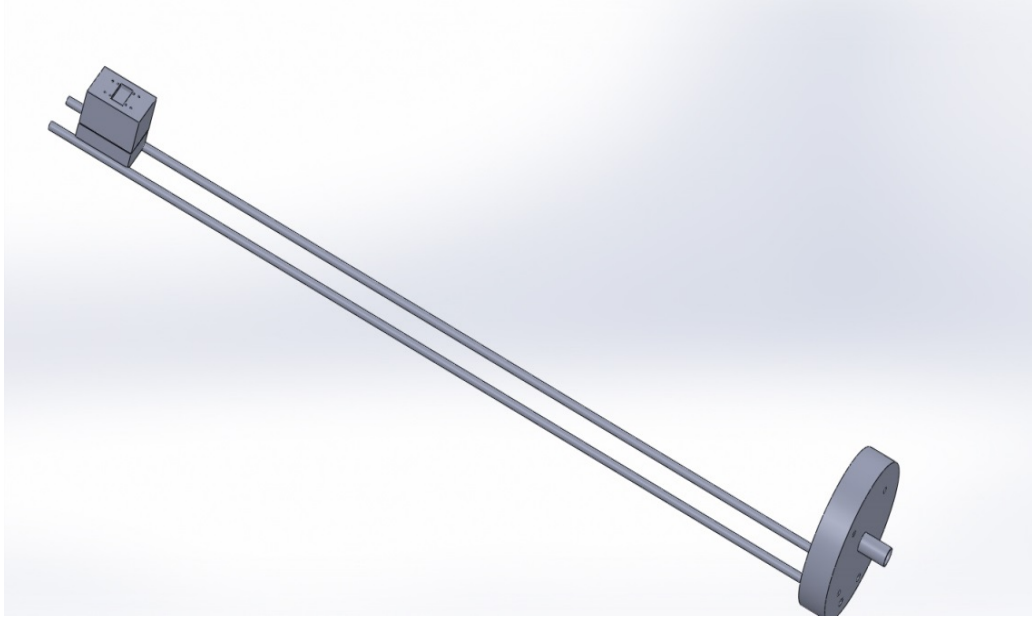
3.6. Fırın ve Isıl İşlem Süreçlerinin Optimizasyonu

3.6.1. Tasarım amacı ve yapılmak istenenler

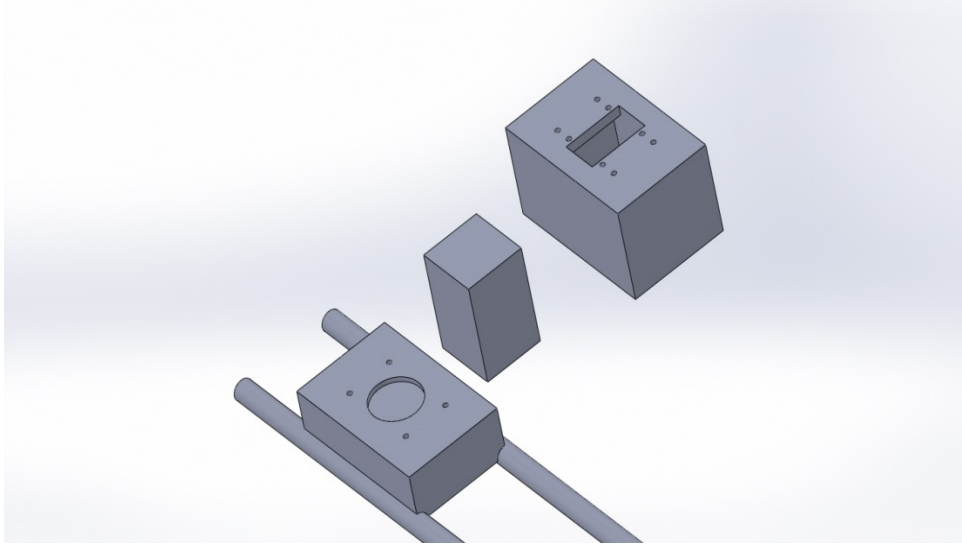
Fırın tasarımına geçmeden önce seramik malzemelerde yapılar malzeme içerisinden elektrik akımı geçirilerek sinterleme veya ısıl işlem sırasında tane yönelmesi sağlanabilen çalışmaların olduğu AU-TFG(Anadolu Üniversitesi İnce Film Grubu)'nin dikkatini çekmiştir. Genellikle yapılan çalışmalar bir ileri teknoloji seramiği olan zirkonyanın kararlı hale getirilmesini amaçlayan çalışmalardır. Yitrium katkılanmış zirkonya seramik malzemelerin sinterleme veya ısıl işlem sırasında elektrik akım altında yönlendirilebildiği daha yoğun ve homojen numuneler elde edilebildiği görülmüştür.[85-87] Aynı yaklaşımın bir tür oksit olan VOx ince filmlere uygulanması fikri buradan çıkmıştır. Ancak çok temel teknolojik problemler vardı ve çözümler basit değildi. İlk olarak VOx malzemeler vakum, Azot, Oksijen ve Nitrojen atmosferlerinde tavlanylabilir; ancak gazların sisteme girişi seramik malzemelere göre çok daha hassas kontrol edilmelidir. Ayrıca içerideki atmosferin fırın içerisinden etkili şekilde izole edilmesi için muhakkak çelik bir çember kullanılması gereklidir. [85-87]

3.6.2. İlk Uygulamaya Yönelik Yapılan Fırın Tasarımı

İlk yapılan fırın tasarımlarında çelik hazne yoktu. Şekilleri aşağıda gösterilmiştir. Tasarımlar boru tipi bir fırın içerisine yatay şekilde yerleştirilen bir seramik kafa aracılığıyla numuneye ısıl işlem yapılırken elektrik alan uygulanması esasına dayanmaktaydı. Bu sistem gaz ile kullanılırken işe yarasada vakum kaçaklarını önleyemeyeceği ortaya çıktı ve ilk tasarımlardan bu şekilde vazgeçilmiştir. İlk yapılan tasarımların çizimleri ve teknik resimleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Yukarıda numune tutucu kafa, gaz girişleri ve kablo izolasyon borularının çizimleri gösterilmektedir

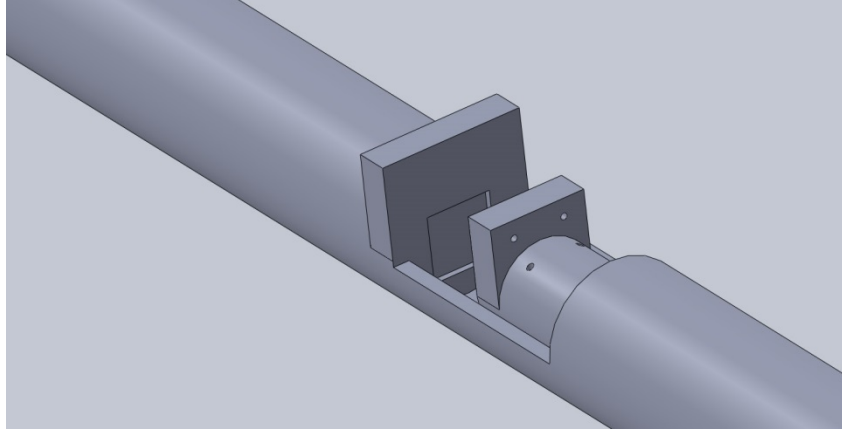


Şekil 3.10. Numunenin içine yerleştirileceği kafa 3 temel parçadan oluşmakta ve en üstteki parçanın ağırlığıyla numuneye baskı uygulayarak filme temas sağlamaktadır.

Yukarıdaki kafa tasarımındaki temel problemler;

- 1- Kullanılan sıcaklıklar gereği iletimi sağlayacak tellerin platin olması gerekir ancak kafa tasarımında çok fazla dönüş ve boyun noktası olduğu için tel çok kolay deforme olabilir.
- 2- Ayrıca büküldüğü noktaların her birinde fazladan direnç oluşturacağı için düşük akımlarda ısıtım işlemi imkansız hale getirebilirdi.

Tasarım değişikliğine karar verildi ve telin daha az döndüğü bir kafa tasarımı yapıldı.



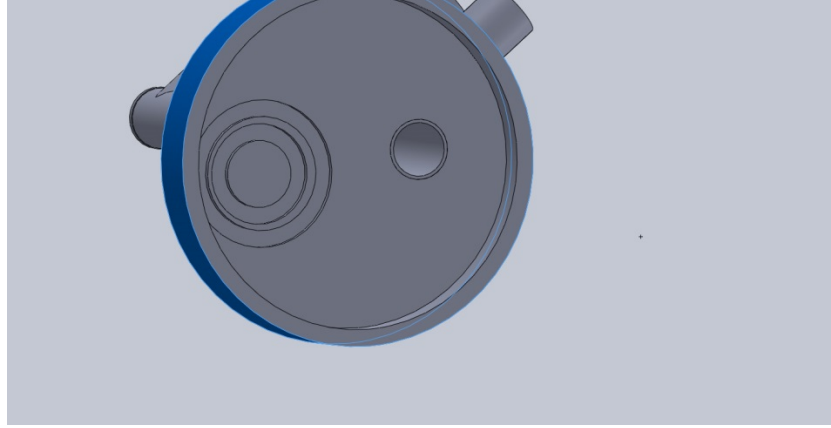
Şekil 3.11. Resimde görülen yan şekilde tasarlanmış kafa iç bölümündeki 10x10mmlı oyuğa numune oturtularak tek noktadan tel dönüşü ile kontak sağlamaktadır.



Şekil 3.12. Fırın içerisine konulacak sistemin genel görüntüsüdür

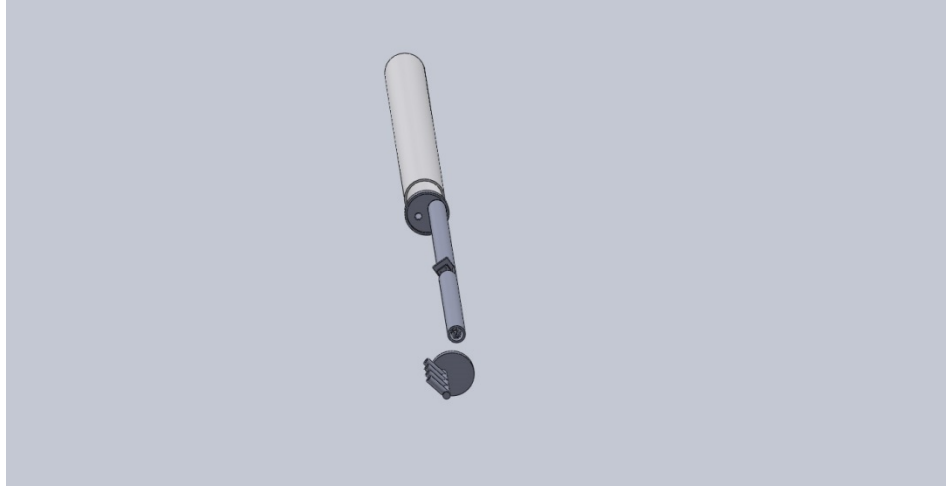
Tasarımda iç içe geçmiş 2 adet boru kullanılmıştır ve borularda dışarıda olanın orta kısmına bir boşluk açılarak boyu dış borunun yarısı kadar olan ve arkasında flanja dayalı bir yay bulunan iç boru ile istenen kontak sağlanmıştır.

3 adet ayrı gaz ve vakum girişi olacak şekilde boru tipi bir fırın içerisine tasarlanan sistem kurt ağzı şeklinde kaynakla sızdırmazlığı sağlanmış 4 girişli kafa ile çelik flanja bağlanmıştır. 4 girişinde tek noktadan yapılmasının amacı diğer tarafa gaz çıkış egzozunun bağlanmasıdır.



Şekil 3.13. Flanjlarmın 3 boyulu çizimleri

Fırının iki ucunda kapak flanjlarmı yüksek sıcaklık contaları kullanılarak gaz kaçağına karşı izole edilecektir. Flanjlara iç içe geçmiş boruların kaymaması için yuva açılmıştır. Freze ile imalatı yapılacaktır.



Şekil 3.14. Tüm parçalar monte edilmiş genel tasarım

Yukarıdaki şekilde yapılan ısıtım sırasında elektrik alan uygulayabilen kafanın fırın ana borusu içerisine yerleştirilmiş şekli görülmektedir.

3.6.3. Fırının Tasarlanması ve Dikkat Edilmesi Gereken Hususlar

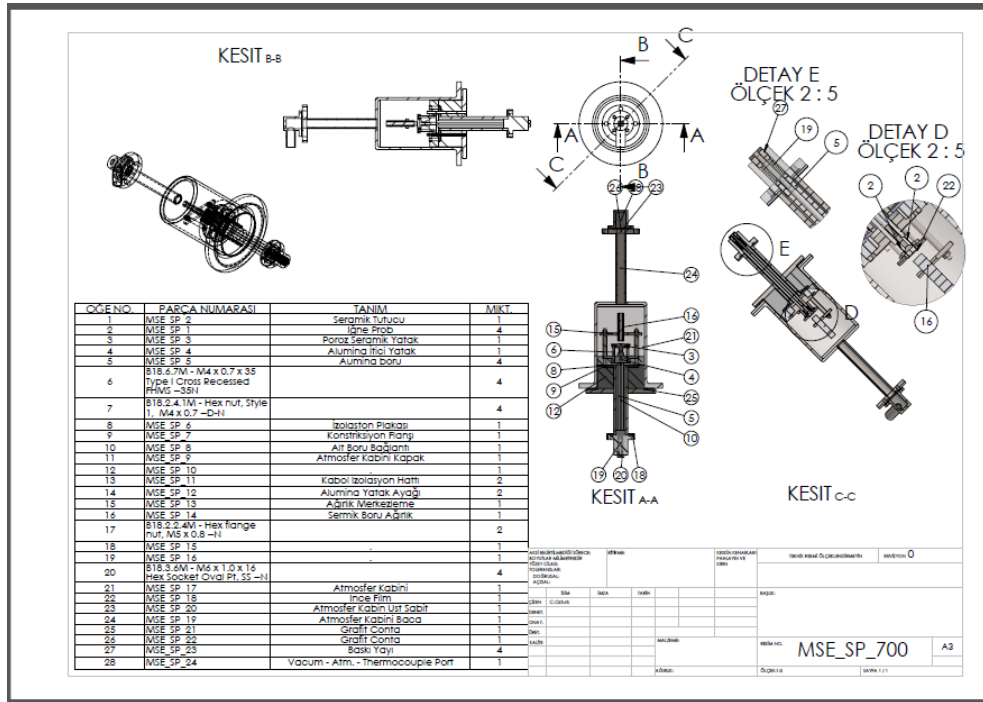
Fırının tasarlanması esnasında dikkat edilmesi gereken hususları öncelikle belirlenmiştir ve çözümleri için tartışmalar yapılmıştır. Aşağıda tasarıma başlanmadan önce teorik olarak nelere dikkat edilmesi gerektiği tartışılmıştır.

- 1- Isıtım işlemi fırını 20-700°C sıcaklık aralığında çalışabilen çelik hazneye sahip olmalıdır. Vakum altında çalışma için çelik tüp harici seçenek yoktur.

- 2- Fırın kontrolörü en az 20 farklı programlanabilir olmalı ve en az 4 kademeli ısı işlem sürecini destekleyecektir. Yaptığımız işlem bazen basamaklı olmakta ve fırın regülasyonu için kesin gereklidir.
- 3- Örnek ortamında 10^{-1} mbar vakum altına inebilecek ve vakumu kontrol edebilecek vakum pompası (regulatör ve vakum ölçeri dâhil) olmalıdır.
- 4- Fırın 3 farklı gaz atmosferinde (Argon, Azot ve Oksijen), farklı gaz akış oranlarında ve vakum altında çalışabilir özellikte olmalıdır.
- 5- Gaz giriş bağlantıları (flaş, sızdırmazlık bağlantıları, hortum ve bağlantıları) uygun seçilmelidir.
- 6- Ek bir termokupl yardımı ile numune sıcaklığı ($\pm 2^{\circ}\text{C}$ hassasiyetinde) bağımsız olarak ölçülebilecektir. K tipi standart termokupl bu işi görebilir.
- 7- Fırın sistemi, ince film numunelerini (0.3 mm - 1 mm kalınlık aralığında, 10 mm x10 mm) sabitleyecek numune tutucusuna sahip olmalıdır. Isıl işlem sırasında bütün sıcaklık aralığında ve farklı gaz atmosferlerinde numune yüzeyine (ince filme akım ya da gerilim uygulanabilecek şekilde 4 noktadan problar ile numuneye kontak sağlanmalıdır.
- 8- Prob kontaklarının sağlanıp sağlanmadığı gözlemlenebilmelidir.
- 9- Platin teller fırın içerisinde Al_2O_3 vb. bir tüp ile korunarak fırın flaşlarından dışarıya verilmelidir.
- 10- Fırından çıkacak platin tellerin akım gerilim güç kaynaklarına olan bağlantılarının sabitlenebileceği aparat fırına monte şekilde teslim edilmelidir.
- 11- Platin tellerin oluşabilecek akım geri beslemesi sonucu kopmasını engellenebilmesi için en az 20 ohm luk bir koruma direnci eklenmelidir.

12- Fırın içerisinde ısıl işlem öncesi ve ısıl işlem sırasında numune yüzeyinde elektriksel kontak sağlanabilmesi için prob kafasının numune yüzeyine 20 ile 50 gram yük uygulayabilecek özelliğe sahip olmalıdır.

Bu şartlara uygun olarak fırın tasarımıyla beraber MSE-Tech şirketine yaptırılmıştır. Ancak firma kendi tasarımını kendisi yapmak istediğini belirtmiş ve bizim isteklerimize göre en kolay yapabileceği fırın tasarımını bize göndermiştir. Teknik çizimleri aşağıda belirtilen fırının yapımı tamamlanmış olup kullanılmaktadır.



Şekil 3.15. Fırının içerisine yerleştirilecek olan çelik haznenin teknik çizimi gösterilmektedir.

3.7. Isıl İşlem Fırını Isınma-Soğuma Eğrileri

3.7.1. Fırın hakkında genel bilgiler

Fırın sistemi temel olarak alümina refrakterli kutu tipi standart yüksek sıcaklık fırınının içerisine konulan çelik vakum çemberinin dışarıdan ısıtılması sistemi ile çalışmaktadır. Fırının tasarımı esnasında çember içi sıcaklık ve fırın içerisindeki sıcaklıkta fark olacağı tahmin edildiği için çember içerisine ekstra bir K tipi termokupl yerleştirilerek fırın ve çember içi arasındaki termal gradyant ölçülmüştür. Fırın vakum atmosferinde, normal atmosferde ve gaz atmosferinde(argon, Azot ve Oksijen) çalışabilmektedir. Daha önce yapılan

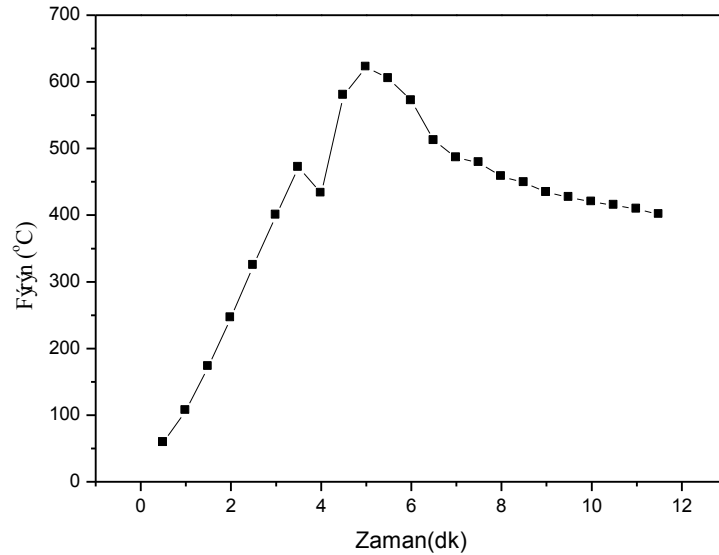
çalışmalardan elde edilen verilere göre uygulamaya yönelik olarak vakum altında yapılan ısıt işlemlerin numunenin yapısını istenen $VO_{X(2.2 < x > 1.8)}$ yapısını ortaya çıkarabildiği görülmüştür.

Vakum altında ısıt işlem yapılmıştır. İşlemin yapıldığı vakum $30^{\circ}C$ den $700^{\circ}C$ ye kadar değişmeden korunabilmektedir. Aşağıdaki grafikte kullanılan vakumun değeri gösterilmektedir.

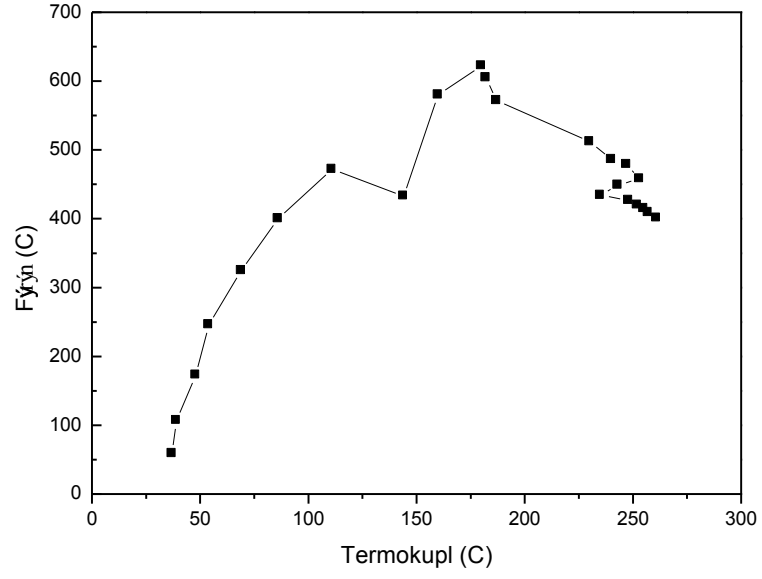
Çizelge 3.1. Fırının inebildiği maksimum vakum seviyesidir

P Pascals	torr	atm	-mbar	psi lb/in ²
-2E4	-1.5E2	-1.97E-1	-2E2	-2.901
kg/cm ²	mm Hg Vacuum	in Hg Vacuum	in H ₂ O	% Vacuum
-2.04E-1	-1.5E2	-5.906	-8.036E1	-1.974E1

Vakum altında fırın ısıtılınca maksimum güç uygulandığında, çıkabileceği maksimum sıcaklık olan $700^{\circ}C$ çıkması ve soğuması zamana bağlı olarak gösterilmiştir. Aynı zaman da termocouple davranışında gösterilmektedir.

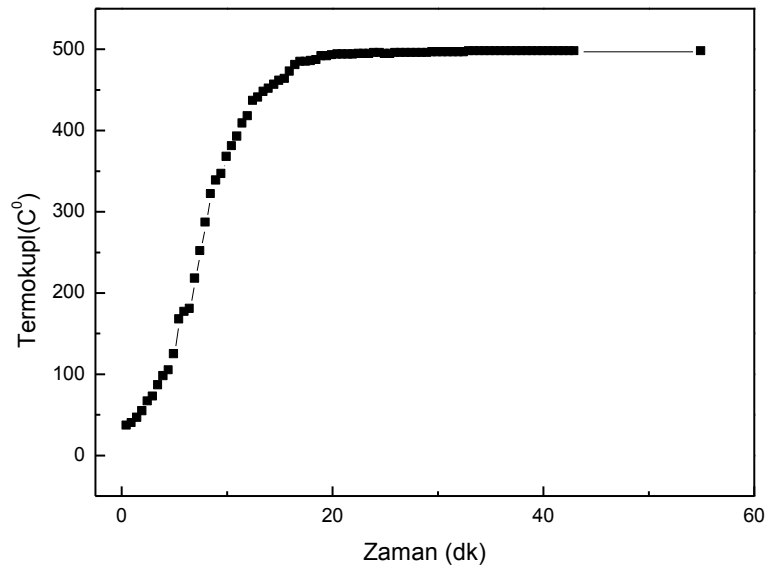


Şekil 3.16. Fırının $700^{\circ}C$ maksimum hızla ısınma eğrisi



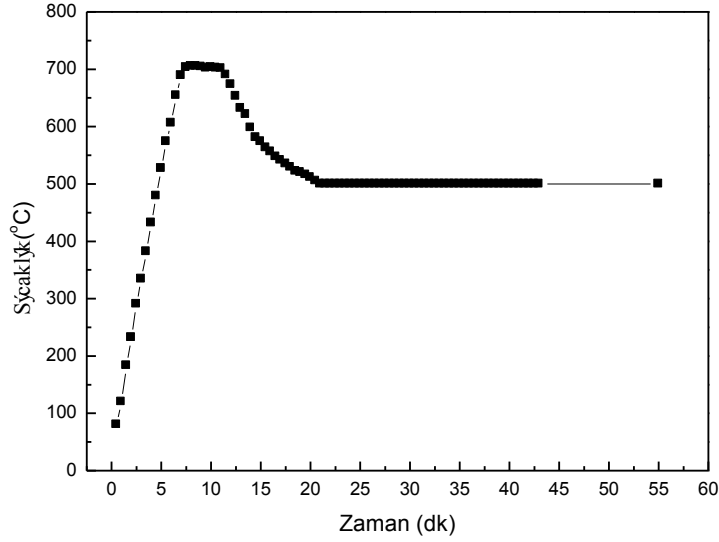
Şekil 3.17. Fırını 700°C maksimum hızla ısınırken termokupl davranışı

Yukarıdaki grafikte görüldüğü üzere çember içerisinde homojen bir ısınma olmamaktadır bu yüzden sabit bir eğri veya denklemlerle fırın iç sıcaklığı ve çember iç sıcaklığı birbirini ile ilişkilendirilememektedir. Bu durum her ısıl işlem için önceden boş çalıştırıp deneme yaparak uygun iç sıcaklığın bulunmasını zorunlu hale getirmektedir.



Şekil 3.18 Fırının sıcaklık dengesini gösteren eğri

Yukarıdaki grafikte sıcaklık dengesi denenmiştir; görüldüğü üzere fırın dengeli ve kontrollü ısınma sağlayabilmektedir.



Şekil 3.19. Fırın 7 dakikada maksimum sıcaklığı olan 700°C ye çıkabilmektedir.

3.8. Isınma Grafikleri ve Yaklaşım

Temel olarak fırını kontrol eden sistemin çalışma mekanizması zaman ve sıcaklık değişkenlerinin kontrolü ile çalışmaktadır. Fırına çıkılmak istenen sıcaklık değeri ve hangi sürede çıkılması gerektiği girilmekte ve fırın kontrol sistemi, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak rezistanslara verilmesi gereken akımı hesaplayarak istenilen sürede hedef sıcaklığa çıkmaktadır.

Ancak yaptığımız ısı işleminde kullanılan numuneler sıcaklığa karşı aşırı hassas olduğu ve tavlama süresi çok kritik olduğu için; mümkün olan en kısa sürede fırının içerisindeki çemberin sıcaklığı hedef tavlama sıcaklığına çıkarılmalıdır. Bunun için fırına maksimum akım verilmesi sağlanmalı ve birim zamanda verilen enerji artırılarak maksimum güç ile çemberin ısıtılması sağlanmalıdır. Fırın 7 dakikada maksimum sıcaklığı olan 700°C ye çıkabilmektedir, ki bu sıcaklığa çıkıp oradan aşağı indirilerek çember sıcaklığını maksimum hızla yükseltmek en mantıklı yöntemdir.

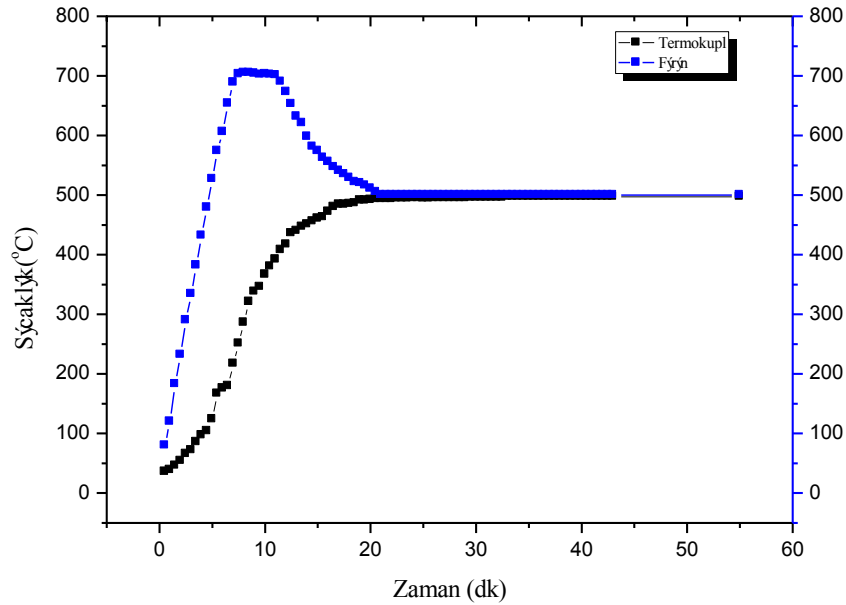
Fırın çember sıcaklığı 500, 450, 400, 350, 300 ve 250°C olacak şekilde eğriler hazırlanmıştır buradaki kritik değer; fırının çıktığı maksimum sıcaklık ve

orada bekleme süresidir. Bu iki parametre kontrol edilerek fırın maksimum verimle hedef sıcaklığa getirilmeye çalışılmıştır.

3.8.1. Sıcaklıklara göre ısı işlem parametreleri ve genel kabuller

Isıl işlem parametreleri hazırlanırken fırın içerisindeki termokupl ve fırın kontrol sistemini sıcaklık ölçeri kullanılmıştır ve ısı işlem yapılacak sıcaklığın 10°C altı ve üstü ısı işlem süreci için uygun sıcaklık olarak sayılmıştır. Çünkü sıcaklıkların tam olarak dengelenmesi 2 kat daha fazla süre almaktadır ve bu durumda iken de numune hali hazırda ısı işlem görmektedir.(Örnek olarak 400°C de ısı işlem yapıyorsanız sıcaklığın $390-410^{\circ}\text{C}$ aralığında hareket etmesi normal kabul edilmiştir. Sebebi is kontrol zorluğu ve aşırı zaman kaybı olmasıdır.)

3.8.2. 500°C de yapılabilecek ısı işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler



Şekil 3.20. Fırının 500°C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı

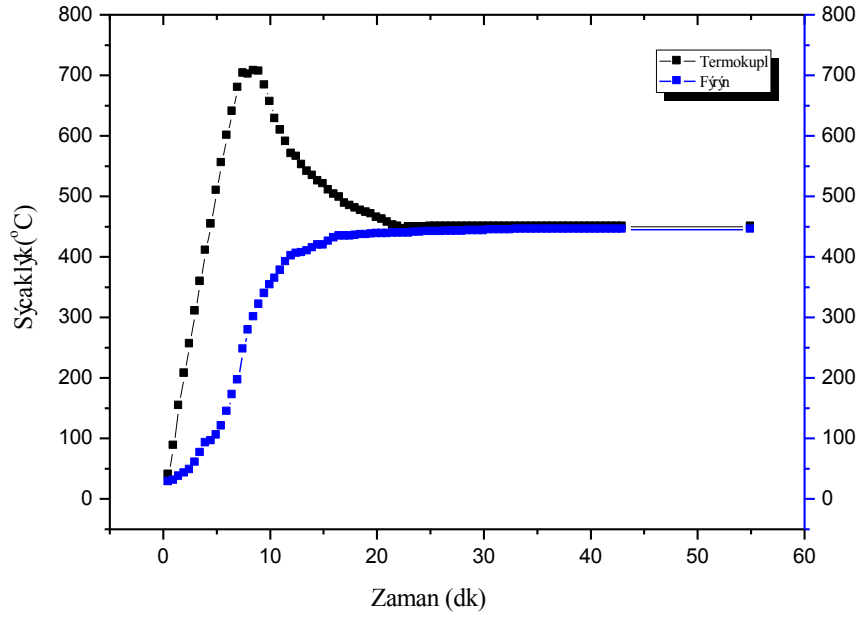
Fırın parametreleri:

Çizelge 3.2. 500°C için işlem sırasında fırına girilen parametrelerdir

Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman
1	1	2	2	3	3	4	4	5
7 dk	700°C	4 dk	700°C	5dk	500°C	50 dk	500°C	End

Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır. 500⁰C sıcaklıkta ısıl işlem gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 18 dakikada gelmektedir.

3.8.3. 450⁰C de yapılabilecek ısıl işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler



Şekil 3.21 Fırının 450⁰C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı

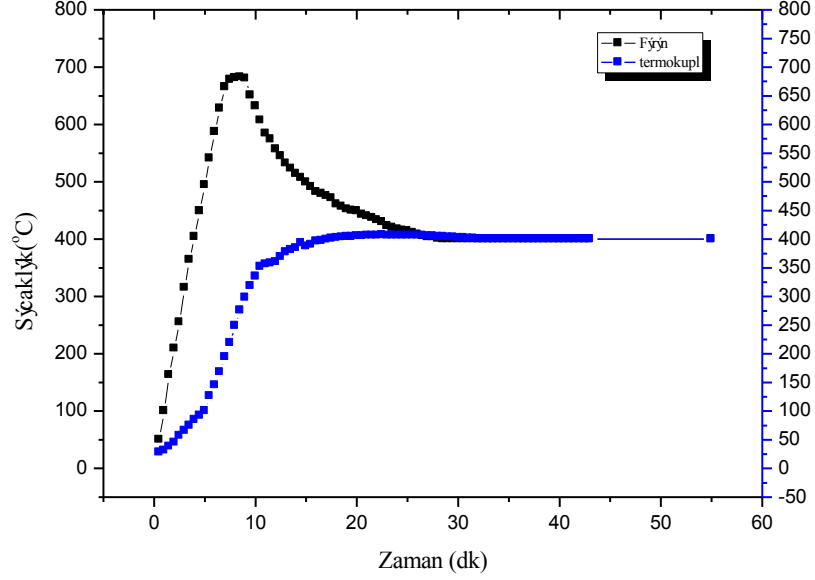
Fırın parametreleri:

Çizelge 3.3. 450⁰C için işlem sırasında fırına girilen paramerelelerdir

Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman
1	1	2	2	3	3	4	4	5
7 dk	700 ⁰ C	2 dk	700 ⁰ C	5dk	450 ⁰ C	50 dk	450 ⁰ C	End

Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır.450⁰C sıcaklıkta ısıl işlem gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 16 dakikada gelmektedir.

3.8.4. 400⁰C de yapılabilecek ısıtım işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler



Şekil 3.22. Fırının 400⁰C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı

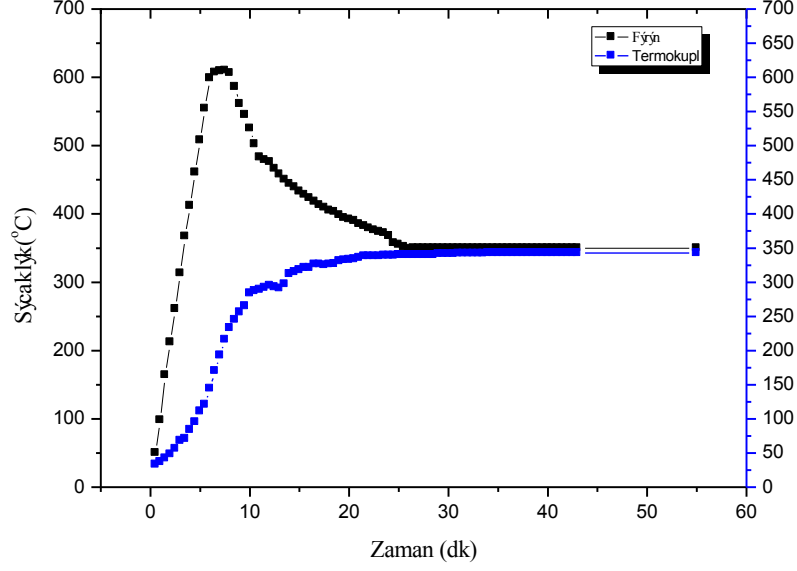
Fırın parametreleri:

Çizelge 3.4. 400⁰C için işlem sırasında fırına girilen parametrelerdir

Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman
1	1	2	2	3	3	4	4	5
7 dk	675 ⁰ C	2 dk	675 ⁰ C	5dk	400 ⁰ C	50 dk	400 ⁰ C	End

Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır. 400⁰C sıcaklıkta ısıtım işlem gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 15 dakikada gelmektedir.

3.8.5. 350⁰C de yapılabilecek ısıtım işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler



Şekil 3.23. Fırının 350⁰C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı

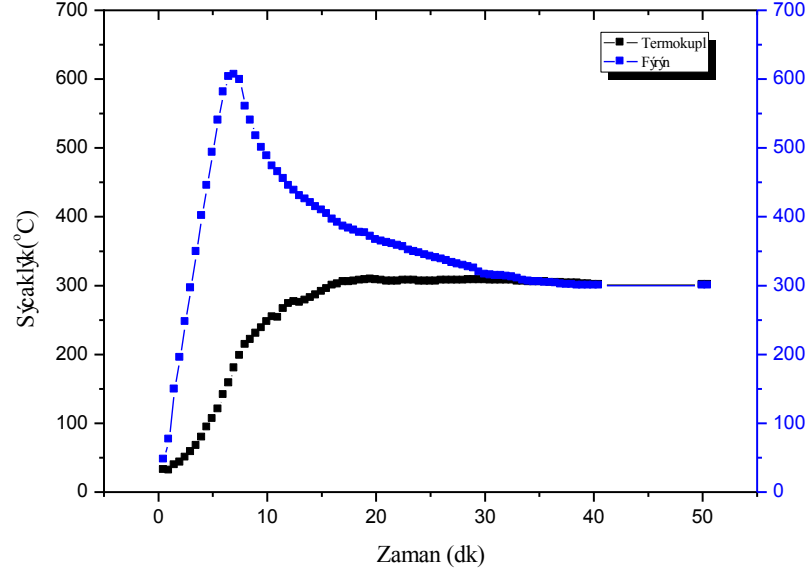
Fırın parametreleri:

Çizelge 3.5. 350⁰C için işlem sırasında fırına girilen parametrelerdir

Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman
1	1	2	2	3	3	4	4	5
6 dk	600 ⁰ C	2 dk	600 ⁰ C	5dk	350 ⁰ C	50 dk	350 ⁰ C	End

Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır. 350 C⁰ sıcaklıkta ısıtım işlem gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 19 dakikada gelmektedir.

3.8.6. 300⁰C de yapılabilecek ısıtım işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler



Şekil 3.24: Fırının 300⁰C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı

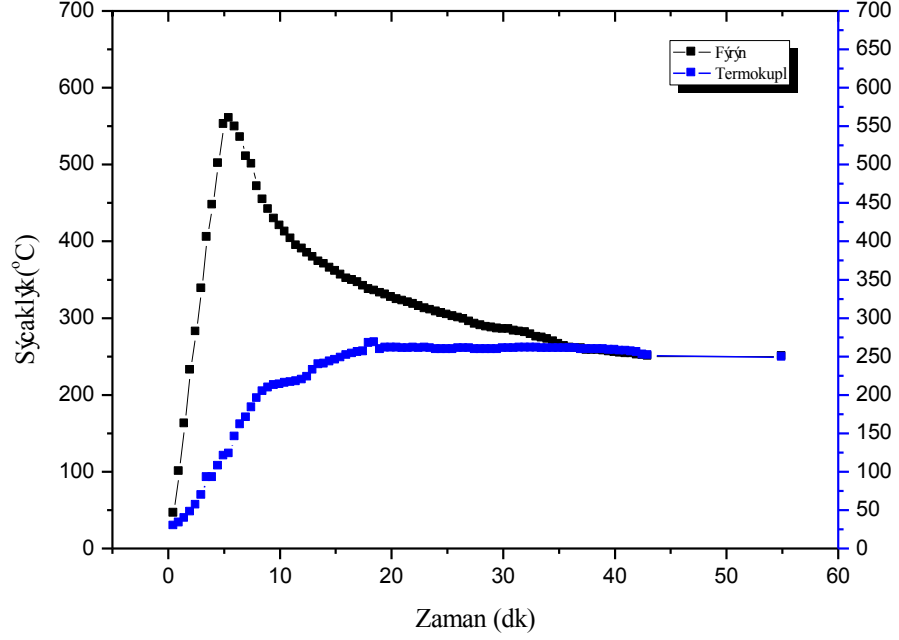
Fırın parametreleri:

Çizelge 3.6. 300⁰C için işlem sırasında fırına girilen paramerelerdir

Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman
1	1	2	2	3	3	4	4	5
6 dk	600 ⁰ C	1 dk	600 ⁰ C	5dk	300 ⁰ C	50 dk	300 ⁰ C	End

Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır.300⁰C sıcaklıkta ısıtım işlem gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 14 dakikada gelmektedir.

3.8.7. 250⁰C de yapılabilecek ısıtım işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler



Şekil 3.25. Fırının 250⁰C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı

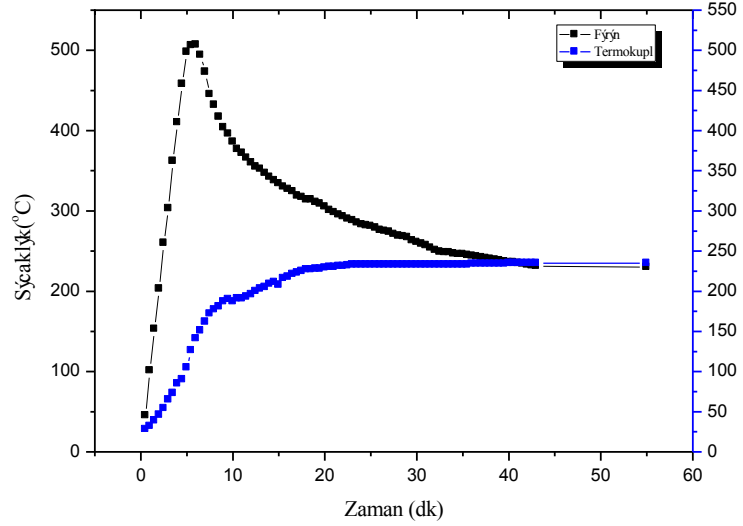
Fırın parametreleri:

Çizelge 3.7. 250⁰C için işlem sırasında fırına girilen parametrelerdir

Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman
1	1	2	2	3	3	4	4	5
6 dk	550 ⁰ C	1 dk	550 ⁰ C	5dk	250 ⁰ C	50 dk	250 ⁰ C	End

Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır. 250⁰C sıcaklıkta ısıtım işlem gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 16 dakikada gelmektedir.

3.8.8. 230⁰C de yapılabilecek ısıl işlem için vakum altında tanımlanmış parametreler



Şekil.3.26. Fırının 230⁰C maksimum hızla ısınırken fırın ve termokupl davranışı

Fırın parametreleri:

Çizelge 3.8. 230⁰C için işlem sırasında fırına girilen paramerelerdir

Time1	Temp1	Time2	Temp2	Time3	Temp3	Time4	Temp4	Time5
5 dk	500 ⁰ C	1 dk	500 ⁰ C	5dk	230 ⁰ C	50 dk	230 ⁰ C	End

Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır.230⁰C sıcaklıkta ısıl işlem gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 19 dakikada gelmektedir.

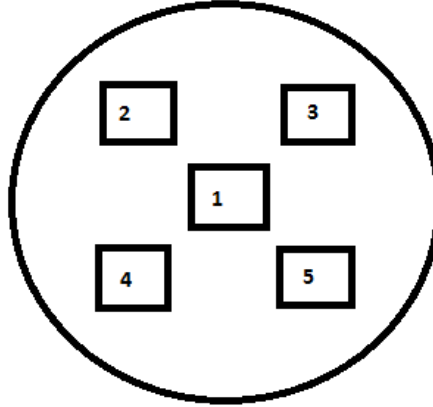
Fırın daha düşük sıcaklıklarda ısıl işlem yapmak için kararlı değildir;

- 200 C⁰ den daha düşük sıcaklıklarda fırın ortam şartlarına bağlı olarak değişken sürelerde soğumaktadır.
- Temel problem ısınma hızının arttırılamamasıdır. Çünkü fırın yüksek sıcaklıklara çıkarılamadığı için yeterince enerji çembere iletilmemekte ve istenilen sıcaklığa çıkılamamaktadır. Tam tersi durumda ise fırın sıcaklığı çok yükseldiği için soğuma çok uzun sürmekte ve stabil sıcaklık elde etme süresi çok uzamaktadır. Fırını istediğimiz şartlarda kullanabilmek için 500-230 C⁰ sıcaklık aralığında kullanmak en doğrusudur.

3.9. Isıl İşlem Fırını Genel Isınma-Soğuma Homojenliği Eğrileri

3.9.1. Genel yaklaşım

Numuneyi yerleştirdiğimiz çember içerisindeki çelik parçanın asıl numune koyma noktası 1 noktasıdır ve termokupl o noktada tutularak numunelerin ısınma grafikleri elde edilmiştir. Aynı anda 5 numuneye kadar koyarak aynı ısıl işlemin yapılıp yapılamayacağını denetlemek amacıyla; ısınmanın homojen olup olmadığını anlamak için; termocouple sırasıyla 2, 3, 4 ve 5 noktalarında konumlandırılarak ölçümler yapılmıştır.



Şekil 3.27. Homojenlik için temokupl ile ölçüm alınan noktalar

3.9.2. 700⁰C de ısınma sıcaklık homojenliği taraması sonuçları

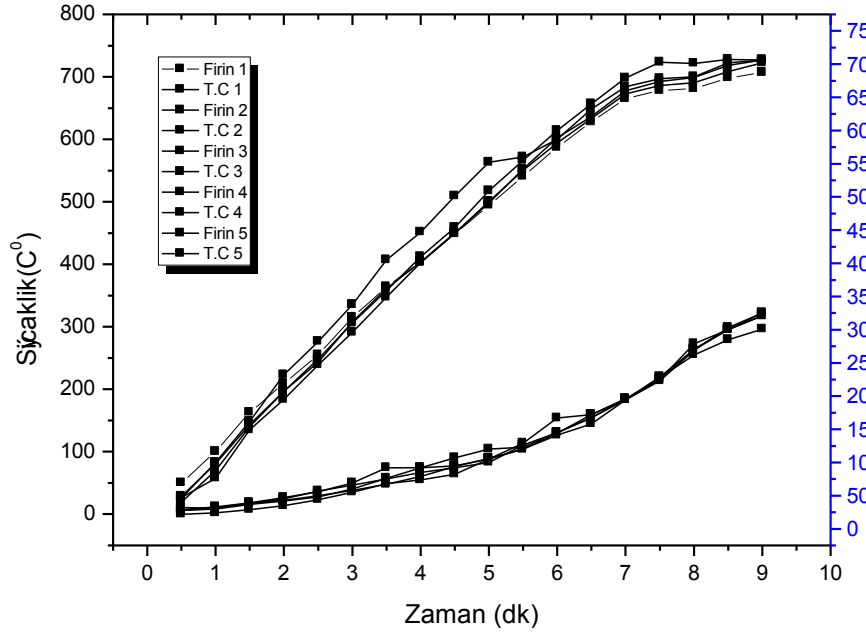
Fırın 7 dakikada(maksimum hız) 700⁰C çıkarken tüm konumlarda konumda termocouple termal davranışı ve fırın kontrol mekanizmasının termal davranışı gösterilmiştir.

Fırın parametreleri:

Çizelge 3.9: Fırın programı

Zaman 1	Sıcaklık 1	Zaman 2	Sıcaklık 2	Zaman 3
7 dk	700 ⁰ C	1 dk	700 ⁰ C	End

- 700⁰C de ısınma sıcaklık homojenliği taraması karşılaştırma sonuçları:



Şekil 3.28. Fırını 700⁰C maksimum hızla ısınma sırasında 5 noktadan sıcaklık ölçümü

Tüm konumlara termokupl ayarlanmaya çalışılarak denemeler yapılmıştır. Genel olarak fırın kontrol ünitesi hep aynı süreci kullanarak çıkmak yerine ufak farklılıklar oluşturarak istenilen sıcaklığa hedef sürede çıksa da, iç çemberde sıcaklık her noktada homojen olarak görülmektedir. Bunun sebebi yüksek ısı iletkenliğine sahip çelik homojen olarak ısınmakta ve her konuma eşit olarak ısıyı dağıtmaktadır. Konumu gereği 1 noktası merkezde olduğu için onun sıcaklığı diğer noktalara göre 2-3⁰C daha az ölçülmektedir. Bu teorik olarak beklenen bir fenomendir. Bu sonuçlara göre çember içinin homojen ısındığı gözlemlenmiştir.

4. BULGULAR

4.1. İlk üretim ve oksijen taraması:

Gece görüş ve termal kamera sistemlerinde kullanılan VOx ince filmlerin düşük elektriksel direncinin ($R < 200k\Omega$) ve elektriksel özdirencinin ($\rho < 10 \Omega\text{cm}$), yanında yüksek TCR ($\text{TCR} > 2\%/^{\circ}\text{C}$) değerinin olması istenmektedir.

İlk yapılan üretimlerde farklı toplam gaz ($\text{Ar} + \text{O}_2$) akış oranları için farklı O_2 oranlarında, 4 sccm(VN4 serisi), 6 sccm(VN6 serisi) ve 8 sccm(VN8 serisi) 20 nm VOx ince filmler $10 \times 10 \text{ mm}^2$ Si/SiO₂ ve SiN altlıklar üzerine büyütülmüştür. Üretilen filmlerin elektriksel ve yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Üretilen 20 nm lik filmler kalınlık optimizasyonu için kullanılmıştır. Sadece 20 ve 100 nm numune üretimi yapılmıştır. Isıl işlem daha sonra gerçekleştirilecektir.

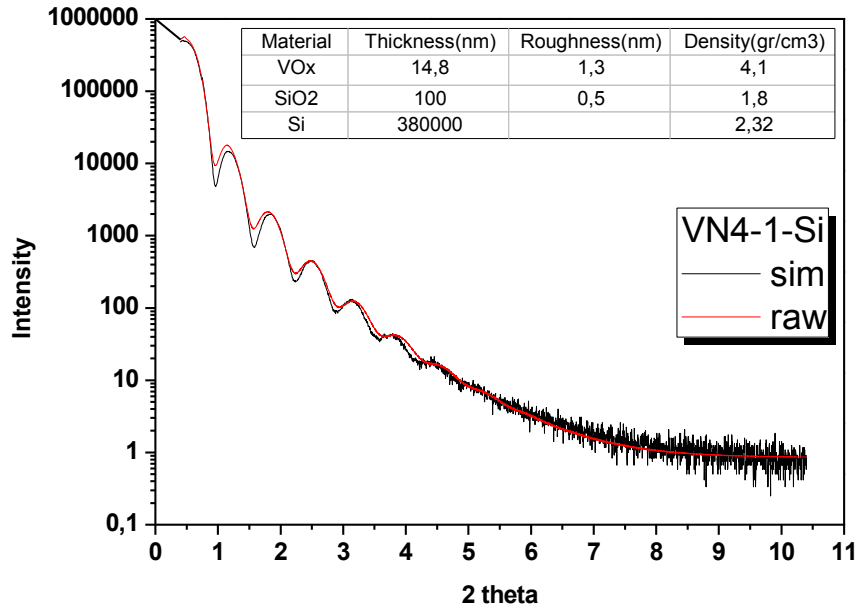
Üretilen filmlerin üretim parametreleri ve elektriksel özellikleri Çizelge.4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. VN4, VN6 ve VN8 serilerinin üretim parametreleri ve elektriksel özellikleri

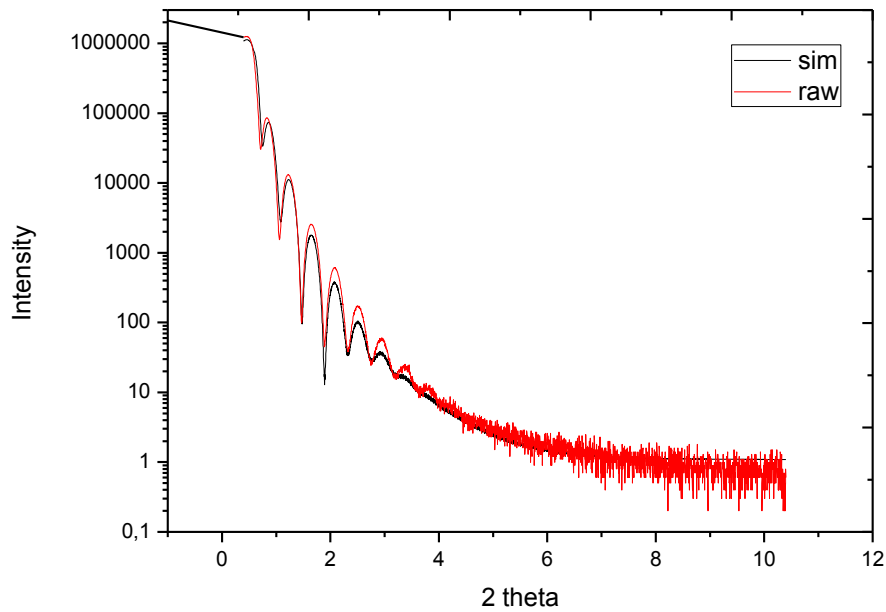
		O ₂ (sccm)	Ar(sccm)	Kalınlık(nm)	Biriktirme hızı(nm/sn)	Direnç (Ω)	Özdirenç (Ω/cm)	TCR%/°C
4 sccm	5%	0,2	4	13,579	0,011430135	2536,37	0,005	0,005
						5766,08	0,011	
	10%	0,4	4	17,05	0,014551852	9959771	19,91	0,045
						1,99E+07	39,849	
	15%	0,6	4	19,88	0,016734007	No Contact (NC)	NC	*
						NC	NC	
	20%	0,8	4	22,387	0,018844276	NC	NC	*
						NC	NC	
	30%	1,2	4	21,254	0,017890572	6,26E+07	125,31	*
						NC	NC	
		O ₂ (sccm)	Ar(sccm)	Kalınlık(nm)	Biriktirme hızı(nm/sn)	Direnç (Ω)	Özdirenç (Ω/cm)	TCR%/°C
6 sccm	5%	0,3	6	16,2	0,01363636	69161,7	0,015	-
	10%	0,6	6	24	0,020202	NC	NC	-
		O ₂ (sccm)	Ar(sccm)	Kalınlık(nm)	Biriktirme hızı(nm/sn)	Direnç (Ω)	Özdirenç (Ω/cm)	TCR%/°C
8 sccm	5%	0,4	8	16	0,01346	2,80E+07	42,12	-

4.2. İlk üretim kalınlığı için XRR analizleri

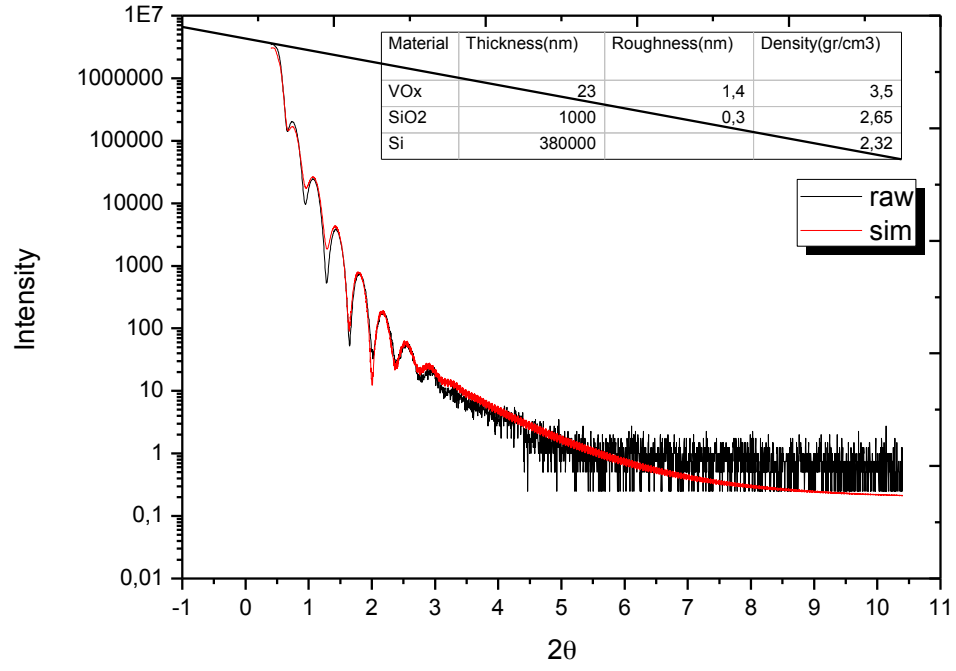
Şekil 4.1-4’de VOx ince filmleri farklı Ar ve O₂ oranlarında üretilmiş, X-ışını yansıma tekniği kullanılarak kalınlık, yüzey pürüzlülüğü ve yoğunluk modellenmesi yapılmıştır. Numuneler 20 nm üretme amacıyla biriktirme hızı tahmin edilerek üretilmiş ve XRR modellenmesi ile kesin biriktirme hızları belirlenerek 100 nm numuneler üretilmiştir. Sim olarak işaretlenen bölüm simülasyonu, raw bölümü ise ölçüm sonucunu göstermektedir.



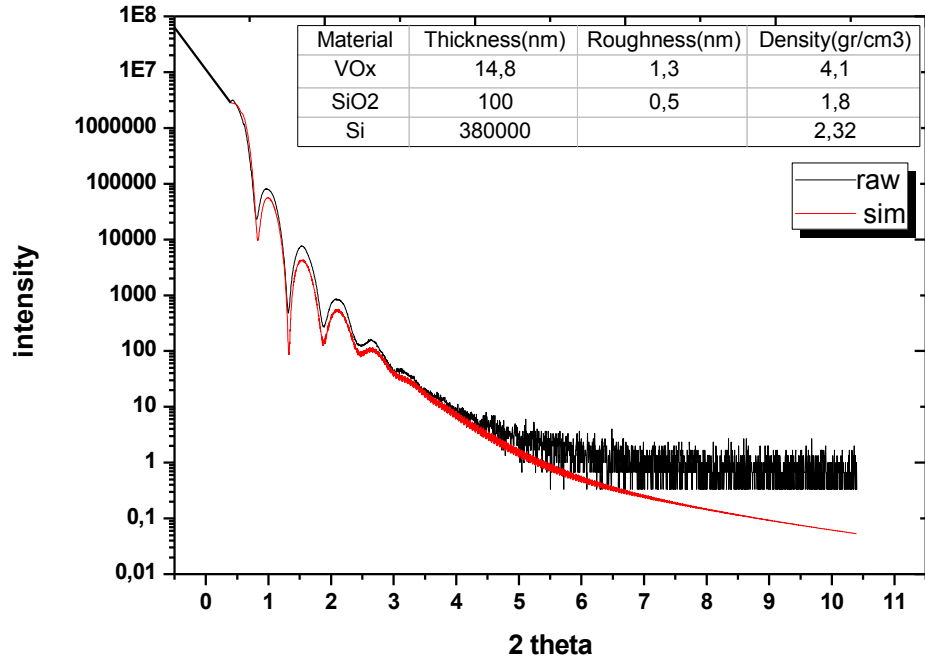
Şekil 4.1. VN4-1 numunesinin XRR analiz eğrisi



Şekil 4.2. VN4-2 numunesinin XRR analiz eğrisi



Şekil 4.3. VN6-2 numunesinin XRR analiz eğrisi



Şekil 4.4. VN8-2 numunesinin XRR analiz eğrisi

4.3. Oksijen Taraması Yapılmış Numunelerin XRD Analizleri

İlk aşamada farklı toplam gaz (Ar + O₂) akış oranları için farklı O₂ oranlarında, 4 sccm (VN4 serisi), 6 sccm (VN6 serisi) ve 8 sccm (VN8 serisi) 20 nm ve 100 nm VO_x ince filmler 10x10 mm² Si/SiO₂ ve Si/Si₃N₄ altlıklar üzerine büyütülmüştür. Üretilen filmlerin elektriksel ve yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Üretilen 20 nm kalınlıktaki filmler kalınlık optimizasyonu için kullanılmıştır.

Numunelerin faz analizleri GIXRD tekniği ile yapılmıştır. Numunelerin yapısal analiz grafikleri aşağıda sıra ile verilmiştir. Grafiklerde numunelerin kristal yapıları PDF numaraları ile belirtilmiştir.

Numuneleri SiO₂ ve SiN waferlar üzerine Pulse-DC Magnetron sputering tekniği ile büyütülmüştür. Bazı numunelerde 50° de büyük bir pik görülmektedir. Bu pik altlıktan gelmektedir. Altlıkta mevcut olan olası 2 silisyum fazı bu piki göstermektedir. Bunlar:

1. PDF#10-079-0613 Silikon kübik Ia-3(206)
2. PDF#10-077-0217 SiO₂ Ortorombik TbMa(72)

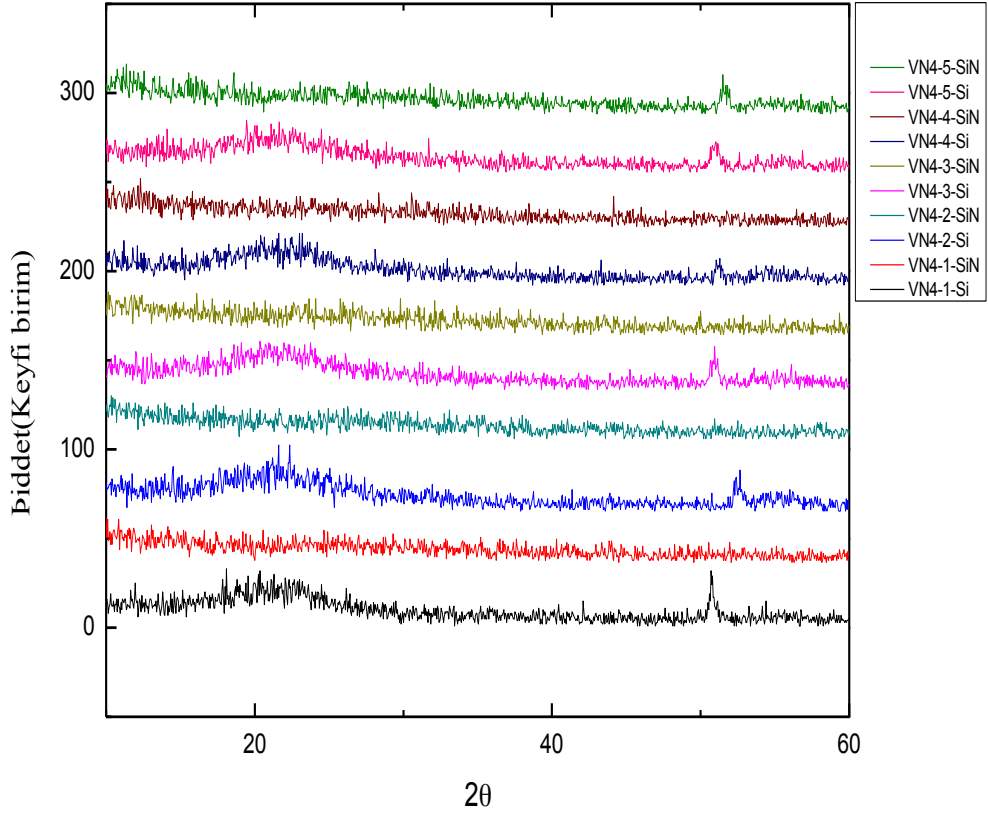
4.3.1. 4 sccm argon akış oranında 20 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması

Çizelge 4.2. 4 sccm argon akış oranında 20 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması tablosu

Numune Adı	Ar/O ²	%	XRR	FPP			XRD (GIXD)
			Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR (%/°C)	
VN4-1-Si	4/0,2	5	20	2536,37	0,005	0,4	Amorf
VN4-1-SiN	4/0,2	5	20	5766,03	0,011	N.A.	Amorf
VN4-2-Si	4/0,4	10	20	9959771	19,91	N.A.	Amorf
VN4-2-SiN	4/0,4	10	20	1,99E+07	39,849	4,5	Amorf
VN4-3-Si	4/0,6	15	20	6,13E+08	1221,651	N.A.	Amorf
VN4-3-SiN	4/0,6	15	20	N.C.	N.C.	N.C	Amorf
VN4-4-Si	4/0,8	20	20	N.C.	N.C.	N.C	Amorf
VN4-4-SiN	4/0,8	20	20	N.C.	N.C.	N.C	Amorf
VN4-5-Si	4/1,2	30	20	6,26E+07	125,31	N.A	Amorf
VN4-5-SiN	4/1,2	30	20	N.C.	N.C.	N.C	Amorf

İlk yapılan üretimlerde %5-30 aralığındaki oksijen/argon oranında genel tarama yapılarak karakterizasyon yapılmaya çalışılmıştır; ancak numunelerin tamamı amorf yapıdadır. Numunelerin elektiriksel iletkenlik değerlerine bakıldığı zaman uygun iletkenlik seviyesinin %5-10 oksijen/ argon oranında olabileceği tespit edilmiştir. Ancak bu durum vanadyum oksitte sadece 20 nm kalınlıklı numuneler için geçerlidir.

Numunelerin XRD analizleri GIXRD yöntemi ile yapılmıştır. Bu yöntemin tercih edilmesinin en önemli sebebi tekniğin 20 nm gibi çok düşük kalınlıklarda standart ölçüme göre çok daha iyi sonuç vermesi ve altlıktan gelebilecek olası yüksek şiddetli piklerin ortadan kaldırılmasında başarılı olmasıdır.



Şekil 4.5. VN4 serisi 20 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizleri

Numunelerin tüm seride SiO_2 ve SiN üzerine büyütülmüş olarak tamamının yapısal analizi verilmiştir. Açıkça görüldüğü üzere numunelerin tamamı amorf yapıya sahiptir. Ölçümlerin tamamında 50° yakınlarında büyük bir pik gözlemlenmektedir. Pik PDF#10-079-0613 Silikon kübik Ia-3(206) ve PDF#10-077-0217 SiO_2 Ortorombik TbMa(72) fazlarına ait olabilir ve altlıktan gelmektedir.

4.3.2. 4 sccm argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması

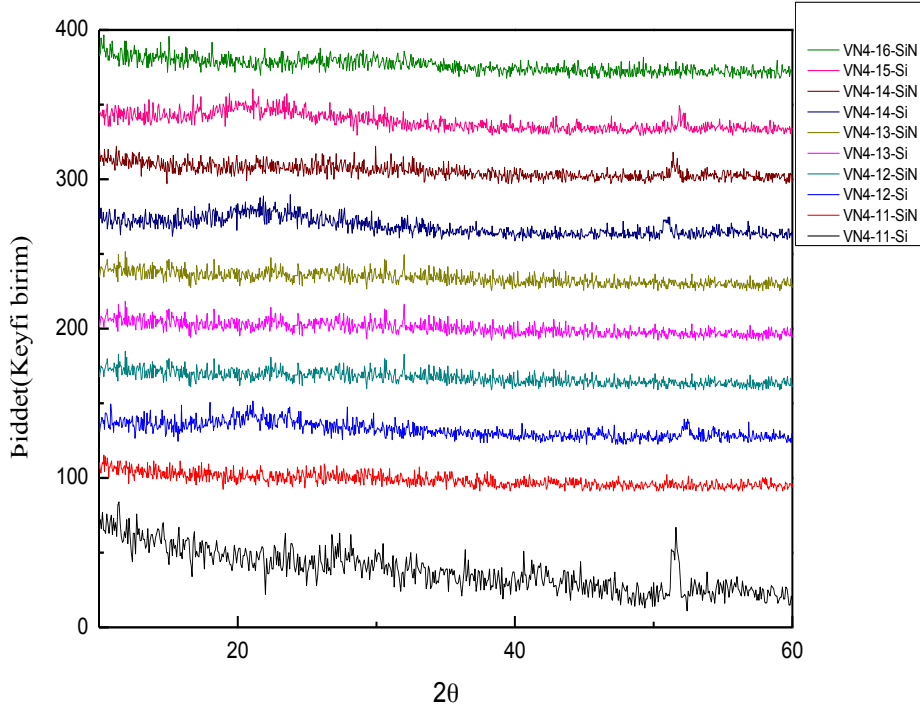
Çizelge 4.3. 4 sccm argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması tablosu

Numune Adı	Ar/O ₂	%	XRR	FPP			XRD (GIXD)
			Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR (%/°C)	
VN4-11-Si-1	4/0,2	5	100	776,4	0,0077	N.A	PDF#00-025-1003 VO2 Ortorombik, Pbnm(62)
VN4-11-Si-2	4/0,2	5	100	734,5	0,0073	N.A.	PDF#00-025-1003 VO2 Ortorombik, Pbnm(62)
VN4-11-SiN3	4/0,2	5	100	1301,35	0,011	0,39	Amorf
VN4-11-SiN4	4/0,2	5	100	1277,29	0,012	N.A	Amorf
VN4-12-Si-1	4/0,4	10	100	809088	8,09	N.A	Amorf
VN4-12-Si-2	4/0,4	10	100	532858	5,32	3,1	Amorf
VN4-12-SiN-3	4/0,4	10	100	2209160	22,09	3,01	Amorf
VN4-12-SiN-4	4/0,4	10	100	2086824	20,86	N.A	Amorf
VN4-13-Si-1	4/0,6	15	100	4,42E+07	442,41	N.A	Amorf
VN4-13-Si-2	4/0,6	15	100	4,28E+07	428,22	N.A	Amorf
VN4-13-SiN-3	4/0,6	15	100	5,93E+07	593,01	N.A	Amorf
VN4-13-SiN-4	4/0,6	15	100	5,22E+07	522,71	N.A	Amorf
VN4-14-Si-1	4/0,8	20	100	N.C.	N.C.	N.C	Amorf
VN4-14-Si-2	4/0,8	20	100	N.C.	N.C.	N.C	Amorf
VN4-14-SiN-3	4/0,8	20	100	N.C.	N.C.	N.C	Amorf

Çizelge 4.3(Devamı). 4 sccm argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması tablosu

VN4-14-SiN-4	4/0,8	20	100	N.C.	N.C.	N.C	Amorf
VN4-15-Si-1	4/1,2	30	100	N.C.	N.C.	N.C	Amorf
VN4-15-Si-2	4/1,2	30	100	N.C.	N.C.	N.C	Amorf
VN4-15-SiN-3	4/1,2	30	100	N.C.	N.C.	N.C	Amorf
VN4-15-SiN-4	4/1,2	30	100	N.C.	N.C.	N.C	Amorf

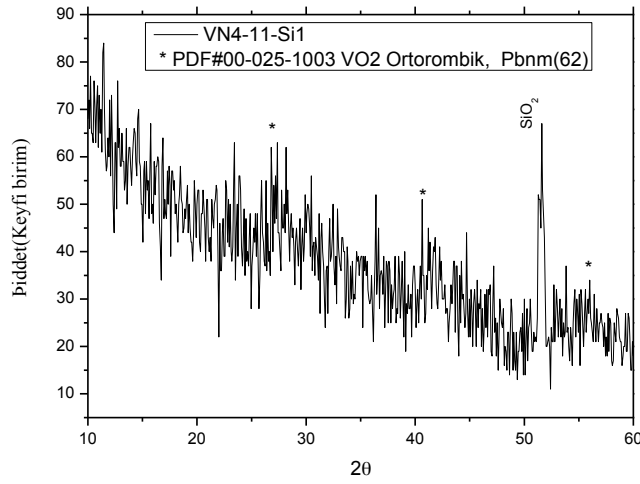
Elektiriksel özellikler detaylı şekilde incelendiğinde uygun aralıktaki numunelerin yine %5-10 aralığında olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.6. VN4 serisi 100 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizleri

20 nm kalınlıklı üretim öncelikle yapılmıştır. Temel sebep sıçratma hızını kolayca hesaplayabilmek aynı zamanda oksijen taraması yaparak asıl üretilecek 100 nm kalınlıklı filmlerin üretiminde elektiriksel özellik uyumu olup olmadığını kontrol etmektir. 20 nm kalınlıklı numunelerde karakterizasyon yapılamamasının

en temel sebeplerinden bir tanesi ve ilk akla geleni kalınlığın çok düşük olmasıdır. Beklenti 100 nm kalınlığa çıkıldığında numunelerin kalınlık artışından dolayı XRD analizinde daha çok tabakadan sinyal yansımaları sağlayarak pik bulmaktaki ancak görüldüğü üzere sadece VN4-11-Si numunesinde karakteristik pikler bulunmuştur. Ancak şiddetleri çok düşüktür ve beraberinde diğer numunelerle karşılaştırıldığında bu PDF#00-025-1003 VO₂ ortorombik, Pbnm(62) fazının 2 temel karakteristik pikiyle uyuşuyor gibi görülmekte ancak kesin bir yorum yapılamamaktadır. Aşağıda numunenin XRD analizinin detaylı incelemesi verilmiştir.



Şekil 4.7. VN4-11-Si XRD analizi

Şekil 4.7 de üretilen numune 100 nm kalınlığındadır. Numunenin GIXRD kırınım desenlerinde görüldüğü üzere VN4-11-Si numunesi PDF#00-025-1003 VO₂ Ortörömbik, Pbnm(62) fazını içermektedir. Silisyum üzerine kaplı numunede altlıktan gelen pik işaretlenmiştir. N.C (non-contact) numunelerin direnci dört nokta prob tekniği ile ölçülemeyecek kadar yüksek olduğu için sonuç bulunamamıştır.

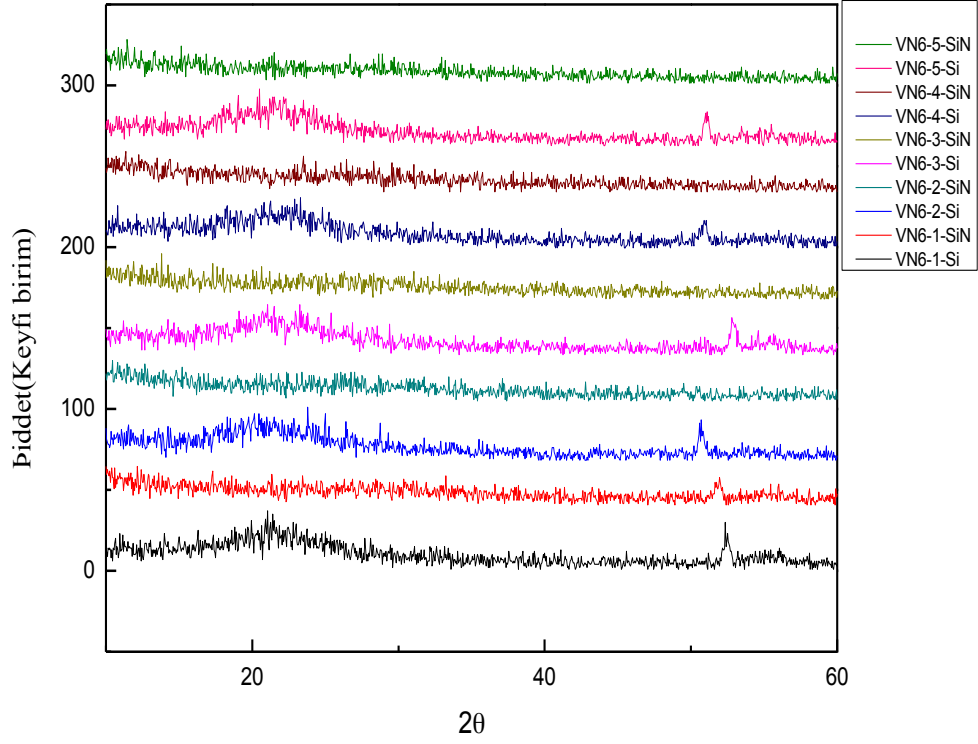
Numune	Kalınlık (nm)	R (Ω)	Ro (Ω cm)	TCR (%/°C)
VN4-11-Si	100	776,4	0,0077	N.C.
VN4-11-SiN	100	1301,35	0,0073	N.C.

4.3.3 6 sccm argon akış oranında 20 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması

Çizelge 4.4. 6 sccm argon akış oranında 20 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması tablosu

Numune Adı	Ar/O ₂	%	XRR	FPP			XRD (GIXD)
			Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR (%/°C)	
VN6-1-Si	6/0,3	5	20	7690,36	0,015381	0,8	Amorf
VN6-1-SiN	6/0,3	5	20	69161,7	0,138	1,4	Amorf
VN6-2-Si	6/0,6	10	20	N.C.	N.C.	N.C.	Amorf
VN6-2-SiN	6/0,6	10	20	N.C.	N.C.	N.C.	Amorf
VN6-3-Si	6/0,9	15	20	N.C.	N.C.	N.C.	Amorf
VN6-3-SiN	6/0,9	15	20	N.C.	N.C.	N.C.	Amorf
VN6-4-Si	6/1,2	20	20	N.C.	N.C.	N.C.	Amorf
VN6-4-SiN	6/1,2	20	20	N.C.	N.C.	N.C.	Amorf
VN6-5-Si	6/1,8	30	20	N.C.	N.C.	N.C.	Amorf
VN6-5-SiN	6/1,8	30	20	N.C.	N.C.	N.C.	Amorf

Elektiriksel ölçümlerde detaylı şekilde görüldüğü üzere 6 sccm argon akışında sadece % 5 oksijen orana sahip numunelerin direnci ölçülebilir sınırlar içerisindedir.



Şekil 4.8. VN6 serisi 20 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizleri

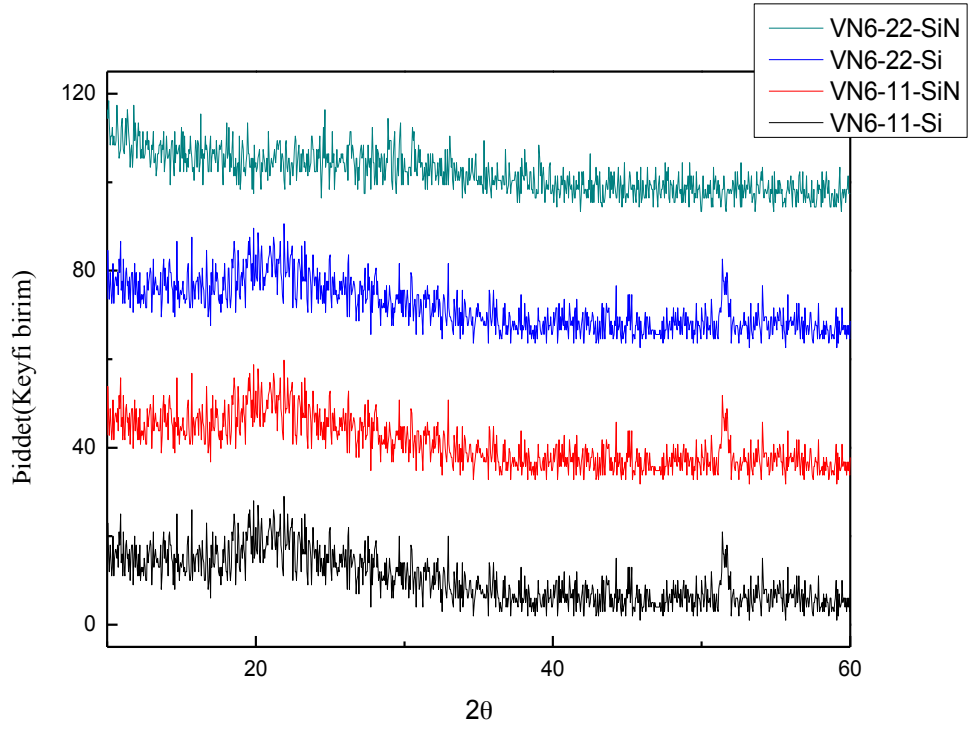
Numunelerin tamamı amorf yapıdadır ve kalınlık artırılarak 100 nm kalınlıkta tekrar tarama yapılacaktır. Elektriksel özellikleri ve faz analizleri beraber incelenirse numunelerin uyulamaya uygun olmadığı ortaya çıkmıştır. Sadece %5-10 oksijen oranına sahip numunelerin 100 nm kalınlıklı olanları üretilmiştir.

4.3.4. 6 sccm argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması

Çizelge 4.5. 6 sccm argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması tablosu

Numune Adı	Ar/O ₂	%	XRR	FPP			XRD (GIXD)
			Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR (%/°C)	
VN6-11-Si-1	6/0,3	5	100	3350,38	0,033	N.A	Amorf
VN6-11-Si-2	6/0,3	5	100	4788,87	0,047	1,2	Amorf
VN6-11-SiN-3	6/0,3	5	100	4136,05	0,041	N.A	Amorf
VN6-11-SiN-4	6/0,3	5	100	4427,7	0,044	1,2	Amorf
VN6-22-Si-1	6/0,6	10	100	4,33E+07	433	N.A	Amorf
VN6-22-Si-2	6/0,6	10	100	5,14E+07	514,2	1,8	Amorf
VN6-22-SiN-3	6/0,6	10	100	8,38E+07	838,49	N.A	Amorf
VN6-22-SiN-4	6/0,6	10	100	N.C.	N.C.	N.C	Amorf

%5 oksijen oranında ölçülebilir elektriksel direnç bulunmuştur ancak aşağıdaki XRD ölçümünde de görülebileceği gibi numunelerin tamamı amorf yapıda görülmekte ve sadece silikon wafer dan gelen pik görülebilmektedir.



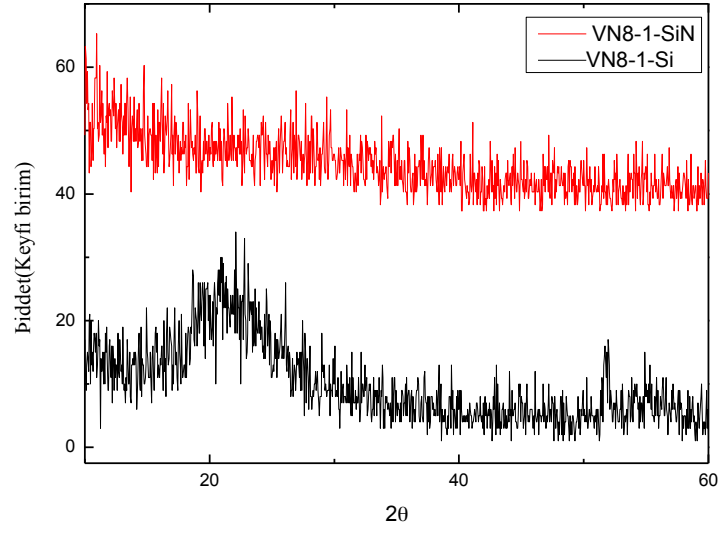
Şekil 4.9. VN6 serisi 100 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizleri

4.3.5. 8 sccm argon akış oranında 20 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması

Çizelge 4.6. 8 sccm argon akış oranında 20 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması tablosu

Numune Adı	Ar/O ₂	%	XRR	FPP			XRD (GIXD)
			Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR (%/°C)	
VN8-1-Si	8/0,4	5	20	2,80E+07	42,12	N.A	Amorf
VN8-1-SiN	8/0,4	5	20	N.C.	N.C.	N.C	Amorf

Argon akış oranı 8 sccm mertebesine çıkarıldığında elektiriksel yada yapısal olarak çıkan numunelerin tamamı mikrolometre uygulamalarına uygun değildir.

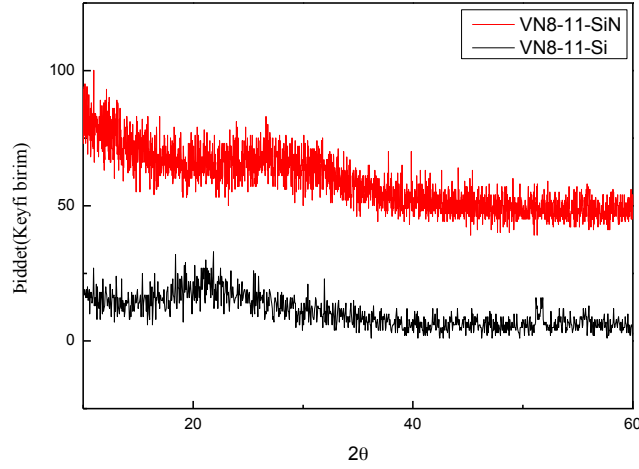


Şekil 4.10. VN8 serisi 20 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizleri

4.3.6. 8 sccm argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması

Çizelge 4.7. 8 sccm argon akış oranında 100 nm kalınlıklı numuneler ile oksijen taraması tablosu

Numune Adı	Ar/O ₂	%	XRR	FPP			XRD (GIXRD)
			Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR (%/°C)	
VN8-11-Si-1	8/0,4	5	100	6716402	67,16	N.A	Amorf
VN8-11-Si-2	8/0,4	5	100	7281298	72,82	N.A	Amorf
VN8-11-SiN-3	8/0,4	5	100	1,17E+07	117,11	5,6	Amorf
VN8-11-SiN-4	8/0,4	5	100	1,23E+07	123,79	N.A	Amorf



Şekil 4.11. VN8 serisi 100 nm kalınlıklı numunelerin XRD analizleri

XRD analizinde temel olarak; VO_x fazının termal sensör uygulamalarında kullanılabilmesi için uygun faz VO_{1,8<x>2,2} dir. En önemli özelliği sıcaklık artışı ile bu fazın monoklinik yapıdan tetragonal yapıya geçiş yaparak (68°C) iletken hale geçmesidir. Monoklinik ve tetragonal VO₂ bir arada bulunursa bu geçiş daha yumuşak olur ve milikelvin seviyesinde hassas sıcaklık değişimlerini ölçümleyebilecek hassasiyette sensörler yapma imkanı ortaya çıkar. V₂O₅ fazı yüksek direnç fazıdır ve üretim sırasında çok kolay oluşur. Genellikle bu fazın yüksek oranda bulunduğu numunelerin dirençleri ölçülebilir sınırlarda değildir. Diğer bulunan ve geçiş fazları olan V₃O₅, V₃O₇, V₄O₉ fazları genellikle yalıtkan olup elektriksel özellikleri uygulama için uygun değildir.

SiO₂ üzerine büyütülmüş numunelerden birinin karakterizasyonu yapılmıştır ancak pikler beraber çizdirildiğinde ortaya çıkan pik benzeri yapıların aslında pik olmayabileceği düşünülmektedir. SiN üzerine büyütülmüş numunelerin XRD analizi iyi sonuç vermemektedir. Analizin yapılamamasının temel sebebi aşırı gürültü olması ve piklerin ortaya çıkamamasıdır.

4.3.7. İkinci Oksijen Taraması Numunelerini XRD ve Raman Analizleri

Bir sonraki üretimde aynı üretim koşullarında Si/SiO₂ ve SiN alttaş üzerine 100 nm VO_x ince filmler üretilmiştir. SiN alttaş üzerine büyütülen VO_x ince filmlerin elektriksel özellikleri incelenmiştir ve Tablo 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. SiN altlık üzerine 100 nm büyütülmüş VOx ince filmlerin elektriksel özellikleri

Sample	O ₂ /Ar(%)	t (nm)	R(Ω)	ρ(Ωcm)	TCR
VN4-11	5	100	1300	0,012	0,39
VN4-12	10	100	2209160	22,09	3,1
VN4-13	15	100	5,93E+07	593,01	-
VN4-14	20	100	NC	NC	-
VN4-15	30	100	NC	NC	-
VN6-11	5	100	4136,05	0,044	1,3
VN6-12	10	100	8,27e7 /NC	825,9	1,8
VN8-11	5	100	1,17E+07	117,11	5,6

4 ve 8 sccm toplam basınç ve yeni belirlenen Ar/O₂ oranlarında yapılan üretimlerin R ve ρ değerleri Çizelge.4.9’te belirtilmiştir.

Çizelge.4.9. 4 sccm 5-10 % O₂ ve 8 sccm 2,5-5 % O₂ oranlarında üretilen VOx ince filmlerin elektriksel direnç ve öz direnç değerleri

Sample	Resistance(Ω)	Resistivity(Ω cm)	Ar/O ₂	%
VN42-8-Si	1181,87	0,0023	4/0,22	5,5
VN42-8-SiN	2501,414	0,005	4/0,22	5,5
VN42-7-Si	1469,708	0,0029	4/0,26	6,5
VN42-7-SiN	3660,562	0,0073	4/0,26	6,5
VN42-6-Si	3316,68	0,0066	4/0,3	7,5
VN42-6-SiN	12103,54	0,0242	4/0,3	7,5
VN42-5-Si	5898,944	0,0117	4/0,34	8,5
VN42-5-SiN	26361,7	0,0527	4/0,34	8,5
VN42-4-Si	20756,59	0,0415	4/0,38	9,5
VN42-4-SiN	51455,62	0,1029	4/0,38	9,5
VN82-8-Si	6135,281	0,012	8/0,22	2,75
VN82-8-SiN	23547,96	0,047	8/0,22	2,75
VN82-7-Si	22160,99	0,044	8/0,26	3,25
VN82-7-SiN	111907,8	0,244	8/0,26	3,25
VN82-6-Si	1,61E+07	32,23	8/0,30	3,75
VN82-6-SiN	3,22E+07	64,54	8/0,30	3,75
VN82-5-Si	3,31E+07	66,207	8/0,34	4,25
VN82-5-SiN	N.C.	N.C.	8/0,34	4,25
VN82-4-Si	225575	0,451	8/0,38	4,75
VN82-4-SiN	1290255	2,58	8/0,38	4,75

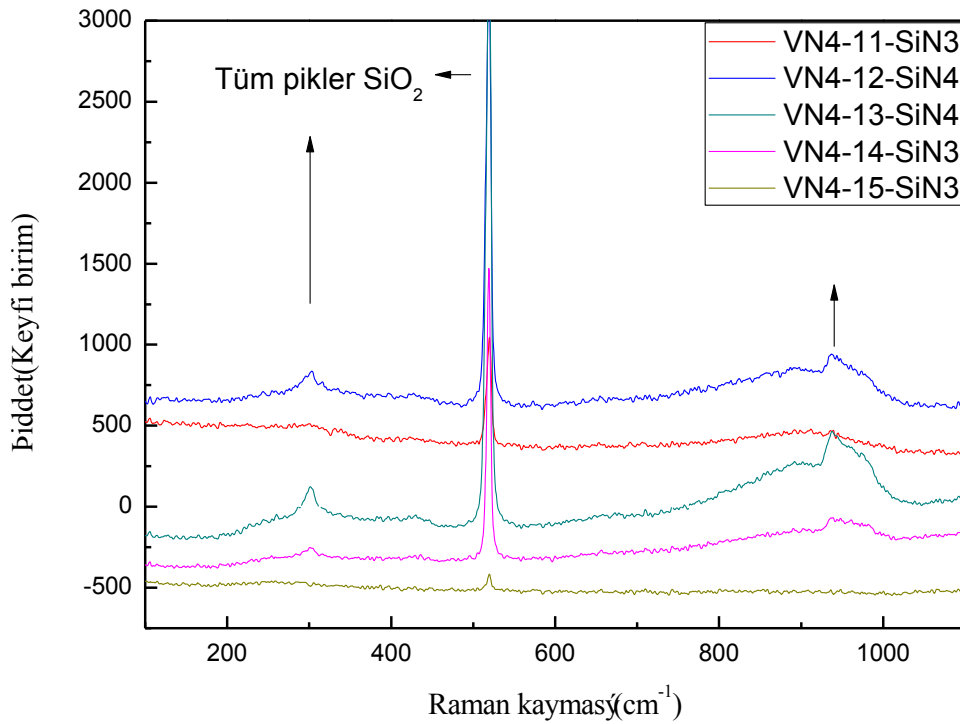
Yapılan ölçümlerde, 4 sccm toplam basınçta değişen oksijen oranlarındaki filmlerin elektriksel direnç ve elektriksel öz direnç değerleri uygulamalar için istenilen aralıktadır (<200 kΩ, <10 Ωcm). Uygulamaya en uygun numune 4/0,38 Ar/O₂ oranında üretilen numunedir.

8 sccm toplam basınçta değişen oksijen oranlarındaki filmlerin elektriksel direnç ve elektriksel özdirenç değerlerinin artan oksijen oranları ile arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.10. Detaylı 100 nm oksijen taraması ve iletkenlik sonuçlarıdır

Numune Adı	Ar/O ₂	%	Kalınlık (nm)	R (Ω)	Ro (Ω cm)	TCR (%/0C)	Tane Boyutu (nm)	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)
VN4-11-SiN ₃	4/0,2	5	100	1301,35	0,011	N.A	34,968	2,876
VN4-12-SiN ₄	4/0,4	10	100	2086824	20,86	N.A	39,297	2,259
VN4-13-SiN ₄	4/0,6	15	100	5,22E+07	522,71	N.A	47,14	2,446
VN4-14-SiN ₃	4/0,8	20	100	N.C.	N.C.	N.C	55,14	2,27
VN4-15-SiN ₃	4/1,2	30	100	N.C.	N.C.	N.C	64,44	2,451

Numunelerin oksijen akış oranı ve tane boyutu doğru orantılı olarak değişmektedir.



Şekil 4.12. Tüm SiN altlık üzerine büyütülmüş numunelerin Raman analizi karşılaştırması

Raman sonuçlarında tane boyutu arttıkça pik şiddetinin düştüğü gözlemlenmiştir. Numuneler Raman analizinde düzgün şekilde faz belirlenmesine izin vermemektedir. 303,530 ve 936 cm⁻¹ raman pikleri SiO₂ altlıktan gelmektedir. Tane boyutu arttıkça altlıktan gelen sinyal azaldığı için raman şiddeti tane boyutu artışına bağlı olarak düşmektedir. 100 nm numunelerden mikrolometre

uygulamalarına direnç ve TCR değerleri uygun olan numuneler vardır. Bu numuneler uygulamaya yönelik çalışan kuruluşlar veya projeler kapsamında değerlendirilecektir. Ancak 100 nm kalınlıklı numunelerin faz analizi sonucunda XRD ve Raman spektroskopisi yöntemlerine herhangi kesin bir faza rastlanamamıştır. Numunelerin üzerindeki kaplamaların XRD sonuçlarının amorf oluşu kaplamanın amorf olmasından değil nano taneli olmasından kaynaklanmaktadır.

4.4. Üretim sonrası ısıtma işlemi başlamadan önceki üretim planı

4.4.1. Süreç Özeti

Planlanmış olan ısıtma işlemi süreçleri için gereken yetkinliğin kazanılması gerekliliği ve şu ana kadar üretilen numunelerde gözlemlenen düşük elektriksel direnç değerlerinin iyileştirilmesi ihtiyacı sebebiyle 1 numaralı vakum odacığında 400°C ve daha düşük sıcaklıklarda N₂ ve O₂ ortamlarında tavlama işlemi yapılmasına karar verilmiştir. Seçilen numunelere uygulanan ısıtma işlemi sonuçları göz önüne alınarak VNT99 serisinin üretim şartlarının tekrarlanarak yeni numuneler üretilmesine (VNT99-a, b ve c serisi numuneler) ve bu yeni numunelerin sırasıyla VNT99-a serisi için 150 dakika, VNT99-b serisi için 120 dakikalık 1sccm N₂ ortamında 400°C sıcaklıkta ısıtma işlemi tabii tutulmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.11. VNT99 Serisi elektriksel karakterizasyon sonuçlarıdır

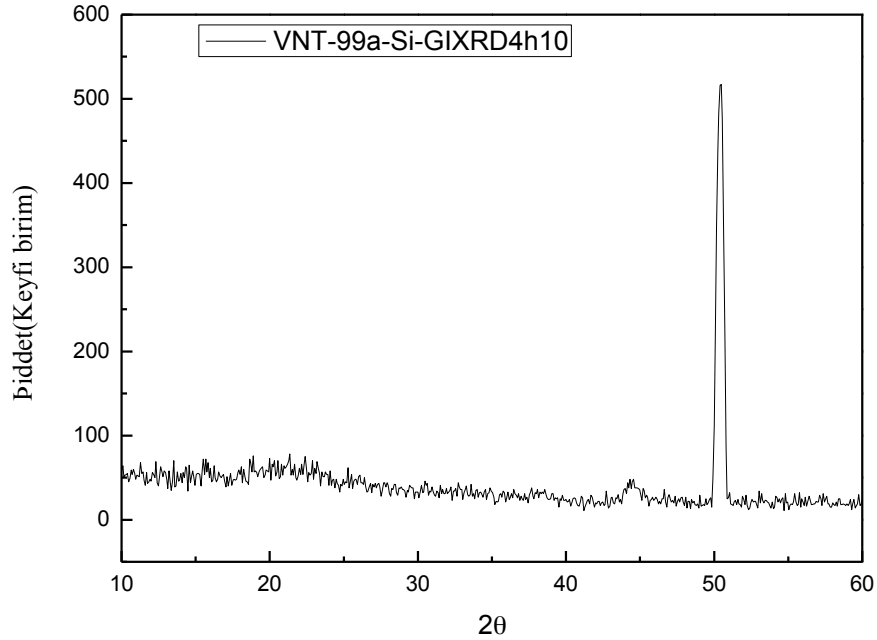
Numune Adı	Üretim Ar/O ₂ (sccm)	Tavlama Ortamı	Gaz Akışı (sccm)	Basınç (Torr)	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)
VN45-11-3-Si	4/0,38	O ₂	1	3,6e ⁻³	360	90
VN45-11-2-SiN	4/0,38	O ₂	1	3,6e ⁻³	360	90
VN45-33-Si	4/0,45	O ₂	1	3,6e ⁻³	350	10
VN45-33-SiN	4/0,45	O ₂	1	3,6e ⁻³	350	10
VNT88-Si	4/0,40	N ₂	1	3,6e ⁻³	360	90
VNT88-SiN	4/0,40	N ₂	1	3,6e ⁻³	360	90
VNT99-Si	4/0,44	N ₂	1	3,6e ⁻³	400	90
VNT99-SiN	4/0,44	N ₂	1	3,6e ⁻³	400	90

Çizelge 4.11(Devamı). VNT99 Serisi elektriksel karakterizasyon sonuçlarıdır

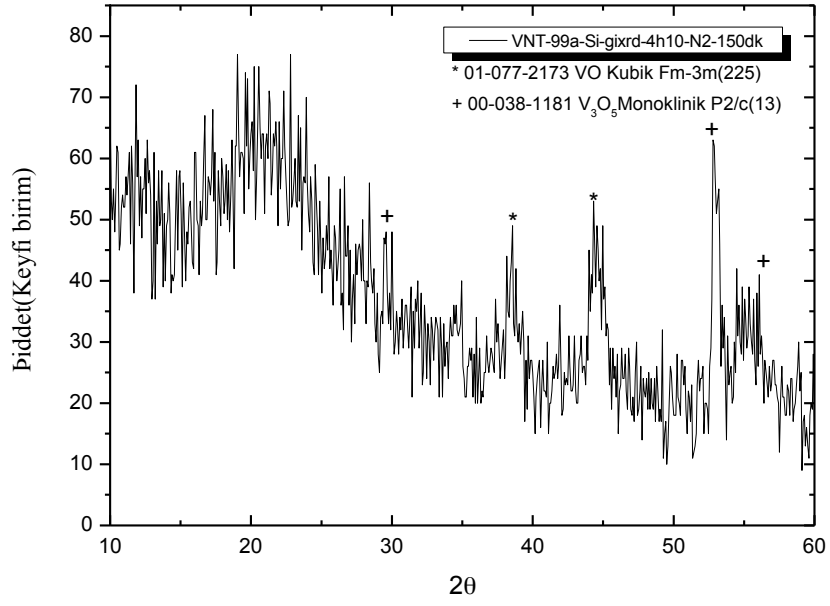
Numune Adı	R (ohm)	Ro (ohm.cm)	R (ohm)	Ro (ohm.cm)
	As depositxed		Annealed	
VN99-Si	5033,96	0,05	53294	0,532
VN99-SiN	7064,53	0,07	57904	0,579
VN99-a-Si	14393,21	0,14	52657,42	0,5265
VN99-a-SiN	18485,43	0,18	80708,08	0,8071
VN99-b-Si	18280,57	0,18	74520,45	0,7452
VN99-b-SiN	17873,95	0,17	80284,6	0,8028
VN99-c-Si	35133,77	0,35	-	-
VN99-c-SiN	18561,29	0,18	-	-

Yukarıda numunelerin tamamına ilişkin tavlama öncesi ve sonrasına ait tane boyutu analizi verilmiştir. ısıt işlem sonrasında ısıt işlem sıcaklığına, atmosferine ve süresne göre değişen çeşitli tane boyutu değişimleri gözlemlenmiştir.

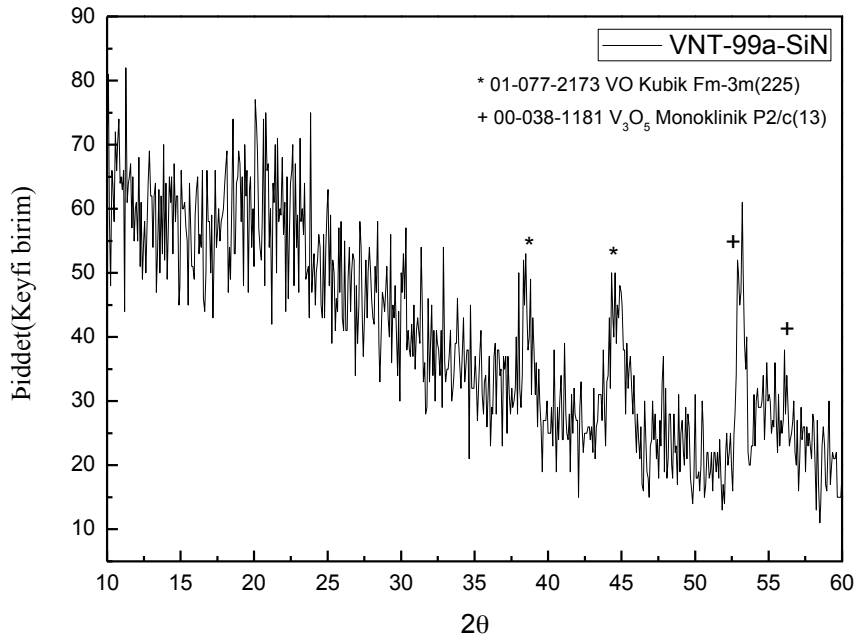
4.4.2. Tavlama öncesi ve sonrası XRD analizleri



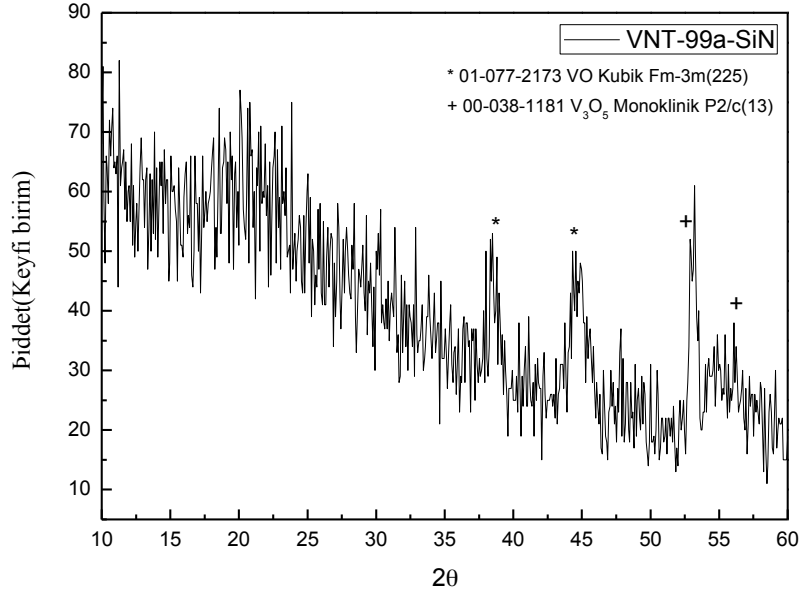
Şekil 4.13.VNT99-a-Si tavlama öncesi XRD sonuçlarıdır



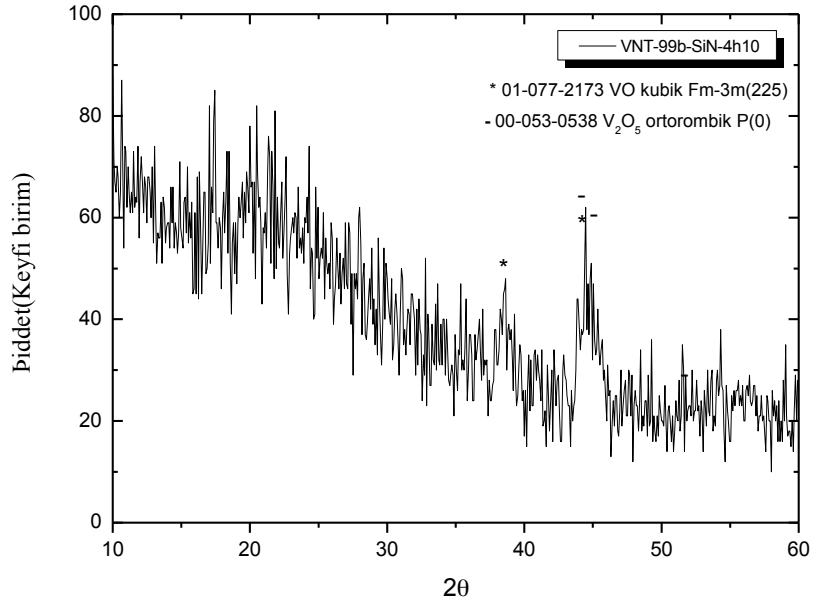
Şekil 4.14.VNT99-a-Si tavlama sonrası XRD sonuçlarıdır



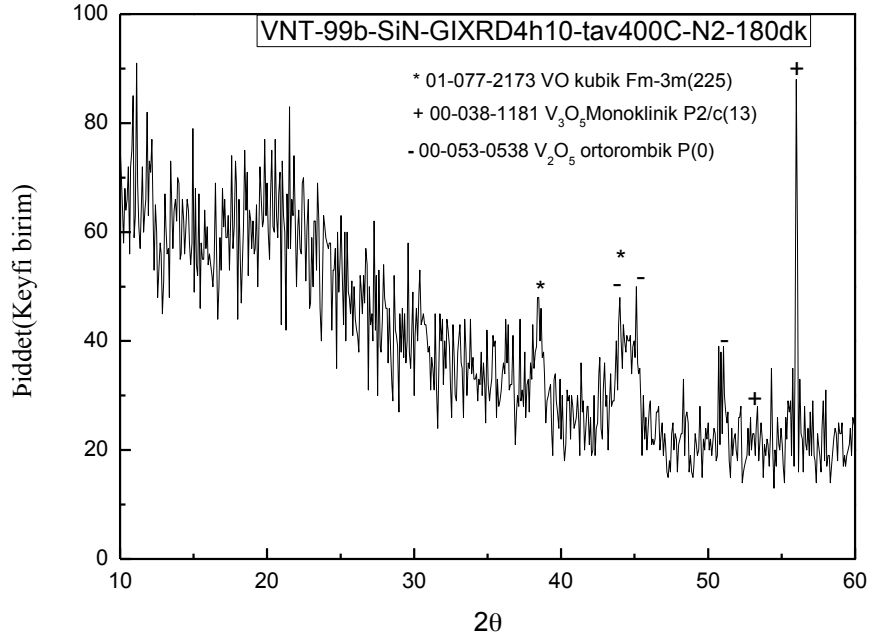
Şekil 4.15.VNT99-a-SiN tavlama öncesi XRD sonuçlarıdır



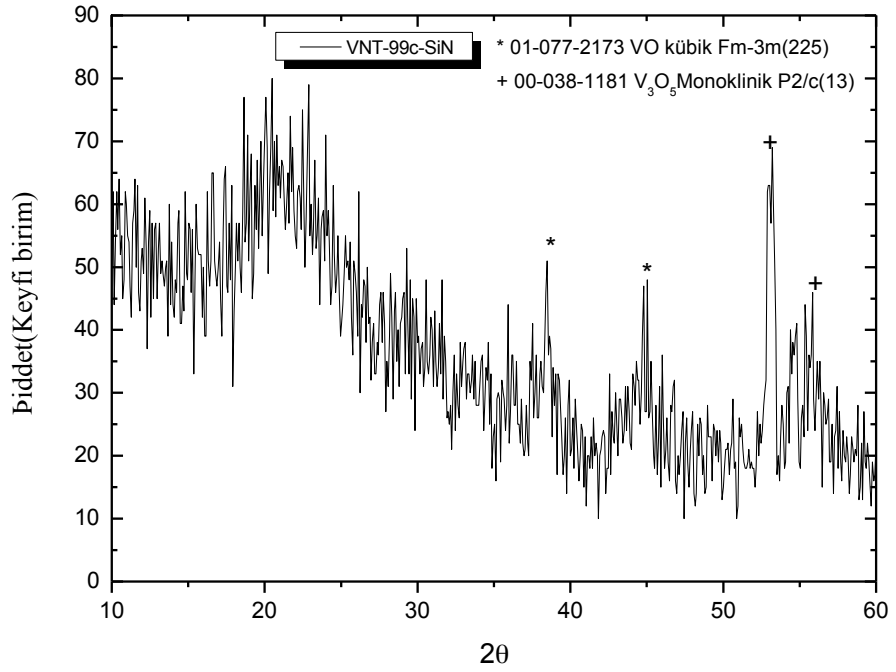
Şekil 4.16.VNT99-a-SiN tavlama sonrası XRD sonuçlarıdır



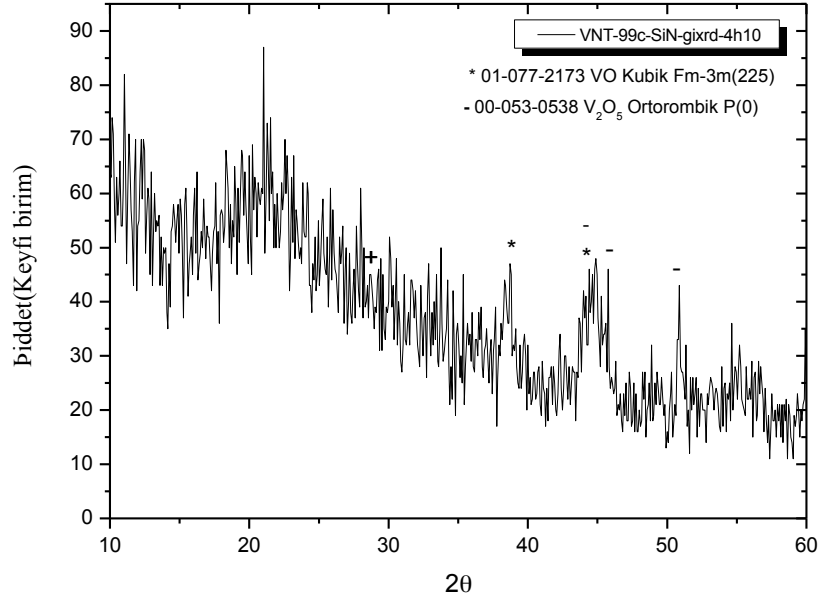
Şekil 4.17. VNT99-b-SiN tavlama öncesi XRD sonuçlarıdır



Şekil 4.18. VNT99-b-SiN tavlama sonrası XRD sonuçlarıdır



Şekil 4.19. VNT99-c-Si tavlama öncesi XRD sonuçlarıdır



Şekil 4.20. VNT99-c-SiN tavlama öncesi XRD sonuçlarıdır

Çizelge 4.12. Tavlama öncesi ve sonrası tane boyutu karşılaştırması

Numune Adı	Tavlanmamış		Tavlanmış	
	GRS (nm)	SRG (nm)	GRS (nm)	SRG (nm)
VN45-11-3-Si	-	-	37,993	2,22
VN45-11-2-SiN	-	-	57,437	2,043
VN45-33-Si	-	-	43,478	2,765
VN45-33-SiN	-	-	58,597	3,144
VNT88-Si	82,855	1,965	-	-
VNT88-SiN	-	-	60,552	2,602
VNT99-Si	-	-	-	-
VNT99-SiN	46,522	2,602	45,295	2,241
VNT99-a-Si	56,678	1,916	52657,42	0,5265
VNT99-a-SiN	51,296	2,599	80708,08	0,8071
VNT99-b-Si	52,814	1,875	74520,45	0,7452
VNT99-b-SiN	45,948	2,402	80284,6	0,8028
VNT99-c-Si	33,821	1,734	-	-
VNT99-c-SiN	56,105	2,502	-	-

- VNT-99 serisi değerlendirildiğinde tüm numunelerde beklenildiği üzere ısıtım işlem sonucunda ortalama tane boyutu artmış ve ortalama yüzey pürüzlülüğü azalmıştır.
- VNT-99-c serisi kontrol grubu olarak seçilmiş ve ısıtım işleme tabi tutulmamıştır. VNT-99-a ve b serisi numuneler azot ortamında 400⁰C'de sırasıyla 150 ve 120 dakika süreyle ısıtım işleme tabi tutulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde SiN altlık üzerine yapılan kaplamalarda elektriksel özellikler açısından 120 dakika ile 150 dakikalık ısıtım işlemler arasında bir fark oluşmadığı gözlemlenmiştir.
- Si altlıklarda ise 150 dakikalık ısıtım işlem elektriksel dirençte (R) daha da fazla yükselmeye sebep olmuştur. VNT-99 serisi değerlendirildiğinde iletkenlik değerleri ve XRD sonuçları birbirine paralellik göstermektedir.
- Sonra yapılacak ısıtım işlemlerde Oksijen atmosferinde ısıtım işlem yapılacaksa süre kısa(maksimum 30 dk) azot ortamında yapılacaksa uzun tutulabileceği anlaşılmıştır.
- Ayrıca ısıtım işlem sonrası oluşan numuneler elektriksel olarak metalik davranış göstermekte ve uygulamaya uygunluk açısından dirençleri bu kadar düşük olduğundan TCR değerleride asla Mikrobolometre uygulamalarına uygun olamayacaktır.
- Grubumuz tarafından daha önce yapılan çalışmalarda vakum çemberleri içerisinde değil normal sinterleme fırınlarında iyi sonuçlar elde edilmişti. Bunun üzerine yeni bir ısıtım işlem tasarlayıp bunu uygulayabilecek bir fırın yapma kararı alınmıştır.
- Numunelerin karakterizasyon kolaylığı ve numunelerin ısıtım işleme daha iyi yanıt vermeleri için kalınlığı 150 nm ye çıkarma kararı alınmıştır.
 - Turbo moneküler pompa ağızından dolayı çember değiştirilmiştir.Bu yüzden yeni oksijen taraması yapılmalıdır.
 - Tarama 50 nm de yapma kararı alınmıştır.

4.5. Isıl İşlem Öncesi- Sonrası Üretim ve Analizler

4.5.1. 50 nm için Üretim Parametreleri ve Oksijen Taraması

Çizelge 4.13. 50 nm oksijen taraması tablosu

Numune Adı	Ar/O ₂	%	Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)
VP4-2-Si-1	4/0,36	9	50	4,85X10 ⁷	24278,46
VP4-2-Si-2	4/0,36	9	50	5,14X10 ⁷	25742,11
VP4-2-SiN-1	4/0,36	9	50	8,71X10 ⁷	43591,36
VP4-2-SiN-2	4/0,36	9	50	7,01X10 ²	35079,86
VP4-3-Si-1	4/0,38	9,5	50	6,12X10 ⁷	30638,88
VP4-3-Si-2	4/0,38	9,5	50	6,24X10 ⁷	31249,84
VP4-3-SiN-1	4/0,38	9,5	50	8,14X10 ⁷	43246,58
VP4-3-SiN-2	4/0,38	9,5	50	8,28X10 ⁷	41445,59
VP4-4-Si-1	4/0,4	10	50	N.C	N.C
VP4-4-Si-2	4/0,4	10	50	N.C	N.C
VP4-4-SiN-1	4/0,4	10	50	N.C	N.C
VP4-4-SiN-2	4/0,4	10	50	N.C	N.C
VP4-5-Si-1	4/0,3	7,5	50	3,56X10 ⁷	17806,50
VP4-5-Si-2	4/0,3	7,5	50	N.C.	N.C.
VP4-5-SiN-1	4/0,3	7,5	50	N.C.	N.C.
VP4-5-SiN-2	4/0,3	7,5	50	N.C.	N.C.
VP4-6-Si-1	4/0,2	5	50	13737,77	6,868883
VP4-6-Si-2	4/0,2	5	50	13577,22	6,788612
VP4-6-SiN-1	4/0,2	5	50	16136,84	8,068419
VP4-6-SiN-2	4/0,2	5	50	17286,58	8,643290

4.6. 150 nm Filmler için Üretim Planı

1 Numaralı çemberde Pulse DC magnetron sputtering yöntemi ile 4/0,2 ile 4/0,3 Ar/O₂ oranlarında 4 adet SiO₂, 4 adet SiN altlık yüklenerek 150 nm kalınlıklı 4 üretimi planlanmıştır. Yukarıdaki taramadanda anlaşılacağı üzere uygun elektiriksel özelliklere sahip numunelerin 0,2-0,3/4 Ar/O₂ oranında olduğu net şekilde görülmektedir.

Çizelge 4.14. 150 nm oksijen taraması tablosu

Ar/O ₂	%	Güç(W)	Dönü(rpm)	Açı(derece)	Kaynak
4/0,2	5	40 W	50	21	PDC1
4/0,22	5,5	40 W	50	21	PDC1
4/0,24	6	40 W	50	21	PDC1
4/0,28	7	40 W	50	21	PDC1

- 1 adet 20 nm depth rate belirlemek için
- 4 adet 150 nm numune üretimi

4.6.1. VR4 Serisi Üretim Sonrası ve Tüm Analizleri

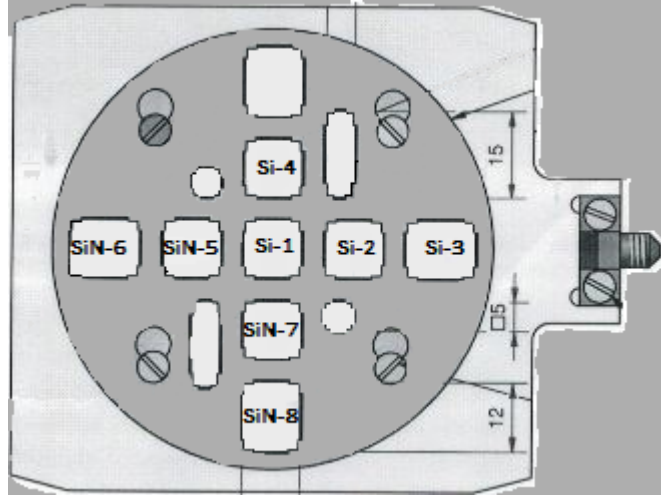
Çizelge 4.15. 150 nm oksijen taraması elektiriksel ölçüm tablosu

Sample	Ar/O ₂ oranı (sccm)	Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR
VR4-1-Si-1	4/0,2	150	7806435	117,09650	3,42
VR4-1-Si-2	4/0,2	150	1,42E+07	214,02380	N.A
VR4-1-Si-3	4/0,2	150	1,88E+07	282,43350	N.A
VR4-1-Si-4	4/0,2	150	1,31E+07	169,94780	N.A
VR4-1-SiN-5	4/0,2	150	8186025	122,79040	3,45
VR4-1-SiN-6	4/0,2	150	1,28E+07	192,32220	N.A
VR4-1-SiN-7	4/0,2	150	1,29E+07	194,19850	N.A
VR4-1-SiN-8	4/0,2	150	1,26E+07	190,47360	N.A
VR4-2-Si-1	4/0,22	150	1172761	17,591410	3,29
VR4-2-Si-2	4/0,22	150	1407608	21,114120	3,10
VR4-2-Si-3	4/0,22	150	1923640	28,854600	3,12
VR4-2-Si-4	4/0,22	150	2041198	30,617970	N.A
VR4-2-SiN-5	4/0,22	150	1288366	19,325490	3,52
VR4-2-SiN-6	4/0,22	150	1808115	27,121730	3,50
VR4-2-SiN-7	4/0,22	150	2038496	30,577440	N.A
VR4-2-SiN-8	4/0,22	150	2828897	42,433460	N.A
VR4-3-Si-1	4/0,24	150	1,87E+07	281,87220	N.A
VR4-3-Si-2	4/0,24	150	1,49E+07	224,83130	N.A
VR4-3-Si-3	4/0,24	150	1,52E+07	229,24780	N.A
VR4-3-Si-4	4/0,24	150	1,45E+07	217,84950	N.A
VR4-3-SiN-5	4/0,24	150	1,83E+07	275,54140	N.A
VR4-3-SiN-6	4/0,24	150	1,62E+07	243,04900	N.A
VR4-3-SiN-7	4/0,24	150	1,49E+07	224,57910	N.A
VR4-3-SiN-8	4/0,24	150	1,56E+07	234,48350	N.A
VR4-4-Si-1	4/0,28	150	3,99E+07	598,89590	N.A
VR4-4-Si-2	4/0,28	150	3,49E+07	524,11850	N.A
VR4-4-Si-3	4/0,28	150	3,54E+07	531,87180	N.A
VR4-4-Si-4	4/0,28	150	2,92E+07	438,84350	N.A
VR4-4-SiN-5	4/0,28	150	3,11E+07	467,58020	N.A
VR4-4-SiN-6	4/0,28	150	3,22E+07	483,03320	N.A
VR4-4-SiN-7	4/0,28	150	3,04E+07	456,85530	N.A
VR4-4-SiN-8	4/0,28	150	3,08E+07	462,85210	N.A

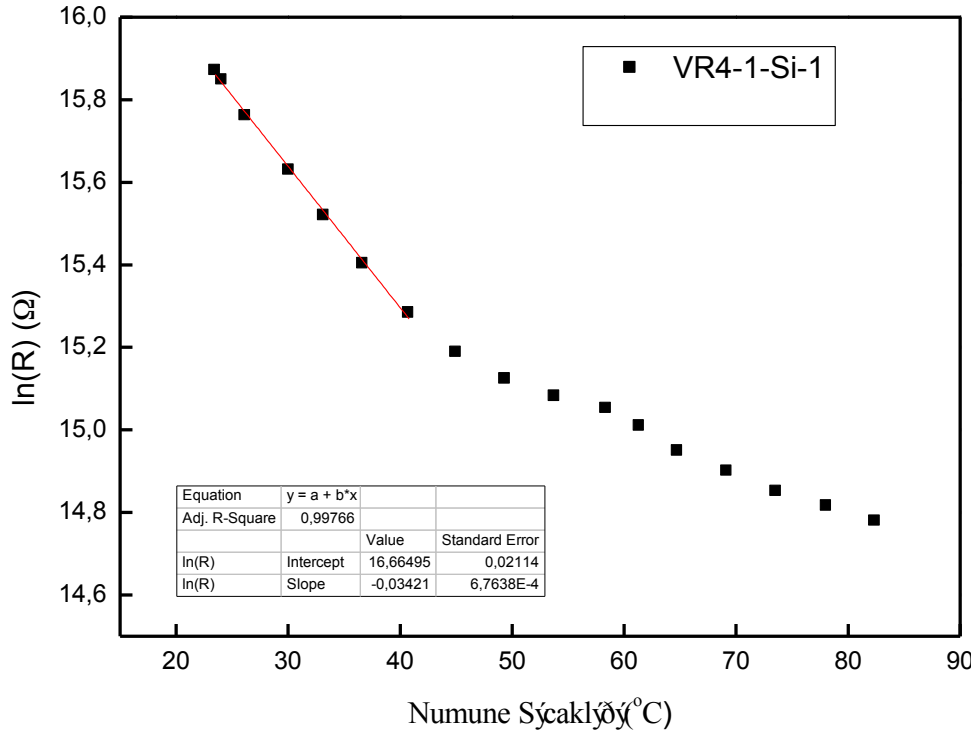
Çizelge 4.16. 0,22 ve 0,2/4 oranında üretilen numunelerin elektiriksel ölçümleri

Sample	Ar/O ₂ oranı (sccm)	Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR
VR4-1-Si-1	4/0,2	150	7806435	117,09650	3,42
VR4-1-SiN-5	4/0,2	150	8186025	122,79040	3,45
VR4-2-Si-1	4/0,22	150	1172761	17,591410	3,29
VR4-2-SiN-5	4/0,22	150	1288366	19,325490	3,52

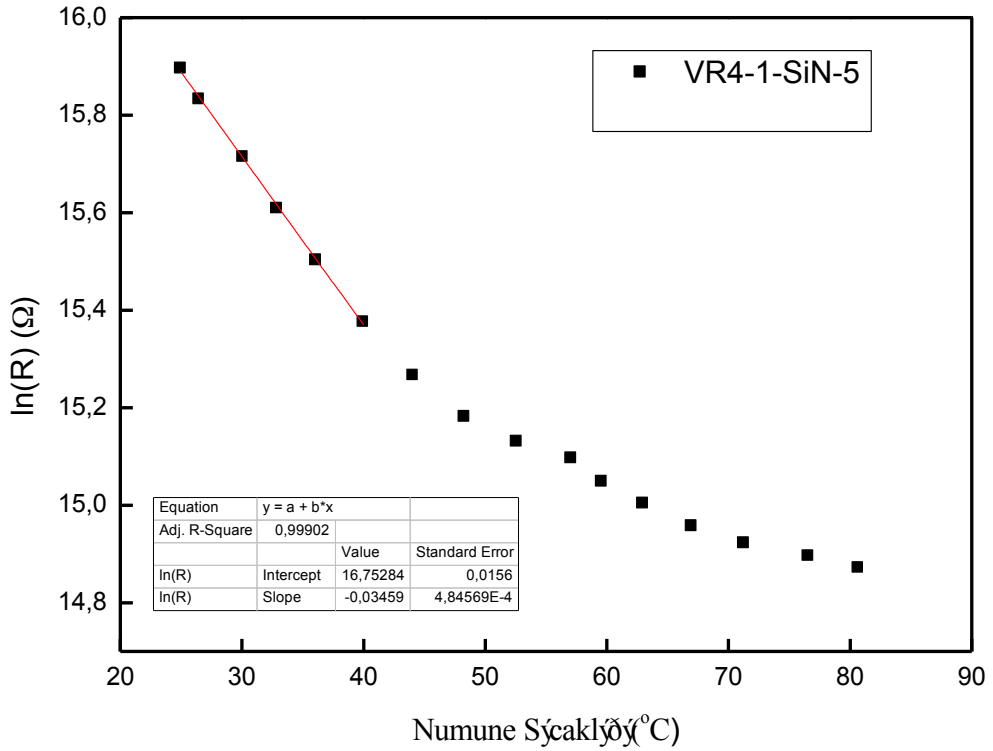
Çizelge 4.16 da görüldüğü üzere oksijen oranındaki çok az bir artışla TCR değeri sabit tutularak numunelerin direnci 8 kat düşürülmüştür. 0,22 sccm oksijen oranında üretilen numunenin direnci yüksek olmasına rağmen yüksek TCR değeri ile uygulamaya uygundur. Mikro devre tasarımı sırasında tasarım parametrelerini değiştirerek direnci uygun hale getirilebilir.



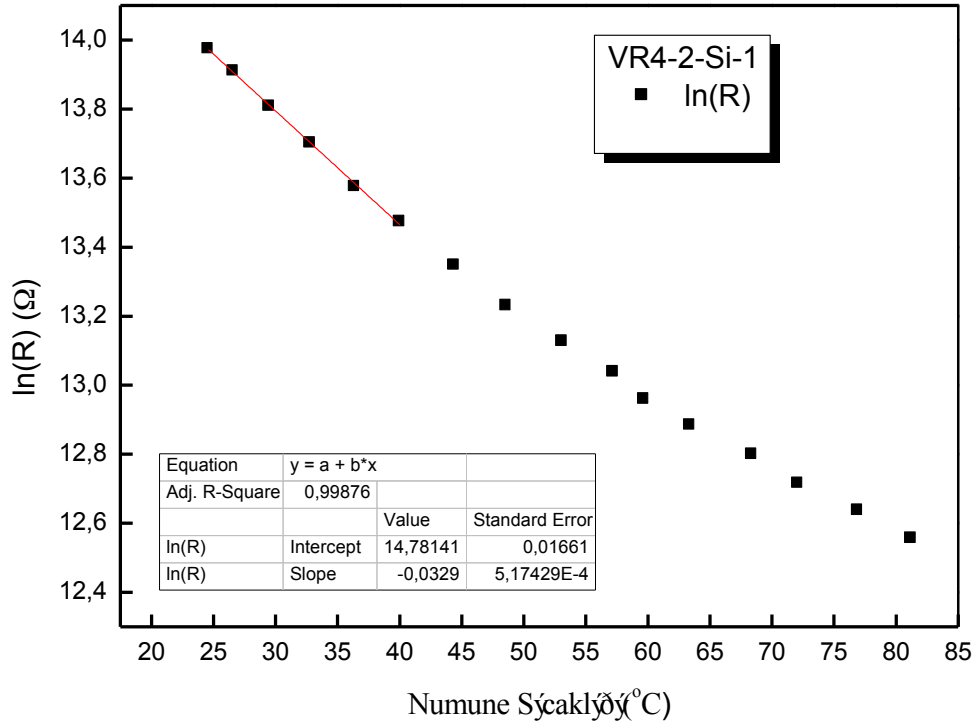
Şekil 4.21. Numuneler yukarıda görüldüğü şekilde yerleştirilmiştir. Seride 1-4 aralığındaki numuneler SiO_2 5-8 aralığındaki numuneler ise SiN altlık üzerine büyütülmüştür



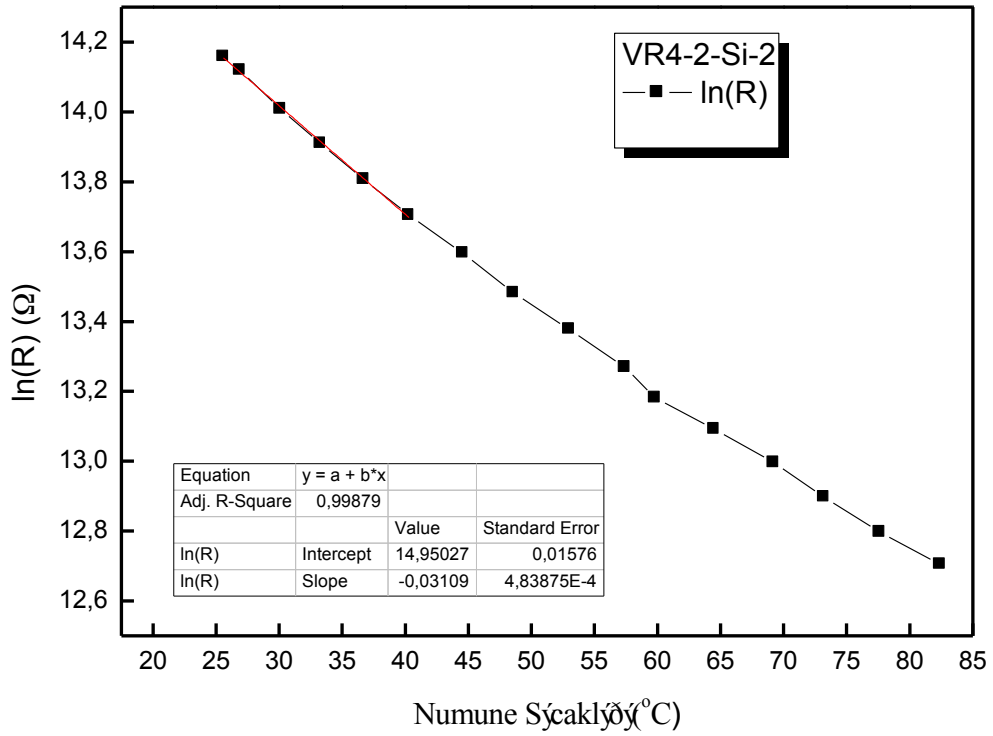
Şekil 4.22. VR4-1-Si1 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur



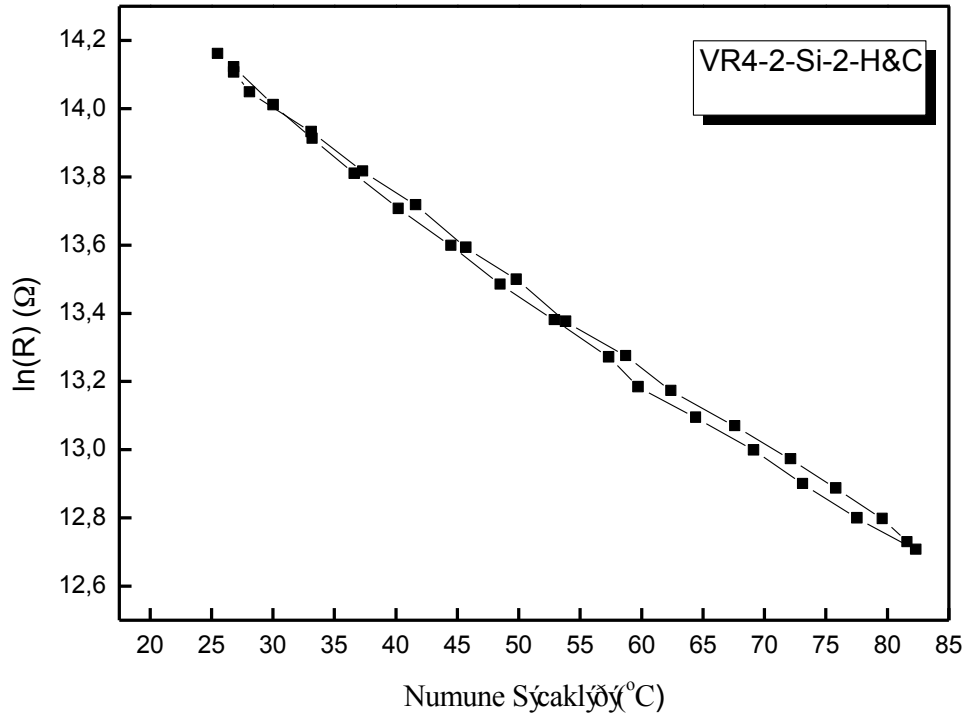
Şekil 4.23. VR4-1-SiN5 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur



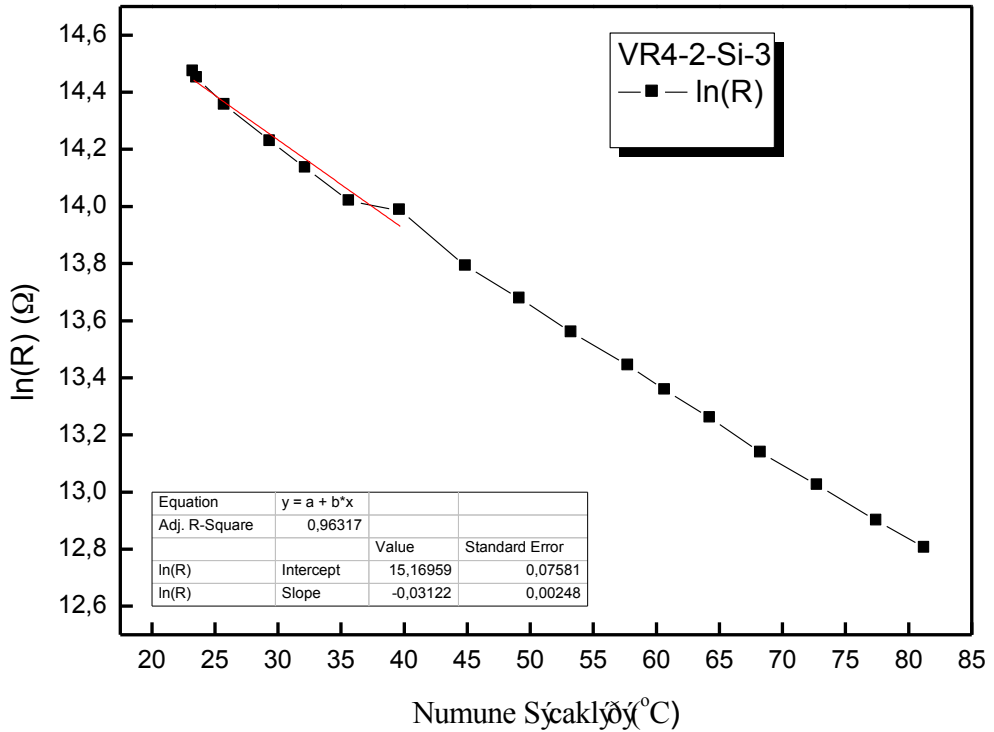
Şekil 4.24. VR4—Si1 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur



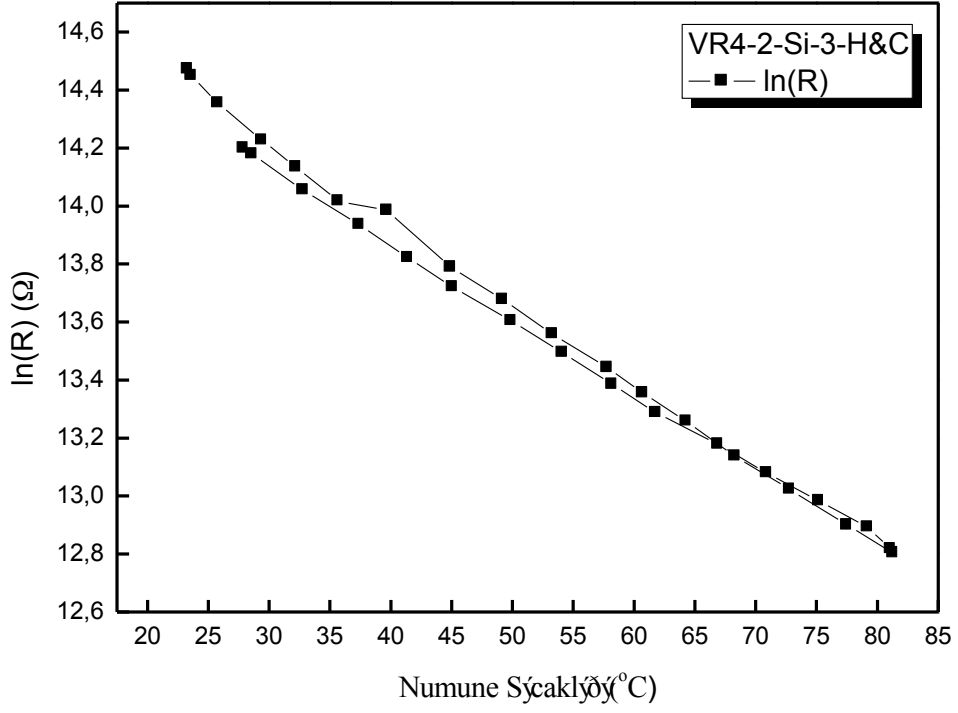
Şekil 4.25. VR4-1-Si2 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur



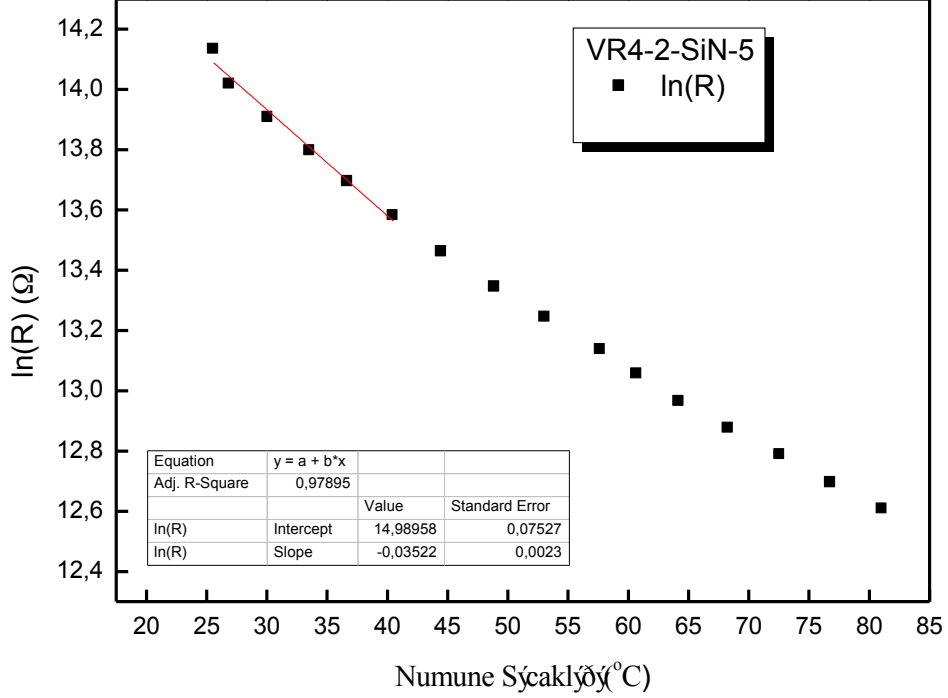
Şekil 4.26. VR4-2-Si2 numunesi tavlama öncesi histerisiz eğrisi ölçüm sonucudur



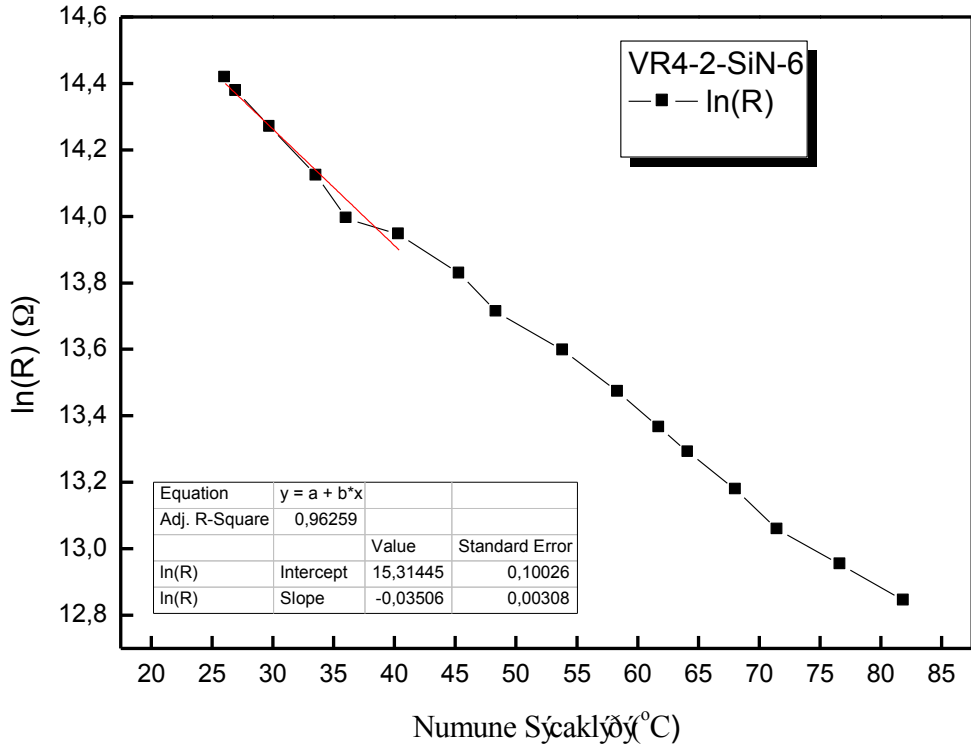
Şekil 4.27. VR4-2-Si3 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur



Şekil 4.28. VR4-2-Si3 numunesi tavlama öncesi histerisiz eğrisi ölçüm sonucudur

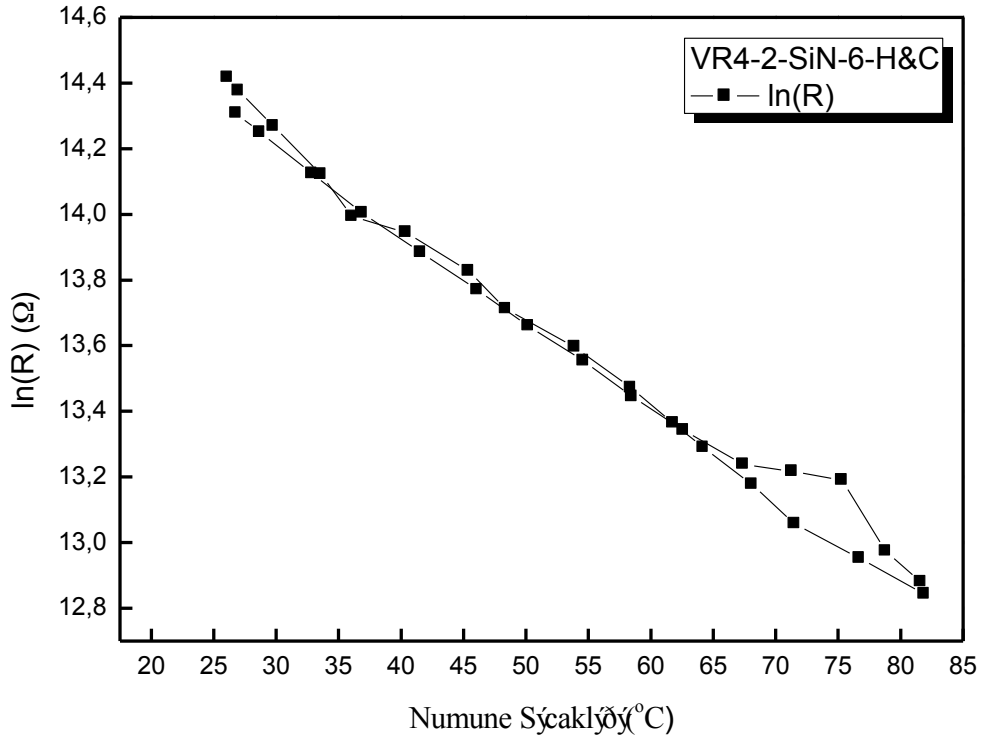


Şekil 4.29. VR4-2-SiN5 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur

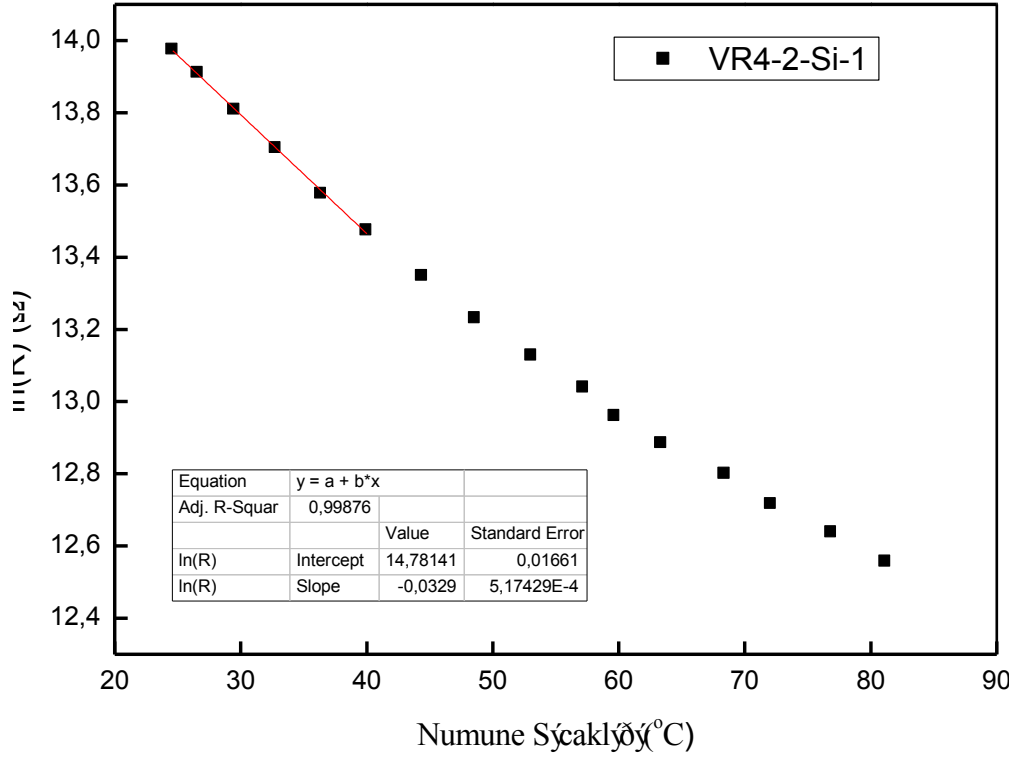


Şekil

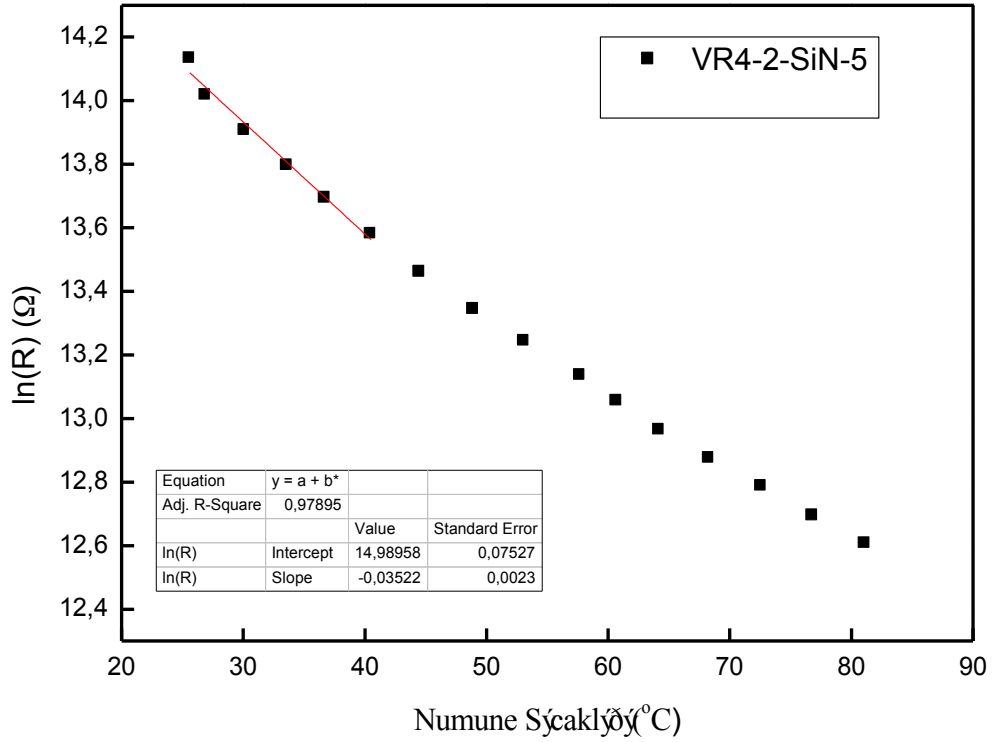
4.30. VR4-2-SiN6 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur



Şekil 4.31. VR4-2-SiN6 numunesi tavlama öncesi histerisiz eğrisi ölçüm sonucudur

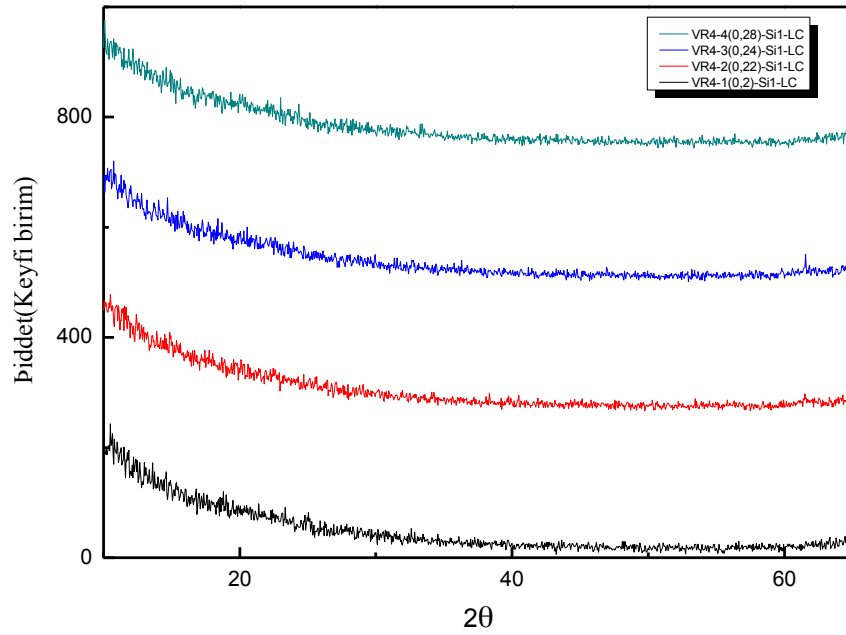


Şekil 4.32. VR4-2-Si1 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur



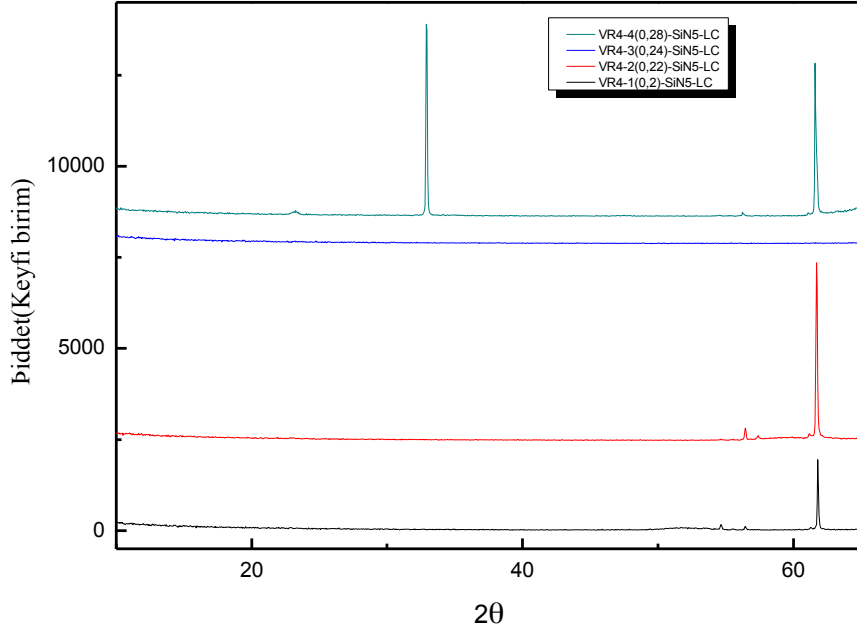
Şekil 4.33. VR4-2-SiN5 numunesi tavlama öncesi TCR ölçüm sonucudur

- Numunenin direnç ve TCR değerleri karşılaştırıldığında en uygun olan Oksijen argon oranı 0,22/4 değeridir. SiO₂ altlık üzerine büyütülen numunelerin tamamı amorf olarak görülmektedir. Ancak SiN üzerine büyütülmüş numunelerde çok yüksek şiddetli tanımlanamayan pikler vardır. Pikler ful yükseklik yarı genişliklerine göre incelendiğinde bu piklerin kaplamadan değil, Başka olası bir yerden geldiği düşünülmektedir. Numunelerin çoklu çizimleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.34. Tüm Si altlıklı numunelerin tavlama öncesi XRD sonucudur

- 0,22 /4 sccm oksijen/argon oranında üretilen SiO₂ ve SiN üzerine kaplı numunelerde, TCR değeri sabit tutularak numunenin direnci 8 kat düşürülmüştür. Ayrıca bu numunenin litografi süreçleri ile direncinin daha da düşürülmesi mümkün olup TCR değeri uygulamalar için yeterli seviyededir. Ancak hala yapısı XRD yöntemi ile belirlenememektedir.



Şekil 4.35. Tüm SiN altlıklı numunelerin tavlama öncesi XRD sonucudur

- VR4-2-Si ve SiN numuneleri üretim için en uygun numunelerdir.0.24 sccm oksijen oranı 4 sccm argon oranında aşıldığı takdirde direnç aşırı yükselmektedir.
- Çalışmanın devamına ilişkin öneriler:

150 nm tüm numuneler için \Rightarrow Ar/O₂ ve tavlama sıcaklığı farklı

\Downarrow
 Vakum altında \Rightarrow 4/0,22 de 300-350-400-450⁰C sıcaklık taraması

\Downarrow
 İdeal sıcaklık tesbit edildikten sonra \Rightarrow 0,2/4-0,22/4-0,24/4-0,28/4 tüm oranlarda sabit sıcaklıkta tarama yapıp en uygun oksijen oranı tesbiti yapılabilir.

\Downarrow
 Yeniden numune üretilip aralıklar daraltılarak ısıl işlem optimizasyonu yapılabilir.

Bu süreçte toplamda 16 numune(8 SiO₂-8SiN) kullanıldı. 16 adet numune fazladan kalmış oldu. Bu numuneler argon süpürme, oksijen ve nitrojen atmosferlerinde denenip, ısıl işlem atmosferinin elektiriksel özelliklere etkisi incelenebilir.

Çizelge 4.17. 150 nm oksijen taraması elektiriksel ölçüm tablosu

Sample	Ar/O ₂ oranı (sccm)	Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR
VR4-1-Si-1	4/0,2	150	7806435	117,09650	3,42
VR4-1-Si-2	4/0,2	150	1,42E+07	214,02380	N.A
VR4-1-Si-3	4/0,2	150	1,88E+07	282,43350	N.A
VR4-1-Si-4	4/0,2	150	1,31E+07	169,94780	N.A
VR4-1-SiN-5	4/0,2	150	8186025	122,79040	3,45
VR4-1-SiN-6	4/0,2	150	1,28E+07	192,32220	N.A
VR4-1-SiN-7	4/0,2	150	1,29E+07	194,19850	N.A
VR4-1-SiN-8	4/0,2	150	1,26E+07	190,47360	N.A
VR4-2-Si-1	4/0,22	150	1172761	17,591410	3,29
VR4-2-Si-2	4/0,22	150	1407608	21,114120	3,10
VR4-2-Si-3	4/0,22	150	1923640	28,854600	3,12
VR4-2-Si-4	4/0,22	150	2041198	30,617970	N.A
VR4-2-SiN-5	4/0,22	150	1288366	19,325490	3,52
VR4-2-SiN-6	4/0,22	150	1808115	27,121730	3,50
VR4-2-SiN-7	4/0,22	150	2038496	30,577440	N.A
VR4-2-SiN-8	4/0,22	150	2828897	42,433460	N.A
VR4-3-Si-1	4/0,24	150	1,87E+07	281,87220	N.A
VR4-3-Si-2	4/0,24	150	1,49E+07	224,83130	N.A
VR4-3-Si-3	4/0,24	150	1,52E+07	229,24780	N.A
VR4-3-Si-4	4/0,24	150	1,45E+07	217,84950	N.A
VR4-3-SiN-5	4/0,24	150	1,83E+07	275,54140	N.A
VR4-3-SiN-6	4/0,24	150	1,62E+07	243,04900	N.A
VR4-3-SiN-7	4/0,24	150	1,49E+07	224,57910	N.A
VR4-3-SiN-8	4/0,24	150	1,56E+07	234,48350	N.A
VR4-4-Si-1	4/0,28	150	3,99E+07	598,89590	N.A
VR4-4-Si-2	4/0,28	150	3,49E+07	524,11850	N.A
VR4-4-Si-3	4/0,28	150	3,54E+07	531,87180	N.A
VR4-4-Si-4	4/0,28	150	2,92E+07	438,84350	N.A
VR4-4-SiN-5	4/0,28	150	3,11E+07	467,58020	N.A
VR4-4-SiN-6	4/0,28	150	3,22E+07	483,03320	N.A
VR4-4-SiN-7	4/0,28	150	3,04E+07	456,85530	N.A
VR4-4-SiN-8	4/0,28	150	3,08E+07	462,85210	N.A

Çizelge 4.18. 150 nm aynı parametrelerle 2. oksijen taraması elektiriksel ölçüm tablosu

Sample	Ar/O ₂ oranı (sccm)	Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR
VR42-1-Si-1	4/0,2	150	3879458	58,191870	N.A
VR42-1-Si-2	4/0,2	150	4128536	61,928040	N.A
VR42-1-Si-3	4/0,2	150	3971346	59,570190	N.A
VR42-1-Si-4	4/0,2	150	4224629	63,369440	N.A
VR42-1-SiN-5	4/0,2	150	5036902	75,553540	N.A
VR42-1-SiN-6	4/0,2	150	5461981	81,929710	N.A
VR42-1-SiN-7	4/0,2	150	5764396	86,465930	N.A
VR42-1-SiN-8	4/0,2	150	5073389	76,100830	N.A
VR42-2-Si-1	4/0,22	150	1,67E+07	250,80800	N.A
VR42-2-Si-2	4/0,22	150	1,89E+07	284,78060	N.A
VR42-2-Si-3	4/0,22	150	1,74E+07	262,28740	N.A
VR42-2-Si-4	4/0,22	150	1,51E+07	227,11760	N.A
VR42-2-SiN-5	4/0,22	150	1,93E+07	289,66950	N.A
VR42-2-SiN-6	4/0,22	150	1,90E+07	289,85750	N.A
VR42-2-SiN-7	4/0,22	150	1,93E+07	290,04450	N.A
VR42-2-SiN-8	4/0,22	150	2,03E+07	305,15170	N.A
VR42-3-Si-1	4/0,24	150	2,02E+07	304,39220	N.A
VR42-3-Si-2	4/0,24	150	2,03E+07	304,72100	N.A
VR42-3-Si-3	4/0,24	150	1,99E+07	298,91620	N.A
VR42-3-Si-4	4/0,24	150	2,05E+07	308,70810	N.A
VR42-3-SiN-5	4/0,24	150	2,13E+07	320,55680	N.A
VR42-3-SiN-6	4/0,24	150	2,06E+07	310,49100	N.A
VR42-3-SiN-7	4/0,24	150	2,17E+07	326,50290	N.A
VR42-3-SiN-8	4/0,24	150	2,63E+07	395,44360	N.A
VR42-4-Si-1	4/0,28	150	3,16E+07	474,14110	N.A
VR42-4-Si-2	4/0,28	150	3,02E+07	453,75010	N.A
VR42-4-Si-3	4/0,28	150	2,87E+07	431,22370	N.A
VR42-4-Si-4	4/0,28	150	3,05E+07	457,86270	N.A
VR42-4-SiN-5	4/0,28	150	3,18E+07	477,41130	N.A
VR42-4-SiN-6	4/0,28	150	3,44E+07	516,59590	N.A
VR42-4-SiN-7	4/0,28	150	3,62E+07	543,16830	N.A
VR42-4-SiN-8	4/0,28	150	3,19E+07	479,55750	N.A

- Yeni yapılan üretim de; ilk üretimde 0,22/4 O₂/Ar sccm oranında gerçekleşen direnç değerine yakın (3 katı) direnç 0,2 sccm oksijen oranında yakalanmıştır. İlk üretimde bitmek üzere olan oksijen kullanıldığı tespit edildiği için üretim öncesi oksijen tüpü değişimi yapıldı.

1. Yeni takılan taze oksijen daha yüksek seviyede reaktif davranmakta olup; üretim sırasında kullanılması gereken oksijen oranını aşağıya çekmiştir.
2. $1M\Omega$ ve altı seviyede direnç elde edilmesi için numunelerin 0,2 sccm oksijen oranından daha aşağıda üretilmesi gerekmektedir. Ancak kullanılan mass flow controller limit olarak 0.2 sccm altında oksijen verememektedir.

Yapılması önerilen üretim süreçleri değişiklikleri;

1. Oksijen oranı %5 in altında kaldığı zaman iyi numunelerin üretilebildiği literatürde sabittir ve bizim deneylerimizde de görüldüğü gibi bu oranın altına inilmeden direnç düşürülememekte. Enstrumantal olarak oksijen akışını belli bir limitin altına indiremiyoruz ancak argon oranını arttırarak %' ce oksijen oranının azaltılması olası.
2. Sputter power 40W dan 50W çekilerek biraz daha fazla vanadyumun plazmaya girmesi ve görece oksijen başına düşen vanadyum atomunun arttırılmaya çalışılması ile direnç düşürülebilir.

4.7. 150 nm Filmlere Yapılan Isıl İşlem

Çizelge 4.19. Isıl işlem yapılacak numunelerin başlangıç direnç ve öz direnç değerleri

Sample	Ar/O ₂ oranı (sccm)	Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR
VR42-1-Si-1	4/0,2	150	3879458	58,191870	N.A
VR42-1-Si-2	4/0,2	150	4128536	61,928040	N.A
VR42-1-Si-3	4/0,2	150	3971346	59,570190	N.A
VR42-1-Si-4	4/0,2	150	4224629	63,369440	N.A
VR42-1-SiN-5	4/0,2	150	5036902	75,553540	N.A
VR42-1-SiN-6	4/0,2	150	5461981	81,929710	N.A
VR42-1-SiN-7	4/0,2	150	5764396	86,465930	N.A
VR42-1-SiN-8	4/0,2	150	5073389	76,100830	N.A
VR42-2-Si-1	4/0,22	150	1,67E+07	250,80800	N.A
VR42-2-Si-2	4/0,22	150	1,89E+07	284,78060	N.A
VR42-2-Si-3	4/0,22	150	1,74E+07	262,28740	N.A
VR42-2-Si-4	4/0,22	150	1,51E+07	227,11760	N.A
VR42-2-SiN-5	4/0,22	150	1,93E+07	289,66950	N.A
VR42-2-SiN-6	4/0,22	150	1,90E+07	289,85750	N.A
VR42-2-SiN-7	4/0,22	150	1,93E+07	290,04450	N.A
VR42-2-SiN-8	4/0,22	150	2,03E+07	305,15170	N.A
VR42-3-Si-1	4/0,24	150	2,02E+07	304,39220	N.A
VR42-3-Si-2	4/0,24	150	2,03E+07	304,72100	N.A
VR42-3-Si-3	4/0,24	150	1,99E+07	298,91620	N.A
VR42-3-Si-4	4/0,24	150	2,05E+07	308,70810	N.A
VR42-3-SiN-5	4/0,24	150	2,13E+07	320,55680	N.A
VR42-3-SiN-6	4/0,24	150	2,06E+07	310,49100	N.A
VR42-3-SiN-7	4/0,24	150	2,17E+07	326,50290	N.A
VR42-3-SiN-8	4/0,24	150	2,63E+07	395,44360	N.A
VR42-4-Si-1	4/0,28	150	3,16E+07	474,14110	N.A
VR42-4-Si-2	4/0,28	150	3,02E+07	453,75010	N.A
VR42-4-Si-3	4/0,28	150	2,87E+07	431,22370	N.A
VR42-4-Si-4	4/0,28	150	3,05E+07	457,86270	N.A
VR42-4-SiN-5	4/0,28	150	3,18E+07	477,41130	N.A
VR42-4-SiN-6	4/0,28	150	3,44E+07	516,59590	N.A
VR42-4-SiN-7	4/0,28	150	3,62E+07	543,16830	N.A
VR42-4-SiN-8	4/0,28	150	3,19E+07	479,55750	N.A

Yukarıdaki elektriksel özelliklere sahip numuneler vakum altında ve önceki bölümler de ön çalışmaları yapıp denenmiş şekilde 300, 400, 450 ve 500⁰C sıcaklıklarda 8 ayrı numune bir seferde ısıl işleme tabi tutulmak üzere tavlacaktır.

4.7.1. Isıl işlem planı

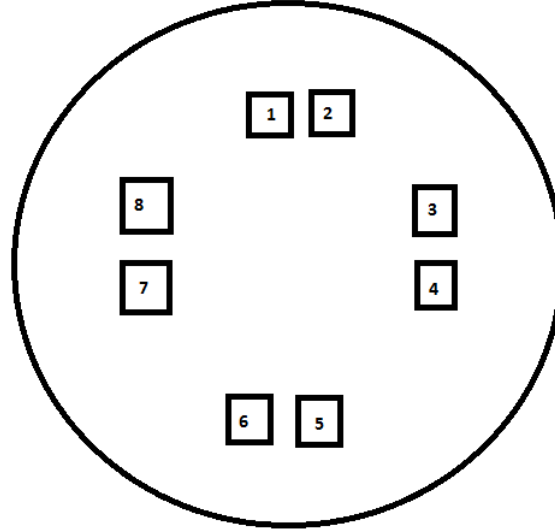
Çizelge 4.20. Isıl işlem süreleri ve sıcaklıklarını gösteriri tablodur

Sample	Ar/O ₂ oranı (secm)	Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR	Isıl işlem sıcaklığı	Süre
VR42-1-Si-1	4/0,2	150	3879458	58,191870	N.A	450 C ⁰	76 dk
VR42-1-Si-2	4/0,2	150	4128536	61,928040	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-1-Si-3	4/0,2	150	3971346	59,570190	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-1-Si-4	4/0,2	150	4224629	63,369440	N.A	300 C ⁰	74 dk
VR42-1-SiN-5	4/0,2	150	5036902	75,553540	N.A	450 C ⁰	76dk
VR42-1-SiN-6	4/0,2	150	5461981	81,929710	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-1-SiN-7	4/0,2	150	5764396	86,465930	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-1-SiN-8	4/0,2	150	5073389	76,100830	N.A	300 C ⁰	74dk
VR42-2-Si-1	4/0,22	150	1,67E+07	250,80800	N.A	450 C ⁰	76 dk
VR42-2-Si-2	4/0,22	150	1,89E+07	284,78060	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-2-Si-3	4/0,22	150	1,74E+07	262,28740	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-2-Si-4	4/0,22	150	1,51E+07	227,11760	N.A	300 C ⁰	74 dk
VR42-2-SiN-5	4/0,22	150	1,93E+07	289,66950	N.A	450 C ⁰	76dk
VR42-2-SiN-6	4/0,22	150	1,90E+07	289,85750	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-2-SiN-7	4/0,22	150	1,93E+07	290,04450	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-2-SiN-8	4/0,22	150	2,03E+07	305,15170	N.A	300 C ⁰	74dk
VR42-3-Si-1	4/0,24	150	2,02E+07	304,39220	N.A	450 C ⁰	76 dk
VR42-3-Si-2	4/0,24	150	2,03E+07	304,72100	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-3-Si-3	4/0,24	150	1,99E+07	298,91620	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-3-Si-4	4/0,24	150	2,05E+07	308,70810	N.A	300 C ⁰	74 dk
VR42-3-SiN-5	4/0,24	150	2,13E+07	320,55680	N.A	450 C ⁰	76dk
VR42-3-SiN-6	4/0,24	150	2,06E+07	310,49100	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-3-SiN-7	4/0,24	150	2,17E+07	326,50290	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-3-SiN-8	4/0,24	150	2,63E+07	395,44360	N.A	300 C ⁰	74dk
VR42-4-Si-1	4/0,28	150	3,16E+07	474,14110	N.A	450 C ⁰	76 dk
VR42-4-Si-2	4/0,28	150	3,02E+07	453,75010	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-4-Si-3	4/0,28	150	2,87E+07	431,22370	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-4-Si-4	4/0,28	150	3,05E+07	457,86270	N.A	300 C ⁰	74 dk
VR42-4-SiN-5	4/0,28	150	3,18E+07	477,41130	N.A	450 C ⁰	76dk
VR42-4-SiN-6	4/0,28	150	3,44E+07	516,59590	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-4-SiN-7	4/0,28	150	3,62E+07	543,16830	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-4-SiN-8	4/0,28	150	3,19E+07	479,55750	N.A	300 C ⁰	74dk

Numunelerin tamamı vakum altında ısıl işleme tabi tutulacaktır. Sürenin değişkenliği fırının hangi sıcaklıkta ne kadar kararlı olduğuna bağlı olarak değişmektedir. Süreler belirlenirken numunelerin ısıl işlem sıcaklığını 1 saat boyunca görmesi amaçlanmıştır.

4.7.2. Numunelerin yerleştirilme şekli

Aşağıda gösterildiği şekilde numunelerin yerleşimi sağlanacak ve ısı işlemler hep aynı şekil kullanılarak yapılacaktır. Fırın homojen ısınmaktadır daha önce test edilmiştir.



Şekil 4.36. Numunelerin fırın içindeki konumları

Numunelerin kodları ve konumları numara sırasına göre:

- 1- 4/0,2 Ar /oksijen oranındaki Si Altlıklı numune
- 2- 4/0,2 Ar /oksijen oranındaki SiN Altlıklı numune
- 3- 4/0,22 Ar /oksijen oranındaki Si Altlıklı numune
- 4- 4/0,22 Ar /oksijen oranındaki SiN Altlıklı numune
- 5- 4/0,24 Ar /oksijen oranındaki Si Altlıklı numune
- 6- 4/0,24 Ar /oksijen oranındaki SiN Altlıklı numune
- 7- 4/0,28 Ar /oksijen oranındaki Si Altlıklı numune
- 8- 4/0,28 Ar /oksijen oranındaki SiN Altlıklı numune

Numuneler yukarıdaki şekilde yerleştirilecektir. Eşit çaplı bir çember şeklinde yerleştirilmesinin temel sebebi her numunenin eşit sıcaklık görmesini sağlamaktır.

- Sırasıyla 450, 400, 350, 300⁰C ısı işleme sıcaklıklarında numuneler tavlacaktır.

4.8. Sıcaklıklara Göre Tavlama Parametreleri ve Fırın Davranışları

4.8.1. 450⁰C de tavlama sırasındaki fırın parametreleri

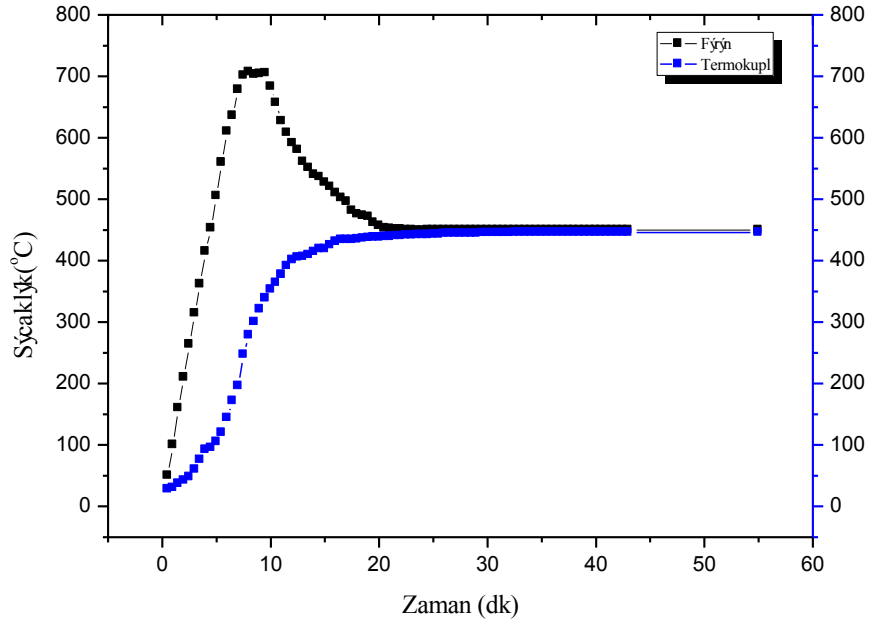
Numunelere ısıl işlem yapılırken fırın davranışları ölçülenmiş ve grafikleri aşağıda çizdirilmiştir. Fırın daha önceden belirlenen parametrelere göre stabil şekilde çalışmıştır.

Fırın parametreleri:

Çizelge 4.21. Isıl işlem sırasındaki fırın programıdır

Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman
1	1	2	2	3	3	4	4	5
7 dk	700 ⁰ C	2 dk	700 ⁰ C	12dk	450 ⁰ C	53 dk	450 ⁰ C	End

Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır.450⁰C sıcaklıkta ısıl işlem gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 16 dakikada gelmektedir. Toplam numunenin 450⁰C de 1 saat kalması sağlanmıştır.



Şekil 4.37. 450 °C da ısıl işlem yapılırken fırının termal davranışı

Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır.450⁰C sıcaklıkta ısıl işlem

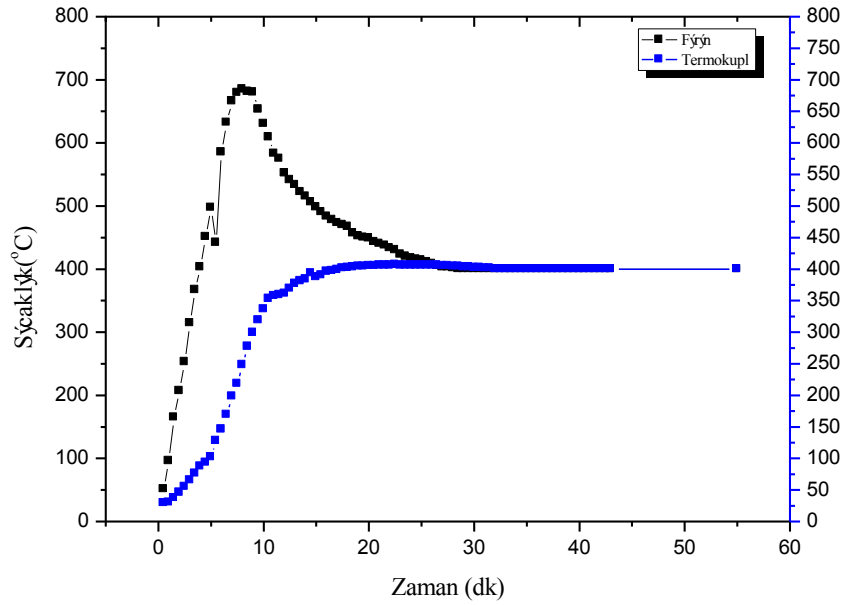
gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 16 dakikada gelmektedir. Toplam numunenin 450⁰C de 1 saat kalması sağlanmıştır.

4.8.2. 400⁰C de tavlama sırasındaki fırın parametreleri

Fırın parametreleri:

Çizelge 4.22. Isıl işlem sırasındaki fırın programıdır

Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman
1	1	2	2	3	3	4	4	5
7 dk	675 ⁰ C	2 dk	675 ⁰ C	11dk	400 ⁰ C	54 dk	400 ⁰ C	End



Şekil 4.38. 400⁰C da ısıl işlem yapılırken fırının termal davranışı

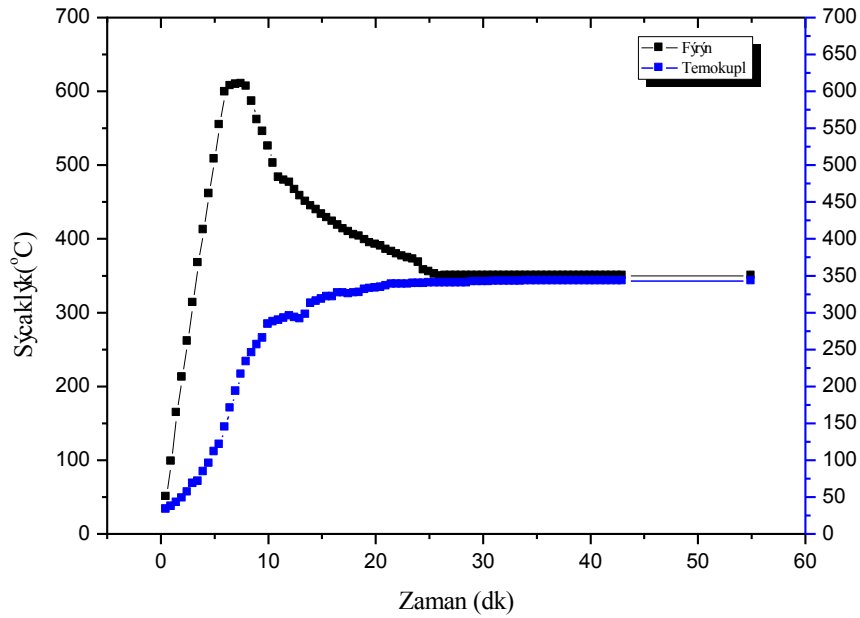
Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır. 400⁰C sıcaklıkta ısıl işlem gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 14 dakikada gelmektedir. Toplam numunenin 400⁰C de 1 saat kalması sağlanmıştır.

4.8.3. 350⁰C de tavlama sırasındaki fırın parametreleri

Fırın parametreleri:

Çizelge 4.23. Isıl işlem sırasındaki fırın programıdır

Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman
1	1	2	2	3	3	4	4	5
6 dk	600 ⁰ C	2 dk	600 ⁰ C	13dk	350 ⁰ C	51 dk	350 ⁰ C	End



Şekil 4.39. 350⁰C da ısıl işlem yapılırken fırının termal davranışı

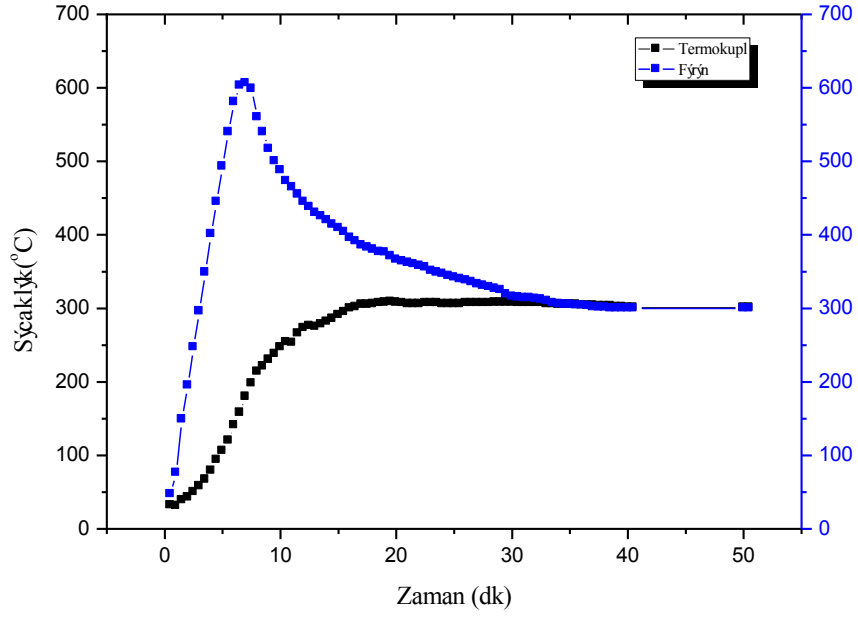
Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır. 350⁰C sıcaklıkta ısıl işlem gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 19 dakikada gelmektedir. Toplam numunenin 350⁰C de 1 saat kalması sağlanmıştır.

4.8.4. 300⁰C de tavlama sırasındaki fırın parametreleri

Fırın parametreleri:

Çizelge 4.24. Isıl işlem sırasındaki fırın programıdır

Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman	Sıcaklık	Zaman
1	1	2	2	3	3	4	4	5
6 dk	600 ⁰ C	1 dk	600 ⁰ C	14dk	300 ⁰ C	55 dk	300 ⁰ C	End



Şekil 4.40. 300⁰C da ısıl işlem yapılırken fırının termal davranışı

Yukarıdaki parametreler fırına girilerek ölçüm yapıldığında fırın yukarıdaki şekilde davranmaktadır. 300⁰C sıcaklıkta ısıl işlem gerçekleştirilebilmekte ve dengeye 17 dakikada gelmektedir. Toplam numunenin 300⁰C de 1 saat kalması sağlanmıştır.

4.9. Tavlama Sonrası Numunelerin Elektriksel Dirençleri

Çizelge 4.25. Tavlama sonrası VR42 serisi dirençleri

Sample	Ar/O ₂ oranı (sccm)	Kalınlık (nm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)	TCR	Isıl işlem sıcaklığı	Süre
VR42-1-Si-1	4/0,2	150	N.C	N.C	N.A	450 C ⁰	76 dk
VR42-1-Si-2	4/0,2	150	N.C	N.C	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-1-Si-3	4/0,2	150	N.C	N.C	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-1-Si-4	4/0,2	150	N.C	N.C	N.A	300 C ⁰	74 dk
VR42-1-SiN-5	4/0,2	150	N.C	N.C	N.A	450 C ⁰	76dk
VR42-1-SiN-6	4/0,2	150	N.C	N.C	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-1-SiN-7	4/0,2	150	N.C	N.C	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-1-SiN-8	4/0,2	150	N.C	N.C	N.A	300 C ⁰	74dk
VR42-2-Si-1	4/0,22	150	N.C	N.C	N.A	450 C ⁰	76 dk
VR42-2-Si-2	4/0,22	150	N.C	N.C	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-2-Si-3	4/0,22	150	N.C	N.C	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-2-Si-4	4/0,22	150	N.C	N.C	N.A	300 C ⁰	74 dk
VR42-2-SiN-5	4/0,22	150	N.C	N.C	N.A	450 C ⁰	76dk
VR42-2-SiN-6	4/0,22	150	N.C	N.C	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-2-SiN-7	4/0,22	150	N.C	N.C	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-2-SiN-8	4/0,22	150	N.C	N.C	N.A	300 C ⁰	74dk
VR42-3-Si-1	4/0,24	150	N.C	N.C	N.A	450 C ⁰	76 dk
VR42-3-Si-2	4/0,24	150	N.C	N.C	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-3-Si-3	4/0,24	150	N.C	N.C	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-3-Si-4	4/0,24	150	N.C	N.C	N.A	300 C ⁰	74 dk
VR42-3-SiN-5	4/0,24	150	N.C	N.C	N.A	450 C ⁰	76dk
VR42-3-SiN-6	4/0,24	150	N.C	N.C	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-3-SiN-7	4/0,24	150	N.C	N.C	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-3-SiN-8	4/0,24	150	N.C	N.C	N.A	300 C ⁰	74dk
VR42-4-Si-1	4/0,28	150	N.C	N.C	N.A	450 C ⁰	76 dk
VR42-4-Si-2	4/0,28	150	N.C	N.C	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-4-Si-3	4/0,28	150	N.C	N.C	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-4-Si-4	4/0,28	150	N.C	N.C	N.A	300 C ⁰	74 dk
VR42-4-SiN-5	4/0,28	150	N.C	N.C	N.A	450 C ⁰	76dk
VR42-4-SiN-6	4/0,28	150	N.C	N.C	N.A	400 C ⁰	75 dk
VR42-4-SiN-7	4/0,28	150	N.C	N.C	N.A	350 C ⁰	79 dk
VR42-4-SiN-8	4/0,28	150	N.C	N.C	N.A	300 C ⁰	74dk

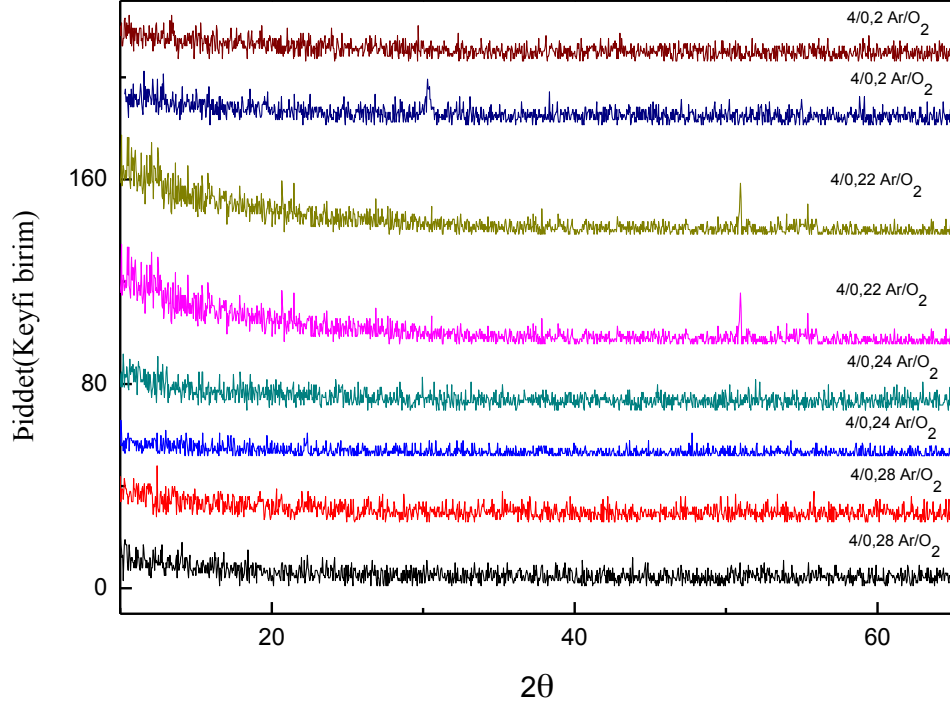
Isıl işlem sonucunda dirençler yükselip ölçülemez duruma gelmiştir. 10⁷ Ω ve üzerine çıktığında direnç cihaz tarafından ölçülememektedir.

Çizelge 4.26. Tavlama öncesi ve sonrası VR42 serisi direnç karşılaştırması

Sample	R (Ω)	ρ (Ω cm)	R (Ω) Isıl işlem	ρ (Ω cm) Isıl işlem	TCR	Isıl işlem sıcaklığı	Süre
VR42-1-Si-1	3879458	58,191870	N.C	N.C	N.A	450 °C	76 dk
VR42-1-Si-2	4128536	61,928040	N.C	N.C	N.A	400 °C	75 dk
VR42-1-Si-3	3971346	59,570190	N.C	N.C	N.A	350 °C	79 dk
VR42-1-Si-4	4224629	63,369440	N.C	N.C	N.A	300 °C	74 dk
VR42-1-SiN-5	5036902	75,553540	N.C	N.C	N.A	450 °C	76dk
VR42-1-SiN-6	5461981	81,929710	N.C	N.C	N.A	400 °C	75 dk
VR42-1-SiN-7	5764396	86,465930	N.C	N.C	N.A	350 °C	79 dk
VR42-1-SiN-8	5073389	76,100830	N.C	N.C	N.A	300 °C	74dk
VR42-2-Si-1	1,67E+07	250,80800	N.C	N.C	N.A	450 °C	76 dk
VR42-2-Si-2	1,89E+07	284,78060	N.C	N.C	N.A	400 °C	75 dk
VR42-2-Si-3	1,74E+07	262,28740	N.C	N.C	N.A	350 °C	79 dk
VR42-2-Si-4	1,51E+07	227,11760	N.C	N.C	N.A	300 °C	74 dk
VR42-2-SiN-5	1,93E+07	289,66950	N.C	N.C	N.A	450 °C	76dk
VR42-2-SiN-6	1,90E+07	289,85750	N.C	N.C	N.A	400 °C	75 dk
VR42-2-SiN-7	1,93E+07	290,04450	N.C	N.C	N.A	350 °C	79 dk
VR42-2-SiN-8	2,03E+07	305,15170	N.C	N.C	N.A	300 °C	74dk
VR42-3-Si-1	2,02E+07	304,39220	N.C	N.C	N.A	450 °C	76 dk
VR42-3-Si-2	2,03E+07	304,72100	N.C	N.C	N.A	400 °C	75 dk
VR42-3-Si-3	1,99E+07	298,91620	N.C	N.C	N.A	350 °C	79 dk
VR42-3-Si-4	2,05E+07	308,70810	N.C	N.C	N.A	300 °C	74 dk
VR42-3-SiN-5	2,13E+07	320,55680	N.C	N.C	N.A	450 °C	76dk
VR42-3-SiN-6	2,06E+07	310,49100	N.C	N.C	N.A	400 °C	75 dk
VR42-3-SiN-7	2,17E+07	326,50290	N.C	N.C	N.A	350 °C	79 dk
VR42-3-SiN-8	2,63E+07	395,44360	N.C	N.C	N.A	300 °C	74dk
VR42-4-Si-1	3,16E+07	474,14110	N.C	N.C	N.A	450 °C	76 dk
VR42-4-Si-2	3,02E+07	453,75010	N.C	N.C	N.A	400 °C	75 dk
VR42-4-Si-3	2,87E+07	431,22370	N.C	N.C	N.A	350 °C	79 dk
VR42-4-Si-4	3,05E+07	457,86270	N.C	N.C	N.A	300 °C	74 dk
VR42-4-SiN-5	3,18E+07	477,41130	N.C	N.C	N.A	450 °C	76dk
VR42-4-SiN-6	3,44E+07	516,59590	N.C	N.C	N.A	400 °C	75 dk
VR42-4-SiN-7	3,62E+07	543,16830	N.C	N.C	N.A	350 °C	79 dk
VR42-4-SiN-8	3,19E+07	479,55750	N.C	N.C	N.A	300 °C	74dk

Isıl işlem yapıldıktan sonra numnelerin hiçbirinden kontak alınamamıştır. Bunun anlamı direncin 10 mega Ω seviyesinden yüksek olmasıdır. XRD analizi yapıldığında yüksek direnç fazları olan V_2O_5 ve daha yüksek oksijen sayısına sahip fazların bulunmasını beklenmektedir.

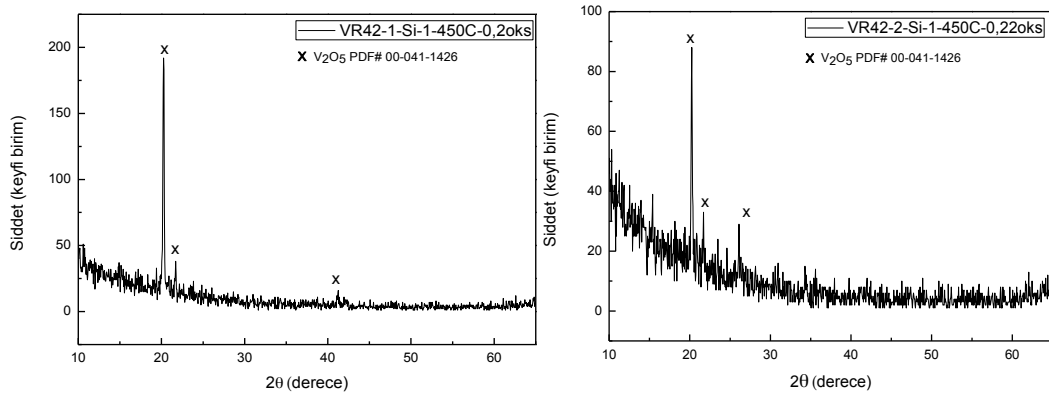
4.10. Isıl İşlem Öncesi ve Sonrası Yapısal Karakterizasyon Sonuçları



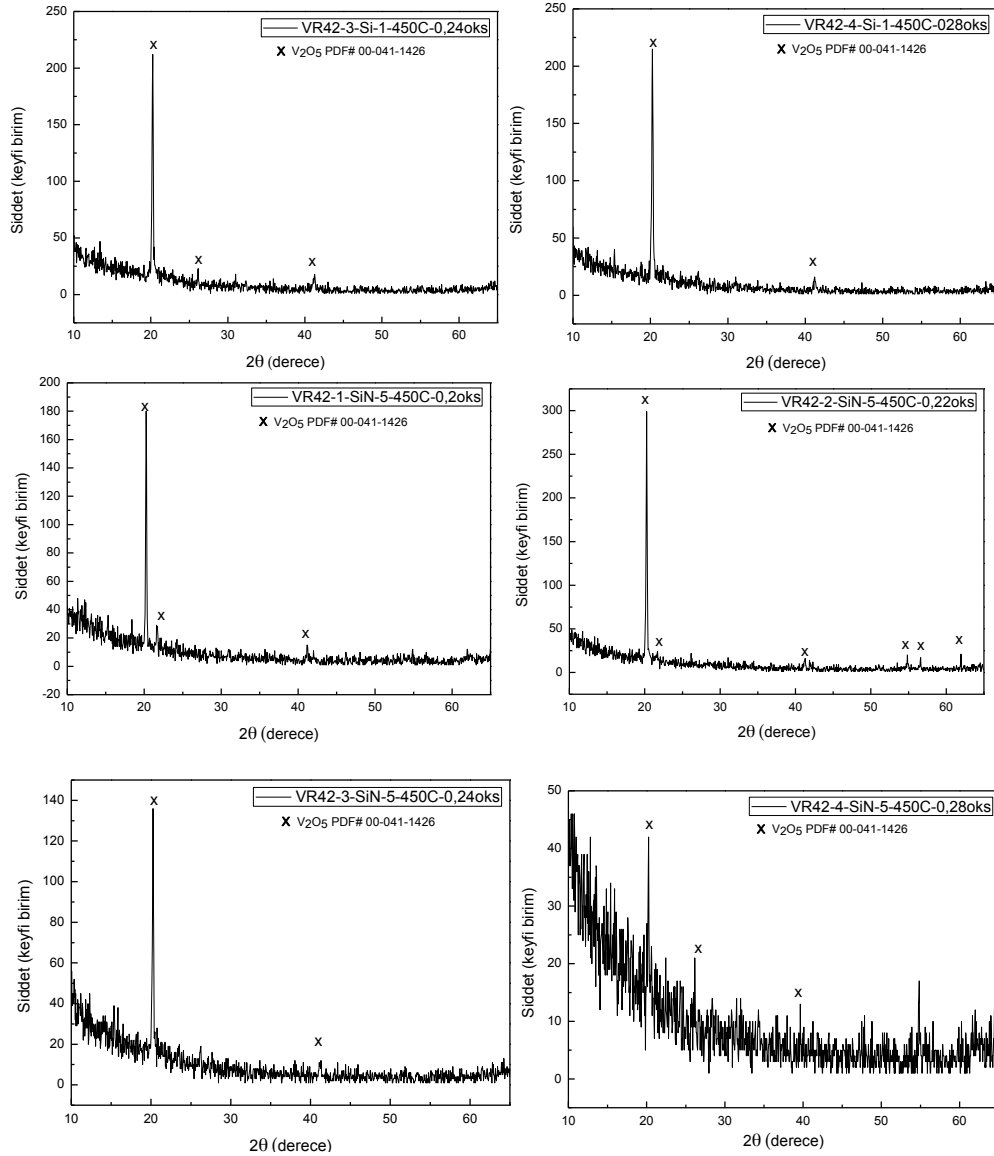
Şekil 4.41. Numunelerin ısı işlem öncesi XRD sonuçlarıdır

4.10.1. VR42 serisi 450⁰C de Isıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonu

Numuneler üretim planlamasında da belirtildiği üzere 4 farklı oksijen oranında üretilmiş olup 2 farklı altlık üzerine büyütülmüştür. 450⁰C de ısı işlem yapılan numunelerin XRD sonuçları aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.42 VR42 serisi 450⁰C de ısı işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur

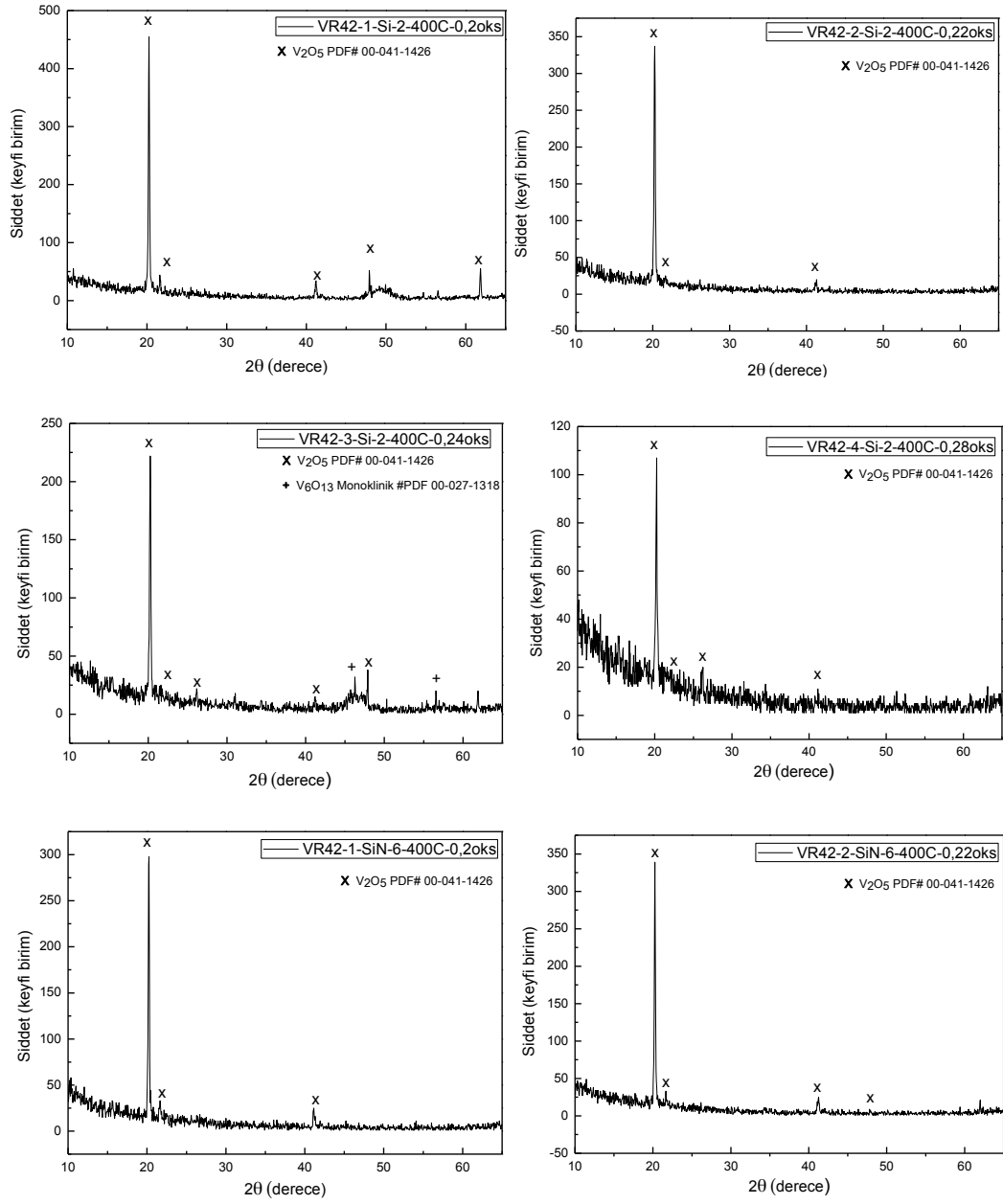


Şekil 4.42 (Devam) VR42 serisi 450⁰C de ısıtılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur

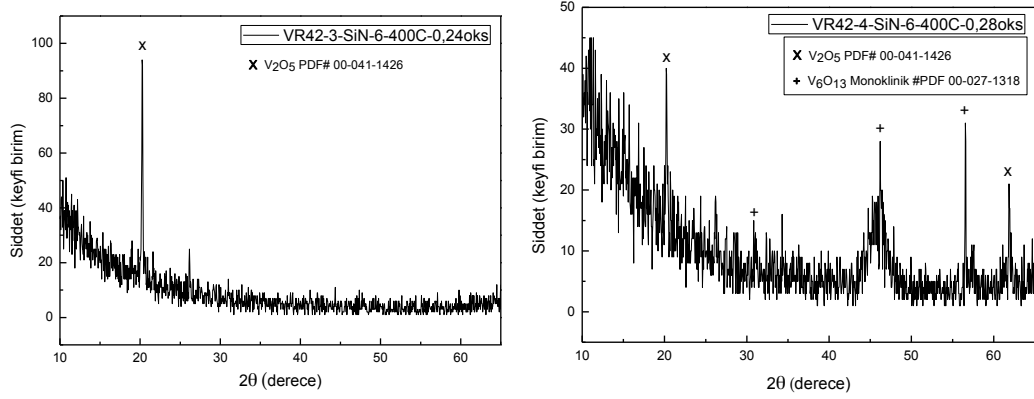
Numunelerin tamamı V₂O₅ fazını belirgin şekilde göstermektedir. Ancak aralarında kristallenme farkı vardır. 450⁰C de tavlama yapıldığında SiO₂ altlık üzerine büyütülen numunelerde 4/0,22 oranında Ar/O₂ oranına sahip numunede düşük kristallenme olurken serini geri kalanında benzer kristallenme olmuştur. Buna karşın SiN üzerine büyütülmüş numunelerde 4/0,22 oranında üretilmiş numuneler en iyi kristallenmeyi göstermektedir.

4.10.2. VR42 serisi 400⁰C de ısı̇l işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonu

Numuneler üretim planlamasında da belirtildiği üzere 4 farklı oksijen oranında üretilmiş olup 2 farklı altlık üzerine büyütölmüştür. 400⁰C de ısı̇l işlem yapılan numunelerin XRD sonuçları aşağıda verilmiştir.

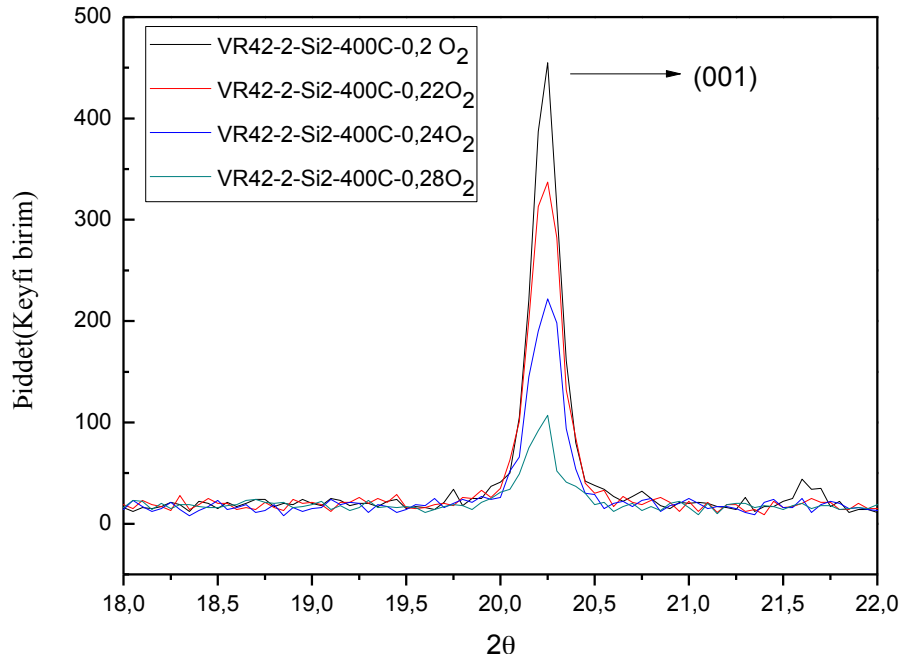


şekil 4.43. VR42 serisi 400⁰C de ısı̇l işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur



Şekil 4.43(Devamı) VR42 serisi 400⁰C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur

Numuneler PDF#00-041-1426 PDF numaralı V₂O₅ Fazını içermektedir. Orthorombik yapıda olan bu faz genellikle ısıl işlem sonrasında oluşur ve en kararlı vanadyum oksit fazıdır. 4/0,28 Ar/O₂ oranına sahip SiN altlık üzerine büyütülmüş numunede Yüksek oranda V₆O₁₃ fazı oluştuğu görülmektedir.



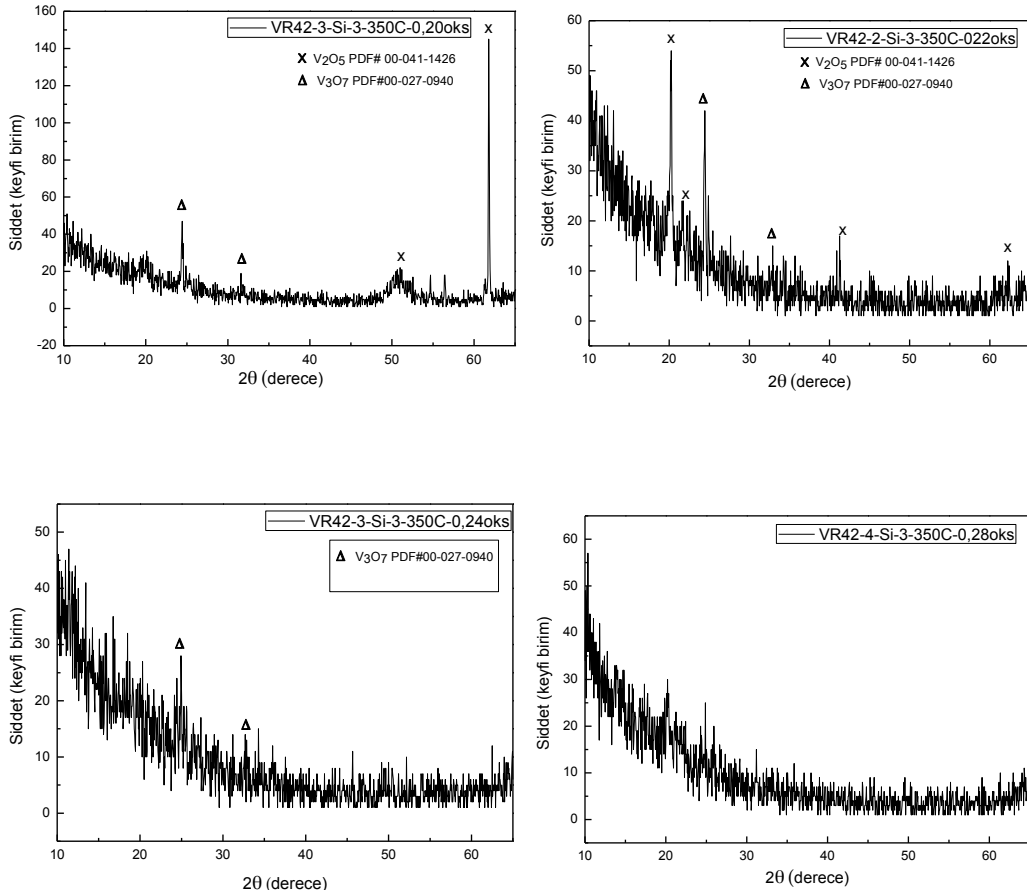
Şekil 4.44. 400⁰C oksijen oranına göre numunelerin (001) pikleri karşılaştırması

Grafikte görülen pik V₂O₅ (PDF#00-041-1426) fazının en yüksek şiddetli piki olan (001) pikidir. SiO₂ altlık üzerine kaplanmış olan numuneler arasında şiddet karşılaştırması yapılmıştır. Numuneler vakum altında 400⁰C de aynı şartlarda tavllanmış olmasına rağmen düşük oksijen oranında üretilmiş olan numunenin tavlama sonucunda daha iyi kristallendiği görülmektedir.

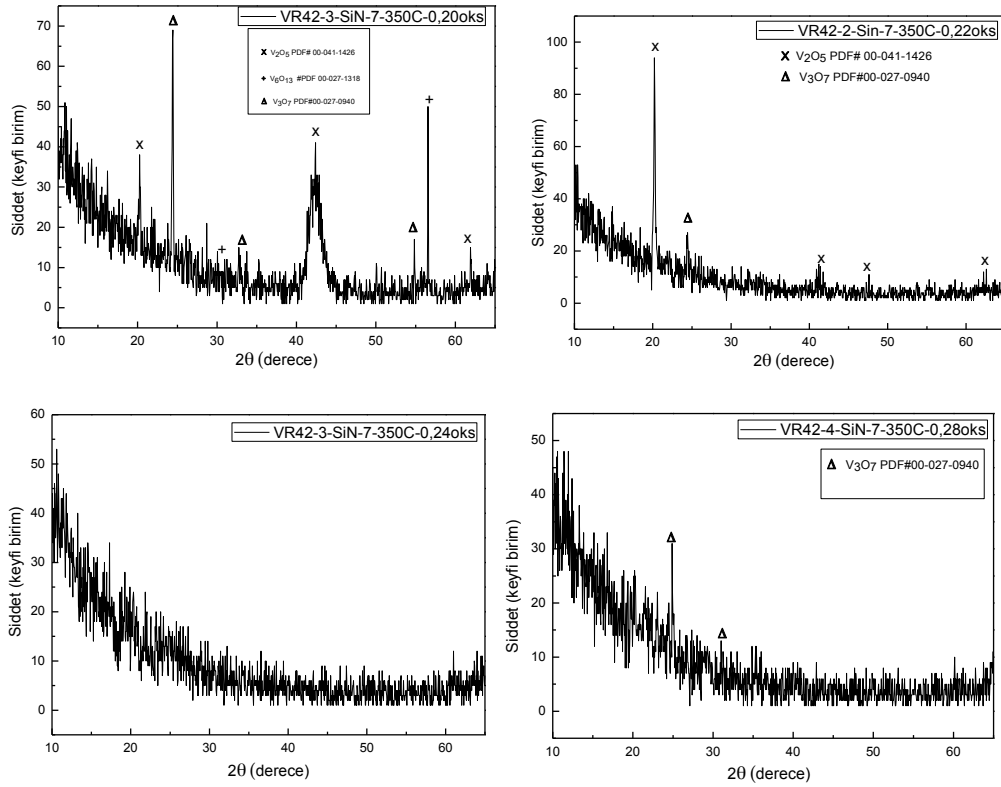
Aynı ilişki SiN Üzerine kaplanan numunelerde görülmemektedir. O,22/4 sccm oksijen ile üretimi yapılan numune en yüksek seviyeli kristallenmeyi göstermiştir. Ayrıca 0,24/4 sccm ve fazlası oksijen ile üretilmiş numunelerin bu sıcaklıkta iyi kristallenmediği görülmektedir.0,28/4 sccm oranında üretilmiş numunede yüksek miktarda V_6O_{13} fazı tesbit edilmiştir.

4.10.3. VR42 serisi 350⁰C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonu

Numunelerin tamamı aynı çember içinde aynı anda ısıl işleme tabi tutulmuştur. Toplam 1 saat 350⁰C sıcaklıkta kalması sağlanmıştır.



Şekil 4.45. VR42 serisi 350⁰C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur



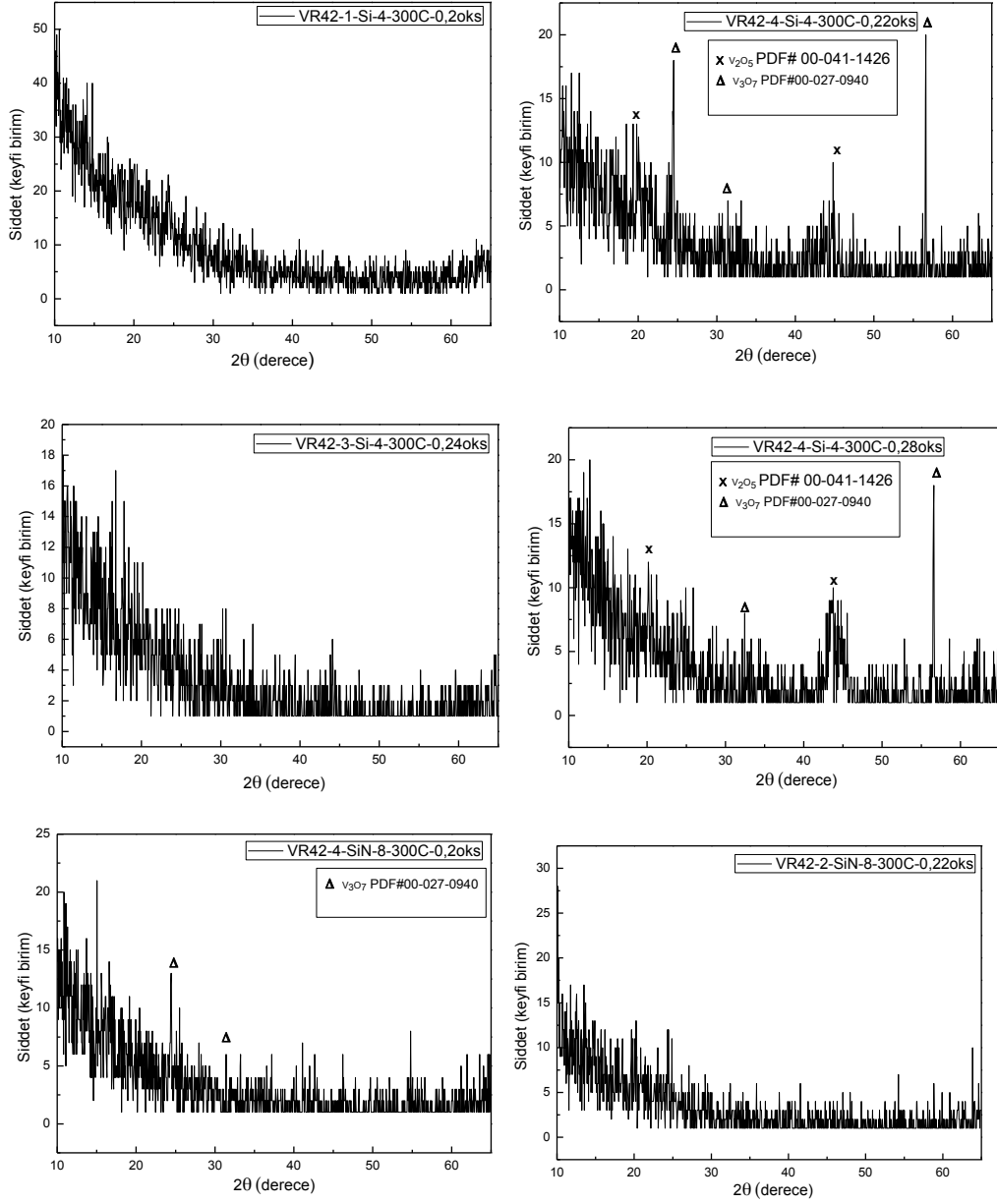
Şekil 4.45(Devam) VR42 serisi 350⁰C de ısıl işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur

SiO₂ altlık kullanılan numuneler 350⁰C de ısıl işlem gördüklerinde baskın faz V₃O₇ olarak ortaya çıkmaktadır. Üretimdeki oksijen oranı arttıkça kristal kalitesi düşmekte ve 4/0,28 O₂/Ar oranında tamamen amorf olarak gözlenmektedir. 4/0,22 ve 0,2 oranında oksijen atmosferinde üretilmiş numunelerde V₂O₅ ve V₃O₇ fazları aynı anda gözlemlenmektedir. 0,22/4 gaz akış oranındaki numunede maksimum kalitede kristallenme vardır.

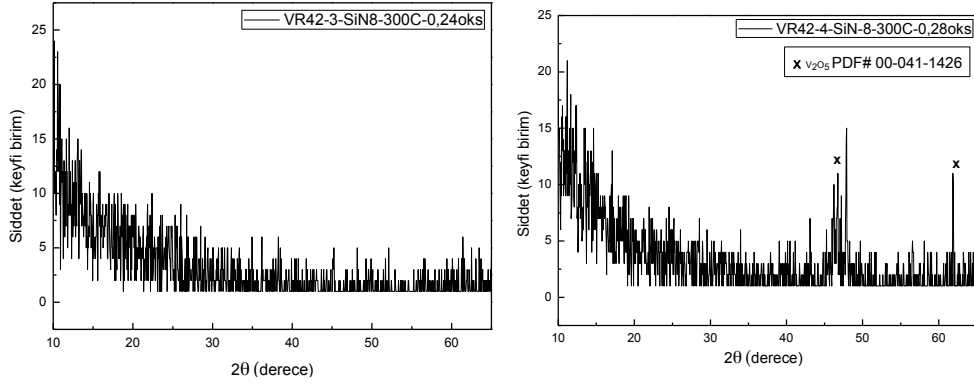
SiN altlıklı numunelerde 0,2/4 O₂/Ar oranında üretilmiş numunede V₂O₅, V₃O₇ ve V₆O₁₃ fazı aynı anda gözlemlenmektedir. Bu sıcaklıkta SiN üzerine kaplanmış numunelerde en kolay ortaya çıkan faz V₃O₇ fazıdır. Beklenildiği üzere en düşük oksijen oranında V₆O₁₃ biraz daha artarsa V₃O₇ daha artarsa V₂O₅ ortaya çıkmaktadır. Deney literatürle uyumlu olarak davranmaktadır.

4.10.4. VR42 serisi 300⁰C de ısıt işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonu

Numunelerin tamamı aynı çember içinde aynı anda ısıt işleme tabi tutulmuştur. Toplam 1 saat 300⁰C sıcaklıkta kalması sağlanmıştır.



Şekil 4.46. VR42 serisi 300⁰C de ısıt işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur



Şekil 4.46(Devam) VR42 serisi 300⁰C de ısıt işlem yapılmış numunelerin XRD karakterizasyonudur

SiO₂ ve SiN altlıklar üzerine büyütülmüş numunelerde Vanadyum oksitin kristallenme kalitesi iyice düşmüştür. 0,22 ve 0,28/4 O₂/Ar oranlarında SiO₂ numunelerin kristallendiği gözlemlenmektedir. V₂O₅ ve V₃O₇ fazları aynı anda ortaya çıkmıştır. SiN altlık üzerine büyütülen numunelerde ise kristal kalitesi çok daha düşük olmasına ramen 0,2/4 O₂/Ar akış oranında V₃O₇, 0,24/4 O₂/Ar akış oranında da V₂O₅ fazı açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.27. Tüm ısıt işlemler sonrası ortaya çıkan fazların genel tablosudur.

Sample	Ar/O ₂ Ratio (sccm)	Isıl işlem öncesi fazlar	Isıl işlem sonrası fazlar	Isıl işlem sıcaklığı	Süre
VR42-1-Si-1	4/0,2	Amorf	V ₂ O ₅	450 ⁰ C	76 dk
VR42-1-Si-2	4/0,2	Amorf	V ₂ O ₅	400 ⁰ C	75 dk
VR42-1-Si-3	4/0,2	Amorf	V ₂ O ₅ ve V ₃ O ₇	350 ⁰ C	79 dk
VR42-1-Si-4	4/0,2	Amorf	Amorf	300 ⁰ C	74 dk
VR42-1-SiN-5	4/0,2	Amorf	V ₂ O ₅	450 ⁰ C	76dk
VR42-1-SiN-6	4/0,2	Amorf	V ₂ O ₅	400 ⁰ C	75 dk
VR42-1-SiN-7	4/0,2	Amorf	V ₂ O ₅ , V ₃ O ₇ ve V ₆ O ₁₃	350 ⁰ C	79 dk
VR42-1-SiN-8	4/0,2	Amorf	V ₃ O ₇	300 ⁰ C	74dk
VR42-2-Si-1	4/0,22	Amorf	V ₂ O ₅	450 ⁰ C	76 dk
VR42-2-Si-2	4/0,22	Amorf	V ₂ O ₅	400 ⁰ C	75 dk
VR42-2-Si-3	4/0,22	Amorf	V ₂ O ₅ ve V ₃ O ₇	350 ⁰ C	79 dk
VR42-2-Si-4	4/0,22	Amorf	V ₂ O ₅ ve V ₃ O ₇	300 ⁰ C	74 dk
VR42-2-SiN-5	4/0,22	Amorf	V ₂ O ₅	450 ⁰ C	76dk
VR42-2-SiN-6	4/0,22	Amorf	V ₂ O ₅	400 ⁰ C	75 dk
VR42-2-SiN-7	4/0,22	Amorf	V ₂ O ₅ ve V ₃ O ₇	350 ⁰ C	79 dk
VR42-2-SiN-8	4/0,22	Amorf	Amorf	300 ⁰ C	74dk
VR42-3-Si-1	4/0,24	Amorf	V ₂ O ₅	450 ⁰ C	76 dk
VR42-3-Si-2	4/0,24	Amorf	V ₂ O ₅ ve V ₆ O ₁₃	400 ⁰ C	75 dk
VR42-3-Si-3	4/0,24	Amorf	V ₃ O ₇	350 ⁰ C	79 dk
VR42-3-Si-4	4/0,24	Amorf	Amorf	300 ⁰ C	74 dk
VR42-3-SiN-5	4/0,24	Amorf	V ₂ O ₅	450 ⁰ C	76dk
VR42-3-SiN-6	4/0,24	Amorf	V ₂ O ₅	400 ⁰ C	75 dk
VR42-3-SiN-7	4/0,24	Amorf	Amorf	350 ⁰ C	79 dk
VR42-3-SiN-8	4/0,24	Amorf	Amorf	300 ⁰ C	74dk
VR42-4-Si-1	4/0,28	Amorf	V ₂ O ₅	450 ⁰ C	76 dk
VR42-4-Si-2	4/0,28	Amorf	V ₂ O ₅	400 ⁰ C	75 dk
VR42-4-Si-3	4/0,28	Amorf	Amorf	350 ⁰ C	79 dk
VR42-4-Si-4	4/0,28	Amorf	V ₂ O ₅ ve V ₃ O ₇	300 ⁰ C	74 dk
VR42-4-SiN-5	4/0,28	Amorf	V ₂ O ₅	450 ⁰ C	76dk
VR42-4-SiN-6	4/0,28	Amorf	V ₂ O ₅ ve V ₆ O ₁₃	400 ⁰ C	75 dk
VR42-4-SiN-7	4/0,28	Amorf	V ₃ O ₇	350 ⁰ C	79 dk
VR42-4-SiN-8	4/0,28	Amorf	V ₂ O ₅	300 ⁰ C	74dk

5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. 20 nm ve 100 nm de Oksijen Taraması Sonuçları

20 nm de yapılan ilk üretimlerin amacı sıçrama hızının belirlenmesi ve yapılacak 100 nm üretimleri için basamak oluşturmaya idi. Ancak 20 nm lik numunelerin üretimi sonucunda elektiriksel karakterizasyonu yapıldığı zaman mikrobolometre üretimine uygun elektiriksel özelliklere sahip numune üretilebileceği gözlemlenmiştir ve tarama daha da detaylandırılmıştır. Sonradan uygun aralık olan 0,36-0,4/4 O₂/Ar oranına sahip numunelerin üretiminde tekrarlanabilirlik denenerek sürece devam edilmiştir. Yapılan XRD ve Raman analizleri sonucu filmler XRD amorf olarak karakterize edilmiştir. Filmlerin aşırı ince olmaları dolayısıyla karakteristik pik elde edilemediği düşünülmüştür. Sorunun 100 nm filmler üretildiğinde devam etmeyeceği öngörülmüştür, Ancak yine karakteristik pik bulunamamıştır. Bu sonuçlar göz önüne alındığında kalınlık artışı da karakterizasyon sağlamadığından filmlerin nano taneli olmasından dolayı XRD analizinde pik bulunamadığı düşünülmüş ve buna uygun yeni süreç belirlenmiştir. Süreç daha önceden üretilmiş tekrarlanabilirliği olan numunelere ısı işlem yapmak ve tane büyümesi ile XRD karakterizasyonu yapıp yapılamayacağını görmektir.

5.2. 100 nm Filmler Farklı Atmosferlerde Isıl İşlem Yapılması

İlk yapılan ısı işlemin temel amacı değişik atmosferlerde numunelerin ısı işleme nasıl tepki verdiğini görmek ve daha sonra yapılacak ısı işlem süreçlerini elde edilecek sonuçlara göre planlamaktır.

Numunelerin iletkenlikleri tavlama işlemi sonrasında 10 kat artmıştır. Bu istenen bir sonuç değildir. Numuneler vakum çemberi içerisinde tavlansmıştır ve ortaya çıkan fazlar genellikle VO, VO₂ ve V₂O₅ dir.

AFM analizlerini bize gösterdiği yukarıda da görüldüğü üzere numunelerin tane boyutunun aşırı küçük olmasından dolayı XRD karakterizasyonu yapılamadığıdır. Isıl işlemle tane büyümesi sağlanırsa numunelerin fazları tesbit edilebilmektedir. Numuneler ısı işlem sonucunda çok çeşitli fazlar ortaya çıkarmışlar ve bu ısı işlem kontrolünün çok hassas yapılması gerektiğin ortaya çıkarmıştır.

Isıl işlem numuneleri değerlendirildiğinde tüm numunelerde beklenildiği üzere ısı işlem sonucunda ortalama tane boyutu artmış ve ortalama yüzey pürüzlülüğü azalmıştır. Numuneler azot ortamında 400⁰C’de sırasıyla 150 ve 120 dakika süreyle ısı işleme tabi tutulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde SiN altlık üzerine yapılan kaplamalarda elektriksel özellikler açısından 120 dakika ile 150 dakikalık ısı işlemler arasında bir fark oluşmadığı gözlemlenmiştir. Si altlıklarda ise 150 dakikalık ısı işlem elektriksel dirençte (R) daha da fazla yükselmeye sebep olmuştur. Isıl işlem sonuçları değerlendirildiğinde iletkenlik değerleri ve XRD sonuçları birbirine paralellik göstermektedir.

Yapılacak ısı işlemlerde oksijen atmosferinde ısı işlem yapılacaksa süre kısa azot ortamında yapılacaksa uzun tutulabileceği anlaşılmıştır. Gurubumuz tarafından daha önce yapılan çalışmalarda vakum çemberleri içerisinde değil normal sinterleme fırınlarında iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bunun üzerine yeni bir ısı işlem tasarlayıp bunu uygulayabilecek bir fırın yapma kararı alınmıştır. Numunelerin karakterizasyon kolaylığı ve numunelerin ısı işleme daha iyi yanıt vermeleri için kalınlığı 150 nm ye çıkarma kararı alınmıştır. Turbo moneküler pompa arızasından dolayı çember değiştirilmiştir. Bu yüzden yeni oksijen taraması yapılmalıdır. Son bölümde 150 nm de üretilmiş numunelerin vakum altında yeni tasarlanan fırın ile ısı işlemleri yapılmış ve sonuçları verilmiştir.

Isıl işlem planlaması yapılırken 3 tür inceleme yapılabilecek şekilde planlama yapılmıştır.

- 1-Altılık etkisi(SiO₂ ve SiN)
- 2-Üretim oksijen oranı etkisi (4/0,2-4/0,22-4/0,24-4/0,28)
- 3-Isıl işlem sıcaklığı etkisi(300-350-400-450⁰C)

5.3. Yapılan son ısıl işlem sonucu elde edilen bilgiler

Yapılan ısıl işlem sonucunda daha önce vakum altında yapılan ısıl işlemlerde elde edilen VO₂ fazı elde edilememiştir. Bunun iki olası sebebi olabilir. Tasarım bölümünde fırın sorunlarında bahsi geçtiği üzere kullanılan grafit conta iyi izolasyon sağlayamamaktadır ve süreç boyunca vakum pompası çalıştırıldığı için dışarıdan havayı emerek sürekli bir oksijen sirkülasyonu sağlamış ve numunenin normalden çok daha fazla oksijen ile reaksiyona girmesine sebep olmuş olabilir.



Şekil 5.1. Fırın genel görünümü ve elemanları

İkinci olası sebep ise fırının aşırı yavaş soğuması ve kutu tipi olduğu için 200⁰C nin altına düşmeden fırın kapaklarının açılmaması sebebiyle numunelerin alınmadan fırın içerisinde soğumayı beklemesidir. İşlem bittikten sonra numuneler 3 saat boyunca ortalama 300⁰C sıcaklıkta fırın soğumasını beklemektedir. Bu bekleme süresi sonucunda numuneler V₂O₅ fazını gösteriyor olabilir.

Elimizdeki mevcut fırının yukarıda bahsedilen sorunlarının çözümü için yeniden restore edilmesi ve tasarım değişikliklerine gidilmesi şarttır. Yapılabilecek iki olası tasarım değişikliği vardır. İlki fırını daha hızlı soğutmak için içerisine soğutma sistemi kurmaktır. Bu uygulamada zor ve maliyet arttırıcı bir yöntem olup mantıksızdır. Kurulan soğutma sistemi yine refrakter malzemeleri aşırı hızlı soğutup çatlamaya sebep olacaktır. Ayrıca soğutmada kullanılacak bakır borular fırın içerisine katışkı malzeme getirecek hemde yüksek genleşme katsayısından dolayı kolayca termal yorulmaya uğrayıp deforme olacaktır. Tek seçenek fırın sıcak iken numuneyi almaya imkan veren bir iç çember tasarımına gitmektir. Bunu yoluda ilk tasarımı tarafımdan yapılan boru tipi bir fırın içerisine fırından bağımsız bir iç çember koyarak yüksek sıcaklığa çıkarılabilir bir çember yapmaktır. Bu doğrultuda fırın geliştirilmesi işlemine devam edilirse sorun çözülebilir.

Isıl işlem sonuçları literatür sonuçlarındada uygun olarak 400⁰C ve 450⁰C aralığında maksimum kristallenme sağlamıştır. Daha sonra yapılacak taramalarda bu aralık taranırsa daha hassas şekilde ısıl işlem sıcaklığı belirlenebilir.

Yapılan ısıl işlemlerin sonucunda ortaya çıkan numunelerin hiçbiri mikrobolometre uygulamalarına uygun değildir. Hedeflenen ısıl işlem tezde detaylı şekilde anlatılan fırın problemlerinden dolayı yapılamamıştır.

Fırının tasarımı bittikten sonra sistemde bazı sorunlarla karşılaşmıştır. İlk olarak gaz girişleri bağlantılar ve tüm elemanların pinömatik parçalar olduğundan emin olunmalıdır. Sistem bu noktalardan çok kolay kaçak yapabilmektedir. Bunun sonucunda vakum muhafazası ya da gerekli gaz ortamının sağlanması konusunda ciddi problemlere sebep olmaktadır. Kullanılan tüm çelik veya pirinç bağlantı elemanlarının arasına teflon sarılarak izolasyon garanti altına alınmalıdır. Normal

şartlarda pinömatik ekipmanların hiçbirinde teflon kullanılmaz ancak sistemin üst kısmındaki bağlantı elemanları pinömatik değildir.



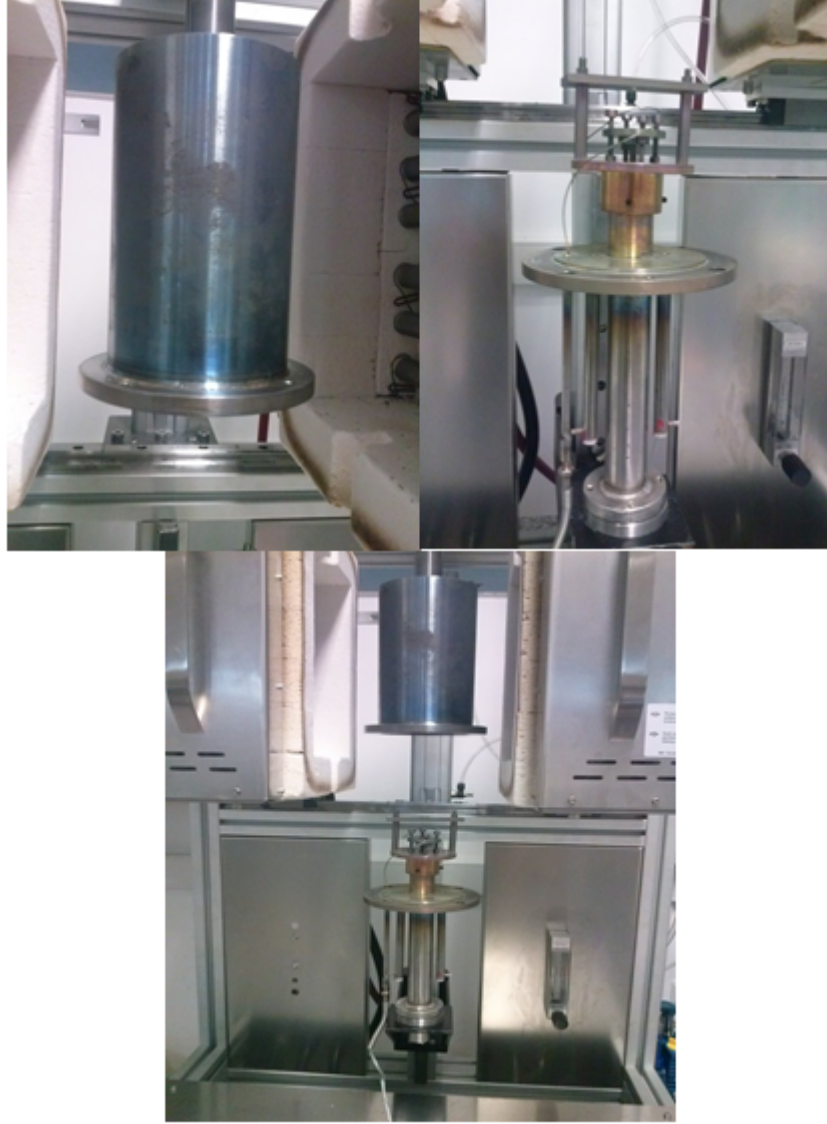
Şekil 5.2. Gaz girişleri ve bağlantı elemanları

Yüksek sıcaklıkta çalışan çemberler için en büyük kaçak noktası çemberin birleşim noktasıdır. Normalde çemberler bu kadar yüksek sıcaklık görmedikleri için 300⁰C kadar dayanıklı viton contalar çok yüksek vakum sızdırmazlığı performansı sağlamaktadır. Ancak bu tip çemberin 700⁰C ye kadar ısındığı ortamlarda grafit conta tek seçenektir. Grafit contalar çok kolay deforme olur ve vakum sızdırmazlık performansları hiç iyi değildir. Ayrıca içeriye yüksek akış oranlarında gaz verilerek deney yapıldığında çember kapağı açılabilir.



Şekil 5.3. Çemberi hareket ettiren pinömatik sistem

Çemberi açıp kapatan pinömatik sistem 3 bar ya da daha üzerinde çalıştırılırsa fırının yapısal elemanlarına zarar verme riski ortaya çıkar. Bu yüzden çemberi daha yüksek basınçla kapatmak söz konusu olamaz. Çözüm için çemberin etrafına vida takılmıştır. Çember yüksek sıcaklıkta çalıştığı için vidalar korozyona uğramıştır ve açılan kılavuz noktalarına sıkışmaktadır. Çözüm hala aranmaktadır.



Şekil 5.4. Çember ana girişi, conta yuvası ve kılavuz delikleri

Sistem kullanılan contalar ve kablo girişleri sebebiyle ciddi vakum kaçak noktalarına sahiptir. Bunu temel iki sonucu; düşük vakum seviyelerine inememek ve pompanın sürekli ısıtım işlem boyunca çalışması gerekliliğidir. Pompa sürekli

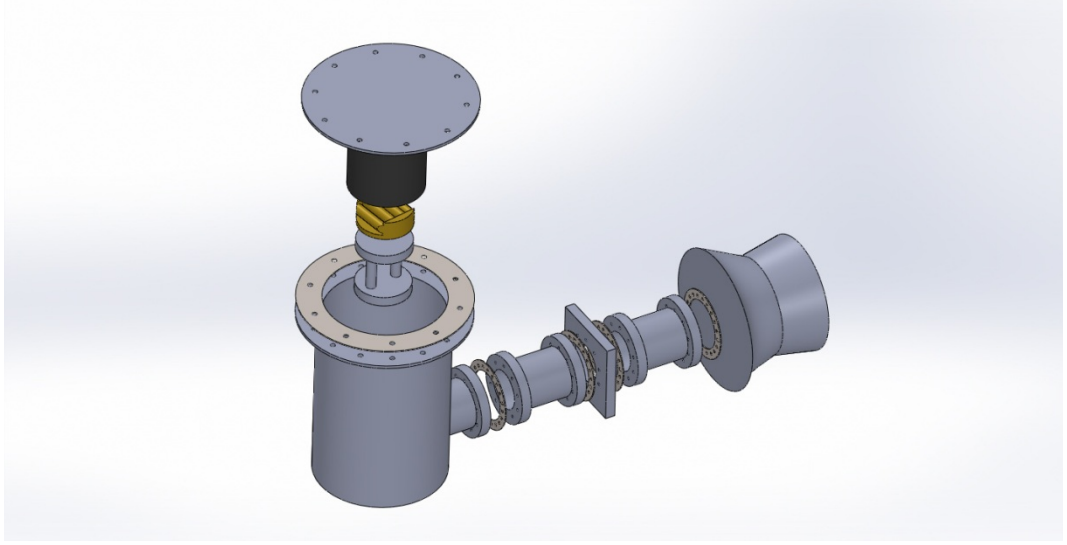
çalıştığı için 30 dakikadan uzun çalışmalarda yağ yakma ve egzoz gazı çıkarma problemleri olmaktadır. Egzoz gazı bağlanan 1 adet boru ile dışarı atılabilir ancak pompa çemberin içinden gelen sıcak havayı çekerse iç kısmındaki dönen mekanizmaların tamamı bozulur. Bu sorunun çözümüne yönelik bir adet soğutma kolonu yapılmış ve pompa ile çember arasına konularak pompanın içeriden emdiği gazın soğutulduktan sonra pompaya girmesi sağlanmıştır.



Şekil 5.5. Pompanın emme bölümüne eklenen soğutma kolonu

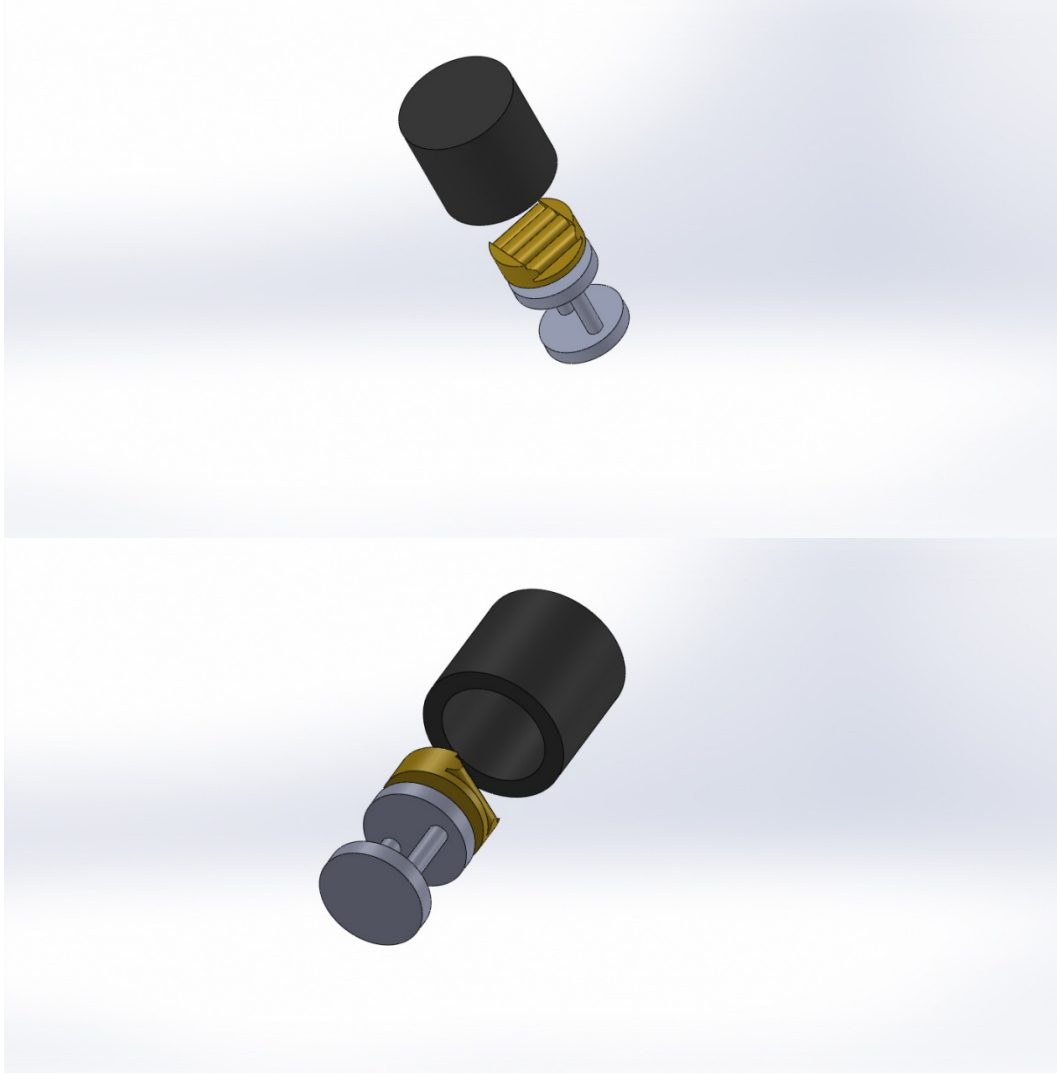
Fırın vakum ortamı haricinde gaz atmosferlerinde düzgün bir şekilde çalışmaktadır. İçeri gaz verildiğinde vakum ortamına göre ısı iletimi içerideki termokupl'a ve numuneye daha kolay olacağı için çok daha hızlı ısınma ve soğuma sağlamak mümkün olacaktır.

Vakumda yapılacak ısı işlemler için yeni yapılan tasarım ile problemler çözülmüştür. Yapılan yeni tasarımda dışarıdan çemberin tamamı değil sadece numunelerin üzerine konulduğu metal yada seramik parça ısıtılarak numunelere tek yönlü ve homojen ısı iletimi sağlanarak sorun çözülebilir.



Şekil 5.6. Yeni ısıtım fırını tasarımı

Fırın tamamen vakum çemberi mantığı ile tasarlanmış genel amaçlı bir vakum fırınıdır. Kullanılacak pompanın özelliğine göre pompanın ara bağlantı noktasına konulan basınç kontrolü sağlayan kelebek valf iptal edilebilir. Sistemin genel görünümü yukarıdaki gibidir. Vakum altında veya hassas gaz kontrollü şekilde ısıtım işlemleri yapılmak isteniyorsa bu şekilde bir tasarım yapmaktan başka çare yoktur.



Şekil 5.7. Isıtıcı tasarımı ve detaylı görünümü

Yukarıdaki şekilde çember içerisindeki ısıma sisteminin 3 boyutlu modeli görülmektedir. Alttaki beyaz parça geniş ve gidiş olmak üzere 2 adet soğutma borusundan oluşan ve üstüne oturan filament sarılmış durumdaki ana ısıtıcı elemana giden kablo sistemini soğutan ve işlem bittikten sonra çabuk soğuma sağlayan basit bir soğutma sistemidir. Dışarıya kurulacak olan bir soğutma sistemi aracılığıyla içinde soğuk su dolaştırılarak sistemin sıcaklık dengesi korunacaktır.

Yukarıdaki sarı parça elle yapılmış tungsten filament sarılı bir tür radyal ısıtıcı sistemidir. Uygulanan akım ve soğutma sistemi kontrolü ile üzerindeki metal ya da seramik malzemeyi (uygulama sıcaklığına ve atmosfere göre seçilecek) ısıtarak nuunelerin homojen olarak ısıtılmasını sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] V.Yu. Zerov, V. G. Malyariv, I. A. Khrebtov, "Dependence of current 1/f noise of VO_x films on their phase composition and structure", *Noise in Physical Systems and 1/f Fluctuations(ICNF)* (2001)
- [2] R.T. Rajendra Kumar, B. Karunakaran, D. Mangalaraj, Sa.K.Narayandass, P.Manoravi, M.Joseph, Vishnu Gopal. R.K. Madaria. J.P. Singh, " Room temperature deposited vanadium oxide thin films for uncooled infrared detectors", *Material Research Bulletin*, 38, 1235-1240, (2003)
- [3] Ramis Mustafa Öksüzoğlu, Pınar Bilgiç, Mustafa Yıldırım, Okan Deniz, "Electrical and structural properties of pulsed dc reactive sputtered amorphous-nanocrystalline vanadium oxide thin films", *Optics & Laser Technology*, 48, 102-109, (2013)
- [4] B. G. Chae, D. H. Youn, H. T. Kim, S. Maeng, and K. Y. Kang, "Fabrication and Electrical Properties of Pure VO₂ Phase Films", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 44, No. 4, 884-888, (2004)
- [5] Nguyen Chi-Anh, Sung Moon," Excess noise in vanadium tungsten oxide bolometric material", *Infrared Physics & Technology*, 50,38-41, (2007)
- [6] H. D. Xiong, Student Member, IEEE, D. M. Fleetwood, Fellow, IEEE, B. K. Choi, Member, IEEE, and Andrew L. Sternberg, Student Member, IEEE, "Temperature Dependence and Irradiation Response of 1/f-Noise in MOSFETs", *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 49, 6, (2002)
- [7] B.G. Chae, D. H. Youn, H. T. Kim, S. Maeng, and K. Y. Kang, "Fabrication and Electrical Properties of Pure VO₂ Phase Films", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 44, No. 4, 884-888, (2004)
- [8] P. Sakalas, H. Zirath, A. Litwin and M. Schröter, "On-Wafer Low Frequency Noise Investigation of the 0.35 µm n And p Type Mosfets, Dependence Upon the Gate Geometry", *International Conference on Noise in Physical Systems and 1/f Noise (ICNF)*, 157-160, (2001)
- [9] Yuqiang Lv*, Ming Hu, Miao Wu, Zhigang Liu, "Preparation of vanadium oxide thin films with high temperature coefficient of resistance by facing targets d.c. reactive sputtering and annealing process", *Surface & Coating Technology*, 201, 4969-4972, (2007)

- [10] Sihai Chen, Jianjun Lai,* Jun Dai, Hong Ma, Hongchen Wang, and Xinjian Yi “Characterization of nanostructured VO₂ thin films grown by magnetron controlled sputtering deposition and post annealing method” Wuhan National Laboratory for Optoelectronics (WNLO), Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, People’s Republic of China(2008)
- [11] Jang Woo Lee, Su Ryun Min, Han Na Cho, Chee Won Chung □ Effect of O₂ concentration on metal–insulator transition properties of vanadium oxide thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-Dong, Nam-Ku, Incheon 402-751, Korea(2007)
- [12] Watanabe, D., Andersson, B., Gjønnes, J., Terasaki, O., “Determination of structure factors of disordered vanadium monoxide crystals by the intersecting- Kikuchi-line and critical-voltage methods”, *Acta Crystallographica Section A*, 30, 772–776, (1974).
- [13] Kucharczyk D., Niklewski, T., “Accurate X-ray determination of the lattice parameters and the thermal expansion coefficients of VO₂ near the transition temperature”, *Journal of Applied Crystallography*, 12, 370–373, (1979).
- [14] V. Yu. Zerov, Yu. V. Kulilov, V. G. Malyarov, I. A. Khrebtov, I. I. Shaganov, E.B. Shadrin, ” Vanadium Oxide Films with Improved Characteristic for IR Microbolometric Matrices”, *Technical Physics Letter*, Vol:25 No:5, 378-380, (2001)
- [15] Yong-Hee HAN, In- Hoon CHOI,” Fabrication of a Surface Micromachined Uncooled Microbolometer Based on the V₂O₅/V/V₂O₅ Sandwich Structure”, *Journal of the Korean Physical Society*, 45, 6, (2004)
- [16] Changhong Chen*,Xinjian Yi,Xingrong Zhao,Bifeng Xiong, “Characterization of VO₂-based uncooled microbolometer linear array”, *Sensors and Actuators A*,90,212-214, (2001)
- [17] N Bahlawane,D, L,”Vanadium Oxide Compounds: Structure,Properties, and Growth from the Gas Phase” 10.1002/cvde.201400057
- [18] Kosuge, K., Kachi, S., Nagasaki, H., Minomura, S., “Phase Transition in V₆O₁₃”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 20, 178, 1965.

- [19] Lopez, R., Haynes, T.E., Boatner, L.A., Feldman, L.C., Haglund, J.R.F. "Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles", *Phys. Rev. B.*, 65, 1–5, **(2002)**.
- [20] Borek, V.N.M., Qian, F., "Pulsed laser deposition of oriented VO₂ thin films on R-cut sapphire substrates", *App. Phys. Lett.*, 63, 3288–3290, 1993.
- [21] Schlag, H.J., Scherber, W., "New sputter process for VO₂ thin films and examination with MIS-elements and C-V-measurements", *Thin Solid Films*, 366, 38–31, **(2000)**.
- [30] Wentzcovitch, R.M., Schulz, W.W., Allen, P.B., "VO₂: Peierls or Mott-Hubbard. A view from band theory", *Phys. Rev. Lett.*, 72, 3389–3392, **(1994)**.
- [31] Eyert, V., "The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach," *Annalen der Physik*, 11, 650–704, **(2002)**.
- [32] Jerominek, H., Pikard, F., Vincent, D., "Vanadium oxide films for optical switching and detection", *Opt. Eng.*, 32, 2092–2099, **(1993)**.
- [33] Subrahmanyam, A., Bharat, Y., Reddy, K., Nagendra, L., "Nano-vanadium oxide thin films in mixed phase for microbolometer applications", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 2008.
- [34] Subrahmanyam, A., Bharat, Y., Reddy, K., Nagendra, L., "Nano-vanadium oxide thin films in mixed phase for microbolometer applications", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 2008.
- [35] Pan, M., "Properties of VO₂ thin film prepared with precursor VO(acac)₂", *J. of Crys. Grow.*, 265, 121–126, 2004.
- [36] Venkatasubramanian, C., Horn, M.W., Ashok, S., "Ion implantation studies on VO_x films prepared by pulsed dc reactive sputtering," *NuclearInstrument Methods Physical Research B*, 267, 1476–1479, 2009.
- [37] Khan, K.A., Khan, M.S.R., "Preparation and properties of vanadium dioxide thermochromic thin films", *Pramana*, 38, 389–396, 1992.
- [38] Robert B Darling, Shiho Iwanaga, " Structure, properties, and MEMS and microelectronic applications of vanadium oxides" , *Sādhanā*, 34, part 4, 531-542, **(2009)**

- [39] N. J. Podraza, B. D. Gauntt, M. A. Motyka, E. C. Dickey, and M. W. Horn, "Electrical and optical properties of sputtered amorphous vanadium oxide thin films", *Journal of Applied Physics*, 111, 073522, (2012)
- [40] Yong-Hee HAN, In- Hoon CHOI, "Fabrication of a Surface Micromachined Uncooled Microbolometer Based on the $V_2O_5/V/V_2O_5$ Sandwich Structure", *Journal of the Korean Physical Society*, 45, 6, (2004)
- [41] Yin Dachuan, Xu Niankan, Zhang Jingyu and Zheng Xiulin, "Vanadium dioxide films good electrical switching property", *Journal of Physics D*, 29, 1051-1057, (1996)
- [42] Bryan Douglas Gaunnt, "The nano-composite of vanadium oxide thin films for use in infrared microbolometers", *Doctor of Philosophy, The Pennsylvania University*, (2011)
- [43] Ogeday Çapar, "Structural and electrical characterization of nano sized vanadium oxide thin films", *Master of Science Thesis, Anadolu University*, (2010)
- [44] Pınar Bilgiç, "Study of the annealing temperature effects on optical and electrical properties of nano sized vanadium oxide thin films", *Master of Science Thesis, Anadolu University*, (2012)
- [45] Richard F. Voss and John Clarke, "Flicker (1/f) noise: Equilibrium temperature and resistance fluctuations", *Physical Review B*, 13, 2, (1976)
- [46] Jang Woo Lee, Su Ryun Min, Han Na Cho, Chee Won Chung*, "Effect of O_2 concentration on metal-insulator transition properties of vanadium oxide thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 515, 7740-7743, (2007)
- [47] Changhyun Ko, Shriram Ramathan, "Stability of electrical switching properties in vanadium dioxide thin films under multiple thermal cycles across the phase transition boundary", *Journal of Applied Physics*, 104, 086105 (2008)
- [48] U Kürüm, H G Yaglioğlu, B Küçüköz, R M Oksuzoğlu, M Yıldırım, A M Yagcı, C Yavru, S Ozgun, T Tıraş, A Elmalı "Modifying ultrafast optical response of sputtered VOx nanostructures in a broad spectral range by altering post annealing atmosphere " *J. Opt.* 17(2015) 015500(10 pp) 2015.

- [49] M.S.B Castro,C.L.Ferriera,R.R.DE Avillez''Vanadium oxide thin films produced by magnetron sputtering from V₂O₅ target et roo temperature''Infrared physics and tech 60 103-107 (2013)
- [50] Z. Lou, Z Wu,X. Xu, T Wang, Y Jiang''electrical and optical properaties of nano structured VOx thin films prepared by direct current magnetron reactive sputtuering and post annealing in oxygen''Thin solid films (2010)
- [51] B Wang, J Lai, H Hu, S Chen''nanostructured vanadium oxide thin film with high TCR at room temperature for microbolometer'' Infrared physics of technology 57 8-13 (2013)
- [52] Z Huang, S Chen, Y Chen, Y Huang,W Fu,J Lai'' Low translation – temperature characteristic in VOx films grown on Si₃N₄/Glass substrates'' surface and Coatings technology xxx-xxx-(2012)
- [53] S. Chan, H Ma, S Wang, N Shen, J Xiao,H hou, X Zhao, Y Li, X Yi''Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering''
- [54] H Wang,X Yi,S Chen''Low temperatre fabrication of vanadium oxide films for un cooled bolometric detectors'' infrared physics of technology 47 273-277 (2006)
- [55] J Dai, X Wang, S He, Y Yuang,X Yi'Low temperature fabrication of VOx thin films for un cooled IR detectors by direct current reactive magnetron sputtering method'' infrared physics of technology 51 287-291 (2008)
- [56] X Chen, J Lie''A novel VOx thermosensitive thin film for microbolometers''Photonics and optoelectronics (2011)
- [57] Sun Jin Yun*, Jung Wook Lim, Byung-Gyu Chae, Bong Jun Kim, Hyun-Tak Kim, "Characteristics of vanadium dioxide films deposited by RF-magnetron sputter deposition technique using V-metal target", *Physica B*, 403, 1381-1383, (2008)
- [58] Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, 500 Yutian Road,Shanghai 200083, (2004)
- [59] Smith, D.L., Thin film deposition: principle and practice, McGraw-Hill Publishing, A.B.D., 1995.

- [60] Wu, X.C., Lai, F.C., Lin L.M., “Influence of thermal cycling on structural, optical and electrical properties of vanadium oxide thin films”, *Applied Surface Science*, 255, 2840–2844, 2008.
- [61] Chen, S.H., Ma, H., Wang, S., Schen, N., Xiao, J., Zhou, H., Zhao, X., Li, Y., Yi, X., “Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, 497, 267, 2006.
- [62] Yuqiang, L., Hu, M., Wu M., “Preparation of vanadium oxide thin films with high temperature coefficient of resistance by facing targets d.c. reactive sputtering and annealing process”, *Surf. & Coat. Tech.*, 201, 4969–4972, 2007.
- [63] Park, Y.J., Ryu, K.S., Park, N.G., Hong, Y. S., “Effect of film thickness on structural and electrochemical properties”, *Journal of Electrochemical Society*, 149, 597–602, 2002. [47]
- [64] Brassard, D., Fourmaux, S., Jean-Jacques, M., “Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films”, *App. Phys. Lett.*, 87, no. 5, 2005.
- [65] Wasa, K., *Thin film materials technology*, William Andrew Publishing, 2004.
- [66] Sigmund, P., “Theory of sputtering. I. Sputter yield of amorphous and polycrystalline targets”, *Phys. Rev.*, 184, 383, 1978.
- [67] Kajikawa, Y., Noda, S., Komiyama, H., “Comprehensive perspective on the mechanism of preferred orientation in reactive- sputter-deposited nitrides” *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21, 1943–1959, 2003.
- [69] Berg, S., Nyberg, T., “Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes”, *Thin Sol. Fil.*, 476, 215–230, 2005.
- [70] Sproul, W.D., Christie, D.J., Carter, D.C., “Control of reactive sputtering processes”, *Thin Sol. Fil.*, 491, 1–17, 2005.
- [71] Mahieu, S., Ghekiere, P., De Winter, G., Heirwegh, S., Depla, D., De Gryse, R., Lebedev, O.I., Van Tendeloo, G., “Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria- stabilized zirconia layers”, *J. Cryst. Growth*, 279, 100–109, 2005.

- [72] Vancoille, E., “A material oriented approach to the wear testing of Titanium Nitride based coatings for cutting tools.”, Katholiek University Pres, 5-117, Lauen, 1993.
- [73] Wentzcovitch, R.M., Schulz, W.W., Allen, P.B., “VO₂: Peierls or Mott Hubbard. A view from band theory”, *Phys. Rev. Lett.*, 72, 3389–3392, 1994.
- [74] Schroder, D.K., *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley and Sons Publication, New Jersey, A.B.D., 2006.
- [75] Lifshin, E., *X-ray chracterization of materials*, Wiley-VCH Publications, 1999.
- [76] Li, J., Yuan, N., “Temperature sensitivity of resistance of VO₂ polycrystalline films formed by modified ion beam enhanced deposition”, *App.Surf. Sci.*, 233, 252–257, 2004.
- [77] Woolfson, M.M., *An introduction to X-ray crystallography*, Cambridge University Press, New York, A.B.D, 1997.
- [78] Zevin, L.S., Kimmel, G., *Quantitative X-ray diffractometry*, Edited by I. Murenik, 1995.
- [79] Cullity, B.D., *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publications, A.B.D,1978.
- [80] Birkholz, M., *Thin film analysis by X-ray scattering*, Wiley-VCH Publications, Winheim, Almany, 2006.
- [81] Colombi P. et al., “Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment”, *J. Appl. Cryst.*, 41, 143–152, 2008.
- [82] Effect of Electrical Field/Current on Sintering of Fully Stabilized Zirconia, R. Baraki, S. Schwartz, O. Guillion. *J. Am. Ceram. Soc.* 95[1]75-78(2012)
- [83] Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process Zuhair A. Munirw and Dat V. Quach *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [1] 1–19 (2011) DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x r 2010 The American Ceramic Society

[84] Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390°C John A. Downs, Vincenzo M. Sglavo Article first published online: 22 MAR 2013 DOI: 10.1111/jace.12281