

**ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN
METAL OKSİTLERİN MEMRİSTİF VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİ**

**MEMRISTIVE AND STRUCTURAL PROPERTIES OF
METAL OXIDES OBTAINED VIA ELECTROPLATING**

ESİN GÜL

DR. ÖĞR. ÜYESİ DİNÇER GÖKCEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

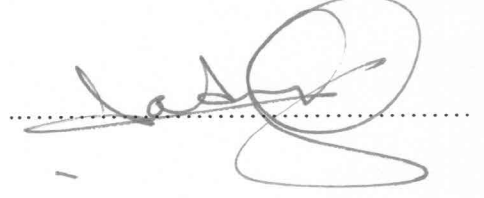
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2019

Esin GÜL'ün hazırladığı “Elektrokaplama Yöntemi ile Elde Edilen Metal Oksitlerin Memristif ve Yapısal Özellikleri” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI 'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

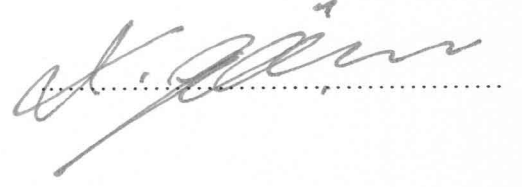
Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

Başkan




Dr.Öğr. Üyesi Dinçer GÖKCEN

Danışman



Prof. Dr. Abdullah CEYLAN

Üye



Prof. Dr. Halil Murat AYDIN

Üye



Dr. Öğr. Üyesi Deniz BAŞ

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak / /..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12 / 09 / 2019


ESİN GÜL

YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

12... / 09 / 2019


ESİN GÜL

ÖZET

ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN METAL OKSİTLERİN MEMRİSTİF VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Esin GÜL

Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Dinçer GÖKCEN

Eylül 2019, 86 sayfa

Geleneksel hafıza yapılarıyla kıyaslandığında daha küçük alanda daha çok veri tutabilme, düşük güç kullanımı, yüksek işlem hızı ve kalıcı hafıza özelliği göstermeleriyle memristörler, yeni nesil hafızalar arasında öne çıkmaktadır. İlk olarak hafıza uygulamalarında çalışılmaya başlanmasına rağmen, mantık devreleri, nöral sistemler ve kaotik devreler gibi analog ve dijital olmak üzere oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Ancak, avantajlarına rağmen, iletim mekanizmasının henüz tam anlamıyla anlaşılammış ve kontrol edilemiyor olması, endüstriyel olarak kullanımı önünde engel oluşturmaktadır. Memristörün davranışını belirleyen en temel parametreler üretim süreci ve kullanılan malzemelerdir. Bu tez çalışmasında, kullanımı kolay ve düşük maliyetli bir yöntem olan elektrokimyasal kaplama ile memristör aktif katman üretimi gerçekleştirilmiştir. Sulu metansülfonik asit içerisinde anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak üretilen TiO_x katmanı, yapısında oksijen eksikliği olan

Magneli fazında titanyum oksitlerden meydana gelmektedir. Memristörün anahtarlama performansını arttırmak amacıyla gerçekleştirilen uygulamalardan biri de aktif katmana metal iyon tanıtılmasıdır. Bu çalışmada, farklı derişimlerde ana çözeltiliye eklenen Mn^{+2} 'nin anodizasyon sürecine ve iletim mekanizmasına etkileri tartışılmıştır. Ek olarak, elektrokimyasal olarak aktif ve pasif elektrotların da cihazın performansına etkileri araştırılmıştır. Üretilen ince filmlerin karakterizasyonu için çeşitli metroloji teknikleri kullanılmıştır. Yüzeyde oksit yapıları topografik olarak AFM ve SEM ile görüntülenmiştir. XRD ile yapılan yapısal analiz, yapısında oksijen eksikliği bulunan Magneli fazında TiO_x üretiminin, tavlama gibi ek işlemlere gerek olmadan tek aşamada gerçekleştirildiğini göstermiştir. EDX ve XPS sonuçlarına göre, çözeltiliye eklenen mangan oksitlenerek aktif katmanın yapısına katılmaktadır. Gerçekleştirilen ince film kalınlık ölçümlerinde ise, titanyum oksit oluşumunun da mangan tarafından desteklendiği gözlemlenmiştir. Farklı mangan derişimlerinde üretilen aktif katman yapılarında, derişime göre çift kutuplu ya da arayüz tipi anahtarlama rastlanmıştır. Sonuç olarak; ince film kalınlıkları, oksijen içeriği ve mangan derişiminin elektriksel özelliklere etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Memristör, Elektrokimyasal Kaplama, Mediatör Destekli Anodik Oksidasyon, Arayüz Tipi Rezistif Anahtarlama, Süreç Mühendisliği, Nanoyapılar

ABSTRACT

MEMRISTIVE AND STRUCTURAL PROPERTIES OF METAL OXIDES OBTAINED via ELECTROPLATING

Esin GÜL

Master of Science, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Dinçer GÖKCEN

September 2019, 86 pages

As one of the most promising memory devices, memristor has the advantages of high-density data storage, low power consumption, faster operation and non-volatility over the conventional architectures. Having the potential usage in not only memory applications but also bio-mimicking systems, chaotic circuits and neural systems, memristive systems draw attention in the electronics industry. Despite its advantages, difficulties on understanding and controlling the conduction mechanism prevent the widespread use of memristive systems. Most basic parameters that affect the behavior of the memristor are fabrication conditions and materials used for electrodes and active layer. In the thesis study, active layer fabrication is realized with electrochemical deposition which is easy to control and cost-effective method. Aqueous methanesulfonic acid ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) solution is used to perform anodic oxidation of Ti to produce an oxygen-deficient TiO_x layer with certain stoichiometries. Metal ion

introducing to the active layer is known to improve the switching performance of memristor. Therefore, addition of Mn^{+2} at different concentrations to the main solution is performed and the impacts on the anodization mechanism and conductivity of the TiO_x layer are discussed. Additionally, effects of electrochemically active and passive materials as electrodes are examined in terms of conduction mechanism and device performance. Characterization of the thin film is carried out using different metrology techniques. AFM and SEM analyses are performed to reveal surface topography. XRD results show that the oxygen deficient Magneli phase TiO_x formation is achieved without the additional procedures such as annealing. According to the EDX and XPS, Mn^{+2} is joined the oxide structure as MnO_x . Also, thin film thickness measurements indicate that the additive Mn^{+2} ions promote the formation of thicker oxide layer. Depending on the manganese concentration, bipolar or interface type switching mechanisms are observed. Consequently, the relation between the thickness of the structures, oxygen content, manganese concentration and electrical properties is examined.

Keywords: Memristor, Electrochemical Deposition, Mediator Assisted Anodic Oxidation, Interface Type Resistive Switching, Process Engineering, Nanostructures

TEŞEKKÜR

Beni her zaman daha iyi olmam için yönlendiren, derin bilgi ve tecrübesiyle desteğini her zaman yanımda hissettiğim ve hayatıma katkılarının karşılığını ödeyemeyeceğim çok sevdiğim ve saygı duyduğum değerli danışman hocam Dr.Öğr. Üyesi Dinçer GÖKCEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezim süresince proje asistanı olarak çalıştığım, TÜBİTAK destekli 117E043 numaralı " Memristör Üretimi İçin Yenilikçi Proses Aşamalarının Geliştirilmesi" isimli projeyi destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olup bilgi ve değerlendirmeleriyle beni destekleyen Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü'nden değerli hocalarım Prof. Dr. Kadir PEKMEZ ve Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olup sabırla yol gösteren Dr. Erhan KARACA'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarımdaki yardımları haricinde problemlerime benimle beraber kafa yoran, güçlü tavırlarıyla beni her zaman motive eden ve hayatı eğlenceli hale getiren çok sevdiğim dostlarım Şeyma Songül ÖZDİLLİ ve Merve UĞUR'a teşekkür ederim.

Üretimler ve karakterizasyon çalışmaları sırasındaki yardımlarından dolayı UNAM Temiz Oda ve Spektroskopik analiz ekiplerine ve Öğr. Gör. Dr. Cem BAYRAM'a teşekkür ederim.

Bana her zaman güvenen, destekleriyle beni bugünlere getiren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Esin GÜL

Eylül 2019, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Rezistif Anahtarlama Kavramı ve Memristör	1
1.2 Tezin Konusu ve İçeriği	6
2. MEMRİSTÖRÜN TEMELLERİ	9
2.1 Memristörün Çalışma Prensibi	9
2.2 Rezistif Anahtarlama Türleri	12
2.3 Rezistif Anahtarlama Mekanizmaları	13
2.3.1 Elektrokimyasal Metalleşme Hafızaları (ECM)	13
2.3.2 Değerlik Değişimli Hafızalar (VCM)	15
2.3.3 Arayüz Tipi Rezistif Anahtarlama	16
3. MEMRİSTÖR AKTİF KATMANI İÇİN İNCE FİLM ÜRETİM ve KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....	18
3.1 Üretim Teknikleri	18
3.1.1 Sıçratma	18
3.1.2 Elektrokimyasal Kaplama.....	19
3.2 Karakterizasyon Teknikleri	22
3.2.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu	22

3.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Odaklanmış İyon Demeti-SEM (FIB-SEM), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ve EDX Haritalama.....	23
3.2.3 X-Işını Kırınımı	24
3.2.4 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi.....	25
3.2.5 Spektral Reflektometri.....	26
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
4.1 Hazırlanan Örnekler ve Deney Koşulları	27
4.1.1 Titanyum İnce Film Elektrot	27
4.1.1.1 Sıçratma Yöntemiyle Titanyum İnce Film Kaplama	27
4.1.1.2 Anodik Oksidasyonla Titanyum Oksit Kaplama	28
4.1.2 Titanyum Folyo Elektrot	30
4.1.2.1 Anodik Oksidasyonla Titanyum Oksit Kaplama	30
4.2 Karakterizasyon Çalışmaları	31
5. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA.....	33
5.1 Elektrokimyasal Ölçümler	33
5.2 Yüzey Karakterizasyonu	37
5.2.1 Titanyum ince film elektrotlar.....	38
5.2.2 Folyo elektrotlar	45
5.3 Film Kalınlığı Analizi	50
5.3.1 Spektral Yansıma Ölçümleri	50
5.3.2 SEM ve FIB Ölçümleri.....	51
5.4 Yapısal Karakterizasyon	53
5.4.1 EDX ve EDX Haritalama	53
5.4.2 XRD Analizi.....	57
5.4.3 XPS Analizi	59
5.4.3.1 XPS ile Kalınlık Analizi.....	65
5.5 Elektriksel Karakterizasyon	65

5.5.1 Titanyum İnce Film Elektrotlar	66
5.5.2 Folyo elektrotlar	68
5.5.2.1 Rezistif Anahtarlama Mangan Etkisi	70
6. SONUÇLAR	74
KAYNAKLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Temel devre parametrelerinin matematiksel ilişkileri	1
Şekil 2. Memristörün fiziksel gösterimi ve eşdeğer devresi. [5] 'den uyarlanmıştır.	3
Şekil 3. Elektroform, sıfırlama ve kurma mekanizmaları.....	9
Şekil 4. Çaprazlı dizilimde oluşturulan memristör yapısı [3].....	10
Şekil 5. Memristörün a) teorik modelden elde edilen [62] b) fiziksel modelden elde edilen [5] karakteristik histerezis eğrisi	11
Şekil 6. Memristörün gerilime göre akım cevabı ve durum değişimi [5].....	11
Şekil 7. Rezistif anahtarlama türleri a) tek kutuplu b) çift kutuplu anahtarlama. [11]'den uyarlanmıştır.	12
Şekil 8. ECM mekanizmasında SET ve RESET süreci [73]	15
Şekil 9. Pt/TiO ₂ /TiO _{2-x} /Pt konfigürasyonu arayüzlerinin eşdeğer devreleri ve akım-voltaj grafikleri [48].....	17
Şekil 10. Sıçratma mekanizması.....	18
Şekil 11. Elektrokimyasal hücre çeşitleri a) İki elektrotlu b) Üç elektrotlu düzenek.....	21
Şekil 12. a) Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamana göre değişimi	22
Şekil 13. AFM'nin çalışma prensibi.....	22
Şekil 14. SEM'in çalışma prensibi [82]	24
Şekil 15. XRD tarama türleri a) Normal tarama b) Düşük açıyla tarama.....	25
Şekil 16. XPS mekanizması [86]	26
Şekil 17. Reflektometri düzeneği.....	26
Şekil 18. Kullanılan deney düzeneği	28
Şekil 19. Elektriksel ölçümlerde kullanılan memristör konfigürasyonları	32
Şekil 20. Manganın indirgenme ve yükseltgenme pikleri. Kırmızı voltamogram -0.3 V ve 1 V, siyah voltamogram -0.4 V ve 1.7 V arasında yapılan taramayı göstermektedir.	34
Şekil 21. Farklı mangan derişimlerinin indirgenme ve yükseltgenme sürecine etkilerini gösteren voltametri eğrileri (ilk yöntem - F1(siyah), F2 (kırmızı), F3(yeşil) örnekleri)	35
Şekil 22. Farklı mangan derişimlerinin indirgenme ve yükseltgenme sürecine etkilerini gösteren voltametri eğrileri (ikinci yöntem - F4(siyah), F5 (kırmızı), F6(yeşil) örnekleri)	36
Şekil 23. F5 örneği için voltamogram grafiği.....	37

Şekil 24. Anodik oksidasyon ile farklı çözeltilerde titanyum folyo üzerinde gerçekleştirilen oksit kaplamalar a) 0.1 M Metansülfonik asit çözeltisi (F4 örneği) b) 0.1 M Metansülfonik asit ve 10 mM Mangan metansülfonat çözeltisi (F5 örneği) c) 0.1 M Metansülfonik asit ve 100 mM Mangan metansülfonat çözeltisi (F6 örneğinde üst tabaka kalktıktan sonra)	37
Şekil 25. -0.5 V ve 5 V aralığında titanyum ince film üzerinde üretilen oksitlerin AFM görüntüleri a) C1 b) C2 c) C3 d) C4 e) C5 f) C6 örnekleri g) oksitsiz Ti ince film yüzeyi.....	40
Şekil 26. -0.5 V ve 10 V aralığında titanyum ince film üzerinde üretilen oksitlerin AFM görüntüleri a) C7 b) C8 c) C9 d) C10 e) C11 f) C12 örnekleri	42
Şekil 27. -0.5 V ve 10 V aralığında titanyum ince film üzerinde üretilen oksitlerin SEM görüntüleri a) C7 b) C8 c) C9 d) C10 e) C11 f) C12 örnekleri	44
Şekil 28. Titanyum folyo üzerinde üretilen oksitlerin AFM görüntüleri a) F1 b) F4 c) F2 d) F5 e) F3 f) F6 örnekleri.....	47
Şekil 29. Titanyum folyo üzerinde üretilen oksitlerin SEM görüntüleri a) F1 b) F4 örnekleri	48
Şekil 30. 10 mM Mn ⁺² katkısında ikinci yöntem ile folyo üzerinde üretilen örnekten (F5 örneği) SEM görüntüleri a,b) yüzey 5 µm ve 2 µm ölçekte c) yanal bölge.....	49
Şekil 31. 100 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide ikinci yöntem ile folyo üzerinde üretilen örnekten (F6 örneği) SEM görüntüleri a) MnO _x ve TiO _x içeren üst tabakada çatlak oluşumu b) MnO _x ve TiO _x içeren üst tabaka (5 µm) ve yakınlaştırılmış hali (iç görüntü 2 µm) c) TiO _x içeren alt tabaka	50
Şekil 32. Katkısız MSA çözeltisinde folyo üzerinde üretilen oksitlerde(F4 örneği) hesaplanan ve ölçülen yansıma eğrileri.....	51
Şekil 33. 100 mM mangan katkılı MSA çözeltisinde folyo üzerinde üretilen oksitlerde (F6 örneği) hesaplanan ve ölçülen yansıma eğrileri.....	51
Şekil 34. 10 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide folyo üzerinde üretilen oksit filmin (F5 örneği) SEM ile kalınlık analizi.....	52
Şekil 35. 100 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide folyo üzerinde üretilen oksit filmin (F6 örneği) SEM ile kalınlık analizi.....	53
Şekil 36. Katkısız çözeltide folyo üzerinde ikinci yöntem ile üretilen örnekten (F4 örneği) a) yanal bölgeden FIB-SEM görüntüsü b) EDX haritalama.....	54
Şekil 37. F4 örneği yüzeyinden EDX analizi	54
Şekil 38. 10 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide folyo üzerinde ikinci yöntem ile üretilen örnekten (F5 örneği) a) yanal bölgeden FIB-SEM görüntüsü b) EDX haritalama	55

Şekil 39. F5 örneği yüzeyinden EDX analizi	56
Şekil 40. 100 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide folyo üzerinde ikinci yöntem ile üretilen örnekten (F6 örneği) a) yanal bölgeden FIB-SEM görüntüsü b) EDX haritalama.....	56
Şekil 41. F6 örneği yüzeyinden EDX analizi	57
Şekil 42. Katkısız, 10 mM ve 100 mM Mn ⁺² katkılı, ikinci yöntem ile folyo üzerinde üretilen örneklerin düşük geliş açılı XRD analizleri (F4, F5 ve F6 örnekleri).....	58
Şekil 43. 10 mM ve 100 mM Mn ⁺² katkılı, ikinci yöntem ile folyo üzerinde üretilen örneklerin MPD XRD analizleri (F5 ve F6 örnekleri).....	59
Şekil 44. Katkısız MSA çözeltisinde folyo üzerinde ilk yöntemle üretilen örnekte (F1) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır).....	61
Şekil 45. Katkısız MSA çözeltisinde folyo üzerinde ikinci yöntemle üretilen örnekte (F4) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır)	61
Şekil 46. 10 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide folyo üzerinde ilk yöntemle üretilen örnekte (F2) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) mangan d) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır)	62
Şekil 47. 10 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide folyo üzerinde ikinci yöntemle üretilen örnekte (F5) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) mangan d) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır)	63
Şekil 48. 100 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide folyo üzerinde ilk yöntemle üretilen örnekte (F3) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) mangan d) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır)	64
Şekil 49. 100 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide folyo üzerinde ikinci yöntemle üretilen örnekte (F6) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) mangan d) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır)	65
Şekil 50. -0.5 V ve 5 V aralığında titanyum ince film elektrotlar üzerinde üretilen oksitlerden SS elektrotlarla alınan histerezis eğrileri a) C1 b) C2 c) C3 d) C4 e) C5 f) C6 örnekleri.....	67
Şekil 51. -0.5 V ve 10 V aralığında titanyum ince film elektrotlar üzerinde üretilen oksitlerden SS elektrotlarla alınan histerezis eğrileri a) C7 b) C8 c) C9 d) C10 e) C11 f) C12 örnekleri	68
Şekil 52. Titanyum folyo üzerinde üretilen oksitlerden Ag/TiO _x /Ti/Au konfigürasyonu ile alınan histerezis eğrileri a) F1 b) F4 c) F3 d) F6 örnekleri.....	69

Şekil 53. Titanyum folyo üzerinde a)10 mM Mn^{+2} katkısında ilk yöntem b) 10 mM Mn^{+2} katkısında ikinci yöntem ile üretilen oksitlerden $Ag/TiO_x/Ti/Au$ konfigürasyonu ile alınan histerezis eğrileri	71
Şekil 54. 10 mM Mn^{+2} katkısında üretilen oksitlerden $Cu/TiO_x/Ti/Cu$ konfigürasyonu ile alınan histerezis eğrisi	72
Şekil 55. 10 mM Mn^{+2} katkısında üretilen oksitlerden $Ag/TiO_x/Ti/Au$ konfigürasyonu ile asimetrik gerilim aralığında alınan histerezis eğrisi.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Sıçratma ile titanyum kaplamada kullanılan parametreler	27
Çizelge 2. Cam üzerine kaplı titanyum ince film elektrotlarla hazırlanan örneklerin adlandırılması.....	30
Çizelge 3. Titanyum folyo elektrotlar üzerinde hazırlanan örneklerin adlandırılması ...	31
Çizelge 4. -0.5 V ve 5 V aralığında üretilen oksitlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri	43
Çizelge 5. -0.5 V ve 10 V aralığında üretilen oksitlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri ...	43
Çizelge 6. İlk ve ikinci yöntem ile üretilen oksitlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

i	Akım
v	Gerilim
q	Yük
φ	Manyetik akı
M	Memristans
R_{On}	Memristör katkılı bölge direnci
R_{Off}	Memristör katkısız bölge direnci
μ_v	İyon hareketliliği
Cu	Bakır
Ag	Gümüş
Pt	Platin
Ni	Nikel
Al	Alüminyum
Au	Altın
TiO_2	Titanyum Dioksit
TiO_{2-x}	Oksijen eksikliği bulunan titanyum oksit
Ti_nO_{2n-1}	Magneli fazında titanyum oksit
Mn	Mangan
NiO	Nikel Oksit
ZnO	Çinko Oksit
SnO_2	Kalay Oksit
ITO	İndiyum Kalay Oksit
Ar	Argon
λ	Dalgaboyu
H_2SO_4	Sülfürik asit
H_2O_2	Hidrojen peroksit

W	Watt
CH ₃ SO ₃ H	Metansülfonik asit (MSA)
K(CH ₃ SO ₃)	Potasyum Metansülfonat
Mn(CH ₃ SO ₃) ₂	Mangan Metansülfonat
MnO _x	Mangan Oksit
MΩ	Megaohm
kΩ	Kiloohm

Kısaltmalar

MIM	Metal-Insulator-Metal (Metal-Yalıtkan-Metal)
HP	Hewlett Packard
NVRAM	Nonvolatile Random Access Memory (Kalıcı Rastgele Erişim Belleği)
ReRAM	Resistive Switching Random Access Memory (Dirençli Rastgele Erişim Belleği)
IC	Integrated Circuit (Entegre Devre)
CMOS	Complementary Metal-Oxide Semiconductor (Bütünleyici Metal Oksit Yarıiletken)
PCRAM	Phase Change Random Access Memory (Faz Değişimli Rastgele Erişim Belleği)
MRAM	Magnetic random access memory (Manyetik Rastgele Erişim Belleği)
ALD	Atomic Layer Deposition (Atomik Katman Kaplama)
MBE	Molecular Beam Epitaxy (Moleküler Demet Epitaksi)
LRS	Low Resistance State (Düşük Direnç Durumu)
HRS	High Resistance Sate (Yüksek Direnç Durumu)
ECM	Electrochemical Metallization Memory (Elektrokimyasal Metalleşme Hafızası)

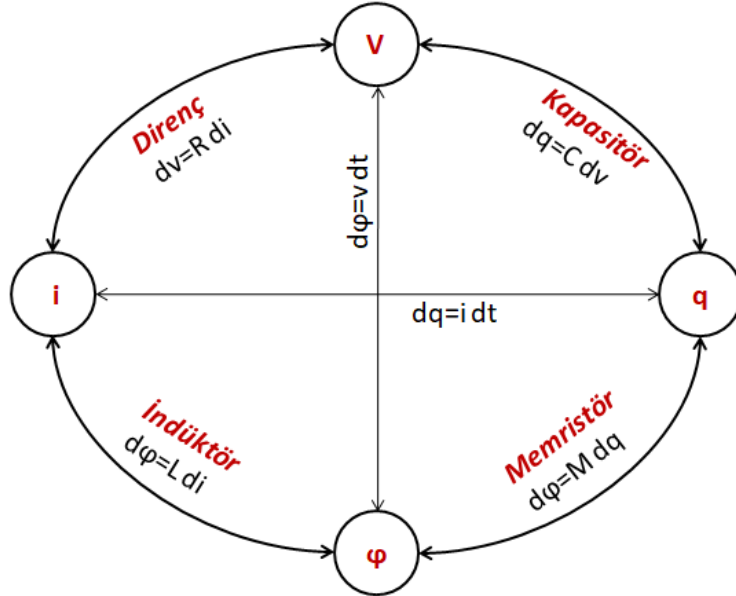
VCM	Valence Change Memory (Değerlik Değişimli Hafıza)
DC	Direct Current (Doğru Akım)
RF	Radio Frequency (Radyo Frekansı)
AFM	Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
FIB	Focused Ion Beam (Odaklanmış İyon Demeti)
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi)
XRD	X-ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (X-ray Fotoelektron Spektroskopisi)
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
SCE	Saturated Calomel Electrode (Doygun Kalomel Elektrot)
mM	Milimolar
SS	Stainless Steel (Paslanmaz Çelik)
MPD	Multi-purpose Diffractometer (Çok amaçlı Difraktometre)
eV	Elektron volt

1. GİRİŞ

1.1 Rezistif Anahtarlama Kavramı ve Memristör

Rezistif anahtarlama, elektrik alan ya da akım etkisiyle, dielektrik bir malzemenin direncinin değiştirilmesi olayıdır. Rezistif anahtarlama davranışının keşfi, 1960'lara dayanmaktadır. O güne kadar metal-yalıtkan-metal (*İng. metal-insulator-metal - MIM*) yapılarda gözlemlenen ancak tam olarak açıklanamayan anormal akım-voltaj davranışlarına, 1962 yılında Hickmott tarafından yayınlanan çalışmada açıklık getirilmiştir [1]. Günümüzde rezistif anahtarlama olarak adlandırılan fenomeni, yalıtkan özellik gösteren metal oksitlerde safsızlık artışına bağlı olarak elektrik akımının iletilmesi olarak açıklayan bu çalışma, rezistif anahtarlama yapılarının anlaşılması ve çalışılmasında temel oluşturmuştur.

Terim olarak ilk defa 1971 yılında Leon Chua tarafından kullanılan memristör, direnç, kapasitör ve indüktörden sonra dördüncü temel pasif devre elemanı olarak düşünülmüştür [2]. Temel devre parametreleri olan akım (i), voltaj (v), yük (q) ve manyetik akı (ϕ) arasında ilişki kurulabilmesini sağlayan matematiksel eşitliklerde eksik olan yük ve manyetik akı bağlantısı, memristör ile tamamlanmıştır (Şekil 1) [2].



Şekil 1. Temel devre parametrelerinin matematiksel ilişkileri

Memristör terimi, "memory" ve "resistor" kelimelerinin bir araya gelmesiyle oluşturularak, sistemin iki temel özelliği vurgulanmıştır. Eşitlik 1'de görüldüğü gibi, manyetik akının yüke bağlı olarak değişimi memristans değerini vermektedir. Eşitliğe eklenen zaman parametresiyle birlikte memristans, Ohm Yasası'na göre hesaplanan dirence benzer bir hal almaktadır (Eşitlik 2). Buna göre normal koşullarda, doğrusal olmayan (*İng. nonlinear*) özellik gösteren memristans değeri, yüke ve zamana bağlı olmadığına, yani doğrusal davrandığında direnç değerine eşittir (Eşitlik 3) [2].

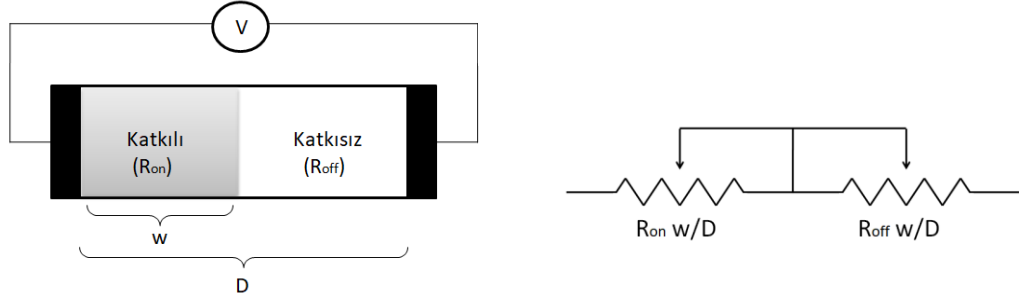
$$M(q) = \frac{d\varphi_m}{dq} \quad (1)$$

$$M(q(t)) = \frac{d\varphi_m / dt}{dq / dt} = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (2)$$

$$V(t) = M(q(t))I(t) \quad (3)$$

Memristörün ikinci ve en çok ilgi çeken özelliği ise, yapıya uygulanan besleme kesildiğinde bile durumunu (*İng. state*) koruyabilmesi yani kalıcı hafıza özelliği göstermesidir. Bu özelliklerin diğer pasif devre elemanları kullanılarak taklit edilememesi, memristörün dördüncü temel devre elemanı olarak tanınmasına olanak sağlamıştır [3].

Rezistif anahtarlama ve memristör kavramları uzun zamandır bilinmesine rağmen, aralarındaki ilişkinin ortaya çıkışı 2008 yılına kadar mümkün olmamıştır. Hewlett Packard (HP) ekibi tarafından tasarlanan rezistif anahtarlama hafıza yapısında gözlenen histerezis davranışının, Chua'nın matematiksel olarak modellediği memristörle uyumlu olduğunun gösterilmesiyle beraber, memristörün rezistif anahtarlama mekanizmasına göre çalışan bir tür kalıcı bellek gibi davrandığı anlaşılmıştır [4-6]. Bu nedenle memristörler aynı zamanda kalıcı rastgele erişilebilir bellek (*İng. nonvolatile random access memory - NVRAM*) ya da rezistif anahtarlama rastgele erişilebilir bellek (*İng. resistive switching random access memory - ReRAM*) olarak da adlandırılmaktadır. Şekil 2'de, HP tarafından önerilen, memristör yapısında elektrik ve yük iletimini açıklamak için kullanılan model verilmiştir.



Şekil 2. Memristörün fiziksel gösterimi ve eşdeğer devresi. [5] 'den uyarlanmıştır.

Şekil 2'deki gösterimde iki iletken elektrot arasında aktif kısım olarak nitelendirilen, iletimin gerçekleştiği tabaka D uzunluğunda verilmiştir. Aktif kısım, katkılanmış ve katkılanmamış olmak üzere iki bölgeden meydana gelmektedir. Genellikle oksit yapıların kullanıldığı aktif kısımda, katkılanmamış (*İng. undoped*) bölge stokiyometrik yapıda bulunan, katkılanmış (*İng. doped*) bölge ise yapısında oksijen eksikliği bulunan oksiti temsil etmektedir. Oksijen boşlukları, +2 yüklü, hareketli taşıyıcı yük olduklarından [7], bu bölgenin katkılı yarı iletken gibi davranmasına neden olmaktadır. Katkılanmamış bölge, yalıtkan özellik göstermekte olan oksitler kullanıldığından yüksek direnç bölgesi (R_{Off}), katkılanmış bölge ise oksijen eksikliklerinden dolayı pozitif yük barındırdığından daha az dirence sahip düşük direnç bölgesi (R_{On}) olarak adlandırılmıştır. İki bölgeden gelen toplam direnç memristans değerini vermektedir. Katkılanmış kısımdan uygulanan pozitif gerilim, bu bölgedeki pozitif yüklerin katoda itilmesine neden olarak katkılı kısmın (w) uzunluğunun artmasına, böylece toplam direncin düşmesine neden olur. Aynı şekilde, ters polaritede uygulanan gerilimin pozitif yüklü oksijen boşluklarını anoda çekmesiyle yalıtkan kısım büyür ve yapının direnci artar [5]. Bu sayede, w değerine göre ON/OFF şeklinde ya da çok durumlu (*İng. multistate*) veri tutulması olayı gerçekleşir. Devreden gerilim kesildiğinde katkılanmış kısmın pozisyonunu koruması nedeniyle kalıcı bellek (*İng. nonvolatile memory*) olarak kullanımı mümkündür. Özellikle mevcut kalıcı hafıza teknolojisi olan flash belleklerle kıyaslandığında işlem hızının daha yüksek olması ve düşük voltaj değerlerinde çalışabilmesi, güç tüketiminin azalmasını sağlar [8]. Bunun yanında, geleneksel hafızalar 3-terminalliyken bu yapılarda 2-terminal olması, memristörlerin çaprazlı dizilimde (*İng. crossbar array*) yerleştirilebilmesine ve daha küçük alanda daha fazla veri tutabilmesi (*İng. high density*) ile de yeni nesil kalıcı hafızalar olarak görülmektedir [4][8-12]. Günümüzde entegre devre (*İng. integrated circuit - IC*) teknolojilerinde

kullanılan transistörlerin atomik boyutlara yaklaşması, Moore Yasası'nın [13] fiziksel limitlerine ulaştığını göstermektedir. Memristörler bu avantajları sayesinde transistörlerin yerini almaya adaydır [14].

HP tarafından yapılan çalışmada aktif bölgedeki iyon hareketi, doğrusal iyon sürüklenme modeliyle (*İng. linear ion drift model*) açıklanmıştır. Bu matematiksel modele göre elde edilen memristans değeri Eşitlik 4'te verilmiştir.

$$M(q) = R_{off} \left(1 - \frac{\mu_v R_{on}}{D^2} q(t) \right) \quad (4)$$

Eşitlikte geçen R_{off} ve R_{on} sırasıyla katkılanmamış ve katkılanmış bölge direncini, μ_v iyon hareketliliği, $q(t)$ zamana bağlı yük miktarını ve D tüm aktif bölgenin kalınlığını temsil etmektedir. Eşitlikte görüldüğü gibi, memristans D^2 ile ters orantılıdır ve nanometre düzeyine inildiğinde değeri artmaktadır. Bu durum, memristif özelliklerin neden nano boyutlarda daha gözlemlenebilir olduğunu açıklamaktadır [5].

Yapısal özellikleri ve kompleks devre yapılarını bir devre elemanı seviyesinde çözüme ulaştırma potansiyeliyle memristörün gelecekte çok farklı alanlarda kullanılacağı öngörülmektedir. AÇIK ve KAPALI konumlarındayken, Boolean 1 ve 0 olarak dijital uygulamalarda kullanılabilmesinin yanı sıra, direnç değerindeki değişimin sürekli (*İng. continuous*) olması, sistemin analog devrelere de uyumlu olduğunu göstermektedir. Memristörün en temel iki uygulaması kalıcı ReRAM bellekler ve nöromorfik sistemlerdir. Hafıza uygulamalarında, CMOS tabanlı devrelerle birlikte çalıştırılabileceği gibi, çaprazlı dizilimde diyot gibi yalnızca pasif devre elemanlarıyla birlikte de kullanılabilir [15]. Geleneksel hafızalara ek olarak, ReRAM rezistif anahtarlama prensibiyle çalışan diğer hafıza tiplerine göre de daha avantajlı durumdadır. Faz değişimli RAM (*İng. phase change RAM - PCRAM*) ve manyetik RAM'e kıyasla (MRAM) daha sade yapı, kolay üretim ve daha az güç tüketimi gibi üstünlükleri mevcuttur [8].

Çalışması yönünden sinapslarla benzerlik göstermesi, beyindeki öğrenme ve unutma fonksiyonlarını taklit edebilmesiyle memristörlerin, yapay elektronik nöral ağların kurulmasını sağlayarak beyin benzeri bilgisayarların üretilmesinde büyük rol oynayacağı düşünülmektedir [15-17]. Sinapslar, nöronlar arasında elektriksel ve kimyasal yolla yük akışının gerçekleştiği bölgelerdir. Aksiyon potansiyeliyle uyarılan bir nöron, sinaps aracılığıyla diğer bir nöronun iyonik yapısının değişmesine neden olur

ve sinyalin iletimi sağlanır. Sinir sistemi dinamik bir yapıdır, yani sinapsların kullanım sıklığına göre iletimde değişiklikler meydana gelebilir. Sinaptik plastisite olarak adlandırılan bu kavram, nöronlar arası sinaptik kuvvetlerin artıp azalması yoluyla öğrenme ve unutma faaliyetlerinin meydana gelmesini ifade eder. Sürekli olarak uyarılan bölgelerde sinaptik kuvvetin artması uzun süreli hafızayı tetiklemektedir [17]. Memristörlerin işleyişi de sinapslarla fazlasıyla benzerlik göstermektedir. İletim iyon hareketleriyle, memristörün yapısına bağlı olarak çift yönlü ya da tek yönlü olarak gerçekleşir. Uygulanan gerilimin miktarı ve süresi arttıkça, yapının direnci düşer, akım miktarı aktar ve iletim hızlanır. Mevcut analog ve dijital sistemlerle gerçekleşmesi fazlasıyla karmaşık olan sinir sisteminin taklit edilebilmesi için, benzer dinamikliğe sahip olan memristör en güçlü adaydır.

Memristörler; mantık devreleri, sinyal işleme ve görüntü işleme gibi dijital uygulamalarda kullanılabilir. Mantık kapıları devrelerinde anahtar olarak kullanılan transistör ve diyotların yerine memristörlerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. [18] makalesinde memristör kullanılarak tasarlanan mantık kapısının, 16 farklı Boolean operasyonunu gerçekleştirebildiği gösterilmiştir. Görüntü işlemede de ayırıt saptama (*İng. edge detection*) uygulamasında memristör kullanılarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Görüntü içindeki nesnelerin tespit edilmesinde kullanılan ayırıt saptamada, komşu piksellerle olan parlaklık farkı karşılaştırılarak analiz yapılmaktadır. [14] çalışmada, bu karşılaştırma için pikseller arası geçişlerde meydana gelen memristans değerindeki değişimlerden faydalanılmıştır.

Analog çalışmalara da uyumlu olan memristörler, dirençlerin yerine kullanıldıklarında devreyi programlanabilir hale getirebilirler. Çeşitli osilatör ve filtre uygulamalarının yanı sıra, özellikle kaotik devrelerin tasarlanması için oldukça kullanışlıdır. Kaotik sistemler, sistem girdilerindeki değişikliklerin, çıktıyı büyük çapta ve tahmin edilemeyen şekilde etkilediği, doğrusal olmayan sistemler olarak tanımlanmaktadır [19]. Girdi sinyaline kaotik sinyal eklenerek ya da haberleşmede girdiyi kaotik taşıyıcı sinyalleri ile taşıyarak, sistemlerde güvenlik ve şifreleme (*İng. cryptology*) uygulamaları yapılmaktadır [20]. Memristörlerde meydana gelen sürekli direnç değişimi, kaotik sistemlerin yaratılması için oldukça uygundur. Chua tarafından memristör kullanılarak tasarlanan kaos devresi (Chua devresi), en temel ve en yaygın kullanılan tasarımlardan biridir.

Memristör, MIM (*İng. metal-insulator-metal*) denilen, üst ve alt elektrotlar arasında yalıtkan malzeme olacak şekilde sandviç yapı oluşturularak elde edilmektedir. Her bir katmanda kullanılan malzemenin memristör davranışını etkilemesi, birçok malzemenin ve kombinasyonun denenmesine neden olmuştur. Elektrot malzemesi olarak aktif ve pasif metaller, alaşımlar, yarıiletken malzemeler ve iletken ametaller kullanılabilir. Literatürde en sık rastlanan elektrot malzemeler Cu [21,22], Ag [23,24], Pt [5][25,26], Ni [27,28], Al [29,30], Au [31], ITO [32] ve grafendir [33,34]. İletimin gerçekleştiği yer olması nedeniyle memristörün aktif katmanı olarak adlandırılan yalıtkan kısım, anahtarlama mekanizması, R_{on} ve R_{off} direnç değerleri, cihazın çalışma hızı gibi temel performans parametrelerini doğrudan etkilediğinden, çok çeşitte malzemenin yapıya etkisi incelenmiştir. Başta basit yapıları nedeniyle tercih edilen ikili oksitler (*İng. binary oxides*) [35-39] olmak üzere çoklu oksitler (*İng. multinary oxides*) [40,41], organik bileşikler [42-44] ve karbon bazlı ametal grafen oksit [45] kullanılan aktif kısım materyalleridir.

Literatürde memristör üretiminde çaprazlı yapı oluşturulurken genellikle litografi yönteminden yararlanılmasına rağmen, yapıdaki ince filmlerin kaplanması aşamasında kimyasal ve fiziksel olmak üzere çok çeşitli yöntemlere başvurulmuştur. HP tarafından yapılan öncül çalışmada kullanılan atomik katman kaplama (*İng. atomic layer deposition - ALD*) ve sıçratma (*İng. sputtering*) teknikleri, ince film kalınlığının kontrolü ve eşdüzeyleliği (*İng. uniformity*) konularında oldukça başarılı olmaları nedeniyle memristör çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır [46-49]. Bunun dışında elektrokimyasal kaplama (*İng. electrochemical deposition*) [50,51], sol-jel metodu [52], hidrotermal metod [53], termal buharlaştırma (*İng. thermal evaporation*) [54], elektron demeti ile buharlaştırma (*İng. electron beam evaporation*) [55], moleküler demet epitaksi (*İng. molecular beam epitaxy - MBE*) [56] gibi yöntemlerle memristör üretiminde başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

1.2 Tezin Konusu ve İçeriği

Memristörlerde anahtarlama olayının gerçekleşmesi için direncin düşük olduğu kısım olan katkılanmış katmanın olması gereklidir. HP tarafından üretilen ilk memristörde üst ve alt elektrot malzemesi olarak platin (Pt), aktif katman içinse Titanyum dioksit (TiO_2) kullanılmıştır. Normalde oldukça yüksek direnciyle neredeyse yalıtkan özellik gösteren TiO_2 bileşiğinde oksijen eksikliği oluşturularak direnci daha düşük olan tam oransız

(*Ing. nonstoichiometric*) TiO_{2-x} yapısı üretilmiş, böylece MIM yapıda memristif özellik gözlemlenmiştir. Yalıtkanlarda oksijen eksikliği elde edebilmek için tavlama (*Ing. annealing*) ya da elektroform - yüksek gerilimde sistemi dielektrik çökümüne (*Ing. dielectric breakdown*) yakın bir duruma getirme - işleminin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ancak bu işlemler üretim sürecine ek adımlar eklemekte, ayrıca elektroform işlemi sırasında meydana gelen oksijen çıkışı elektrotlara zarar verebilmektedir. Bu duruma çözüm olarak;

i) sonradan oluşturmak yerine, halihazırda yapısında oksijen eksikliği bulunan Magneli fazında (T_nO_{2n-1}) iletken titanyum oksit kaplanması [57]

ii) elektrot ve aktif kısım arasında ince bir metal katman kullanılması [15][57]

önerilmiştir.

Elektrokimyasal yöntemler; kontrolünün kolay olması, maliyetinin düşük olması, oda koşullarında kalitesi yüksek kaplamalar yapılmasına olanak sağlaması açısından endüstride sıkça kullanılmaktadır [51][58,59]. Elektrokimyasal kaplama yöntemleri, anodik ve katodik kaplama olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir. Her iki yöntemle oluşturulan titanyum oksit ince filmlerin yapısında da oksijen eksikliği barındıran Magneli fazının bulunduğu gözlemlenmiştir [51][60]. Bu bağlamda, memristör üretimi için elektrokimyasal yöntemlerin kullanılması, hem tek aşamada aktif katman üretiminin gerçekleştirilmesine hem de maliyeti düşürerek memristörün elektronik endüstrisinde yaygın biçimde kullanılmasına olanak sağlayacaktır.

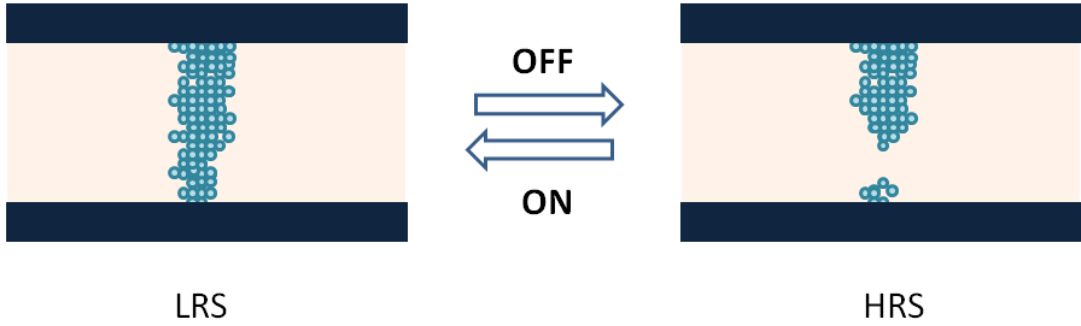
Aktif katman oluşturulurken, iletme yardımcı olacak şekilde birden fazla materyalin farklı filmler olarak biriktirilmesi ya da yapıya farklı metal iyonlarının katılması (*Ing. doping*) kullanılan tekniklerdendir. Özellikle aktif katman içerisine metal iyon katılma işlemi, seçilen metale göre, cihazın işleyişini çeşitli şekillerde değiştirebilmektedir. Bu etki yapının iletkenliğinin artırılması ve kusur (*Ing. defect*) oluşumunu artırarak iletimin desteklenmesi şeklinde olabileceği gibi, tam tersi yapıdaki direnci artırarak kaçak akımın engellenmesi ile performansın artırılması şeklinde de olabilir [7]. Katkı metali olarak memristörlerde sıklıkla kullanılan manganın (Mn), katıldığı metal oksitlere göre (NiO , ZnO , SnO_2) farklı etkiler göstermektedir [30][32][61]. Literatürde mangan katkılı memristörler olmasına karşın, elektrokimyasal kaplama yöntemiyle titanyum oksit üretimi aşamasında manganın kullanıldığı bir memristif sisteme rastlanmamıştır.

Bu tezde, anodik elektrokaplama yöntemiyle memristör aktif katman üretimi çalışılmıştır. Aktif katman için ana malzeme olarak titanyum seçilmiş, daha sonra titanyumun elektrokimyasal yöntemlerle kontrollü oksidasyonu yapılmıştır. Oksidasyon sırasında mediatör olarak mangan metali kullanılmış, oluşan film üzerindeki etkileri elektriksel, spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle araştırılmıştır. Bölüm 2'de memristörün yapısal dinamikleri ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Memristör üretiminde yaygın olarak kullanılan teknikler ve cihazın yapısal, elektriksel ve yüzey karakterizasyonu yöntemleri Bölüm 3'te açıklanmıştır. Bölüm 4, deneysel çalışmaları kapsamaktadır. 5. bölümde ise, deney sonuçları Bölüm 3'te anlatılan karakterizasyon yöntemlerine göre analiz edilmiştir.

2. MEMRİSTÖRÜN TEMELLERİ

2.1 Memristörün Çalışma Prensibi

Memristörler, rezistif anahtarlama prensibine göre çalışan yani elektriksel etkiyle iletkenliği değiştirilebilen ve böylece yapıda farklı direnç durumları (*İng. resistive states*) kullanılarak bilgi depolanabilen elektrokimyasal hücrelerdir. İki iletken elektrot arasında sıkıştırılmış yalıtkan kısımdan oluşan yapı literatürde sandviç konfigürasyonu olarak geçmektedir. Başlangıçta herhangi bir etki altında değilken yalıtkan halde bulunan aktif kısımda direnç çok yüksek durumdadır ve bu haliyle rezistif anahtarlama özelliği göstermez. Yalıtkan bölgeyi elektriksel olarak iletken hale getirebilmek için yapının kutuplarına yüksek gerilim uygulanması işlemine elektroform denir. Elektroform sırasında yapıda iletken kanallar oluşmaya başlar ve elektrotlar tam olarak bağlandığında iletim gerçekleşir. Elektroform sonrası memristörün aldığı bu iletken durum, düşük direnç durumu (*İng. low resistance state - LRS*) olarak adlandırılır [15].

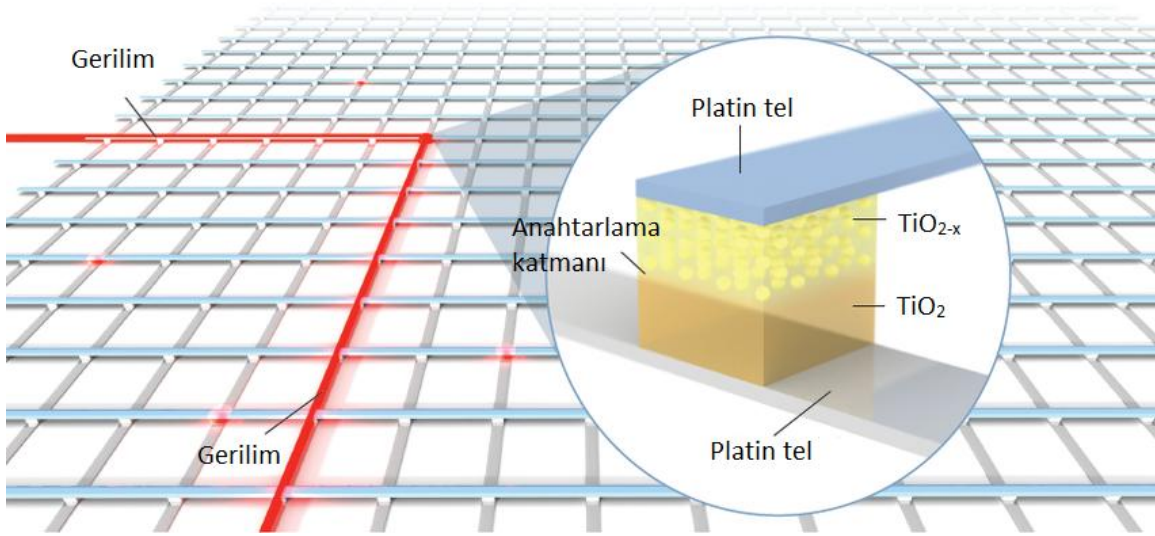


Şekil 3. Elektroform, sıfırlama ve kurma mekanizmaları

Şekil 3'de görüldüğü gibi, AÇIK (ON) durumdaki hücre, anahtarlamanın türüne göre, uygulanan gerilimin yönü tersine çevrilerek ya da gerilimin miktarı değiştirilerek KAPALI (OFF) duruma getirilebilir. SIFIRLAMA (*İng. RESET*) adı verilen bu adımda yapının direnci artar ve yüksek direnç konumuna (*İng. high resistance state - HRS*) geçer ancak dielektrik çökümünden dolayı başlangıç düzeyine kadar yükselmez. Aynı işlemin tersi uygulandığında ise KURMA (*İng. SET*) yapılmış olunur. Bu şekilde düzenli olarak memristörün durumu değiştirilerek üzerine bilgi yazılıp tutulabilir.

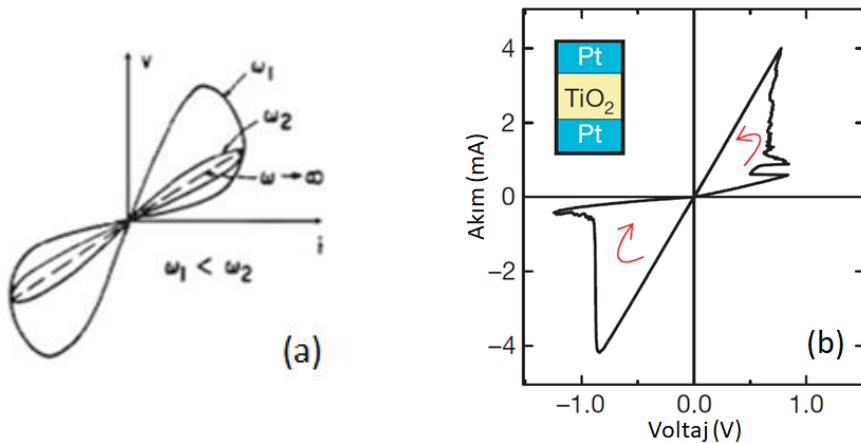
HP grubu tarafından tasarlanan memristörün çaprazlı dizilimde gösterilişi Şekil 4'te verilmiştir. Birbirlerine dik olarak yerleştirilen iki dizi platin nanotelin kesişme

noktalarında aktif katman oluşturularak, yüksek yoğunlukta hafıza birimi elde edilmiştir. Aktif katman üstte oksijen eksikliği içeren düşük dirençli TiO_{2-x} ve altta direnç değeri daha yüksek olan TiO_2 'den meydana gelmektedir. Üst elektrottan pozitif gerilim uygulanması halinde, TiO_{2-x} içerisindeki pozitif yüklü oksijen boşlukları alt elektrotta doğru itilir ve memristörün toplam direnci düşer. Gerilimin yönü değiştirildiğinde bu kez oksijen boşlukları üst elektrotta çekilir ve direnç artar. Bu işlem sırasında herhangi bir anda devreden gerilimin çekilmesi halinde, oksijen boşlukları oldukları yerde kalırlar. Böylece memristörler ikili (*İng. binary*), hatta boşlukların farklı pozisyonlarına göre çok durumlu (*İng. multistate*) direnç değerleri gösterebilirler [3].



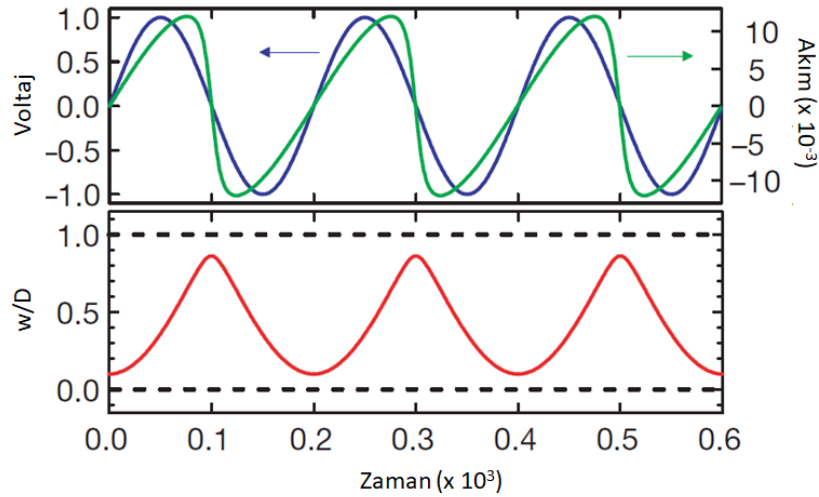
Şekil 4. Çaprazlı dizilimde oluşturulan memristör yapısı [3]

Bir yapının memristif özellik gösterdiğini anlatan en belirgin özelliği akım-voltaj karakteristiği (I-V) olarak "8-tipi" histerezis döngüsü oluşturmasıdır [6].



Şekil 5. Memristörün a) teorik modelden elde edilen [62] b) fiziksel modelden elde edilen [5] karakteristik histerezis eğrisi

Şekil 5a'da, Chua'nın 1976 yılındaki çalışmasında memristörün davranışını açıklamak için kullandığı grafik [62], 5b'de ise HP grubu tarafından üretilmiş Pt / TiO₂ / Pt memristörden elde edilmiş histerezis grafiği [5] verilmiştir. Buna göre fiziksel olarak tasarlanmış bu yapının, Chua tarafından matematiksel olarak modellenen memristörle uyum gösterdiği söylenebilir. HP'nin memristör modeline göre elde edilen grafik (Şekil 6), oksijen eksikliği olan kısmın kalınlığının uygulanan gerilime göre değişimini göstermektedir. Şekil 5 ve 6'daki grafiklerden görüleceği üzere, yüksek direnç durumundaki yapıya sinüs eğrisi şeklinde gerilim uygulanmıştır. Başlangıçta uygulanan gerilim arttıkça akım da artmaya başlar. Bölgeden geçen yük miktarının artması direncin düşmeye başlamasına sebep olur. Bu sırada gerilimin daha da artması ve direncin azalması sonucu akımın artışı hızlanır. Sinüs eğrisi tepe noktasına ulaştıktan sonra gerilim değeri düşmeye başlar. Bu sırada direnç değeri halen azalmaktadır ancak gerilimin düşmeye başlamasıyla akımın artış hızı yavaşlar. Şekil 6'da görülen w/D oranında, w katkılı kısmın kalınlığını gösterirken, D aktif kısmın toplam kalınlığını göstermektedir. Buna göre, w/D değerinin yani katkılanmış kısmın kalınlığının (w) en yüksek değerine ulaşmasıyla cihaz AÇIK konuma geçer. Gerilimin yön değiştirmesiyle birlikte w değeri azalmaya, cihazın direnci de yeniden artmaya başlar. [3]

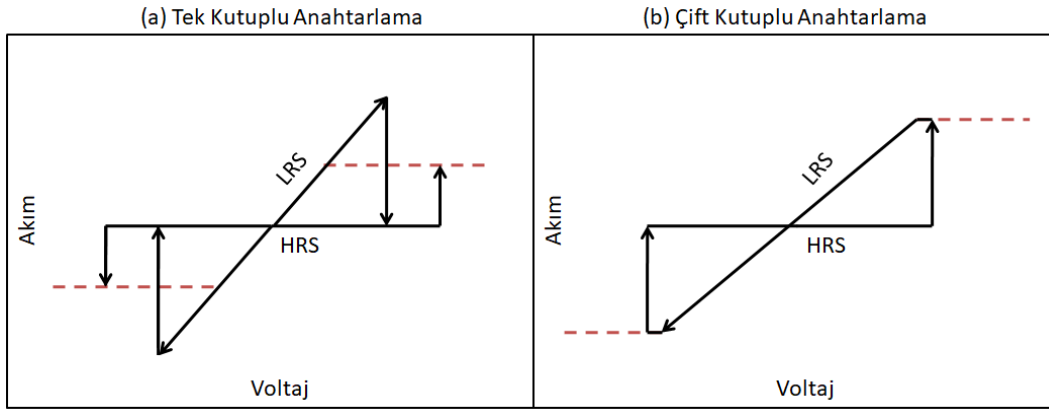


Şekil 6. Memristörün gerilime göre akım cevabı ve durum değişimi [5]

Chua'nın histerezis grafiğinde de görüldüğü gibi, memristörün davranışı uygulanan sinyalin frekans değeriyle ilişkilidir. Düşük frekans değerlerinde geniş histerezis gösteren yapıda frekans arttıkça grafik daralır ve doğrusal çizgi halini alır. Bu durumun nedeni, yüksek frekansta boşlukların iletimi sağlayacak şekilde tam olarak yerleşememeleri nedeniyle histerezis davranışının gözlemlenememesidir.

2.2 Rezistif Anahtarlama Türleri

Rezistif anahtarlama sırasında SET ve RESET olaylarının gerçekleştiği polariteye bağlı olarak, iki tip anahtarlama türüne rastlanmaktadır. Tek kutuplu (*İng. unipolar*) rezistif anahtarlama SET ve RESET olayları uygulanan gerilimin büyüklüğüne bağlıdır. Memristörün direnç durumları arasında geçişi (yüksek direnç durumu HRS - düşük direnç durumu LRS) aynı polaritede gerçekleşir [47][63-65]. Çift kutuplu (*İng. bipolar*) anahtarlama ise durum tam tersidir. Direnç durumlarının değişmesi için gerilimin polaritesinin değişmesi gerekir [44][50][53][66] (Şekil 7).



Şekil 7. Rezistif anahtarlama türleri a) tek kutuplu b) çift kutuplu anahtarlama. [11]'den uyarlanmıştır.

Anahtarlama sürecinde, elektrik alanının dışında, akımdan dolayı oluşan termal etkilerin de iyon hareketleri üzerinde rol oynadığı bilinmektedir [8]. Alan etkisinin baskın olduğu durumlarda çift kutuplu, termal etkinin baskın olduğu durumlardaysa tek kutuplu anahtarlamanın gerçekleştiği literatürde gözlemlenmiştir [15][67]. Anahtarlamanın türü elektrot ve aktif kısım materyallerine, uygulanan gerilim değerine ve belirlenen sınırlayıcı akım (*İng. compliance current*) değerine göre farklılık gösterebilir. Bazı geçiş oksit malzemelerin farklı sistemlerde tek kutuplu ya da çok kutuplu davranış gösterebildikleri bilinmektedir [68]. Aynı sistemde hem tek kutuplu hem de çok kutuplu

anahtarlamının gözlenebildiği durum ise kutupsuz (*İng. nonpolar*) rezistif anahtarlama olarak adlandırılır [10][69]. Yapıya uygulanan voltaj miktarına göre sistemin anahtarlama cevabı farklılık gösterebilir. Düşük gerilim aralığında çift kutuplu anahtarlama gözlenirken, aralık genişletildikçe Joule ısınmasının (*İng. Joule heating*) da etkisiyle tek kutuplu histerezis elde edilebilmektedir [70]. Bunun yanı sıra, sınırlayıcı akım değerinin artırılmasıyla, anahtarlama tipinin çok kutupludan tek kutupluya değiştirilebildiğini gösteren çalışmalar da mevcuttur [70,71].

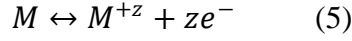
2.3 Rezistif Anahtarlama Mekanizmaları

Rezistif anahtarlama, elektrot ve aktif kısım materyallerine ve bunların birbirleriyle ilişkisine göre çeşitlilik göstermektedir. MIM yapısında, kullanılan elektrot malzemesine bağlı olarak pozitif iyonlar (katyon) ya da negatif iyonlarla (anyon) kurulan, iki elektrotu birbirine bağlayarak yük geçişini sağlayan iletken iplikçikler meydana gelir. Bu tür iletken filamanlarla (*İng. conductive filament*) iletimin sağlandığı anahtarlama tipi filaman tipi anahtarlama olarak adlandırılır. Aktif katmanda meydana gelen bu anahtarlama tipi, oluşan filamanın yapısına göre ikiye ayrılır. Bunlar, metal iyonlarının hareketiyle gerçekleşen elektrokimyasal metalleşme hafızaları (*İng. electrochemical metallization memory - ECM*) ve oksijen eksikliklerinin yer değiştirmesiyle oluşan anyon-bazlı değerlik değişimli hafızalardır (*İng. valence change memory - VCM*). Bu tip anahtarlama çeşidinde iletimin tek filaman üzerinden gerçekleşmesi nedeniyle, elektrot boyutlarının mekanizmaya etkisi yoktur. Elektrot ve aktif kısım arayüzünde meydana gelen kontak tipi de iletimi etkilemektedir. Arayüz tipi anahtarlama (*İng. interface-type resistive switching*) olarak adlandırılan bu türde, arayüzdeki kontak direncine göre meydana gelen dirençli kontak (*İng. ohmic contact*) ya da Schottky kontak iletimi etkiler.

2.3.1 Elektrokimyasal Metalleşme Hafızaları (ECM)

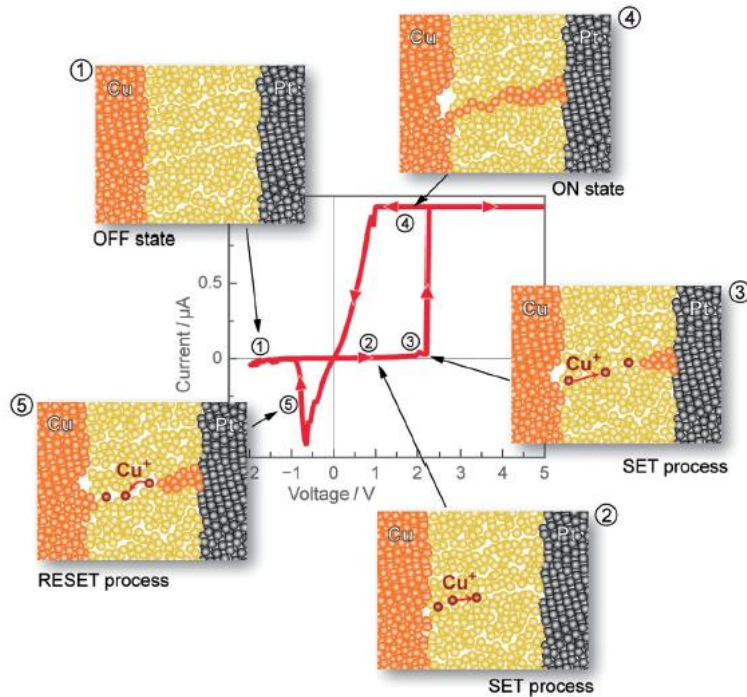
ECM tipi hafızalar, gerilim altında elektrottan kopan metal katyonların aktif katman boyunca birikerek iletken filaman oluşturması mekanizmasına dayanır. Bu yapıda metalik bir iletken filaman oluşturulabilmesi için, anot elektrotunun elektrokimyasal olarak aktif (bakır (Cu) ve gümüş (Ag)) bir metal seçilmesi gerekir. Ayrıca, yalıtkan olarak kullanılacak katı elektrolitin, aktif elektrotun içinde çözünebileceği ve iyonların hareketine izin veren bir yapıda olması önemlidir [24][72]. Adından da anlaşılacağı gibi, metalik filaman oluşumu elektrokimyasal redoks tepkimeleriyle gerçekleşir

(Eşitlik 5). Pozitif voltaj altında yükseltgenen (*Ing. oxidation*) metal atomları, pozitif yüklü hale gelerek metal katyonlarını oluştururlar ve katı elektrolit içinde çözünürler. Eşitlikte, M aktif elektrot atomlarını temsil ederken, z ise yükseltgenme derecesini göstermektedir.



Elektrik alan etkisiyle katot elektrotuna doğru çekilen katyonlar, burada elektron alarak indirgenirler ve kristallenerek tekrar metal atomlarına dönüşürler [12].

Metal atomları, katot elektrot yüzeyinde birikmeye başlayarak anot elektrotuna doğru ilerler. Metalik yapıda oluşan bu iletken filaman, anot ve katot elektrotları arasında bağlantıyı sağladığı anda iletim gerçekleşir ve memristör düşük direnç durumuna geçer. Yapılan çalışmalarda, gerilim altındayken birden fazla iletken filamanın oluşmaya başladığı, ancak bir filamanın tamamlanıp iletimin sağlanmasıyla beraber diğerlerinde büyümenin durduğu görülmüştür [24]. Uygulanan gerilimin polaritesi değiştirildiğinde filaman yapı çözünmeye başlayarak cihazın tekrar yüksek direnç durumuna geçmesi sağlanır. Bu tür memristörlerde genellikle çift kutuplu rezistif anahtarlama görülür. Şekil 8'de işlemin şematik gösterimi verilmiştir. Negatif gerilim sonucu dağılmaya başlayan iletken filaman yapı, cihaz OFF konumuna geçse bile tam olarak yok olmaz. Bu durum, kapalı konumdaki memristörün direncinin neden elektroform öncesindeki başlangıç direncinden daha düşük olduğunu açıklamaktadır [12].

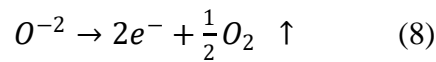
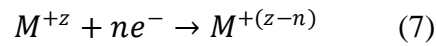
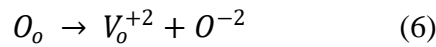


Şekil 8. ECM mekanizmasında SET ve RESET süreci [73]

ECM mekanizmasının temelinde katyon hareketi ve redoks tepkimeleri vardır. Anahtarlama süresi ve voltajının düşük olması, bu işlemlerin hızlı gerçekleşmesine bağlıdır. Bu nedenle aktif kısım malzemesi ve kaplanma şekli büyük önem taşımaktadır. Yüksek katyon hareketi sağlayan ve yapısında kusurlar (*Ing. defect*) bulunan aktif katmanlarda anahtarlama daha hızlıdır [24].

2.3.2 Değerlik Değişimli Hafızalar (VCM)

Değerlik değişimli hafızalarda rezistif anahtarlama olayı, aktif katmanda bulunan oksijen iyonlarının gerilim altında elektrotlar arasında hareketiyle gerçekleşir. Oksijen boşluklarının gittikleri bölgelerde metal oksitin tam oranlı yapısını değiştirmesi nedeniyle değerlik değişimli adını almıştır [3]. Oksijen eksikliği bulunan bölgelerde elektron tutulması, oksitin iletkenliğini arttırmaktadır. Değerlik değişimli hafıza sistemlerinde meydana gelen iletim mekanizması, Eşitlik 6, 7 ve 8'de sırasıyla gösterilmektedir.



Denklemlerde O_o oksijen atomunu, V_o^{+2} oksijen boşluklarını, O^{-2} ise oksijen anyonlarını temsil etmektedir. Başlangıçta yalıtkan olan aktif bölgede, yapıya uygulanan elektrik alan etkisiyle oksijen eksiklikleri oluşmaya başlar (Eşitlik 6). Elektrik alan etkisiyle katoda doğru ilerleyen pozitif yüklü oksijen boşlukları, burada filaman şeklinde birikmeye başlarlar. Metal katyonlarının bu bölgede katottan gelen elektronları yakalayarak indirgenmesiyle, düşük dirençli metal oksitten oluşan filaman meydana gelir (Eşitlik 7). Sonuç olarak anot ve katot elektrotlarının bağlanmasıyla iletim gerçekleşir [11][15]. Oksijen boşluklarının katoda hareketi sırasında, Eşitlik 6' da görüldüğü gibi, ortaya çıkan oksijen anyonları da anoda doğru hareket ederler. Anotta yükseltgenen iyonların oksijen gazı çıkışına neden olması (Eşitlik 8), elektrotta deformasyona neden olabilmektedir. Literatürde bazı çalışmalarda elektrot ve aktif kısım arasına ince bir metal film kaplanarak hem elektrot korunmuş, hem de bu bölge

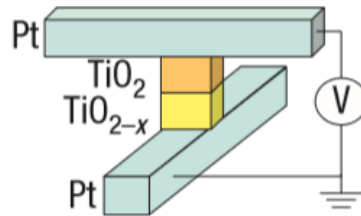
oksijen kaynağı olarak kullanılmıştır [15][74]. Bunun yanında yapısında oksijen boşluğu ile biriktirilen filmlerde yüksek voltaj gerektiren elektroform işlemine gerek olmaması, deformasyon ihtimalini düşürmektedir [57].

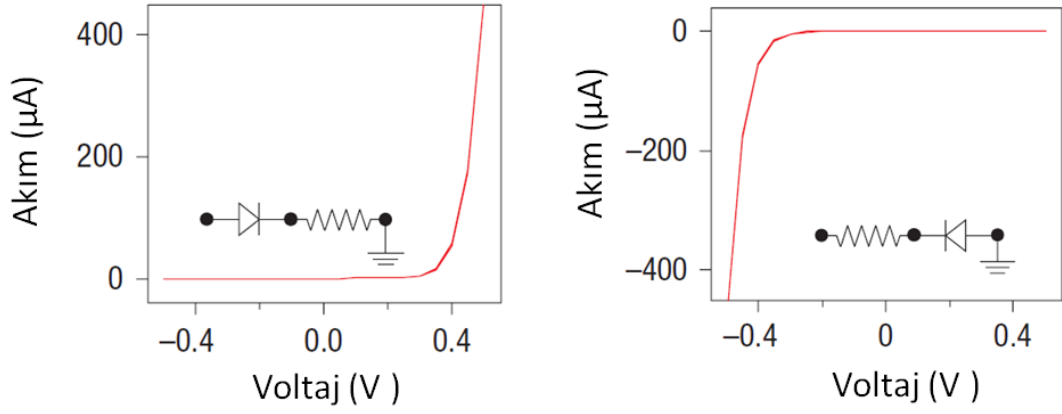
2.3.3 Arayüz Tipi Rezistif Anahtarlama

Arayüz tipi hafızalarda iletim mekanizması, metal ve yarı iletkenlerin yan yana gelmesiyle meydana gelen dirençli ya da Schottky kontaklarla açıklanır. Çalışma prensibi olarak Schottky bariyer diyotlara benzemesi nedeniyle bu ismi almışlardır. Metal ve yarı iletken arayüz direncinin düşük olduğu durumlarda dirençli kontak (*İng. ohmic contact*) oluşur ve elektronlar her iki yöne de hareket edebilirler (*İng. non-rectifying*). Schottky kontaklarda ise arayüzde oluşan ve Schottky bariyeri adı verilen bölgenin genişliği ve yüksekliğinin fazla olması nedeniyle yarı iletkenenden metale yük geçişi engellenir ve bu yönde iletim sağlanmaz (*İng. rectifying*). Metal-yarı iletken kontaklarında yarı iletkenin katkılanması bariyerin küçülmesini ve böylece dirençli kontak oluşmasını sağlar [75].

Aktif katmanın yapısında bulunan oksijen boşluklarının pozitif yüklü ve hareketli oldukları bilinmektedir [7]. MIM yapıda bariyer tarafındaki elektrotta pozitif gerilim uygulanması halinde boşluklar elektrik alan etkisiyle karşıt elektrota doğru hareket ederler. Arayüzde katkılanmış bölgenin azalması bariyerin genişlemesine neden olur ve yapı yüksek direnç durumuna geçer. Gerilimin yönü değiştirildiğinde oksijen boşluklarının arayüz bölgesine geri dönmesiyle bariyer genişliği azalır ve elektronlar tünelleme yoluyla metal elektrota geçerler [48][75,76].

Yang ve ark. tarafından yapılan çalışmada [48], Pt/TiO₂/TiO_{2-x}/Pt yapısında oluşturulan memristörlerdeki iletim mekanizması dirençli ve Schottky kontak kavramları kullanılarak açıklanmıştır (Şekil 9).





Şekil 9. Pt/TiO₂/TiO_{2-x}/Pt konfigürasyonu arayüzlerinin eşdeğer devreleri ve akım-voltaj grafikleri [48]

Şekil 9'da hazırlanan örneklerin yapısı verilmiştir. Pozitif ve negatif gerilim altında yapılan elektriksel ölçümlerde Pt/TiO₂ arayüzünde yüksek dirençli Schottky bariyeri olduğu, TiO_{2-x}/Pt kontaklarının ise oksijen eksikliği katkısından dolayı dirençli kontak gibi davrandığı görülmüştür. Negatif yönde daha yüksek gerilim değerlerinde, oksijen boşluklarının anot elektrotuna hareket ederek burada Schottky bariyer kalınlığını azalttığı gözlemlenmiştir. Bu sayede cihaz AÇIK konuma geçmiştir [48].

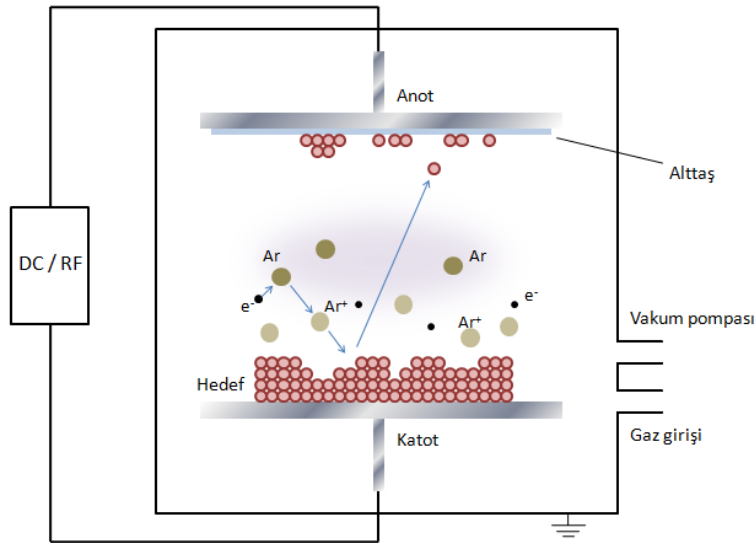
3. MEMRİSTÖR AKTİF KATMANI İÇİN İNCE FİLM ÜRETİM ve KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

3.1 Üretim Teknikleri

Memristör aktif katman ve elektrot üretiminde en sık tercih edilen üretim yöntemleri atomik katman kaplama, sıçratma ve buharlaştırmadır. Tez kapsamında ise elektrot kaplama aşamasında sıçratma, aktif katman ince filmi için de elektrokimyasal kaplamanın bir türü olan anodik kaplama (anodizasyon) kullanılmıştır.

3.1.1 Sıçratma

Fiziksel buhar kaplama tekniklerinden olan sıçratma (*İng. sputtering*), diğer buharlaştırma tekniklerine kıyasla daha çeşitli malzeme kaplamasının yapılabilmesi ve basamak kapsamının (*İng. step coverage*) yüksek olması nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir [77]. Hedef (*İng. target*) olarak tanımlanan kaplanacak malzemenin yüzeyinden koparılan atom ya da moleküllerin vakum ortamında alttaş üzerinde biriktirilmesiyle ince film oluşturma yöntemidir. İşlem, vakum ortamında Argon (Ar) gazı kullanılarak plazma oluşturulmasıyla başlar. Hedef katot olacak şekilde, hedef ve alttaş arasında gerilim uygulanır. Katot ucundan anoda doğru hareketlenen elektronların Ar atomlarıyla çarpışmasıyla yapıdan elektron kopar ve pozitif Ar iyonları oluşur. Gerilim altında pozitif Ar iyonlarının negatif yüklü hedef tarafından çekilmesi sonucu, iyonlar yüksek hızla yüzeye çarpar. Yüzeyden kaldırılan atomlar ve moleküller plazma ortamından geçerek örnek yüzeyinde birikir ve ince filmi oluşturur (Şekil 10).

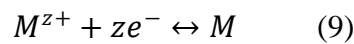


Şekil 10. Sıçratma mekanizması

Sıçratma tekniğinde kaplanacak hedef, uygulanacak gerilim türünü etkiler. DC gerilim uygulanabilmesi için hedefin iletken bir malzeme olması gereklidir. Yalıtkan hedefe DC gerilim verildiğinde, pozitif yüklü Ar iyonları yüzeye çarparak burada birikirler ve plazmanın bozulmasına yol açarlar. Bu durum yüksek frekanslı RF gerilim uygulanarak, yüzeyde biriken pozitif yüklerin her döngüde nötralize edilmesiyle çözülmüştür. DC ve RF sıçratma tekniklerinin verimi, magnetron yöntemiyle birleştirilerek artırılabilir. Hedef metalin altında yer alan mıknatıslar, yüzeyde Ar ve elektron çarpışma ihtimalini, böylece pozitif Ar iyonlaşmasını artırır. Bu durum yüzeyden daha çok atom koparılmasına, böylece kaplama verimi ve hızının önemli ölçüde artmasına neden olur. Yöntemin diğer bir türü olan reaktif sıçratmada ise, ortama Ar gazına ek olarak reaktif başka bir gaz daha tanıtılması gerekmektedir. Hedeften kopan atomlar örnek yüzeyine kaplanmadan önce gazla reaksiyona girer ve oluşan ürün ince film olarak kaplanır [77]. Sıçratma ile yalıtkan malzemelerin, erime noktası yüksek metallerin ve alaşımların kaplanabilmesi, yöntemin sıklıkla tercih edilmesini sağlamaktadır.

3.1.2 Elektrokimyasal Kaplama

Elektrokimyasal kaplama (elektrokaplama) (*İng. electrodeposition/electroplating*), temelde çözelti içindeki elektrotlara uygulanan voltaj sayesinde çözelti içindeki maddelerin, elektrot yüzeyinde birikmesiyle ince film oluşturulmasıdır. Elektrokaplama yöntemi genellikle anodik ve katodik olmak üzere iki başlıkta incelenmektedir. Katodik kaplama elektrokaplama tanımını karşılarken, anodik kaplama (*İng. anodic oxidation/anodization*) kullanılan metalin oksit tabakasıyla kaplanması anlamına gelmektedir. Elektrokaplama yöntemi, kontrolünün kolay olması, maliyetinin düşük olması ve kalitesi yüksek kaplamalar yapılmasına olanak sağlaması açısından kendisine geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Katodik kaplama için, iki elektrotlu elektrokimyasal hücre düzeneğinde, kaplama yapılacak malzeme anoda, yüzeyi kaplanacak örnek ise katoda bağlanır. Elektrotlara potansiyel uygulandığında anot malzemesi elektron vererek yükseltgenir. Bu sırada çözeltiye geçen pozitif yüklü iyonlar akımın etkisiyle katoda doğru hareket ederler ve burada elektron kazanarak indirgenirler [78] (Eşitlik 9). Yüzeyde indirgenen yüksüz metal atomları ince filmi oluşturur.



Burada M kaplamasının yapılacağı malzemeyi, z ise iyonik halde kaplama çözeltisinde yer alan iyonların yükseltgenme basamağını temsil etmektedir. Bu reaksiyonun yönünü belirleyen temel parametre elektrotlara uygulanan potansiyeldir. Anodik oksidasyon yöntemi ise basit şekliyle, cihaz kontrolüyle örnek yüzeyinde oksit geliştirilmesidir. Sulu çözeltiliye daldırılmış elektrotlara potansiyel uygulanması sonucu, suyun elektrolizi gerçekleşir. Oksijen iyonlarının anoda gelmesiyle meydana gelen oksijen çıkışı, anoda bağlı malzeme yüzeyinde oksitlenmeyi sağlar. Böylece metal oksit kaplaması gerçekleştirilmiş olur. Her iki yöntemde de uygulanan potansiyel değeri ve uygulama süresiyle oksit kalınlığı kontrol edilebilmektedir.

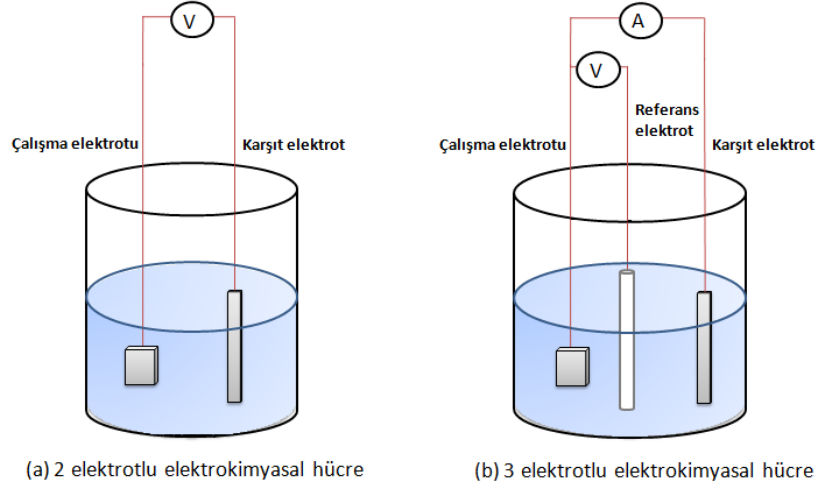
Elektrokaplama tekniğinde, kaplamanın kinetikleri Nernst denklemi kullanılarak açıklanır. Nernst denklemi (Eşitlik 10), çözeltideki türlerin derişimlerindeki değışimlerin ve farklı elektrot potansiyellerinin sistemi nasıl etkileyeceğinin yorumlanmasını sağlar [79].

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{z} \log[M^{+z}] \quad (10)$$

Bu denklemde E elektrokimyasal sistemin potansiyeli, E^0 standart elektrot potansiyel değeri olup, $[M^{+z}]$ çözeltideki M^{z+} iyonlarının derişimini belirtmektedir. Bu denklemde elde edilen E değerinden daha pozitif potansiyel uygulandığında anodik bölgede oksidasyon (yükseltgenme) reaksiyonu ve daha negatif potansiyel uygulandığında katodik bölgede (indirgenme) reaksiyonu ve dolayısıyla kaplama gerçekleşir.

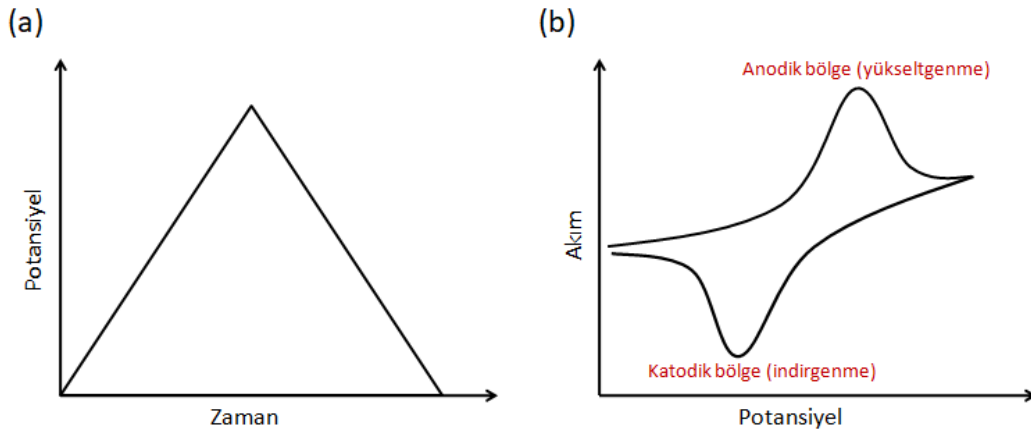
Elektrokimyasal çalışmalarda iki elektrotlu ya da üç elektrotlu sistemler kullanılmaktadır (Şekil 11). İki elektrotlu hücrelerde çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasında ölçüm yapılırken, üç elektrotlu hücrelerde düzeneğe referans elektrot da eklenir. Çalışma elektrotu (*İng. working electrode*) yüzeyi kaplanacak malzemedir. Referans elektrot, kendisinin sabit potansiyelli olması nedeniyle çalışma elektrotunun potansiyelinin ölçülebilmesi için referans noktası olarak kullanılır. Karşıt elektrot (*İng. counter electrode*) ise devreyi tamamlamak için kullanılır. İki elektrotlu sistemlerde, potansiyel ve akım ölçümleri aynı elektrotlar arasından alındığı için, elektrolit ve karşıt elektrot da dahil olmak üzere tüm hücrede gerçekleşen kinetikler hakkında bilgi verir [80]. Herhangi bir referans noktasının kullanılmaması nedeniyle, tek başına çalışma elektrotunda gerçekleşen mekanizmalar ayırt edilemez. Bu nedenle iki elektrotlu düzeneklerde hassas sonuçlar elde edilememektedir. Üç elektrotlu düzeneklerde ise, potansiyel ölçümleri referans ve çalışma elektrotları arasında gerçekleştirilirken, akım

karşıt ve çalışma elektrotları arasında hesaplanır [79]. Referans elektrotunun potansiyeli potansiyostat tarafından sabit tutulduğu için, çalışma elektrotunda gerçekleşen potansiyel değişimleri net bir şekilde ölçülebilir. Ayrıca, hücre içerisinde çalışma ve referans elektrotlarının yakın yerleştirilmesi, aradaki elektrolit direncini düşüreceğinden daha doğru sonuçlar alınmasını sağlamaktadır.



Şekil 11. Elektrokimyasal hücre çeşitleri a) İki elektrotlu b) Üç elektrotlu düzenek

Anodik oksidasyon işleminin gerçekleştirilmesi için farklı elektrokimyasal teknikler kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametri, temelde çözeltide ve elektrot yüzeyinde bulunan kimyasal türlerin indirgenme-yükseltgenme davranışlarının incelenmesi ve yüzey kaplama çalışmaları için başvurulan bir tekniktir. Elektrotlara Şekil 12a'da görüldüğü gibi potansiyel taraması (*Ing. voltage sweep*) uygulanarak akım cevabı alınır. Voltamogramda (Şekil 12b) anodik ve katodik bölge piklerinin potansiyelleri ve akımlarına göre reaksiyon kinetikleri değerlendirilmektedir.

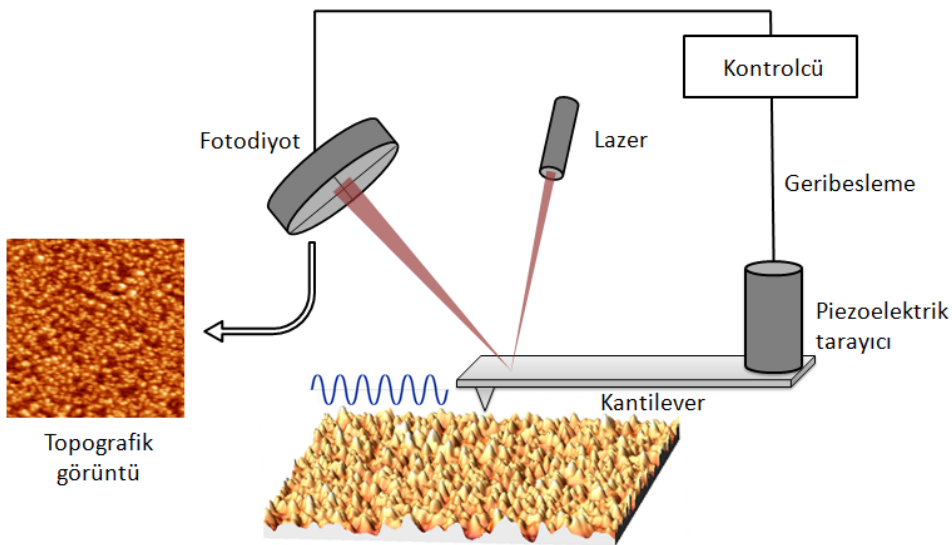


Şekil 12. a) Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamana göre değişimi
b) Voltamogram örneği

3.2 Karakterizasyon Teknikleri

3.2.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu (*İng. atomic force microscope - AFM*), sağladığı yüksek çözünürlüklü ve üç boyutlu topografik görüntüler sayesinde yüzey karakterizasyonu için kullanılan bir mikroskopi tekniğidir [81]. Taramada ince tarama ucu ile örnek yüzeyi arasındaki moleküler etkileşimler kullanıldığı için, diğer mikroskopların aksine hem iletken hem yalıtkan örneklerden görüntü alınabilir. Kantilever tutturulmuş ince uç yüzeyde gezdirilirken, bunların birbirlerine uyguladıkları itici ve çekici kuvvetler sonucu kantileverde bükülmeler meydana gelir. Bükülmeler sonucunda kantilever üzerine gönderilen lazer demeti sarp ve bu sarpma fotodiyotlar tarafından algılanır. Geribesleme sonucuna göre kantilever ya da örneğin dikey olarak hareket ettirilmesiyle yüzey taraması yapılır (Şekil 13). AFM'de en sık kullanılan modlar kontak ve vurmali (*İng. tapping*) modlarıdır. Kontak modunda örnek ve uç arasında oluşan kuvvet ve kantileverin bükülmesi sabit tutulmaya çalışılır. Yüzeyle temas halinde olunması nedeniyle çözünürlük oldukça yüksektir ancak hassas ve yumuşak örneklerle çalışıldığında yüzeye zarar verebileceğinden tercih edilmez. Vurmali modda ise kantilever rezonans frekansında salınım yaparak yüzeyi tarar. Bu yöntemde, yüzeyin topografisine göre değişen salınımın büyüklüğü sabit tutulmaya çalışılır [81].

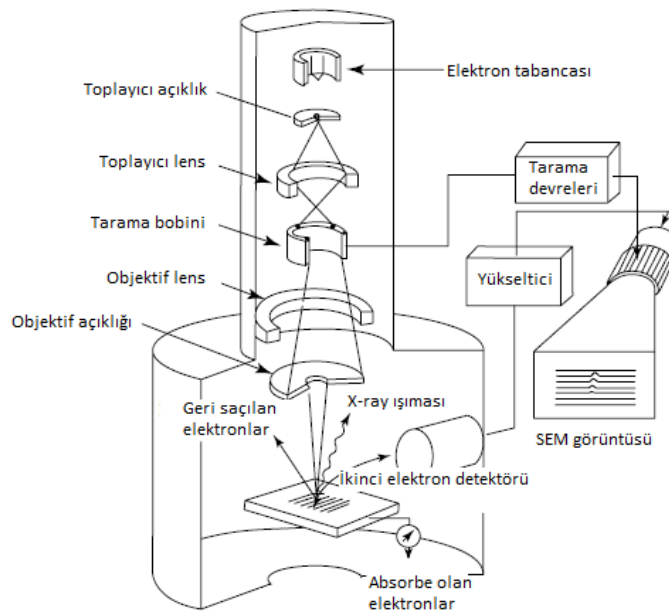


Şekil 13. AFM'nin çalışma prensibi

AFM'de gerçekleştirilen modifikasyonlarla, düzenek çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Tip ucuna yerleştirilen uygun ligantlarla biyosensör olarak kullanılabilirken, örnek yüzeyinde aşındırma yaparak ya da moleküler düzeyde manipülasyonlarla nanolitografi gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca, yüzey bileşenlerinin ve özelliklerinin de anlaşılabilir farklı modları mevcuttur. Örneğin, yanal kuvvet mikroskopisinde (*İng. lateral force microscopy*) homojen olmayan örnek yüzeyleri sürtünme kuvvetleri ölçülerek analiz edilebilir. Ek olarak, iletken kantilever ucu ile yüzey iletkenliği belirlenebilir.

3.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Odaklanmış İyon Demeti-SEM (FIB-SEM), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ve EDX Haritalama

Taramalı elektron mikroskobu (*İng. scanning electron microscope*) tekniğinde örnek yüzeyine gönderilen odaklanmış elektron demetinin yüzeyle etkileşerek saçılması sonucu elde edilen veriler yüzey topografisi ve kimyasal yapı hakkında bilgi verir. AFM' den farklı olarak, çalışılan örnekler üzerine uygulanan elektron demeti nedeniyle yüklenme meydana gelebileceği için, örneklerin iletken olması gerekmektedir. Vakum sistemi içine gönderilen elektron demetinin, toplayıcı lensler ve manyetik bobinler yardımıyla yönünün değiştirilmesi ve örnek üzerine odaklanması sağlanır. Elektron sapmalarının engellenmesi için vakum ortamı tercih edilmektedir. Yüzeye yüksek enerjiyle çarparak geri yansıyan elektronlar detektörlerle algılanır ve topografik görüntü çıkarılır (Şekil 14).



Şekil 14. SEM'in çalışma prensibi [82]

Elektronlar örnek yüzeyine çarptığında meydana gelen ikincil elektronlar (*İng. secondary electrons*) topografik bilgi sağlarken, geri saçılan elektronlardan (*İng. back-scattered electrons*) kompozisyon bilgisi alınır [82]. Elektronlara ek olarak, çarpışma sonucu atomdan kopan düşük enerjili elektronun yerini yüksek enerjili elektronun almasıyla, fazla enerji x-ray ışıması şeklinde açığa çıkar. Her materyalin kendisine özgü x-ray ışın enerjisine sahip olması nedeniyle, yayılan x-ray ışınlarının ölçülerek element analizi de yapılabilir. Bu yöntem enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (*İng. energy dispersive x-ray spectroscopy - EDX*) olarak adlandırılır. EDX, analizin yapıldığı bölgedeki materyal bilgisine ek olarak, bu materyallerin bulunma oranlarını da belirleyebilmektedir. EDX haritalama işlemi ise görüntü alınan bölgedeki elementel dağılımı göstermektedir.

Taramalı elektron mikroskobunun odaklanmış iyon demeti teknolojisiyle birlikte kullanılması ikili demet (*İng. dual beam*) sistemi olarak adlandırılır. Elektron demeti yerine iyon demeti kullanılan FIB yöntemi, SEM ile benzerlikler göstermesine rağmen görüntüleme dışında yüzey modifikasyonu ve nanoyapı üretiminde de kullanılmaktadır. Yüzeyde aşındırma (*İng. milling*) ve kaplama yapabilme gibi avantajları olan FIB, SEM ile beraber kullanıldığında daha verimli ölçümler alınabilmesini sağlamaktadır [83].

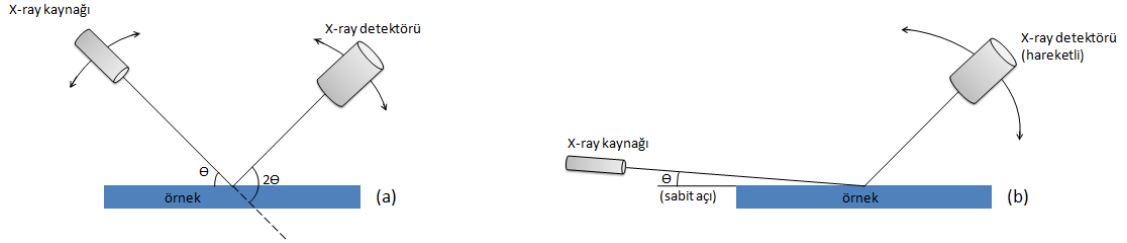
3.2.3 X-Işını Kırınımı

X- ışını kırınımı (*İng. X-ray diffraction - XRD*) metodu sıvı, toz ve kristal gibi çeşitli maddelerin kristal fazlarının belirlenerek yapısal özelliklerinin belirlenmesi için kullanılabilen ve materyale zarar vermeyen bir yöntemdir [84]. Sabit dalga boyundaki x-ışınlarının örnek yüzeyine çarpmasıyla saçılma meydana gelir. Örneğin kristal bir yapıda olması, bu saçılmanın aynı fazda gerçekleşmesine ve kırınım olayının meydana gelmesine neden olur. Bragg Yasası, kırınımın gerçekleşmesi için gerekli koşulları göstermesi nedeniyle XRD' nin anlaşılmasında önemli bir yere sahiptir (Eşitlik 11).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (11)$$

Burada λ , X ışınlarının dalga boyunu; d , düzlemler arası uzaklığı ve θ , x-ışınlarının yüzeye gelme açısını temsil etmektedir. Bu eşitliğin sağlanması, atomlara çarparak saçılan x-ışınlarının aynı fazda oldukları anlamına gelir ve θ açısıyla belirlenen yönde kırınım gerçekleşir. Tarama yapılırken gelme açısı değiştirilerek kırınımın gerçekleştiği

açı bulunur. Kırınım modelleri her kimyasal için farklıdır. XRD yönteminde kırınımın gözlemlendiği açı ve yoğunluk bilgisi toplanarak, kimyasal tanımlama gerçekleştirilir [84].

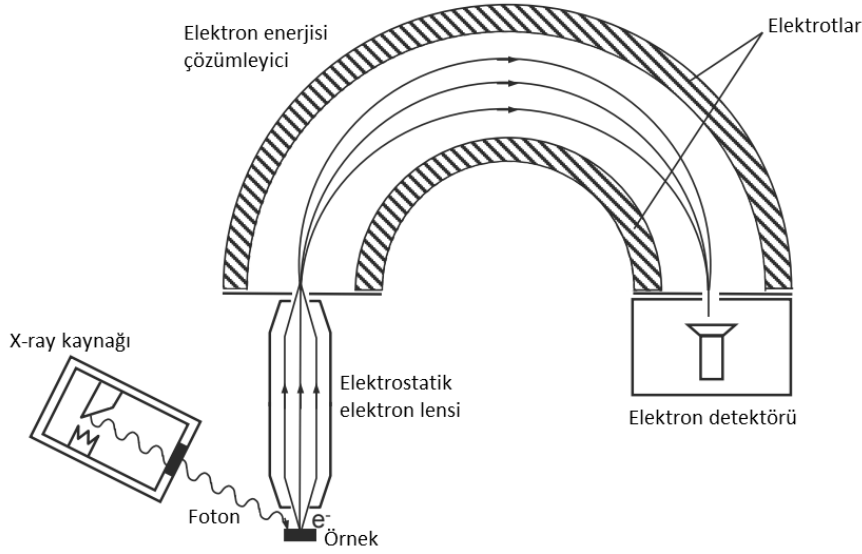


Şekil 15. XRD tarama türleri a) Normal tarama b) Düşük açıyla tarama

XRD' de düşük gelme açısı (*İng. grazing angle*) tekniği kullanılarak alınan ölçümlerde, ışınların indiği derinliğin çok az olması, örnek yüzeyinin kompozisyon bilgisinin elde edilmesini sağlar. Bu yöntemde örneğe geliş açısı küçük bir değerde sabit tutulur ve detektörler hareket ettirilerek tarama yapılır (Şekil 15).

3.2.4 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

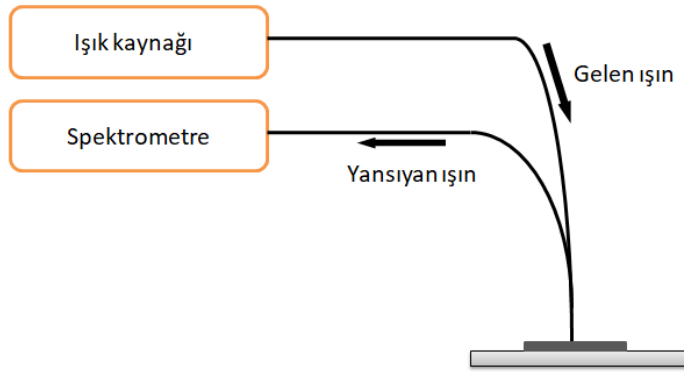
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (*İng. X-ray photoelectron spectroscopy - XPS*) tekniğinde, x-ışınları bombardımanıyla örnek yüzeyi atomlarından kopartılan elektronların bağlanma enerjileri hesaplanarak örnek yüzeyindeki elementel bileşim hakkında bilgi edinilmektedir [82][85]. Element atomlarında düşük enerji düzeyi (iç yörünge) elektronlarının bağlanma enerjileri o elementin kendisine özgü bir değerdir. Atomdan koparılan elektronlardan belirli kinetik enerjiye sahip olanlar detektörler ile sayılır. Bağlanma enerjileri de kinetik enerji değeriyle hesaplandığından, farklı kinetik enerji değerleri için tarama yapıldığında, yapıda bulunan elementlerin bilgisine ulaşılabilmektedir (Şekil 16). Bağlanma enerjilerinin elementten elemente farklılık göstermesi sayesinde üst yüzeydeki (1-10 nm arası) türler belirlenebilir. Bunun yanında pik şiddetleri de aynı enerji seviyesinde bulunan elektron sayısı ile ilişkilendirilir. XPS yöntemi ile yüzey element analizinin yanı sıra, derinlik profili (*İng. depth profile*) incelemesi de yapılabilmektedir. İyon demeti kullanılarak yüzeyde belirli sürelerde aşındırmalar yapılır ve kaldırılan her bir katmandan sonra element analizi gerçekleştirilir. Böylece ince filmlerde, çeşitli derinliklerde rastlanan yapılar ve film kalınlıkları hakkında da yorum yapılabilmektedir.



Şekil 16. XPS mekanizması [86]

3.2.5 Spektral Reflektometri

Spektral reflektometri (*İng. spectral reflectometry*), elipsometri yöntemiyle beraber ince film kalınlık ölçümlerinde en sık kullanılan tekniklerdir. İnce filmlerin ışığı yansıtma (*İng. reflection*), geçirme (*İng. transmission*) ve kırılma (*İng. refraction*) gibi optik karakteristiklerinin kullanıldığı bu yöntemlerle film kalınlığı ve yüzey yapısıyla ilgili bilgi edinilebilmektedir. Spektral reflektometride, ince filmi oluşturan materyalin kırılma indisine göre hesaplanan yansıtma değerinin, yüzeye dik olarak gönderilen ışığın yansıtma davranışıyla uyum göstermesi halinde film kalınlığı bilgisine ulaşılabilir. Ölçüm sırasında yansıtma bilgisi farklı dalga boylarında incelenmektedir [87]. Şekil 17'de ölçüm düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 17. Reflektometri düzeneği

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Hazırlanan Örnekler ve Deney Koşulları

Elektrokimyasal yöntemle memristör aktif katman üretimi, gerçekleştirilen öncül çalışmalar sonrasında belirlenen gerilim aralıklarında, cam üzerine kaplanmış titanyum ince film elektrotlar ve titanyum folyo elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri ile anodizasyon işlemi sırasında tarama hızı, döngü sayısı ve metot değiştirilerek farklı üretim yöntemleri denenmiştir. Öncül analitik çalışmalar için CH Instruments 608B ve Gamry 1010E Potansiyostat ve Galvanostat cihazları kullanılmıştır.

4.1.1 Titanyum İnce Film Elektrot

4.1.1.1 Sıçratma Yöntemiyle Titanyum İnce Film Kaplama

Aktif katman üretimi öncesinde gerekli titanyum kaplamalar cam alttaş üzerine sıçratma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Kaplamalardan önce cam alttaş, piranha çözeltisi olarak bilinen (3:1 H₂SO₄: H₂O₂) çözeltide bir saat bekletilmiş, daha sonra asitten arındırmak için saf suda bir saat bekletilmiş ve durulanmıştır. Bu işlem cam yüzey üzerindeki çeşitli kirlilik ve organiklerden kurtulmak ve bu sayede daha eşdüzey ve kusursuz (*İng. defect-free*) kaplamalar yapmak için önemli bir süreçtir. Yüksek saflıkta Titanyum hedef (Kurt J. Lesker, %99.995 saflıkta) kullanılarak 100 (± 10) nm ve 200 (± 10) nm kalınlıklarında örnekler hazırlanmıştır. Sıçratma işleminde kullanılan reçete ve cihaz parametreleri Çizelge 1'de verilmiştir.

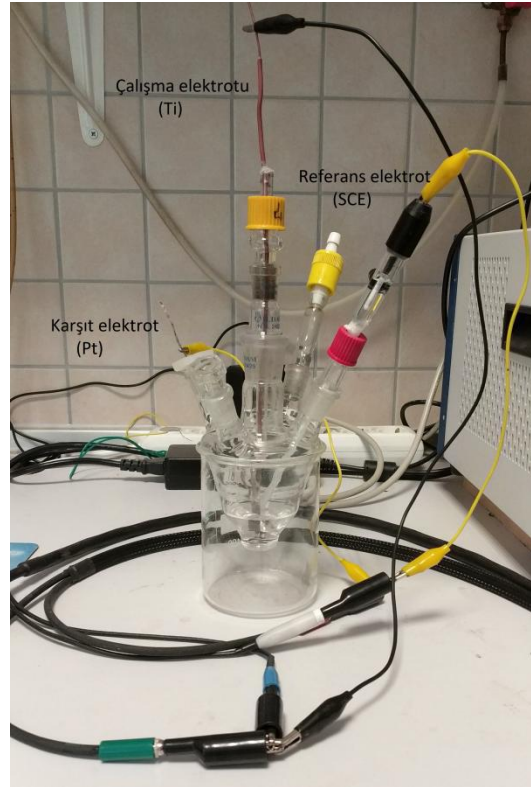
Çizelge 1. Sıçratma ile titanyum kaplamada kullanılan parametreler

Parametreler	Değerler
Başlangıç basıncı	5x10 ⁻⁶ Torr
Gaz basıncı	12 mTorr (Ar)
Sıçratma gücü	100 W (DC)
İşlem süresi	13 dk / 26 dk
Film kalınlığı	100 nm / 200 nm

Daha düşük ortam basıncında oluşturulan plazmalarda kaplanan filmlerin kalitesi daha yüksek olması nedeniyle, başlangıç kazan basınçları 10^{-6} Torr mertebesinde tutulmuştur. Kaplamalar 12 mTorr Argon gaz basıncında, DC güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama esnasında hedefin ısınmasından dolayı oluşabilecek problemleri engellemek amacıyla 2 dakika kaplama yapıp 5 dakika güç kesilerek hedefin soğuması beklenmiştir. Diğer değişkenler sabit tutulduğunda kaplama kalınlığı süreyle doğru orantıda artmaktadır. Bu nedenle 200 nm kaplama için aynı işlem 13 kez tekrarlanırken (26 dakika), 100 nm kalınlığını elde edebilmek için 6 döngü ve 1 dakikalık yarım döngü yapılarak (13 dakika) kaplama gerçekleştirilmiştir.

4.1.1.2 Anodik Oksidasyonla Titanyum Oksit Kaplama

Elektrokaplama çalışmaları üç elektrotlu sistemde, Princeton Applied Research (PAR-EG&G-273) Potansiyostat ve Galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Üç elektrotlu konfigürasyonda çalışma elektrotu olarak cam üzerine kaplı titanyum ince film kullanılırken, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (*İng. saturated calomel electrode - SCE*) ve karşıt elektrot olarak yüksek saflıkta Pt folyo seçilmiştir (Şekil 18).



Şekil 18. Kullanılan deney düzeneği

Cam üzerinde hazırlanan titanyum ince filmlerin yarısı çözeltiliye daldırılmış, yaklaşık olarak $1 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutlarında titanyum oksit kaplamalar elde edilmiştir. Oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gerçekleştirilen deneylerde ilk aşama olarak 0.1 M Metansülfonik asit ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) sulu çözeltisi kullanılmıştır. Metansülfonik asit (MSA), yarı iletken endüstrisinde ve memristör uygulamalarında sıklıkla kullanılan sülfürik asite benzer özellikler göstermektedir. Su içinde çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle kuvvetli bir asittir ve sulu çözeltilerinin iletkenliği yüksek olur. Bunun yanında, biyoçözünür yapısı ve zehirlilik oranının oldukça düşük olması, muadillerine göre avantajlı olduğu konulardır [88,89]. Cam üzerinde titanyum ince film elektrotların kullanıldığı deneylerde, camın ve titanyum ince filmin direncinin yüksek olması nedeniyle iletkenliği arttırmak için 1 M Potasyum Metansülfonat ($\text{K}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$) çözeltiye eklenmiştir. Bunun yanında, katkı maddesi olarak seçilen manganın (Mn) farklı derişimlerde anodik oksidasyona etkisi de tez kapsamında incelenmiştir. Öncül çalışmalarda 1 mM, 10 mM, 100 mM ve 500 mM Mangan Metansülfonat ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) asıl çözeltiye eklenerek deneyler tekrarlanmış, daha belirgin etkilerin 10 mM ve 100 mM katkısında görülmesi nedeniyle üretimlerde bu miktarlar kullanılmıştır. Çözeltiye 10 mM için 0.05 gr ve 100 mM için 0.5 gr toz halinde Mangan Metansülfonat ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Oksit ince film kaplamaları, dönüşümlü voltametri tekniğinde başlangıç ve bitiş potansiyeli 0 V olacak şekilde -0.5 V - 5 V ve -0.5 V - 10 V potansiyel aralıklarında ve 50 mV/s tarama hızı kullanılarak 10 döngüde gerçekleştirilmiştir. Öncül çalışmalarda, açık devre potansiyeli baz alınarak belirlenen potansiyel aralığı, pozitif ve negatif yönlerde genişletilerek sınır değerler elde edilmiştir. Negatif potansiyelin daha da artırılması durumunda katodik pikin büyümesi (yüzeyden sıyrılan oksit film miktarının artması) nedeniyle, sınır -0.5 V olarak belirlenmiştir. Oksitleme işlemi 100 nm ve 200 nm titanyum ince film kaplı bütün elektrotlar için boş çözeltili, 10 mM Mangan Metansülfonat katkılı çözeltili ve 100 mM Mangan Metansülfonat katkılı çözeltili gerçekleştirilmiştir. Titanyum ince film elektrotlar kullanılarak hazırlanan titanyum oksit (TiO_x) örneklerin çalışma içerisinde kullanılacak adlandırmaları Çizelge 2'de verilmiştir. Elektrokaplama yönteminde uygulanan gerilim miktarının artırılması, oksit oluşumunu destekleyerek film kalınlığını arttırmaktadır [90]. Bu nedenle, oksit yapısının ve kalınlığının memristif özelliklere ve elektriksel davranışa etkisini daha net gözlemlemek amacıyla folyo elektrotlarda -0.5 V ve 10 V aralığı tercih edilmiştir.

Çizelge 2. Cam üzerine kaplı titanyum ince film elektrotlarla hazırlanan örneklerin adlandırılması

	-0.5 V ve 5 V	-0.5 V ve 10 V
100 nm Ti ince film üzerinde katkısız çözeltide kaplanan TiO _x	C1	C7
200 nm Ti ince film üzerinde katkısız çözeltide kaplanan TiO _x	C2	C8
100 nm Ti ince film üzerinde 10 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide kaplanan TiO _x	C3	C9
200 nm Ti ince film üzerinde 10 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide kaplanan TiO _x	C4	C10
100 nm Ti ince film üzerinde 100 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide kaplanan TiO _x	C5	C11
200 nm Ti ince film üzerinde 100 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide kaplanan TiO _x	C6	C12

4.1.2 Titanyum Folyo Elektrot

4.1.2.1 Anodik Oksidasyonla Titanyum Oksit Kaplama

Elektrokaplama çalışmaları aynı üç elektrotlu sistemde sadece çalışma elektrotu değiştirilerek, Gamry 3000 Potansiyostat ve Galvanostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneilerde yüksek saflıkta (% 99.6 Goodfellow) titanyum folyo kullanılmıştır. 0.125 mm kalınlığında, 1.5x1.5 cm² boyutlarında hazırlanmıştır. Kaplama işleminden önce, Ti yüzeyi olası deformasyonlar, yüzey kirlilikleri ve doğal oksit tabakasından kurtulmak amacıyla temizleme işlemi yapılmıştır. 4000 kum zımparada saf suyla zımparalandıktan sonra 0.3 µm tanecikli alumina ve saf su bulamacında yüzey parlatılmıştır. Parlatılma sonrasında, örnekler 75 °C 'de 5 dakika oksalik asitte bekletilip saf suyla durulanmıştır. Kaplamalarda kullanılan elektrokimyasal hücreler de kalıntı ihtimaline karşı çözeltiler yenilenmeden önce yıkama suyu olarak geçen kromik asitle temizlenmiştir. Titanyum folyolarda iletkenlik problemi olmadığı için çözeltiler Potasyum Metansülfonat (K(CH₃SO₃)) eklenmeden kullanılmış, başka bir değişiklik yapılmamıştır. Titanyum ince film elektrotlardan alınan ölçümler neticesinde belirlenen -0.5 ve 10 V potansiyel aralığında, farklı başlangıç ve bitiş noktaları kullanılmak üzere iki farklı dönüşümlü voltametri taramasıyla kaplamalar gerçekleştirilmiştir. İlk yöntemde 0.5 V → -0.5 V → 10 V → -0.5 V şeklinde katodik bölgede sonlanan bir tarama yapılırken, ikinci yöntemde -0.5 V → 10 V → -0.5 V → 10 V taraması yapılmış

ve anodik bölgede bitirilmiştir. Taramalar 10 mV/s hızında tek döngü yapılmıştır. Titanyum folyo elektrotlar üzerinde hazırlanan titanyum oksit (TiO_x) örneklerin çalışma içerisinde kullanılacak adlandırmaları Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Titanyum folyo elektrotlar üzerinde hazırlanan örneklerin adlandırılması

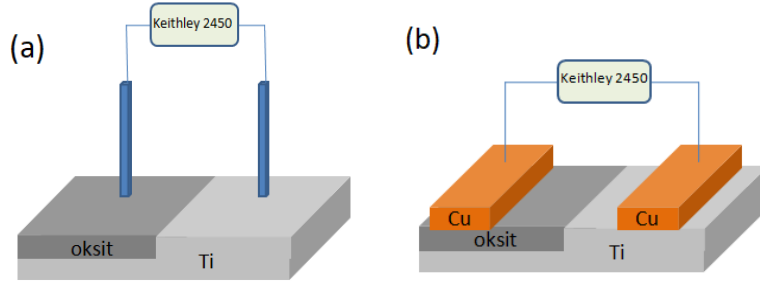
	İlk yöntem	İkinci yöntem
Titanyum folyo üzerinde katkısız çözeltide kaplanan TiO _x	F1	F4
Titanyum folyo üzerinde 10 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide kaplanan TiO _x	F2	F5
Titanyum folyo üzerinde 100 mM Mn ⁺² katkılı çözeltide kaplanan TiO _x	F3	F6

4.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında yapısal ve yüzeysel karakterizasyon, elektriksel ölçümler ve film kalınlıklarının belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Yüzey karakterizasyonu için AFM (ezAFM Nanomagnetics) ve SEM (Nova NANOSEM) kullanılmıştır. XRD (PANalytical X'PErt PRO 3) yönteminde 1° geliş açısı (*İng. grazing angle*) kullanılarak ve çok amaçlı XRD (*İng. multipurpose XRD - MPD XRD*) ile ölçüm alınarak yüzey ve yığın bölgelerden yapı bilgisi alınmıştır. Yapılarla ilgili elementel seviyede ayrıntılı bilgi edinmek için SEM cihazıyla beraber EDX ve EDX haritalama da kullanılmıştır. Sıçratma ile yapılan titanyum kaplamaların kalınlıkları profilometre (KLA Tencor P6 Stylus Profilometer) ile teyit edilmiştir. Titanyum folyo üzerinde oluşturulan oksit yapılarının kalınlık bilgisi için birden fazla yöntemden yararlanılmıştır. XPS (Thermo Scientific K-Alpha) ile alınan derinlik profilinde aşındırma ile her kattan alınan yapı bilgisiyle filmin yapı analizi yapılmış, kalınlık yorumu yapılmaya çalışılmıştır. FIB destekli SEM (Gaia3 TESCAN) kullanılarak yüzey aşındırması yapılmış, bu alan yanal kesitten incelenerek kalınlık analizi yapılmıştır. Ayrıca spektral reflektometri yöntemi (Filmetrics F20) de kullanılmıştır.

Üretilen memristörlerin akım-voltaj (I-V) elektriksel analizi aşamasında Keithley 2450 Kaynakmetre cihazından faydalanılmıştır. Çift yönlü doğrusal DC taraması ile

gerçekleştirilen ölçümlerde iki tip elektrot konfigürasyonu kullanılmıştır (Şekil 19). Elektrot etkisini gözlemleyebilmek amacıyla gümüş (Ag), paslanmaz çelik (*İng. stainless steel - SS*), altın (Au) kaplama (Faranux Electronics P75-B1 Spring Test Probe Pogo Pin) ve bakır (Cu) kullanılarak ölçümler alınmıştır. Bakır hariç diğer elektrotlar ilk konfigürasyonda görüldüğü gibi prob olarak, bakır ise ikinci konfigürasyondaki gibi şerit halinde kullanılmıştır.



Şekil 19. Elektriksel ölçümlerde kullanılan memristör konfigürasyonları

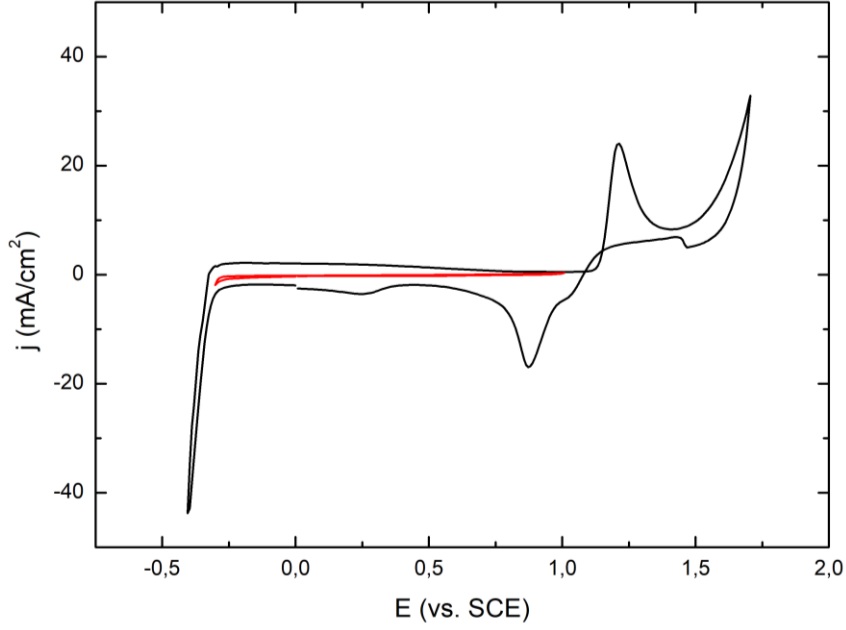
5. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Elektrokimyasal Ölçümler

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak titanyumdan titanyum oksit oluşumu esnasında meydana gelen indirgenme-yükseltgenme mekanizmaları ve manganın bu sürece etkisi incelenmiştir. Çalışmalar, cam üzerinde titanyum ince film ve titanyum folyo kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oksitleme işleminde uygulanan voltaj değerlerinin ve sürelerinin, reaksiyonun gerçekleşmesinde, hızında ve film kalınlığında etkili olduğu bilinmektedir [90]. Buna göre bu bölümde, titanyum folyo elektrotlarla -0.5 V ve 10 V aralığında gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmaları değerlendirilmiştir.

Çözeltiye eklenmiş mangan katkısının anodik ve katodik reaksiyonlarını yorumlamak amacıyla platin (Pt) çalışma elektrotuyla öncül bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Platin elektrokimyasal olarak aktif olmayan (*Ing. inert*) bir metaldir. Bunun anlamı, oksitlenme eğiliminde değildir ancak iletken bir yapıya sahiptir. Elektrokaplama çalışmalarında, çalışma elektrotu olarak kullanılan platin reaksiyona girmeyeceği için, platin yüzeyinde yalnızca çözelti içindeki maddelerden ötürü oluşan tepkimeler meydana gelir. Başka bir deyişle, çalışma elektrotu üzerinden alınan ölçümler, bu maddelerin karakteristik indirgenme-yükseltgenme davranışlarını gösterir. Bu nedenle, platin çalışma elektrotları diğer maddelerin elektrokimyasal karakteristiklerinin anlaşılması için sıklıkla kullanılmaktadır. Şekil 20' de 100 mM $Mn(CH_3SO_3)_2$ katkılı 0.1 M Metansülfonik asit (MSA) çözeltisinde, 1 mm çaplı Pt disk çalışma elektrotuyla alınan voltamogram verilmiştir.

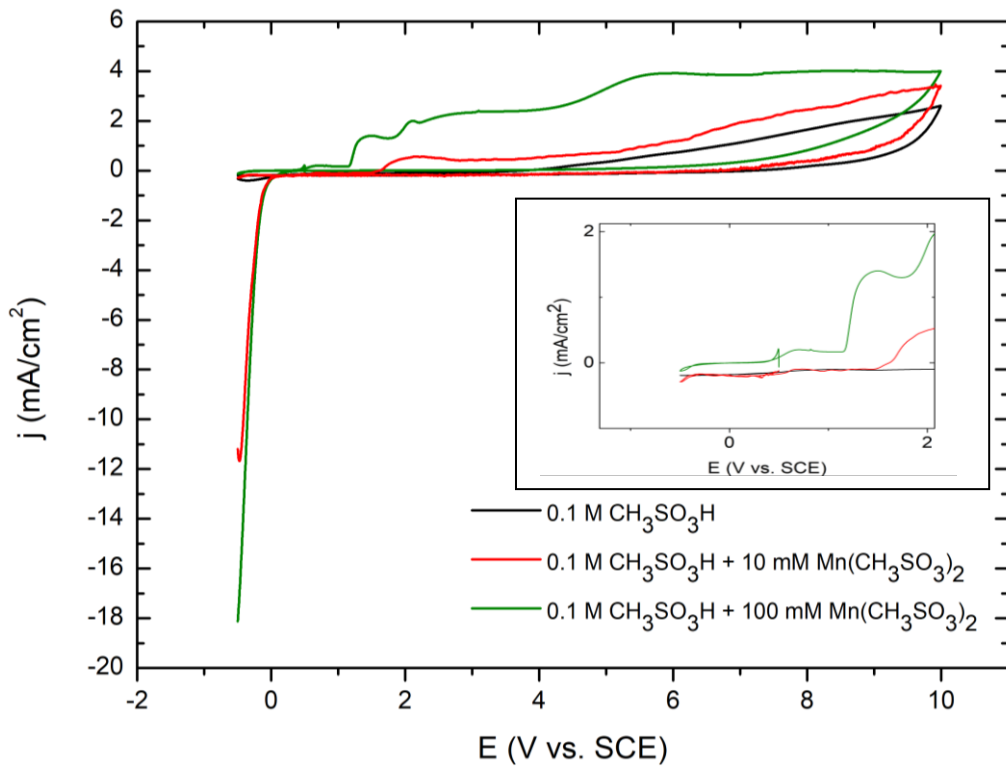
Kırmızı renkte verilen voltamogram eğrisi, manganın aktif olmadığı aralıkta herhangi bir indirgenme ve yükseltgenme pikinin olmadığını göstermek amacıyla verilmiştir. -0.4 V ve 1.7 V aralığında alınan voltamogramda 1.2 V değerinde manganın yükseltgenmesi görülmektedir. Anodik bölgede yer alan bu pik, çalışma elektrotu üzerinde mangan oksit oluşumunu göstermektedir. Katodik tarama sırasında ise, 0.85 V pikinde, oluşan oksitin indirgenmesi gerçekleşmiştir. - 0,4 V civarında görülen derin pik, hidrojen çıkışından kaynaklıdır.



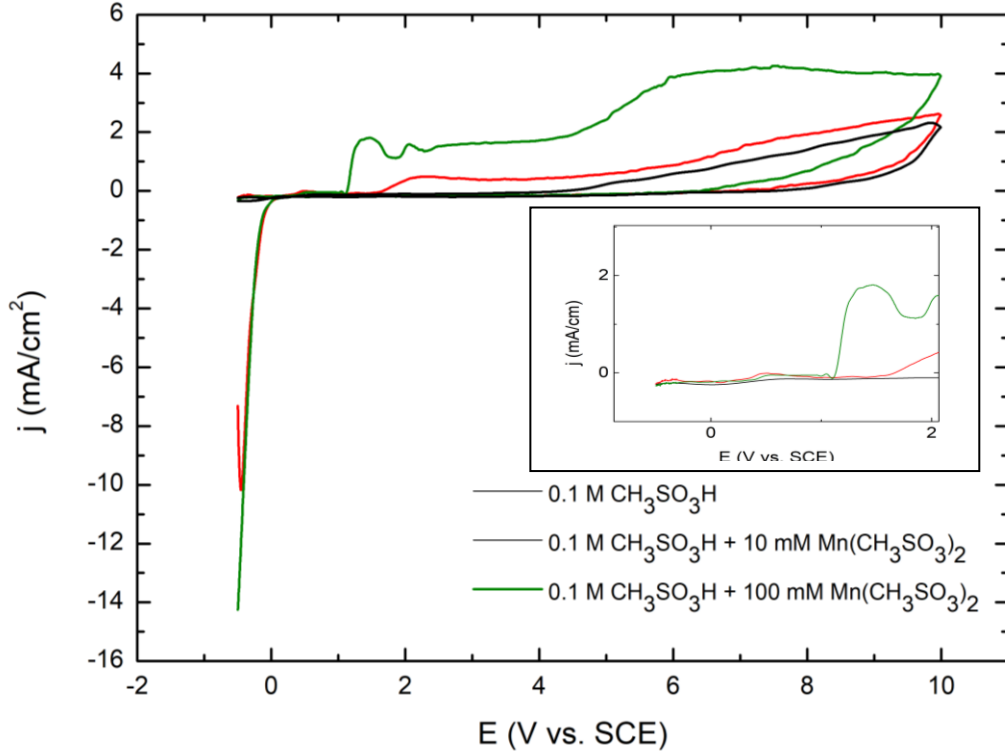
Şekil 20. Manganyun indirgenme ve yükseltgenme pikleri. Kırmızı voltamogram -0.3 V ve 1 V, siyah voltamogram -0.4 V ve 1.7 V arasında yapılan taramayı göstermektedir.

Şekil 21 ve 22'de iki farklı teknikle titanyum folyo üzerinde üretilen titanyum oksitlerin katkısız MSA çözeltisinde, 10 mM $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ve 100 mM $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ katkılı MSA çözeltilerinde alınan voltamogramları görülmektedir. Çözeltiye daldırılan folyo boyutlarının değişkenlik gösterebilmesine karşılık, elektrot alanlarına göre akım yoğunluğu düzenlenmiştir. Şekil 21'de görülen ilk yöntemle alınmış voltamogramda , 0.5 V değerinden -0.5 V'a gidilerek başlanmış, buradan 10 V'a gittikten sonra -0.5 V'a geri dönmüştür. Tarama katodik bölgede bırakıldığından, oksit tabakasının bir kısmı indirgenerek yüzeyden sıyrılmıştır. İkinci yöntemde ise (Şekil 22), -0.5 V değerinden başlanarak 10 V değerine kadar anodik bölgede tarama yapıldıktan sonra, aynı işlem bir kez daha tekrarlanmış ve 10 V noktasında (anodik bölgede) döngü tamamlanmıştır. İlk yöntemde katodik bölgede (0.5 V'dan -0.5 V'a tarama sırasında) pozitif potansiyelden negatif potansiyele doğru gidilerek başlanması, manganyun katkılı çözeltilerde Mn^{+2} 'nin Mn 'ye indirgenmesine neden olmuştur. İlk yöntemde titanyumun oksitlenmeye başladığını gösteren ilk pik 0.5 V mertebelerinde görülmeye başlanırken (Şekil 21 iç görüntü), ikinci yöntemde bu değer yaklaşık 0.3 V olarak gözlemlenmiştir (Şekil 22 iç görüntü). Bu durum, ilk yöntemde yüzeyde oluşan manganyun, pikin kaymasına neden olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Grafiklerde (Şekil 21 ve 22) görüleceği gibi, katkısız çözeltilerde, anodik bölgede negatif potansiyelden pozitif potansiyele doğru yapılan taramalarda, başlangıçta anodik akımın gözlemlenmeye başladığı ilk pikten sonra herhangi bir pike rastlanmamıştır. Buna göre, 10 mM ve 100 mM Mn^{+2} katkılı çözeltilerde farklı olarak gözlemlenen diğer pikler manganın yükseltgenme pikleri olup, titanyum oksitle beraber mangan oksit oluşumuna işaret etmektedir. Mangan piklerinin platin çalışma elektrotuyla alınan voltamogramdaki (Şekil 20) piklerden farklı yerlerde olması, titanyumun direncinin platinden farklı olması ve manganla beraber yükseltgenerek karakteristiğini değiştirmesinden kaynaklanmaktadır.



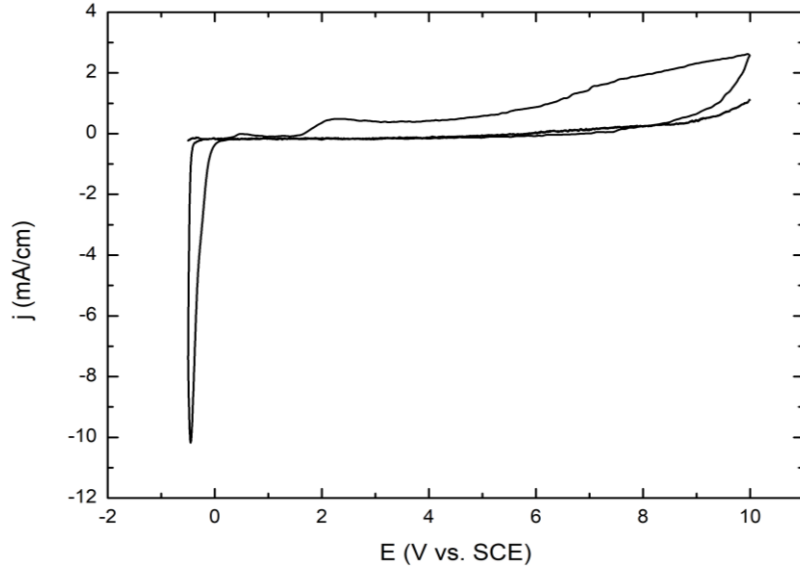
Şekil 21. Farklı mangan derişimlerinin indirgenme ve yükseltgenme sürecine etkilerini gösteren voltametri eğrileri (ilk yöntem - F1(siyah), F2 (kırmızı), F3(yeşil) örnekleri)



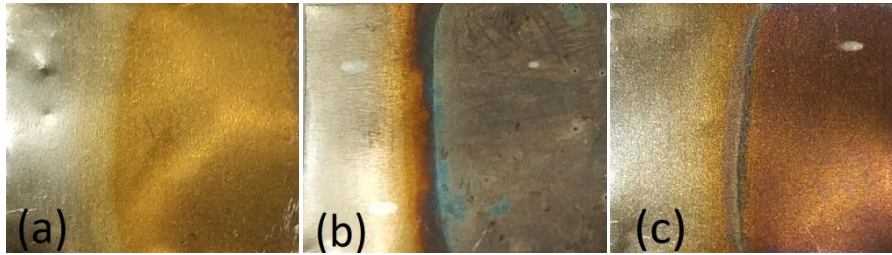
Şekil 22. Farklı mangan derişimlerinin indirgenme ve yükseltgenme sürecine etkilerini gösteren voltametri eğrileri (ikinci yöntem - F4(siyah), F5 (kırmızı), F6(yeşil) örnekleri)

Denenen farklı derişimler sonucu elde edilen voltamogramlarda, çözeltide Mn^{+2} derişimi arttıkça daha yüksek anodik akım değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum oksitlenme miktarının arttığını göstermektedir. Oksitlenme oranındaki artışın nedeni, çözeltideki manganın da titanyum ile beraber oksitlenmesi ya da titanyum oksit oluşumunda katalizör görevi görerek oksitlenmeyi arttırması olabilir. Titanyum oksit oluşumunun desteklenmesi halinde, TiO_x kalınlığında ve oluşan oksitin türüne bağlı olarak (Magneli fazında ya da tam oranlı) yapının iletkenliğinin artmasında önemli rolü olan oksijen boşluğu miktarında artış beklenebilir.

İkinci yöntemin son adımı olan -0.5 V değerinden 10 V'a yapılan taramayı da kapsayan 10 mM $Mn(CH_3SO_3)_2$ katkılı çözeltinin voltamogramı Şekil 23'te verilmiştir. Yüzey, iletkenliği düşük olan oksit tabakasıyla kaplandıkça akım yoğunluğunda düşüşün olması beklenmektedir. Grafikte de görüleceği gibi, ilk adımda oluşan oksit yüzeyde kaplanarak bölgeyi pasifize etmiş, akımın düşmesine neden olmuştur.



Şekil 23. F5 örneği için voltamogram grafiği



Şekil 24. Anodik oksidasyon ile farklı çözeltilerde titanyum folyo üzerinde gerçekleştirilen oksit kaplamalar a) 0.1 M Metansülfonik asit çözeltisi (F4 örneği) b) 0.1 M Metansülfonik asit ve 10 mM Mangan metansülfonat çözeltisi (F5 örneği) c) 0.1 M Metansülfonik asit ve 100 mM Mangan metansülfonat çözeltisi (F6 örneğinde üst tabaka kalktıktan sonra)

Yapılan oksitleme sonucu folyo yüzeyinde elde edilen kaplamalar Şekil 24'de gösterilmiştir. Katkısız çözeltilerde elde edilen folyolarda sarı renkli titanyum oksit oluşurken, mangan katkısında mangan oksitin de yapıya katılmasından dolayı oksit renginde farklılık gözlemlenmiştir. 100 mM Mn^{+2} ile hazırlanan örneklerde ise yüzeyde biriken mangan oksit içeren tabakanın kalktığı ve katkısız çözeltilerde elde edilen benzeri koyu sarı renkte titanyum oksit tabakasının açığa çıktığı görülmüştür.

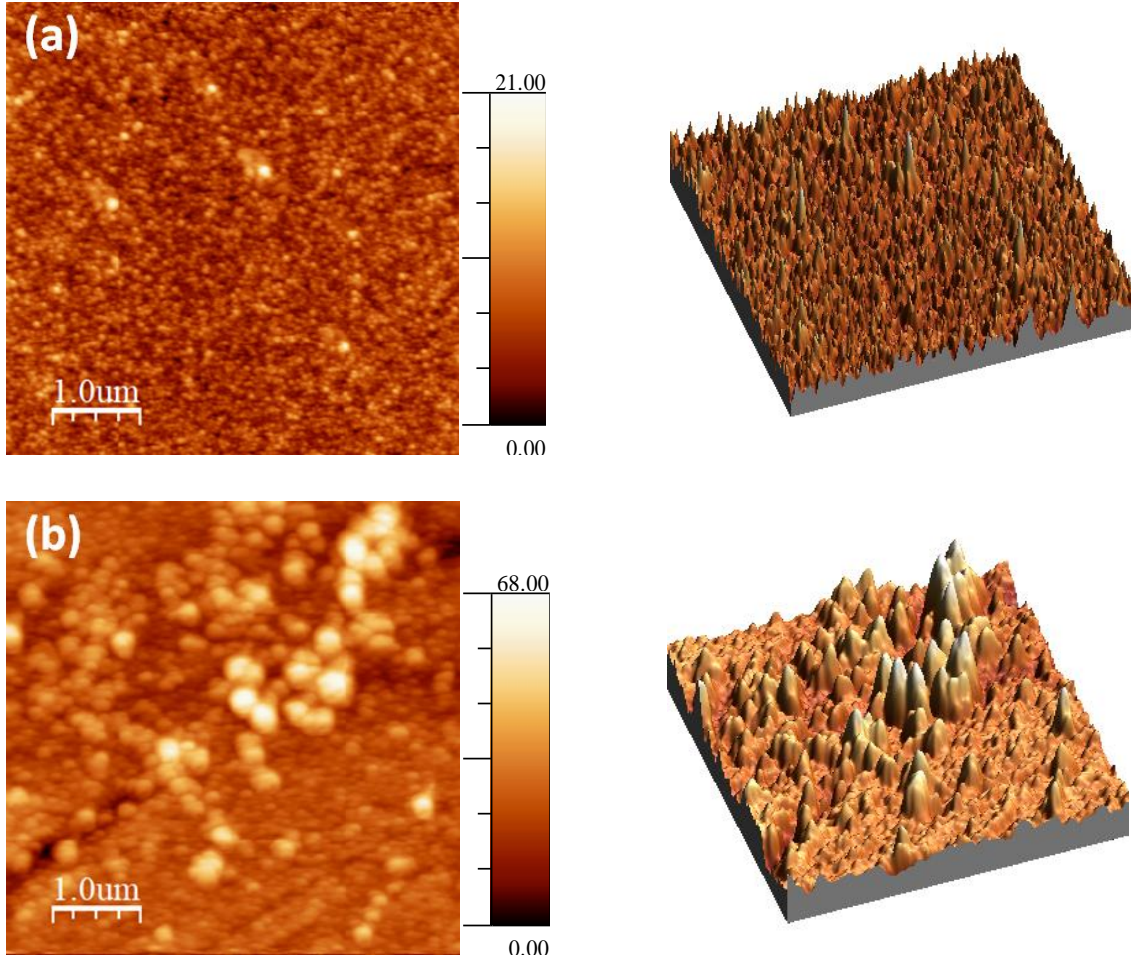
5.2 Yüzey Karakterizasyonu

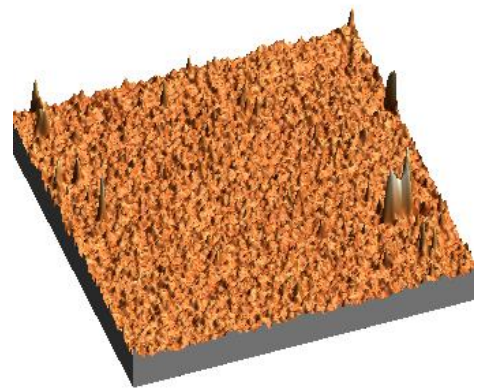
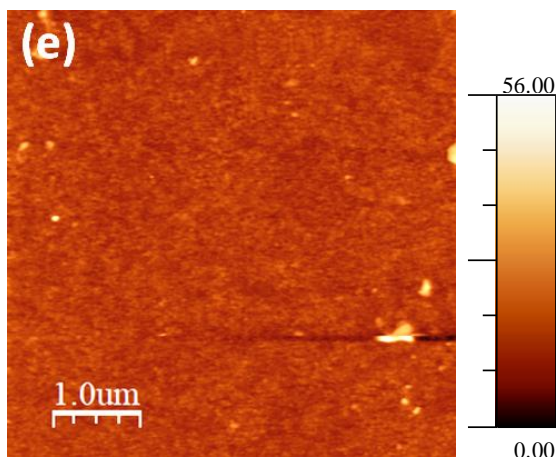
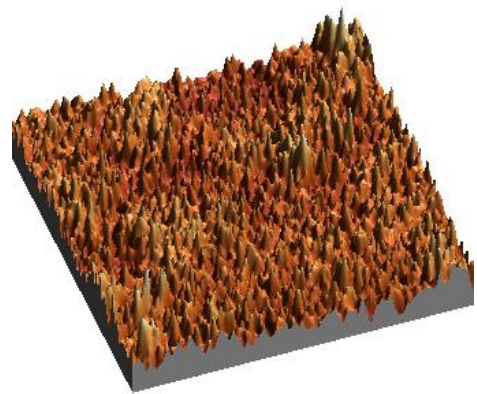
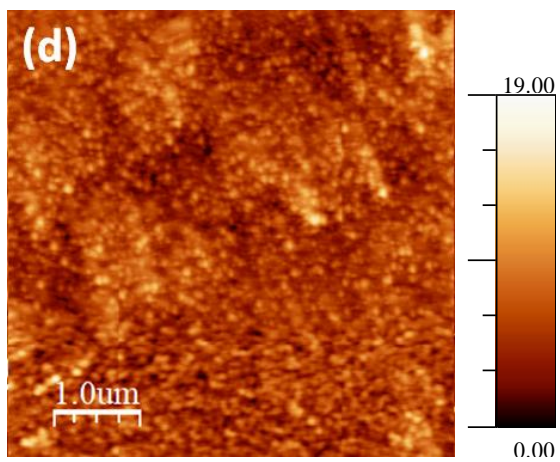
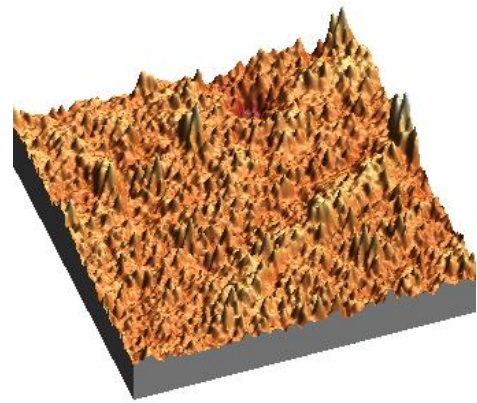
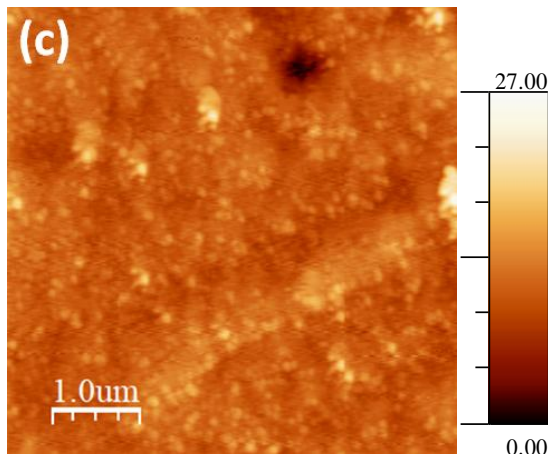
Hazırlanan örneklerin yüzey karakterizasyonu AFM ve SEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı Mn^{+2} derişimlerinde (katkısız MSA, 10 mM katkılı ve 100

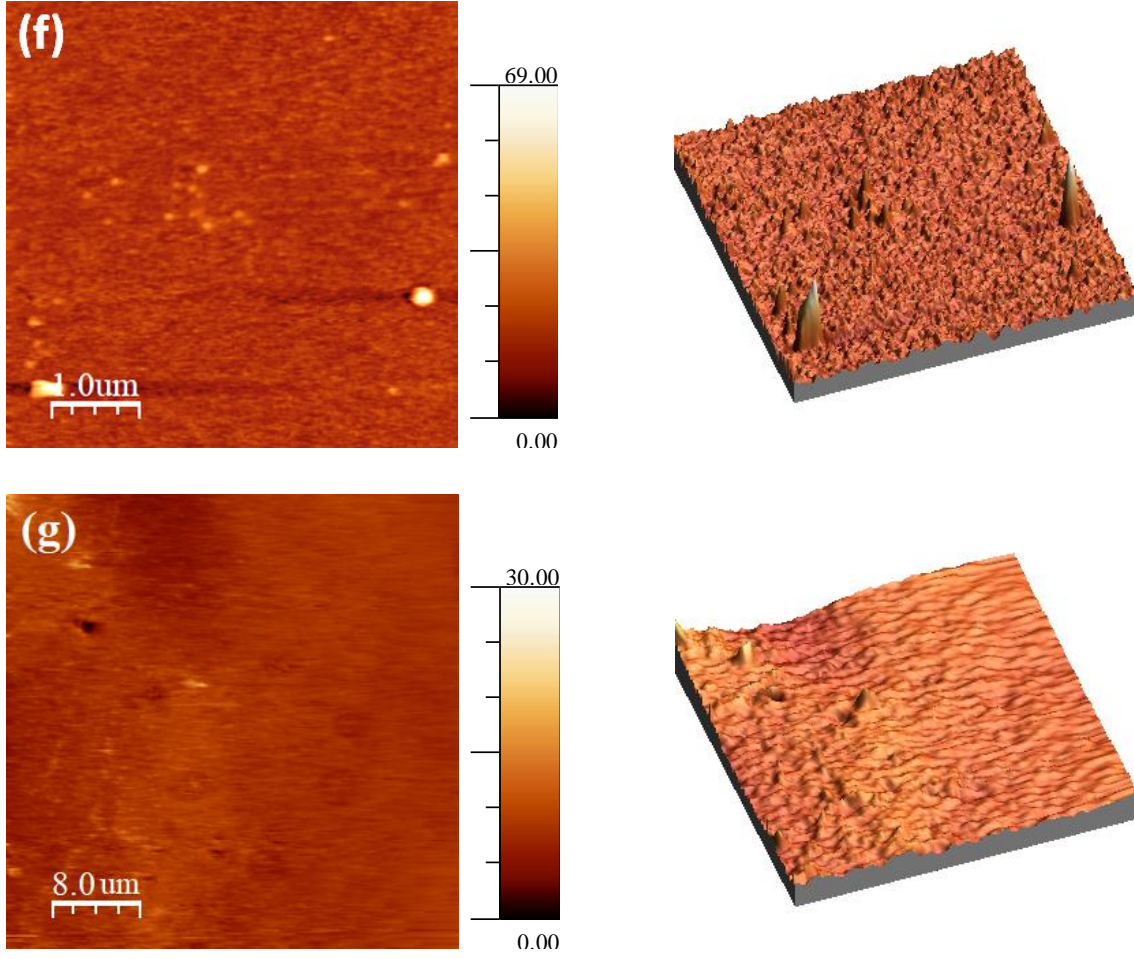
mM katkı) ve farklı kalınlıklardaki Ti alttaşlarda değişik morfolojilerin oluştuğu gözlemlenmiştir. AFM görüntülerinin analizinde WSxM programından faydalanılmıştır [91].

5.2.1 Titanyum ince film elektrotlar

Anodik oksidasyon ile -0.5 V ve 5 V potansiyel aralığında hazırlanan oksit kaplamalarından alınan AFM görüntüleri Şekil 25'de verilmiştir. Örneklerin yüzeylerinde görülen pürüzlü yapının oksitlenmeyi gösterdiği düşünölmüştür.

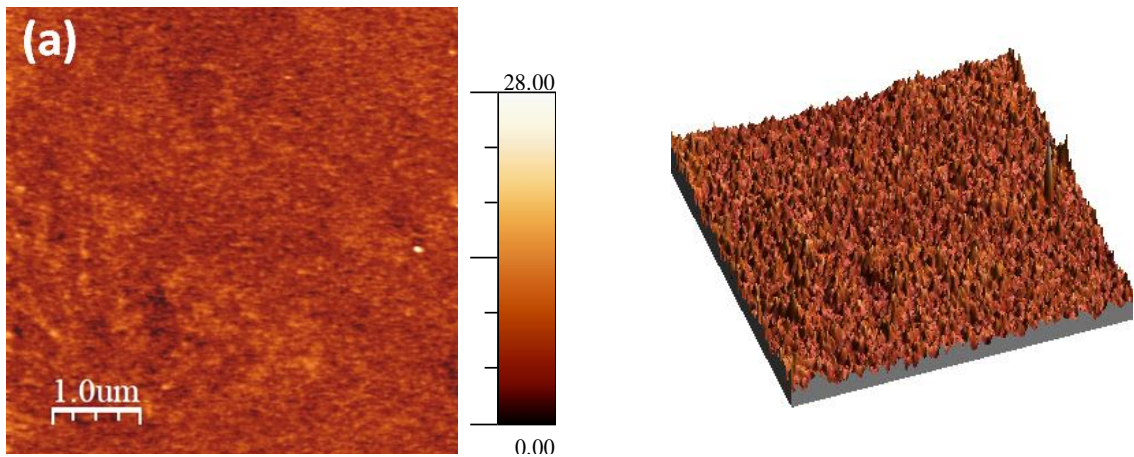


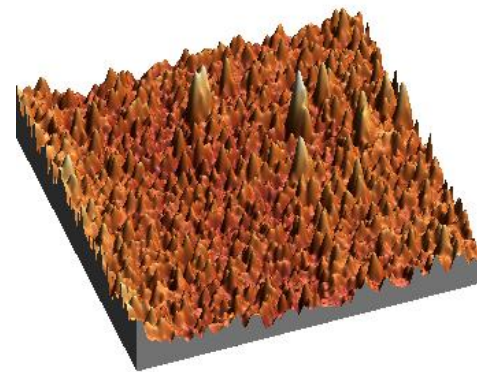
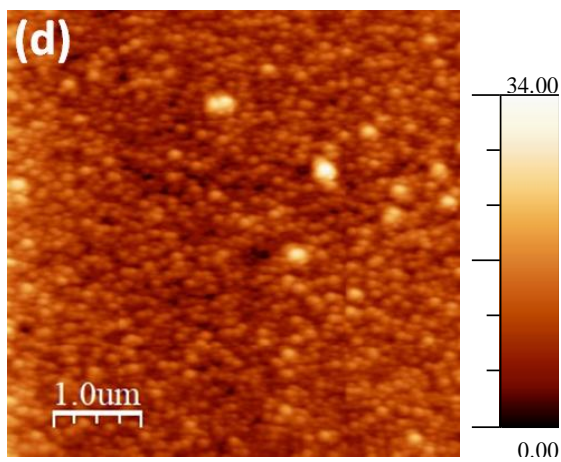
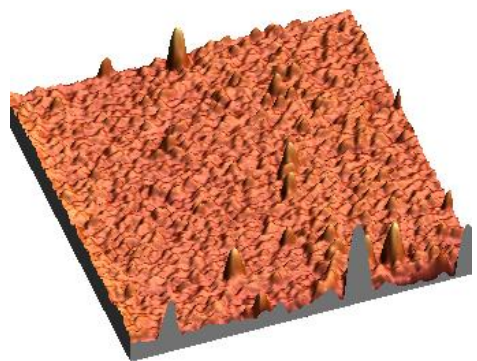
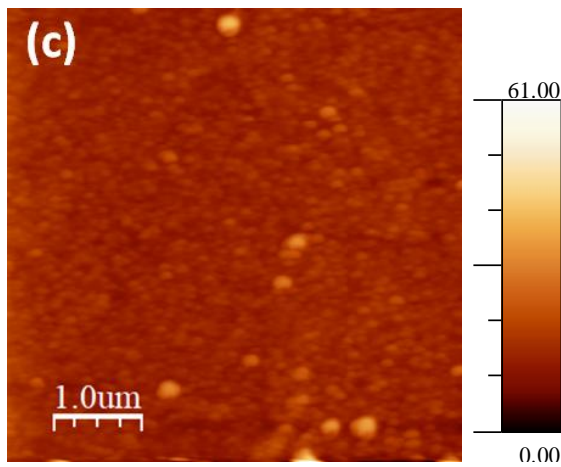
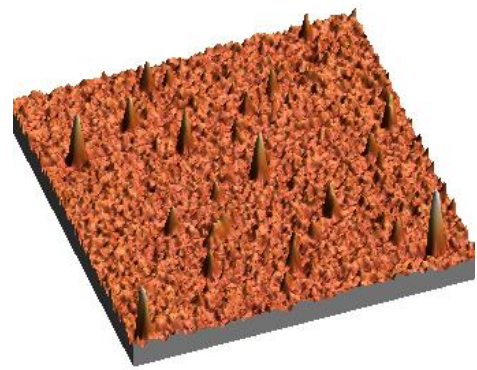
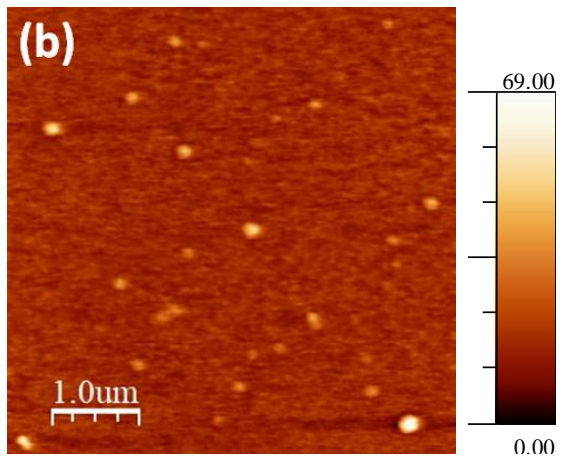


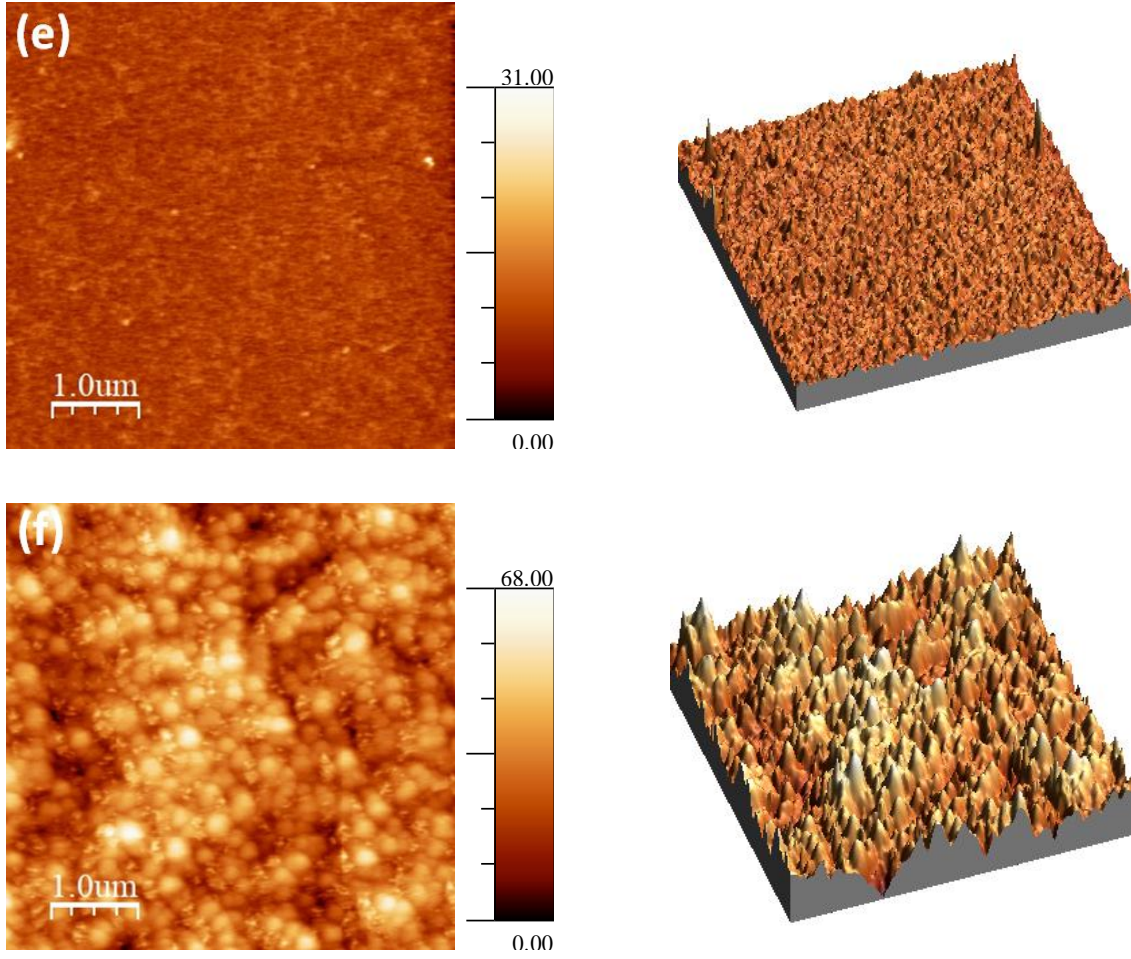


Şekil 25. $-0.5 V$ ve $5 V$ aralığında titanyum ince film üzerinde üretilen oksitlerin AFM görüntüleri a) C1 b) C2 c) C3 d) C4 e) C5 f) C6 örnekleri g) oksitsiz Ti ince film yüzeyi

$-0.5 V$ ve $10 V$ potansiyel aralığında, titanyum kaplı cam örnekler üzerinde hazırlanan oksit kaplamaları Şekil 26'da görülmektedir.







Şekil 26. $-0.5 V$ ve $10 V$ aralığında titanyum ince film üzerinde üretilen oksitlerin AFM görüntüleri a) C7 b) C8 c) C9 d) C10 e) C11 f) C12 örnekleri

AFM ile gerçekleştirilen yüzey pürüzlülüğü (İng. surface roughness) analizine göre, cam örneklerin ortalama pürüzlülük değerleri Çizelge 4 ve 5'te sunulmuştur. Şekil 25g'de verilmiş olan titanyum ince film yüzeyinin ortalama pürüzlülük değeri 0.92 nm çıkmıştır. Buna göre, anodizasyon sonrası pürüzlülük değerlerinin artışı oksit tabakası oluşumu olarak yorumlanmıştır. Çizelge 4'e göre, çözelti derişiminin artması pürüzlülüğü etkilememiş, ancak aynı derişim değerlerinde altaş kalınlığı fazla olan örneklerde pürüzlülükte kısmen artış gözlemlenmiştir. Gerilim arttırıldığında (Çizelge 5), 200 nm titanyum üzerinde 10 mM mangan katkısıyla oluşturulan örnekte pürüzlülük değeri belirgin olarak artmıştır.

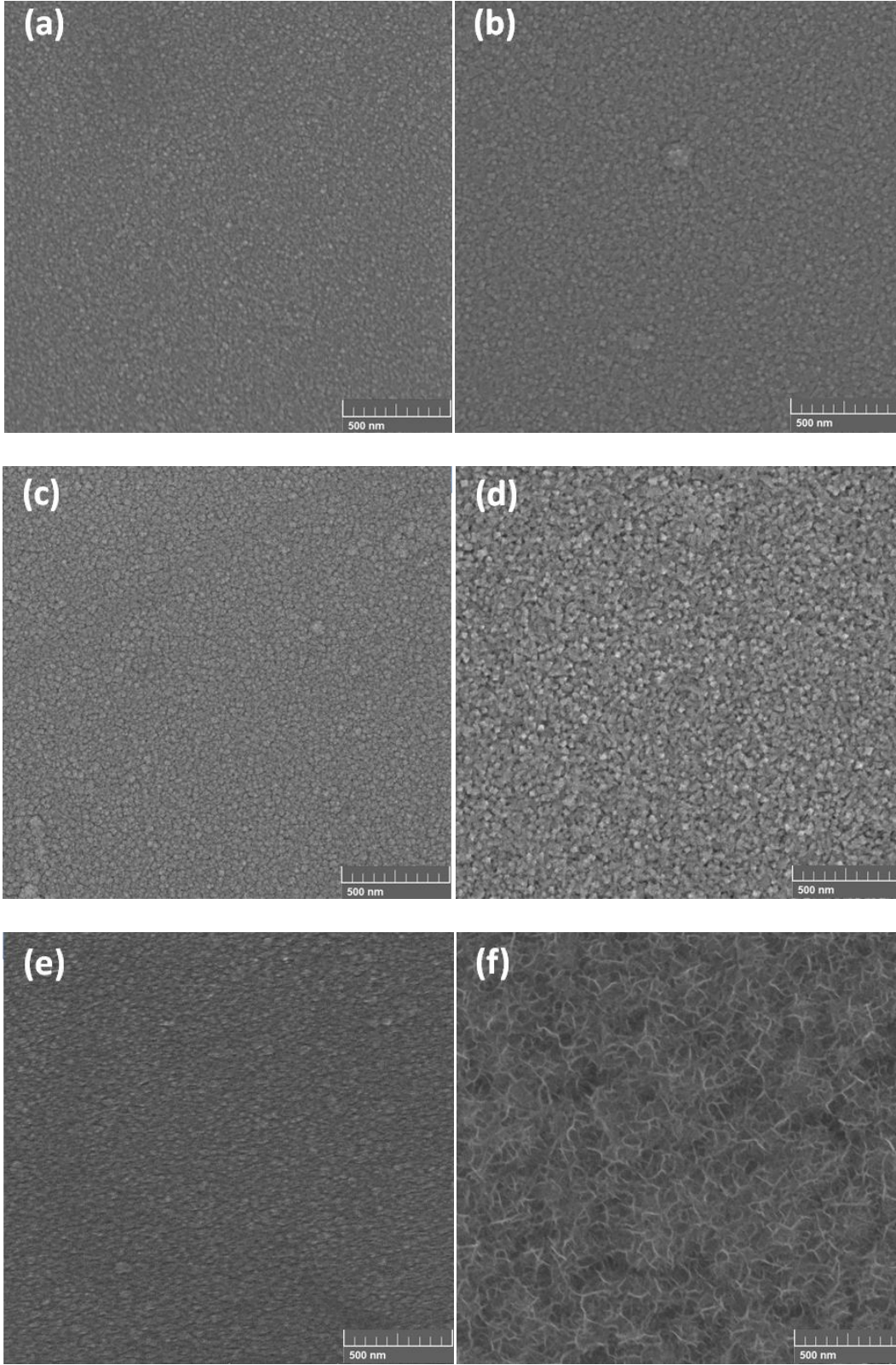
Çizelge 4. -0.5 V ve 5 V aralığında üretilen oksitlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri

-0.5V ve 5 V aralığı		Ortalama pürüzlülük(nm)
	Boş çözelti (C1)	1.51
100 nm	10 mM Mn ⁺² (C3)	1.40
	100 mM Mn ⁺² (C5)	1.59
	Boş çözelti (C2)	5.95
200 nm	10 mM Mn ⁺² (C4)	1.56
	100 mM Mn ⁺² (C6)	2.05

Çizelge 5. -0.5 V ve 10 V aralığında üretilen oksitlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri

-0.5V ve 10 V aralığı		Ortalama pürüzlülük(nm)
	Boş çözelti (C7)	1.29
100 nm	10 mM Mn ⁺² (C9)	1.59
	100 mM Mn ⁺² (C11)	1.07
	Boş çözelti (C8)	2.10
200 nm	10 mM Mn ⁺² (C10)	2.51
	100 mM Mn ⁺² (C12)	7.47

AFM'ye ek olarak, -0.5 V ve 10 V arasında üretilen örneklerden SEM görüntüleri de alınmıştır. Görüntüler incelendiğinde, sonuçların genel olarak birbirlerini destekler nitelikte olduğu söylenebilir. Örneğin, Şekil 26b'de yüzeyde yüksek görülen yapıların, SEM görüntülerine göre (Şekil 27b) taneciklerin yığıldığı bölgeler olabileceği düşünülmüştür.

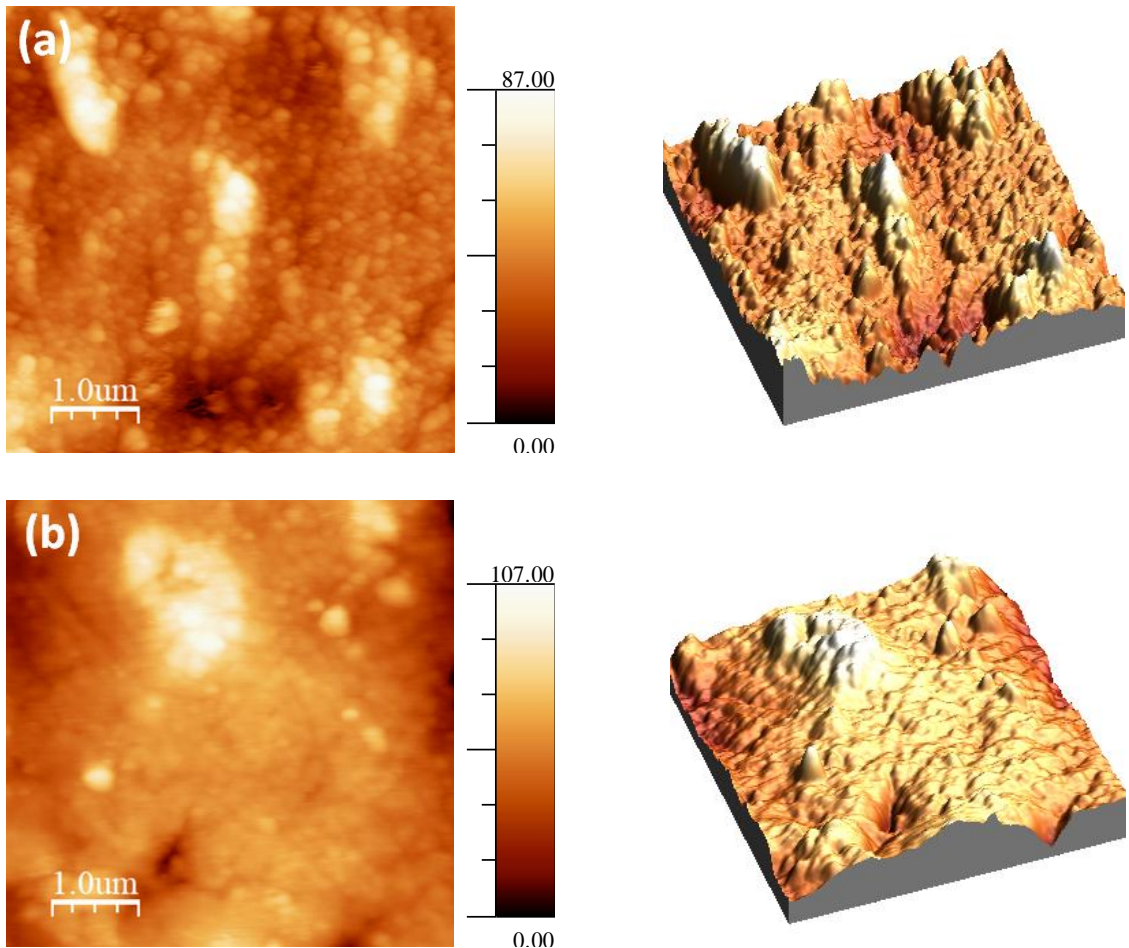


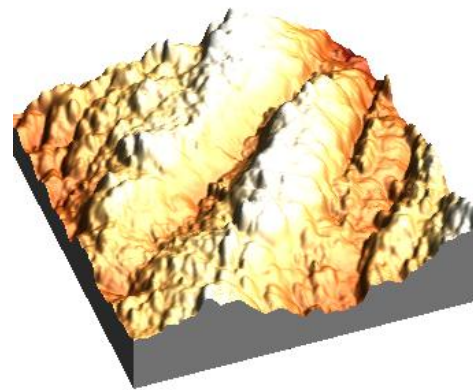
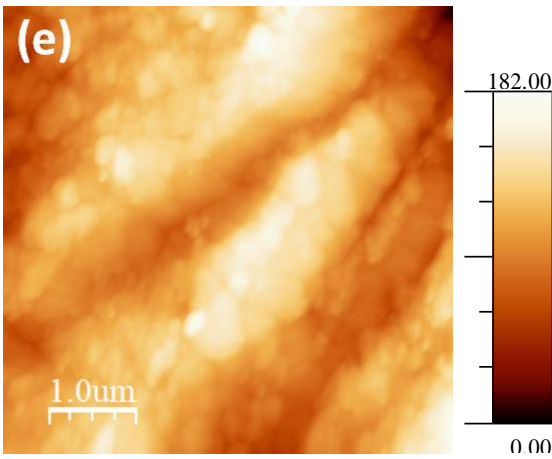
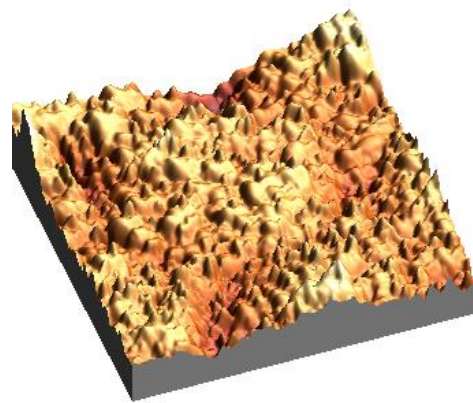
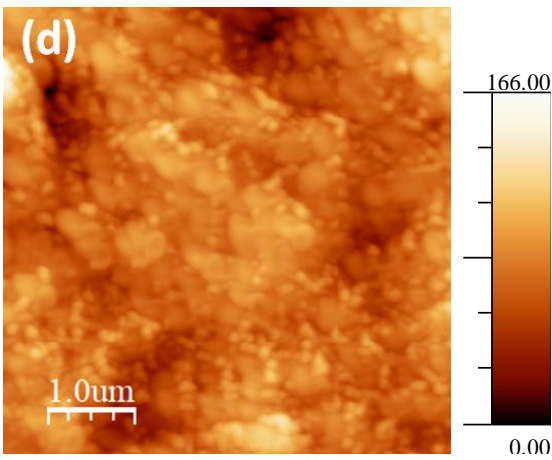
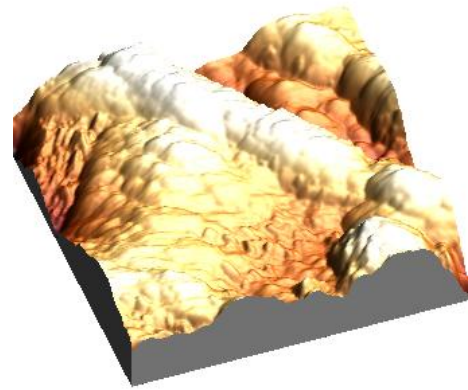
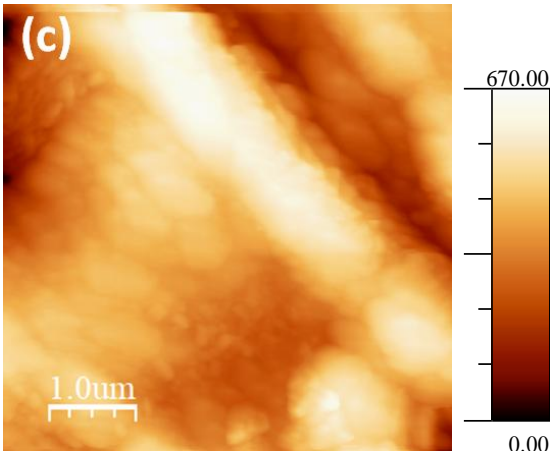
Şekil 27. -0.5 V ve 10 V aralığında titanyum ince film üzerinde üretilen oksitlerin SEM görüntüleri a) C7 b) C8 c) C9 d) C10 e) C11 f) C12 örnekleri

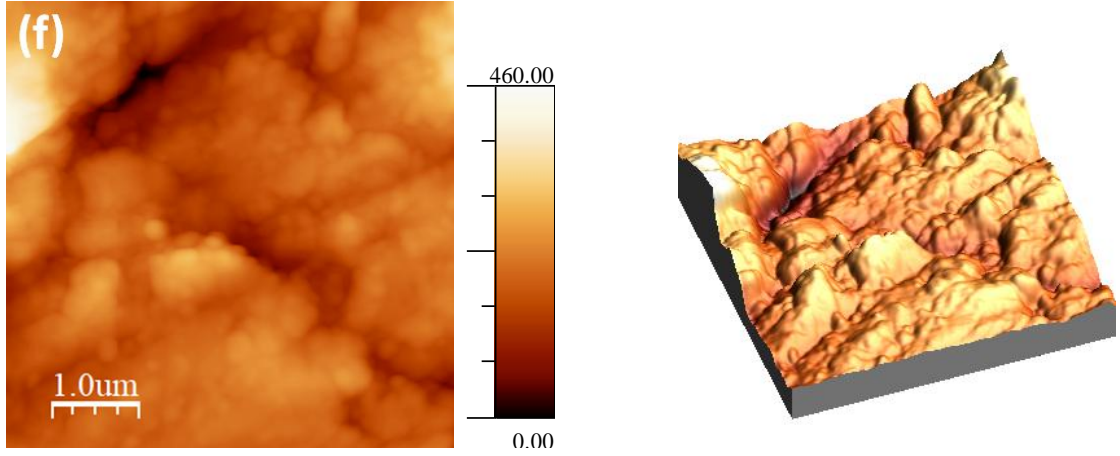
Diğerlerinden farklı olarak Şekil 27f'de, yüzeyde gözenekli bir yapının oluştuğu görülmektedir. Konuyla ilgili yapılan literatür araştırması, elektrokaplama ile gerçekleştirilen mangan oksitlerin, burada olduğu gibi dallı ve gözenekli bir şekilde birikmekte olduğunu göstermiştir [92-95].

5.2.2 Folyo elektrotlar

-0.5 V ve 10 V potansiyel aralığında iki farklı yöntemle hazırlanmış oksit kaplamaları Şekil 28'de verilmiştir. Cam üzerine kaplı titanyum ince film elektrotlar üzerinde hazırlanan oksitlerde yüzeyde daha eşdüzey bir görüntü varken, folyo üzerinde hazırlanan oksit tabakalarının pürüzlülüğü yüksek ve yoğun yapısı dikkati çekmektedir. Bu durumun nedeni, kaplamaların halihazırda pürüzlü olan titanyum yüzeyinde gerçekleştirilmiş olmasıdır. Oksitleme işlemi yapılmamış titanyum folyoda pürüzlülük değeri 12.83 nm ölçülmüştür. Çizelge 6 ile kıyaslandığında, oksitten gelen pürüzlülüğün fazla olmadığı görülmektedir. Eşdüzey olmayan titanyum yüzeyi nedeniyle, ölçülen pürüzlülük değerleri yüzeyin farklı bölgelerinde değişkenlik gösterebilmekte ve orantılı olarak artmamaktadır.



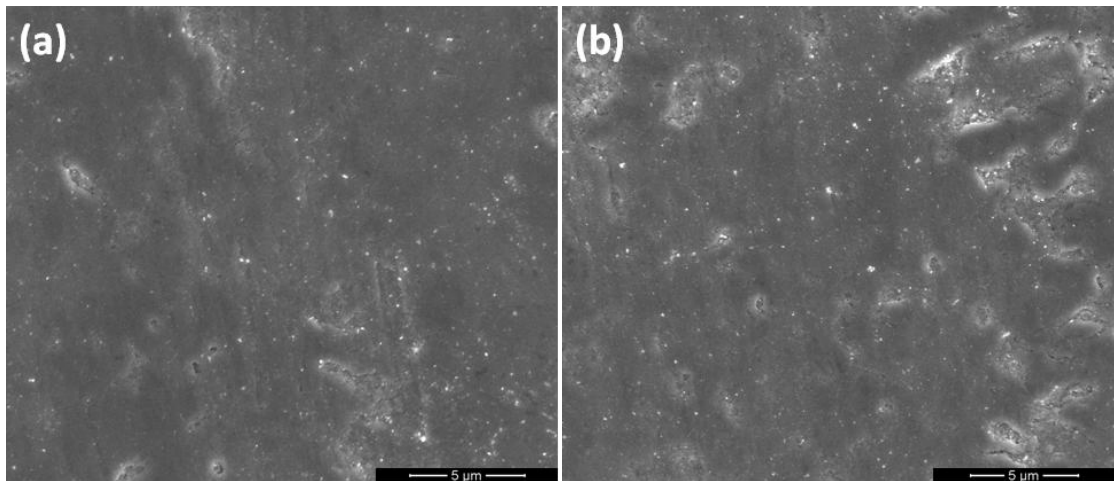




Şekil 28. Titanyum folyo üzerinde üretilen oksitlerin AFM görüntüleri a) F1 b) F4 c) F2 d) F5 e) F3 f) F6 örnekleri

Çizelge 6. İlk ve ikinci yöntem ile üretilen oksitlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri

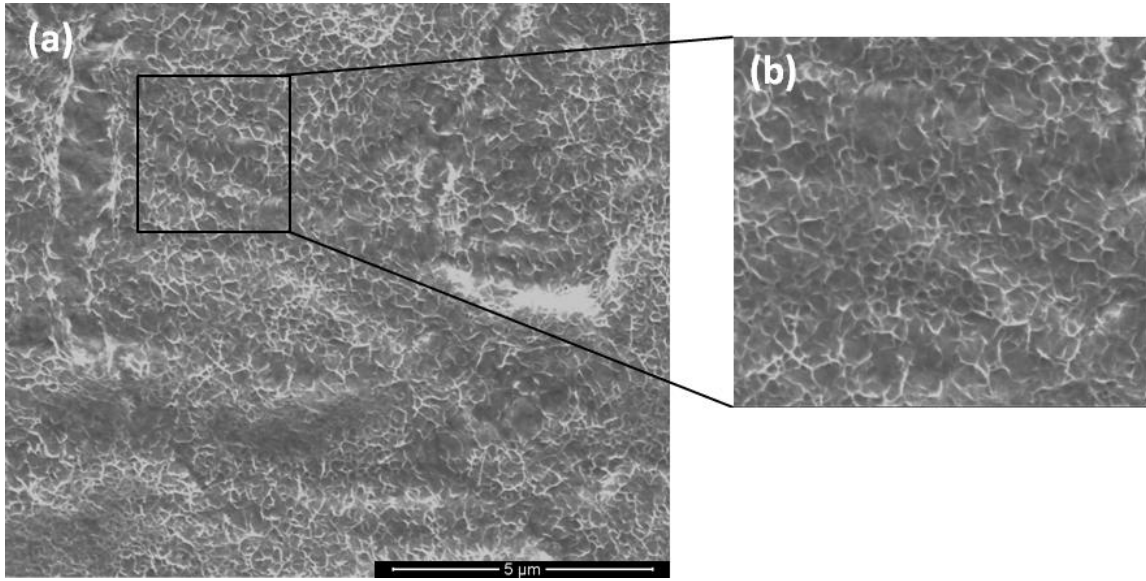
-0.5V ve 10 V aralığı		Ortalama pürüzlülük(nm)
	Boş çözelti (F1)	8.84
İlk yöntem	10 mM Mn ⁺² (F2)	96.62
	100 mM Mn ⁺² (F3)	22.05
	Boş çözelti (F4)	10.86
İkinci yöntem	10 mM Mn ⁺² (F5)	13.95
	100 mM Mn ⁺² (F6)	40.38

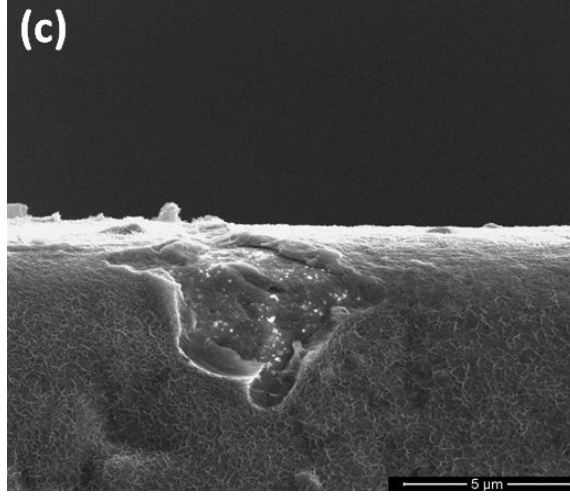


Şekil 29. Titanyum folyo üzerinde üretilen oksitlerin SEM görüntüleri a) F1 b) F4 örnekleri

Şekil 29'da katkısız MSA çözeltilerinde oksitlenmiş örneklerin SEM görüntüleri görülmektedir. Özellikle yüzey kusurlarının olduğu bölgelerde yoğunlaşmış olan oksit yapıları gözlemlenmektedir.

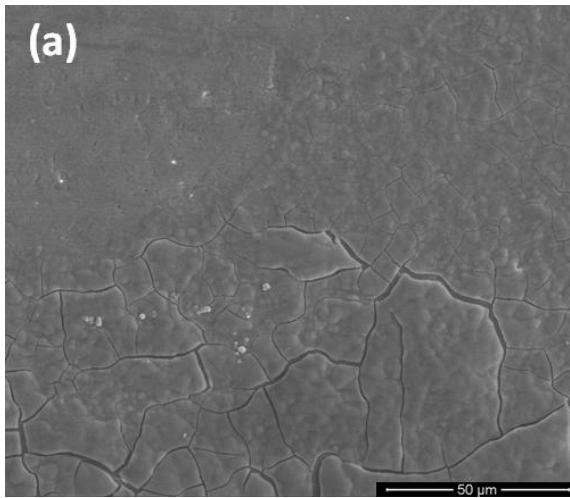
10 mM Mn^{+2} katkısında oluşturulan oksit tabakasının SEM görüntülerinde, filmde ufak çaplı çatlamların meydana geldiği görülmektedir (Şekil 30a). Oksit oluşumu sırasında meydana gelen stres, bu çatlamanın sebebi olabilir [51]. Aynı bölgeden alınan yakınlaştırılmış görüntüde ise (Şekil 30b) yüzeyde mangan oksit nedeniyle meydana gelen gözenekli yapı dikkati çekmektedir. Çatlamış tabakanın kalktığı bir bölgeden alınan görüntülerde (Şekil 30c), bu tabakanın altında katkısız çözeltide olduğu gibi bir titanyum oksit yapısının bulunduğu görülmüştür. Ti ince film elektrotlarda mangan oksit yapısı yalnızca 200 nm ve 100 mM Mn^{+2} katkısında gözlenmiştir. Bu durum mangan oksitin kalın alttaşlar üzerinde daha kolay biriktiği şeklinde yorumlanabilir.

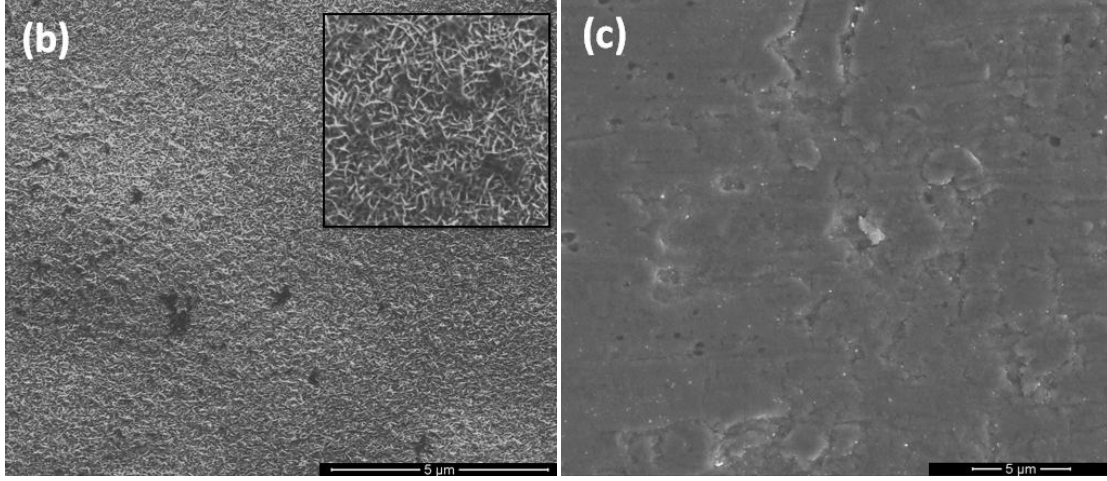




Şekil 30. 10 mM Mn^{+2} katkısında ikinci yöntem ile folyo üzerinde üretilen örnekten (F5 örneği) SEM görüntüleri a,b) yüzey 5 µm ve 2 µm ölçekte c) yanıl bölge

Dönüşümlü voltametri sonuçlarında 100 mM Mn^{+2} katkısında, üretilen filmin yüzeyde tutunamadığı belirtilmiştir. 10 mM'da yüzeyde çatlamaya başlayan yapı, kalınlığın da artmasıyla yüzeyden ayrılmaya başlamıştır. Şekil 31a, büyük ölçekte alınmış yüzeyde çatlamış oksit tabakasını göstermektedir. Bu tabakadan alınmış yakınlaştırılmış görüntüde (Şekil 31b) mangan oksitten dolayı oluşmuş gözenekli yapılar net bir şekilde görülmektedir. Şekil 31c'de bu tabakanın kalktığı bölgeden alınmış SEM görüntüsü verilmiştir. Katkısız çözeltidekine benzer ancak daha kalın bir titanyum oksit yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir. Titanyum folyolarda her iki yöntemle elde edilen katkısız ve katkılı kaplamalarda benzer SEM görüntüleri elde edilmiştir.





Şekil 31. 100 mM Mn^{+2} katkılı çözeltide ikinci yöntem ile folyo üzerinde üretilen örnekten (F6 örneği) SEM görüntüleri a) MnO_x ve TiO_x içeren üst tabakada çatlak oluşumu b) MnO_x ve TiO_x içeren üst tabaka (5 μm) ve yakınlaştırılmış hali (iç görüntü 2 μm) c) TiO_x içeren alt tabaka

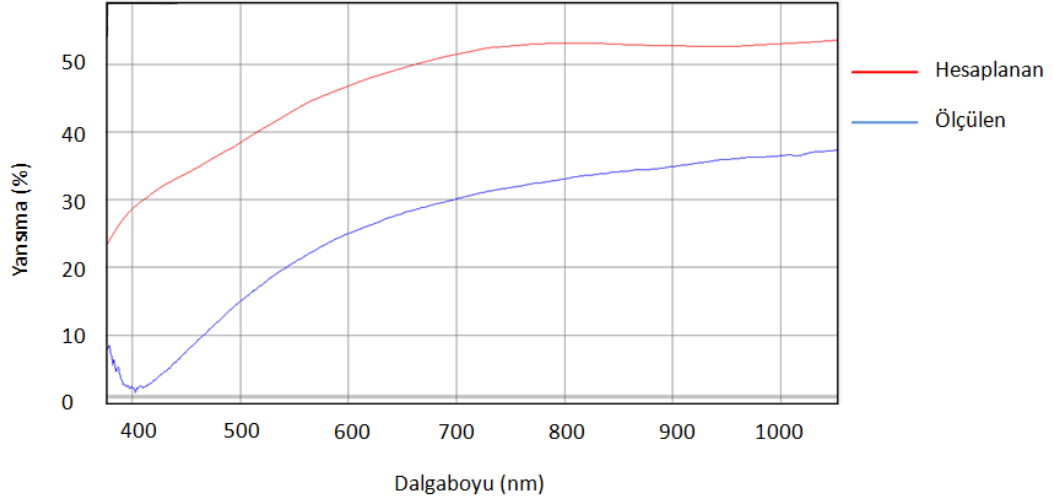
5.3 Film Kalınlığı Analizi

Titanyum folyo üzerinde hazırlanan oksit filmler için kalınlık analizinde spektral yansımaya yöntemi, FIB ve SEM ile alınan yanal görüntüler ve XPS derinlik profili ile incelenen yüzey kimyasal bileşenlerinin değişimi kullanılmıştır. XPS ile elde edilen kalınlık bilgisine, yapısal karakterizasyon başlığı altındaki XPS analizi bölümünde yer verilmiştir. Ölçümler sonucu elde edilen ortalama kalınlık bilgileri sunulmuştur.

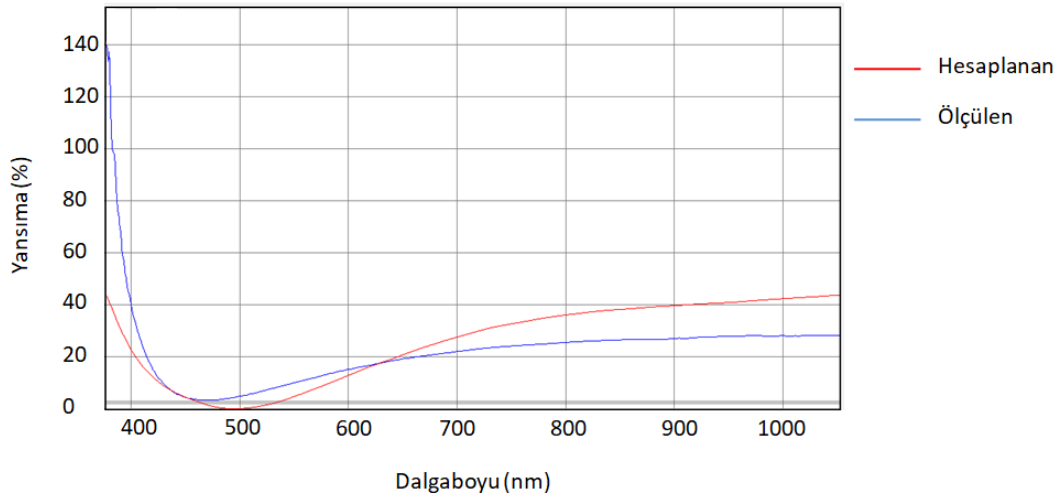
5.3.1 Spektral Yansımaya Ölçümleri

Spektral yansımaya yöntemi kullanılarak, ikinci yöntem ile titanyum folyo elektrotlar üzerinde mangan katkısız ve 100 mM mangan katkılı olarak üretilen ince film oksitlerin kalınlık analizi gerçekleştirilmiştir. 10 mM mangan katkılı örnekler, ince filmde mangan oksit ve titanyum oksitin beraber bulunmasının yapıyı karmaşıklaştırması nedeniyle modellenememiştir. Ayrıca, mangan oksitten dolayı yüzeyin oldukça pürüzlü olması nedeniyle, gelen ışın saçılarak güvenilir ölçüm alınmasını engellemiştir. Diğer örneklerde yüzeyde sadece titanyum oksit bulunması nedeniyle bu gibi sorunlarla karşılaşılmamıştır. Şekil 32 ve 33, katkısız titanyum oksit ve 100 mM mangan katkısında oluşturulmuş oksit ince film örnekleri olan F4 ve F6 için gerçekleştirilen yansımaya analiz sonuçlarını göstermektedir. Ölçümlere göre mangan katkısız oksit (F4) film kalınlığı 4 nm iken, 100 mM katkılı olduğunda (F6) film kalınlığı 20 nm' ye yükselmiştir. Ölçülen yansımaya değerleri dalga boyuyla ters orantılıdır [87]. Buna göre,

kalınlığı az olan filmlerde dalga boyu fazla olur ve belirgin bir salınım gözlenmez. Şekil 32 ve 33'te de görüleceği gibi, belirgin bir salınım gözlenmemesinin nedeni film kalınlıklarının düşük olması olabilir.



Şekil 32. Katkısız MSA çözeltisinde folyo üzerinde üretilen oksitlerde(F4 örneği) hesaplanan ve ölçülen yansımaya eğrileri



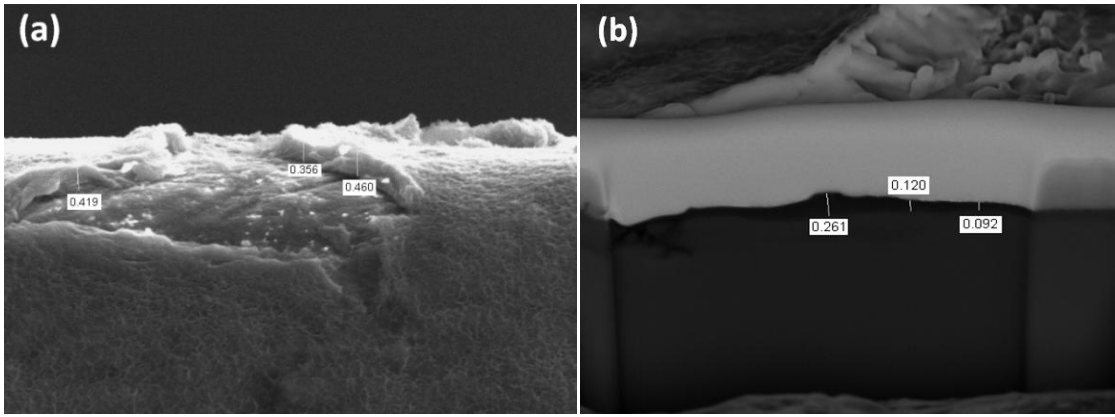
Şekil 33. 100 mM mangan katkılı MSA çözeltisinde folyo üzerinde üretilen oksitlerde (F6 örneği) hesaplanan ve ölçülen yansımaya eğrileri

5.3.2 SEM ve FIB Ölçümleri

Titanyum folyolar üzerinde kaplanan ince filmlerde kalınlık bilgilerinin elde edilmesi için ilk olarak SEM ve FIB ile alınan görüntüler kullanılmıştır. Şekil 34a'da ve 35'de levhalar (sırasıyla F5 ve F6 örnekleri) 90° dik açılı örnek tutuculara yerleştirilerek yanal görüntü alınmıştır. Şekil 34b'de ise F5 örneğinde FIB ile yüzeye dik olarak aşındırma

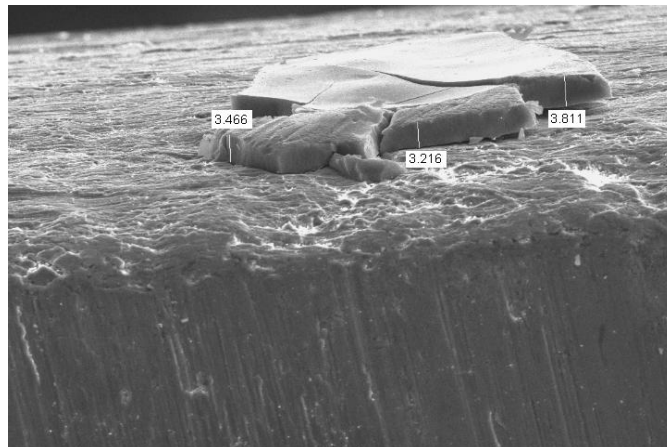
yapılıp oksit tabakası incelenmiştir. Bu yöntemlerle elde edilen veriler sadece yaklaşık kalınlık bilgisi vermektedir. Ayrıca, mangan katkısız oksitlerin çok ince olması nedeniyle kalınlık gözlemlenememiştir.

Şekil 34, 10 mM Mn⁺² katkılı çözeltide üretilen oksit filmin kalınlık analizlerini göstermektedir. Yanal kesitte yüzey kaplamasının net olarak görüldüğü bölgelerden alınan ölçümlerde kalınlık 410 (± 60) nm değerlerindedir. FIB ile alınan profil görüntülerinde oksit tabakası olduğu tahmin edilen bölgelerde ise bu değerler 175 (± 90) nm'ye düşmüştür. Bu durumda filmin yüzeyde eşdüze bir dağılım göstermediği söylenebilir.



Şekil 34. 10 mM Mn⁺² katkılı çözeltide folyo üzerinde üretilen oksit filmin (F5 örneği) SEM ile kalınlık analizi

100 mM mangan eklenmesi durumunda yüzeyden kalkan titanyum oksit-mangan oksit kalınlığı incelenmiştir. Yanal SEM kullanılarak (Şekil 35) yüzeyde kalan mangan/titanyum oksit film kalıntılarında ölçülen kalınlık 3500 (± 300) nm şeklindedir.



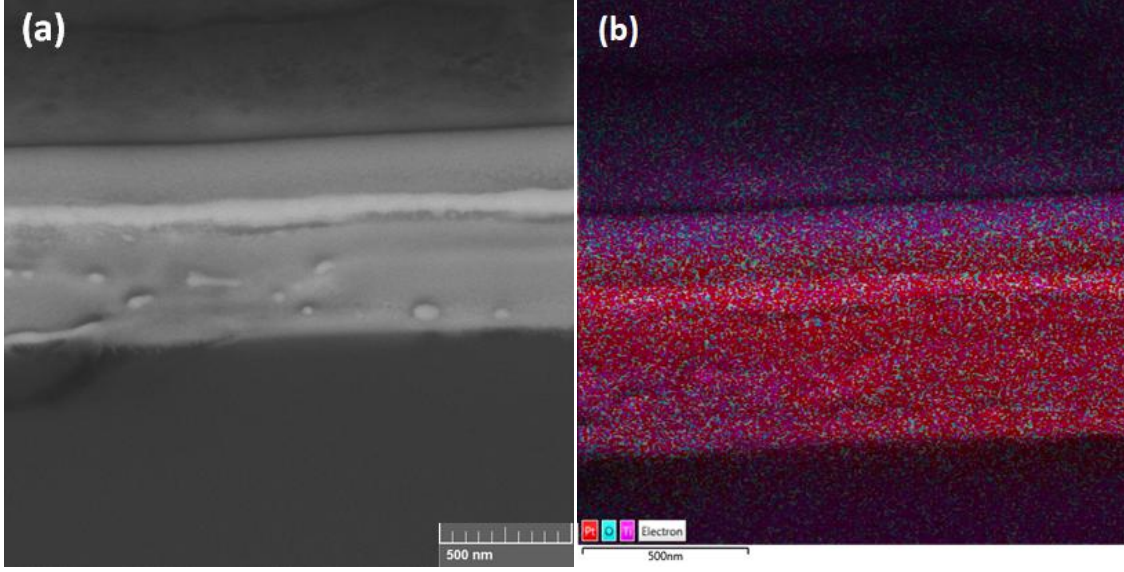
Şekil 35. 100 mM Mn²⁺ katkılı çözeltide folyo üzerinde üretilen oksit filmin (F6 örneği) SEM ile kalınlık analizi

5.4 Yapısal Karakterizasyon

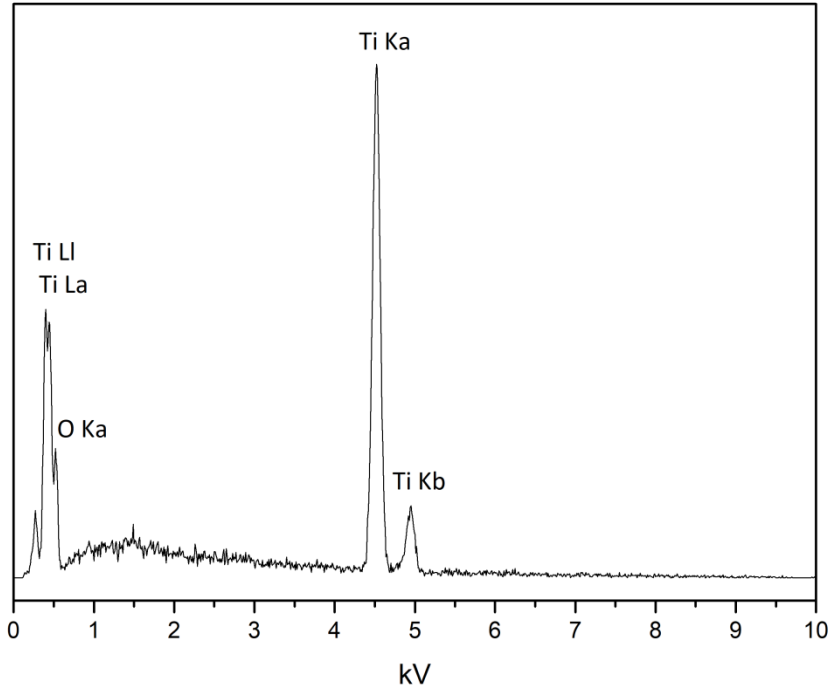
Memristörde iletimin aktif bölgede ve elektrotlarla olan arayüzlerde gerçekleşmesi, kullanılan malzemelerin ve yöntemlerin doğrudan performansı etkilemesine neden olmaktadır. Anodik oksidasyon yöntemi ile oluşturulan memristör aktif kısımlarının yapısı enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak incelenmiştir.

5.4.1 EDX ve EDX Haritalama

Titanyum folyo üzerindeki oksit filmlerin EDX analizi ve haritalaması için FIB-SEM sistemi ile alınan görüntüler kullanılmıştır. Odaklanmış iyon demeti yöntemiyle önce yüzey üzerine ince platin film kaplanmış, daha sonra örnek yüzeyi bu bölgede aşındırılarak yığın titanyum bölgeden ve üzerindeki oksit tabakasından aynı anda görüntü alınmıştır. Platin kaplama işlemi yüzeydeki ince filmin daha net görülmesini sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 36a'da katkısız Metansülfonik asit çözeltisinde titanyum folyo üzerinde ikinci yöntem ile üretilen oksit ince filmlerden FIB ile alınan yanal görüntü, b' de ise aynı bölgede yapılan EDX haritalama sonuçları görülmektedir. EDX ile örnek üzerinde yapılan element analizi Şekil 37'de verilmiştir. Haritalama grafiğine göre, yüzeyde titanyum ve oksijen bulunmaktadır ancak oksijeni temsil eden mavi renk yoğunluğu oldukça düşüktür. Örnek yüzeyinden alınan EDX sonuçları da, yüzeyde titanyum ve oksijen yani titanyum oksit bulunduğunu göstermektedir.



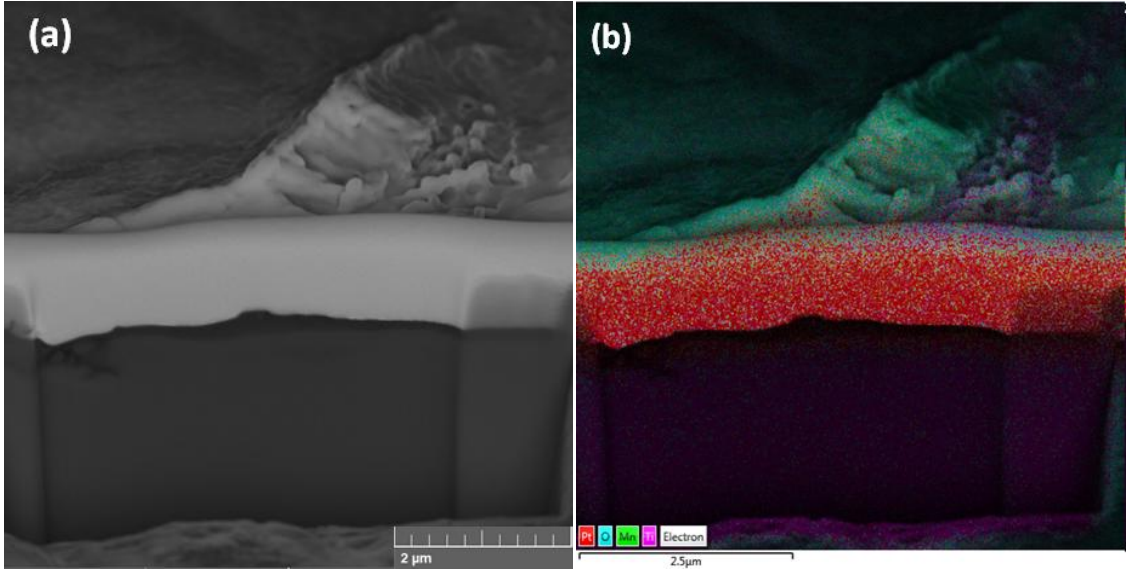
Şekil 36. Katkısız çözeltide folyo üzerinde ikinci yöntem ile üretilen örnekten (F4 örneği) a) yanal bölgeden FIB-SEM görüntüsü b) EDX haritalama



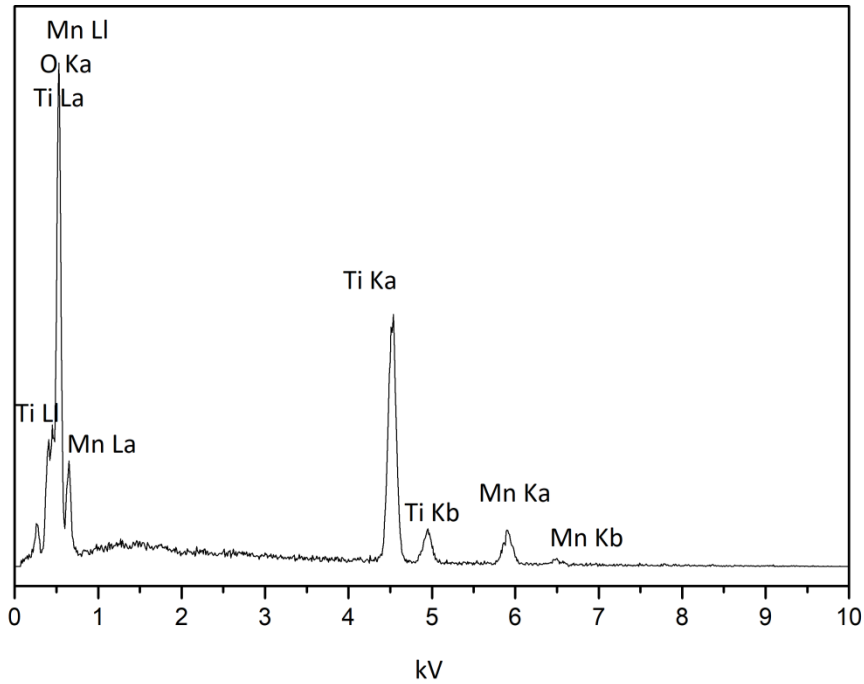
Şekil 37. F4 örneği yüzeyinden EDX analizi

10 mM mangan eklentisinde ikinci yöntem ile üretilen oksit filmlerde yapılan haritalamada, yüzeyde çoğunluk mangan oksit (mavi+yeşil renk yoğunluğu) olmak üzere bölgesel olarak titanyum oksitlerinde kaplandığı görülmektedir (Şekil 38b). Bu durum folyo yüzeyindeki homojen olmayan oksit görüntüsünü açıklamaktadır. Şekil

39'da görülen, yüzeyden alınan EDX sonuçlarına göre atomik oranlar; O→62.79 , Ti→27.39 , Mn→9.82 şeklindedir. Analizlerde 10 kV hızlandırma gerilimi (*İng. accelerating voltage*) kullanılmış, yüzeyden daha derindeki bölgelerden de bilgi alınabilmesi nedeniyle genel film yapısı hakkında fikir sahibi olunmuştur. Buna göre, titanyum miktarının mangandan fazla oluşu, film yüzeyinde mangan oksit yoğunluğu varken derinlere inildikçe titanyum oksit miktarının arttığı şeklinde yorumlanmıştır.

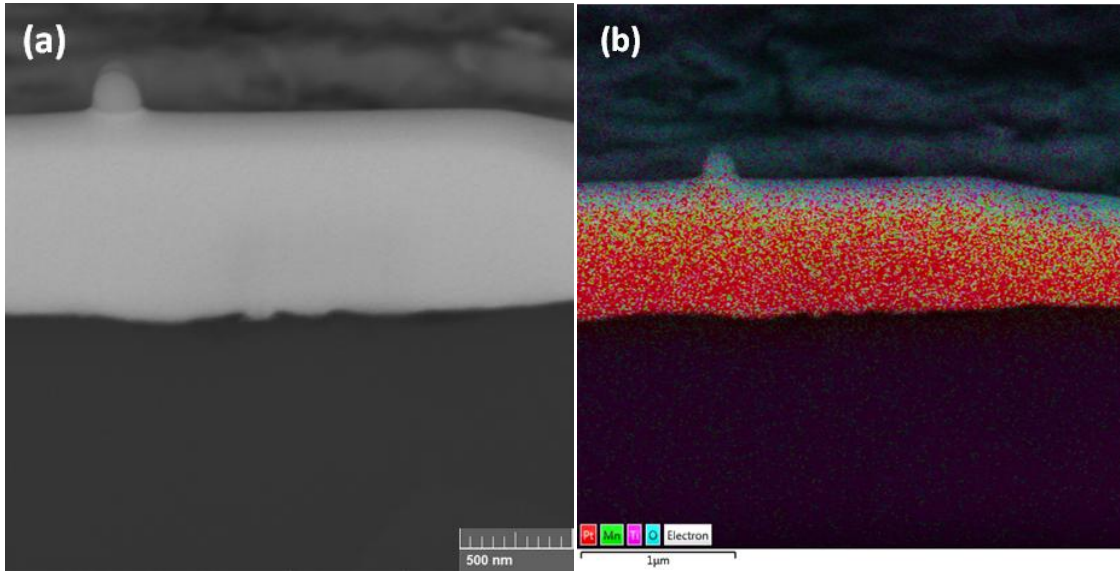


Şekil 38. 10 mM Mn^{+2} katkılı çözeltide folyo üzerinde ikinci yöntem ile üretilen örnekten (F5 örneği) a) yanak bölgeden FIB-SEM görüntüsü b) EDX haritalama

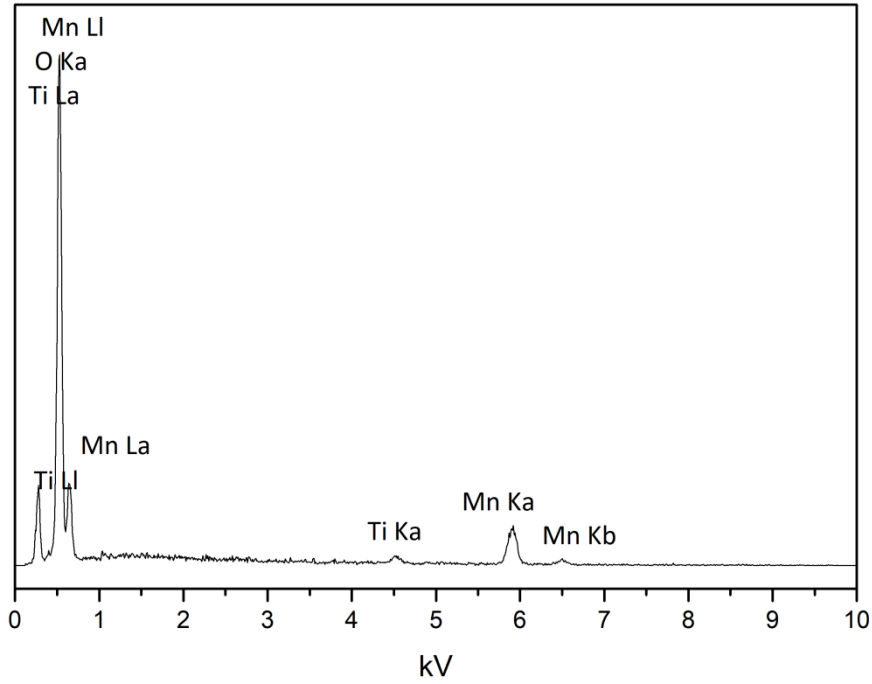


Şekil 39. F5 örneği yüzeyinden EDX analizi

Mangan derişimi 100 mM'a yükseltildiğinde filmin yüzeyden kalktığı gözlemlenmiştir. Filmin kalktığı bölgede yapılan EDX haritalama sonucu (Şekil 40), yüzeydeki mangan oranının (yeşil renk yoğunluğu) çok düşük olduğunu göstermektedir. Oksijen ve titanyum bulunan yüzeyde, katkısız örneğe göre oksijen oranı (mavi renk yoğunluğu) artmış ve daha belirgin bir titanyum oksit tabakası gözlemlenmiştir. Şekil 41'de film kaplı bölgede gerçekleştirilen EDX taramasının grafiği verilmiştir. EDX sonuçlarına göre elementlerin atomik oranları; O→68.46 , Ti→2.42 , Mn→29.12 şeklindedir. Aynı bölgeden alınan SEM görüntülerinde de, 10 mM mangan katkısına kıyasla daha yoğun bir mangan oksit tabakası görülmektedir. EDX yoğunluk analizi de, mangan derişiminin artmasıyla beraber üst kaplamada titanyum oksit ve mangan oksit oranlarında büyük değişim olduğunu göstermektedir. Buna göre, en genel haliyle, anodizasyon yöntemiyle mangan katkısında oluşturulan yapı, titanyum üzerinde titanyum oksit ve en üstte titanyum oksit-mangan oksit tabakası şeklindedir. Mangan derişimi arttıkça hem alt hem üst tabaka oksit kalınlığı da artmaktadır.



Şekil 40. 100 mM Mn²⁺ katkılı çözeltide folyo üzerinde ikinci yöntem ile üretilen örnekten (F6 örneği) a) yanal bölgeden FIB-SEM görüntüsü b) EDX haritalama

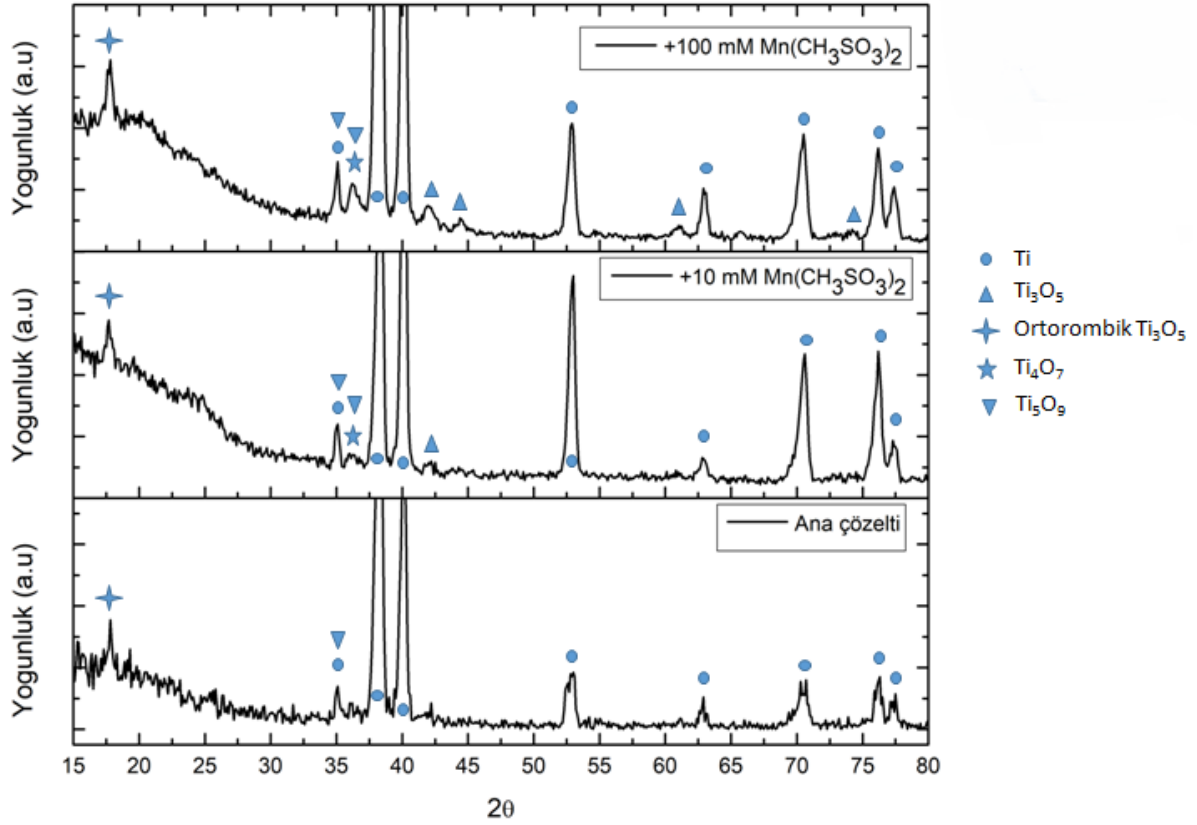


Şekil 41. F6 örneği yüzeyinden EDX analizi

5.4.2 XRD Analizi

Üretilen oksit filmlerin analizi için 1° geliş açısı (sabit geliş açısı) kullanılarak yapılan tarama ve normal (farklı geliş açıları) tarama yapılmıştır. Düşük geliş açısı kullanılarak yapılan taramalarda ışının yüzeye nüfuz etme oranı daha az olduğundan, ince filmlerde yapı bilgisinin edinilmesi açısından önemli bir yöntemdir. Çok amaçlı XRD (*Ing. multi-purpose diffractometer XRD - MPD XRD*) taramalarında ise geliş açısı değiştirilerek tarama yapıldığından ince filmde ve alttaş malzemedeki bilgi alınması olasıdır.

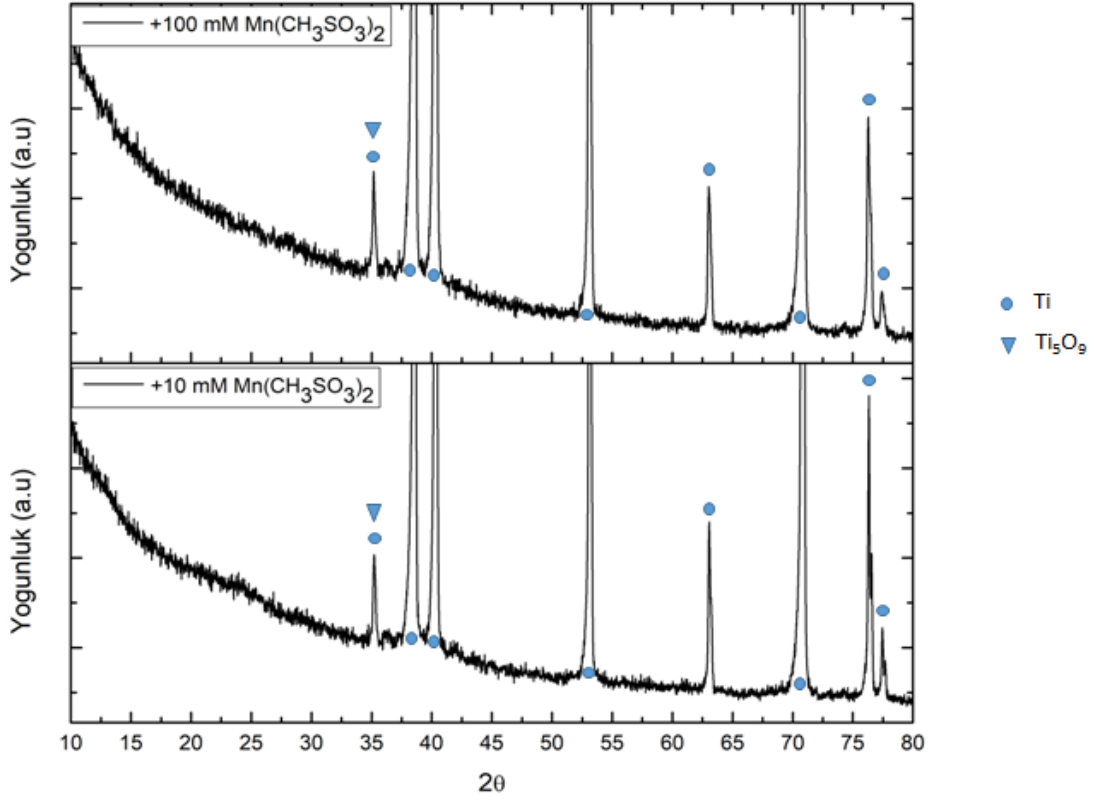
Memristörde yalıtkan kısımda oluşturulan oksijen boşlukları, buldukları bölgenin direncinin düşmesini sağlamakta ve yapıda direnç değişimlerinin temelini oluşturmaktadır. Giriş kısmında da belirtildiği gibi, bu tez çalışmasında yapısında halihazırda oksijen boşlukları olan aktif katman üretimi amaçlanmıştır. Magneli fazı denilen, T_nO_{2n-1} ($4 < n < 10$) şeklinde bulunan titanyumun alt oksitleri oksijen eksikliği içermektedir. Bu nedenle XRD sonuçlarında bu türlerin varlığı araştırılmıştır. Ayrıca, SEM görüntüleri ve EDX sonuçlarına göre çözeltiliye eklendiğinde oksitin yapısına katıldığı gözlemlenen manganın türleri de incelenmiştir. İkinci yöntemle üretilen örneklerde, düşük geliş açısı kullanılarak alınan XRD sonuçları Şekil 42'de verilmiştir. İlk yöntem örneklerinin XRD grafiklerinde de aynı piklere rastlanmıştır.



Şekil 42. Katkısız, 10 mM ve 100 mM Mn^{+2} katkılı, ikinci yöntem ile folyo üzerinde üretilen örneklerin düşük geliş açılı XRD analizleri (F4, F5 ve F6 örnekleri)

Pik pozisyonlarına göre yapıdaki türler sırasıyla; 17,8°de ortorombik Ti_3O_5 (ICSD PDF: 00-027-1318), 35,1°de Ti_5O_9 ve titanyum (ICDD PDF: 01-075-1815) (ICDD PDF: 00-005-0682), 36,1°de Ti_5O_9 ve Ti_4O_7 (ICDD PDF: 01-075-1815) (ICDD PDF: 04-007-0437), 38,3° ve 40,1°de titanyum (ICDD PDF: 00-005-0682), 42° ve 44,4°de Ti_3O_5 (ICDD PDF: 00-009-0309)(JCPDS PDF: 40-0806), 52,9°de titanyum (ICDD PDF: 00-005-0682), 61°de Ti_3O_5 (ICDD PDF: 00-009-0309), 62,9° ve 70,5°de titanyum (ICDD PDF: 00-005-0682), 74,2°de Ti_3O_5 (ICDD PDF: 00-009-0309) ve 76,2° ve 77,4°de titanyum (ICDD PDF: 00-005-0682) olarak görülmektedir [51]. Sonuçlara göre, Magneli fazında titanyum alt oksitlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. 10 mM ve 100 mM Mn^{+2} ortamında elde edilen filmler SEM ve EDX ile incelendiğinde, manganın oksitlenmeyi hızlandırmanın yanı sıra mangan oksit olarak film yapısına da katıldığı görülmüştür. Ayrıca, titanyum oksit piklerinde kayma gözlemlenmemesi de çözeltideki manganın safsızlık şeklinde titanyum oksit yapısına girmek yerine mangan oksit oluşturduğunun göstergesi olabilir. 36,1°de Mn_3O_4 ve MnO (ICDD PDF: 00-001-1127) (JCPDS PDF: 00-003-1145) ve 38,3°de MnO (ICDD PDF: 00-004-0326)

piklerine rastlanmıştır. Ancak katkılı oksitlerden alınan XRD grafiklerinde katkısızdan farklı olarak herhangi bir pik çıkmamış olması, mangan oksitin amorf yapıda da olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Literatürde de elektrokimyasal yöntemlerle oluşturulan mangan oksitlerin amorf yapıda biriktiği örnekler mevcuttur [92][96,97]. MPD ile normal tarama sonuçlarında ise çoğunlukla titanyum piklerine rastlanmıştır (Şekil 43).



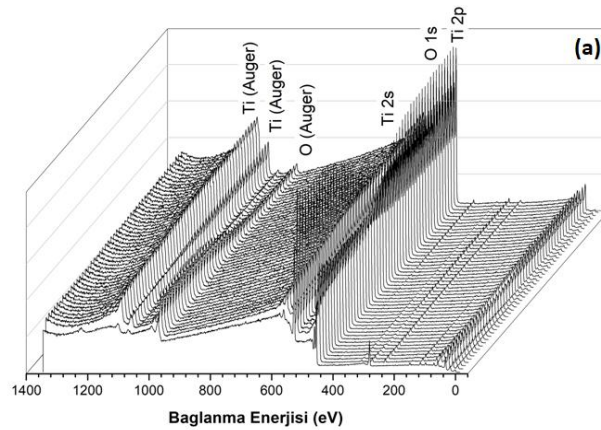
Şekil 43. 10 mM ve 100 mM Mn⁺² katkılı, ikinci yöntem ile folyo üzerinde üretilen örneklerin MPD XRD analizleri (F5 ve F6 örnekleri)

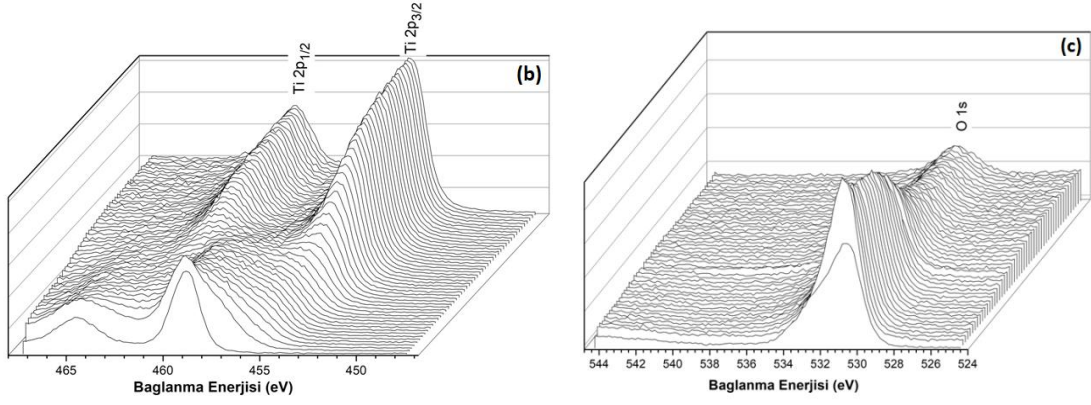
Cam üzerinde titanyum ince film elektrotlarda titanyum ve titanyum oksit kısımlarından alınan düşük açılı XRD tarama sonuçlarında belirgin pikler gözlemlenmemiş, bu nedenle yapıların amorf ya da nanokristal olabileceği düşünülmüştür.

5.4.3 XPS Analizi

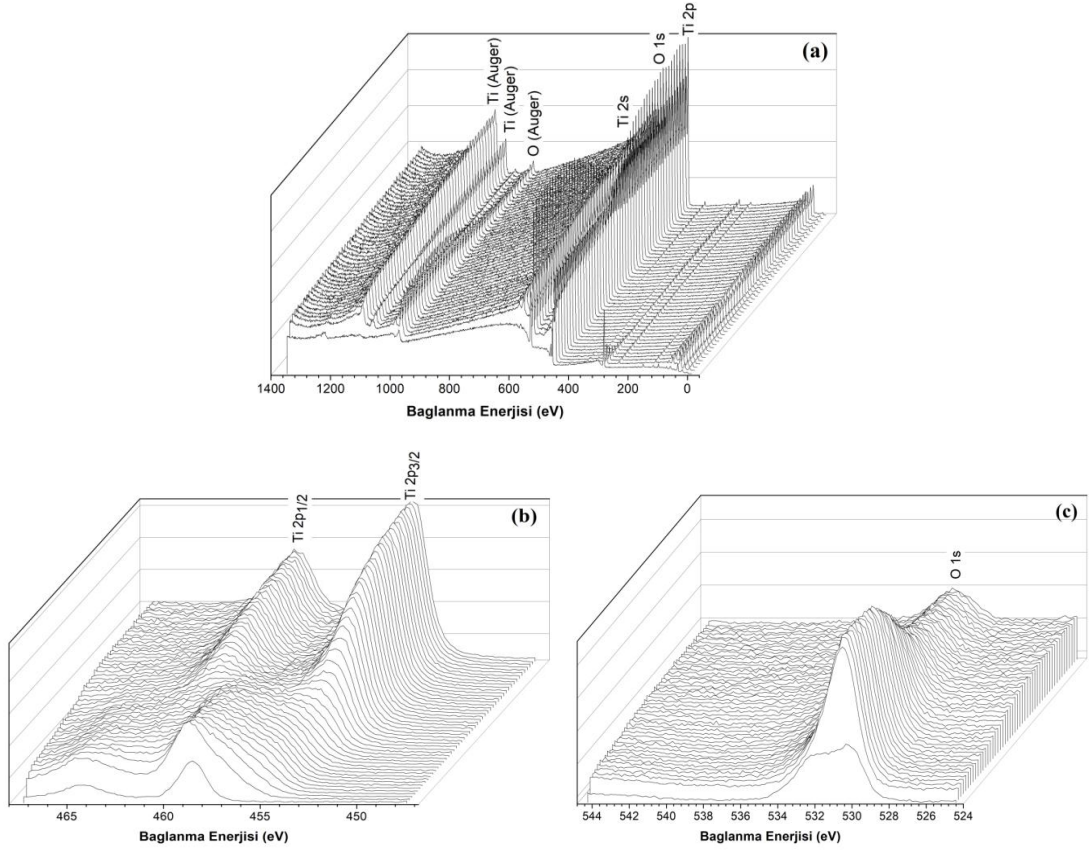
Titanyum yüzeyinde oluşturulan ince oksit filmlerde, derinlikle değişen kimyasal bileşimini belirlemek için XPS kullanılmıştır. Derinlik profili olarak adlandırılan bu yöntemle hem ince film kalınlık bilgisi edinilebilmekte hem de elementel analiz yapılabilmektedir. Tezde derinlik profili analizi temelde film kalınlığı ölçümü için

yapılmış; bu amaçla, derinlikle değişen element pikleri bu bölümde incelenmiştir. Bunun için, argon iyonu bombardımanı ile derinlik profil analizi gerçekleştirilmiş, her aşındırma sonrası genel ve kısmi tarama yapılmıştır. İlk yöntemde katkısız MSA çözeltisinde üretilen örneklerde 20 saniyelik aşındırma süresiyle 50 döngü yapılırken, katkılı çözeltilerde oluşturulan film kalınlıklarının daha fazla olması nedeniyle aşındırma süresi 120 saniyeye çıkarılarak 10 mM'da 22 döngü, 100 mM'da 12 döngü yapılmıştır. İkinci yöntemle katkısız MSA çözeltisinde üretilen örneklerde aynı şekilde 20 saniyelik aşındırma süresiyle 50 döngü yapılırken, katkılı örneklerde film kalınlığının daha net gözlemlenebilmesi için döngü sayıları artırılarak, 120 saniye aşındırma süresiyle 10 mM'da 30 döngü, 100 mM'da ise 15 döngü yapılmıştır. XPS sonuçlarında yüzey hakkında elde edilen elementel düzeyde bilgi, XRD'de gözlemlenemeyen amorf yapıların tanımlanmasında da kullanılmıştır. Grafiklerde arkaya doğru gidildikçe derinlik artmaktadır, yani ilk pik yüzeyi göstermektedir. Katkısız çözeltilerde hazırlanmış oksit ince filmlere ait tarama görüntüleri Şekil 44 ve 45'te verilmiştir. Genel taramada sırasıyla 1104, 1069, 559, 464 ve 458 eV bağlanma enerjilerinde titanyum; 974 ve 531 eV bağlanma enerjilerinde ise oksijen gözlemlenmiştir [98]. Bu durum ince filmde titanyum oksit varlığına işaret etmektedir. Titanyum ve oksijen kısmi taramalarında ise yüzeydeki film aşındırıldıkça piklerin farklılaştığı görülmektedir. Başlangıçta 464 ve 458 eV değerlerinde görülen titanyum oksit pikleri kaybolurken 460 ve 452 eV değerlerindeki titanyum pikleri ortaya çıkmaktadır. Bununla beraber oksijen pikinde görülen azalma, titanyum oksit tabakanın tamamen kaldırıldığını göstermektedir.





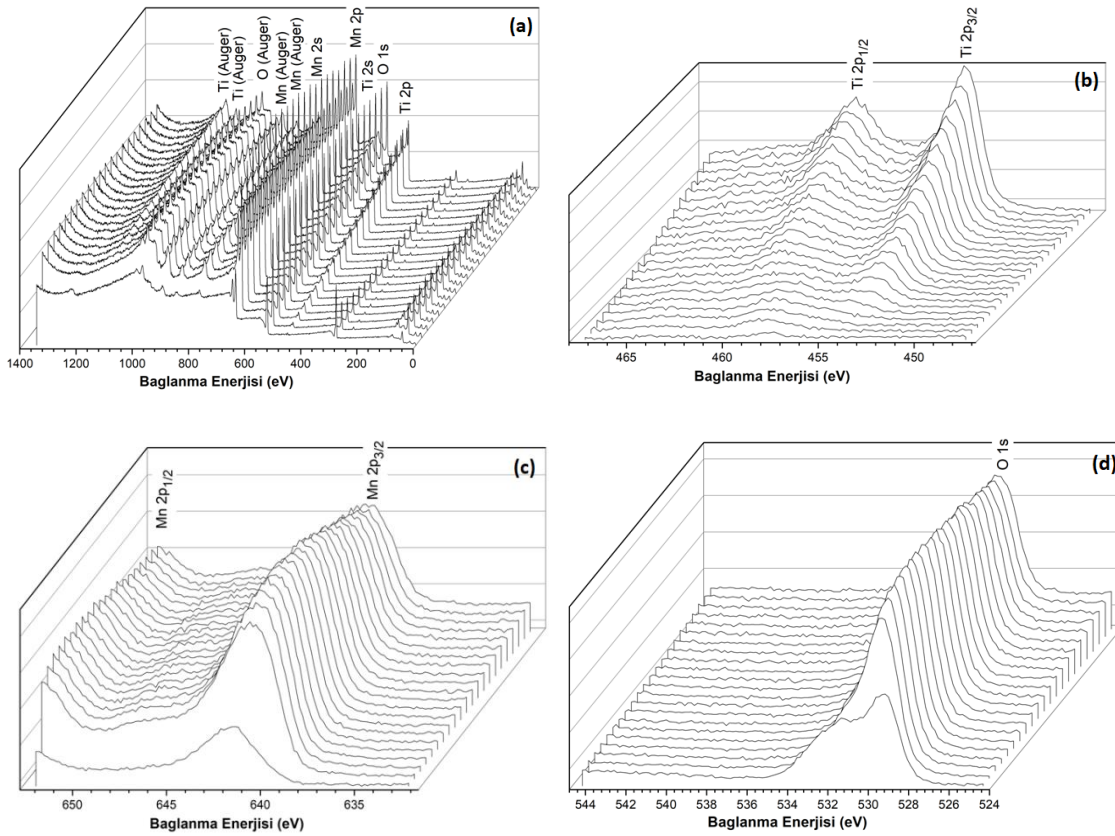
Şekil 44. Katkısız MSA çözeltisinde folyo üzerinde ilk yöntemle üretilen örnekte (F1) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır)



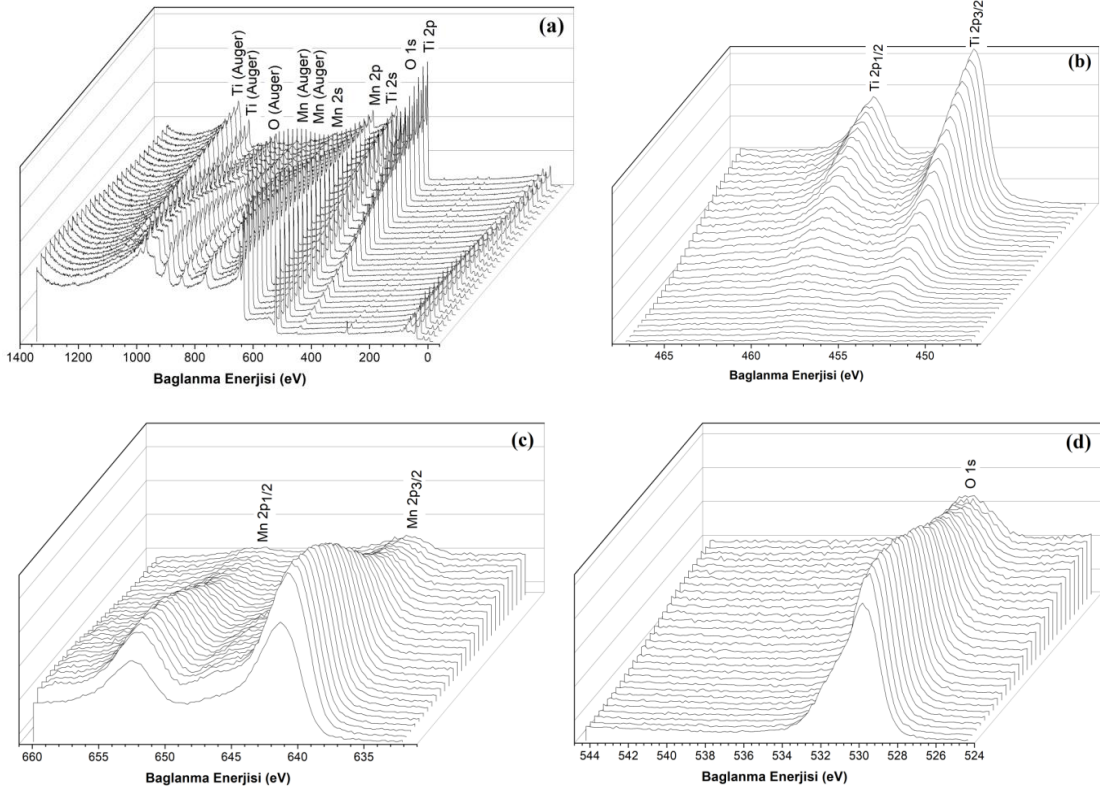
Şekil 45. Katkısız MSA çözeltisinde folyo üzerinde ikinci yöntemle üretilen örnekte (F4) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır)

10 mM Mn⁺² katkılı çözeltilerde oluşturulan ince filmlerde, SEM görüntüleri ve EDX sonuçlarına göre titanyum oksite ek olarak mangan oksit de bulunduğu bilinmektedir.

XPS taramalarında da titanyum ve oksijen piklerine ek olarak sırasıyla 920, 860, 773, 653 ve 641 eV bağlanma enerjilerinde mangan oksit pikleri görülmüştür (Şekil 46) [98,99]. Sonuçlar SEM ve EDX ile uyumludur. Şekil 46'da aşındırma işlemleri sonucu alınan kısmi taramalarda titanyum piki artarken, mangan oksit ve oksijen piklerinde belirgin bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum aşındırma süresince oksit tabakasının sonuna gelinemediği şeklinde yorumlanmıştır. Bu nedenle ikinci yöntem ölçümlerinde döngü sayısı arttırılmıştır. Şekil 46c ve 47c kıyaslandığında, kaplamadaki mangan oksit miktarının ilk yöntemde daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. İlk yöntemde potansiyel taraması katodik bölgede sonlandırıldığında, yüzeydeki oksitin bir miktarı mangana indirgendiğinden, sonuçlar birbiriyle uyumludur. Ek olarak, SEM görüntüleriyle de desteklendiği üzere, 10 mM katkı durumunda yüzeydeki oksit tabakasının diğerlerine göre daha kalın olduğu görülmektedir. Başlangıçta titanyum oksit piklerinin belli belirsiz olması ise üst tabakanın çoğunlukla mangan oksit olduğunu göstermektedir.

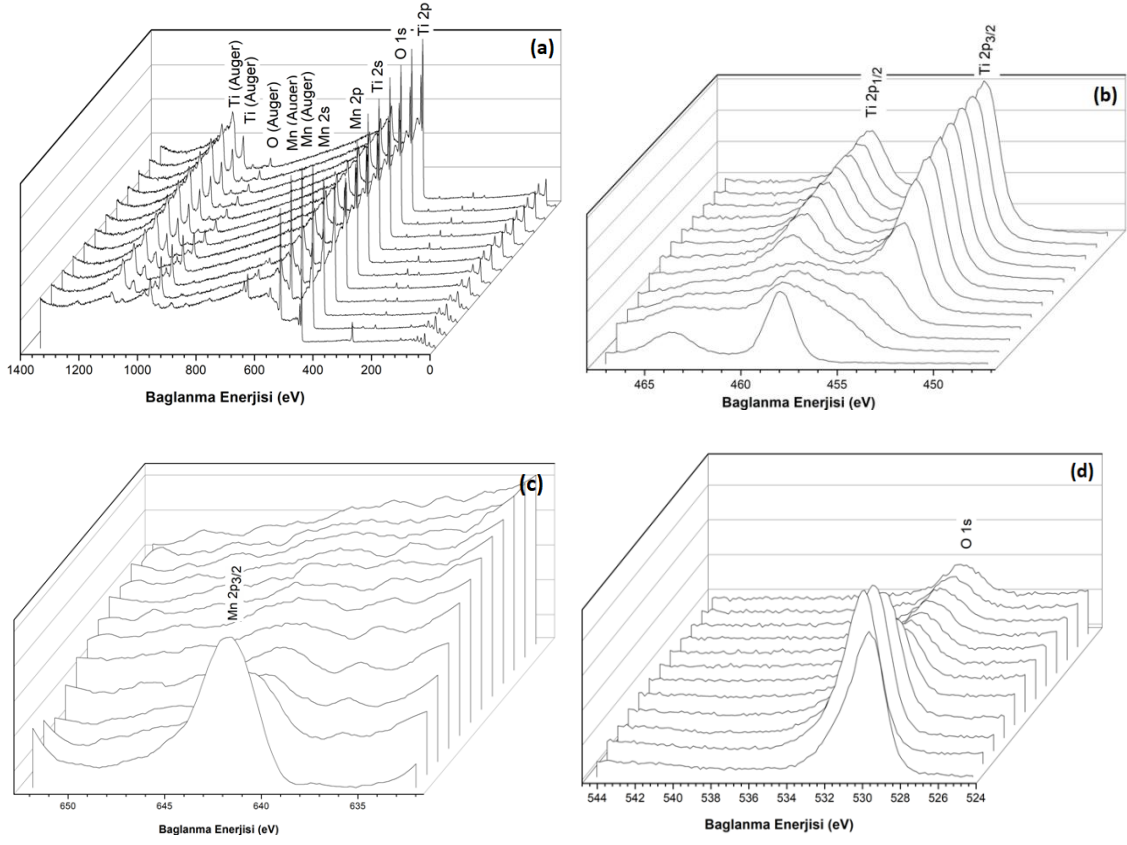


Şekil 46. 10 mM Mn^{+2} katkılı çözeltide folyo üzerinde ilk yöntemle üretilen örnekte (F2) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) mangan d) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır)

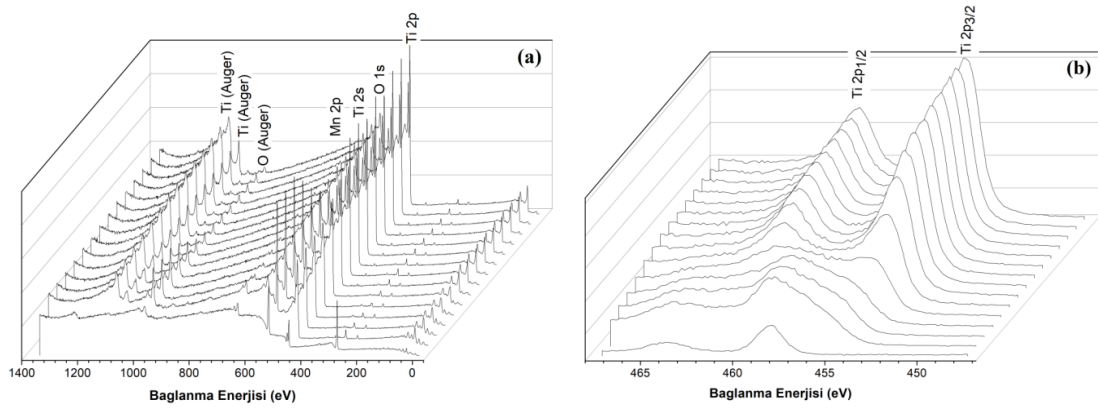


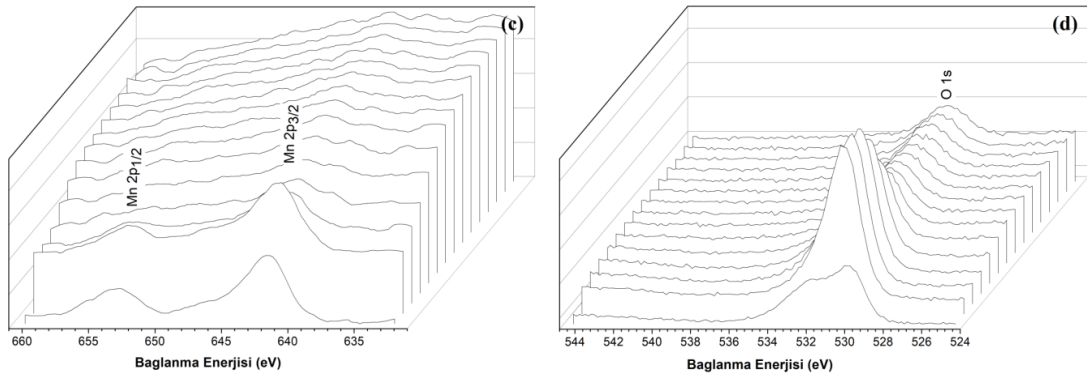
Şekil 47. 10 mM Mn^{+2} katkılı çözeltide folyo üzerinde ikinci yöntemle üretilen örnekte (F5) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) mangan d) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır)

Son olarak, 100 mM Mn^{+2} katkılı çözeltide üretilen oksit film XPS taramaları Şekil 48 ve 49'da verilmiştir. 10 mM'dan farklı olarak, mangan piklerinin yoğunluğunda düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, 100 mM'da biriken titanyum oksit-mangan oksit filmin yüzeyde tutunamaması nedeniyle, alt tabakadaki oksit yapısına giren az miktarda mangan hariç, yapıda çok az mangan olmasındandır. Ayrıca, ilk yöntemde başlangıçta mangan oksit miktarının ikinci yönteme göre daha fazla olduğu da görülmektedir. Mangana ait kısmi taramada yüzeyde kalan mangan oksit kalıntıları aşındırıldıktan sonra herhangi bir pik gözlenmemiştir. Titanyum ve oksijen taramalarında ise, katkısız çözeltide olduğu gibi, titanyum pikleri belirginleşirken oksijen pikleri bir süre sonra sabitlenmiştir. Titanyum oksit piklerinin ikinci yöntemde daha geç kaybolduğu da gözlemlenmiştir. Bu durum, ikinci yöntemde taramanın anodik bölgede tamamlanması nedeniyle oksit miktarının daha kalın olmasından dolayı olabilir.



Şekil 48. 100 mM Mn^{+2} katkılı çözeltide folyo üzerinde ilk yöntemle üretilen örnekte (F3) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) mangan d) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır)





Şekil 49. 100 mM Mn^{+2} katkılı çözeltide folyo üzerinde ikinci yöntemle üretilen örnekte (F6) yapılan a) genel tarama ve b) titanyum c) mangan d) oksijen kısmi XPS taramaları (derinlik önden arkaya doğru artmaktadır)

5.4.3.1 XPS ile Kalınlık Analizi

Katkısız ve 100 mM mangan katkılı çözeltilerin kullanılması durumunda titanyum oranındaki değişimler XPS kısmi taramaları ile incelenmiştir. İkinci yöntemde katkısız çözeltide üretilen örneklerde, yaklaşık olarak 8. döngüden sonra (160 saniye aşındırma) titanyum oksit piklerinin kaybolmaya başladığı görülmüştür (Şekil 45b). Aynı şekilde, 100 mM katkılı çözeltide üretilen örneklerin titanyum kısmi taramaları incelendiğinde ise, titanyum piklerinin çıkışı yaklaşık olarak 5. ve 6. döngülerin arasında (600 ve 720 saniye aşındırma arası) gerçekleşmiştir. Reflektometri sonuçlarına göre, katkısız durumda 4 nm mertebesinde oluşan oksitin 160 saniyede aşındırıldığı düşünülürse 100 mM katkı durumunda yaklaşık olarak 18 nm oksit kalınlığı elde edilmiştir. Bu yoruma göre, ilk yöntemde 100 mM katkılı çözeltide üretilen örneklerin titanyum kısmi taramalarında titanyum piklerinin çıkışı yaklaşık olarak 4. ve 5. döngülere (480 ve 600 saniye aşındırma arası) denk gelmekte, film kalınlığı yaklaşık 15 nm hesaplanmaktadır. Genel olarak oksit filmlerin yüzeyde eş düzey olmaması nedeniyle kalınlık hesapları yaklaşık bilgi vermektedir.

5.5 Elektriksel Karakterizasyon

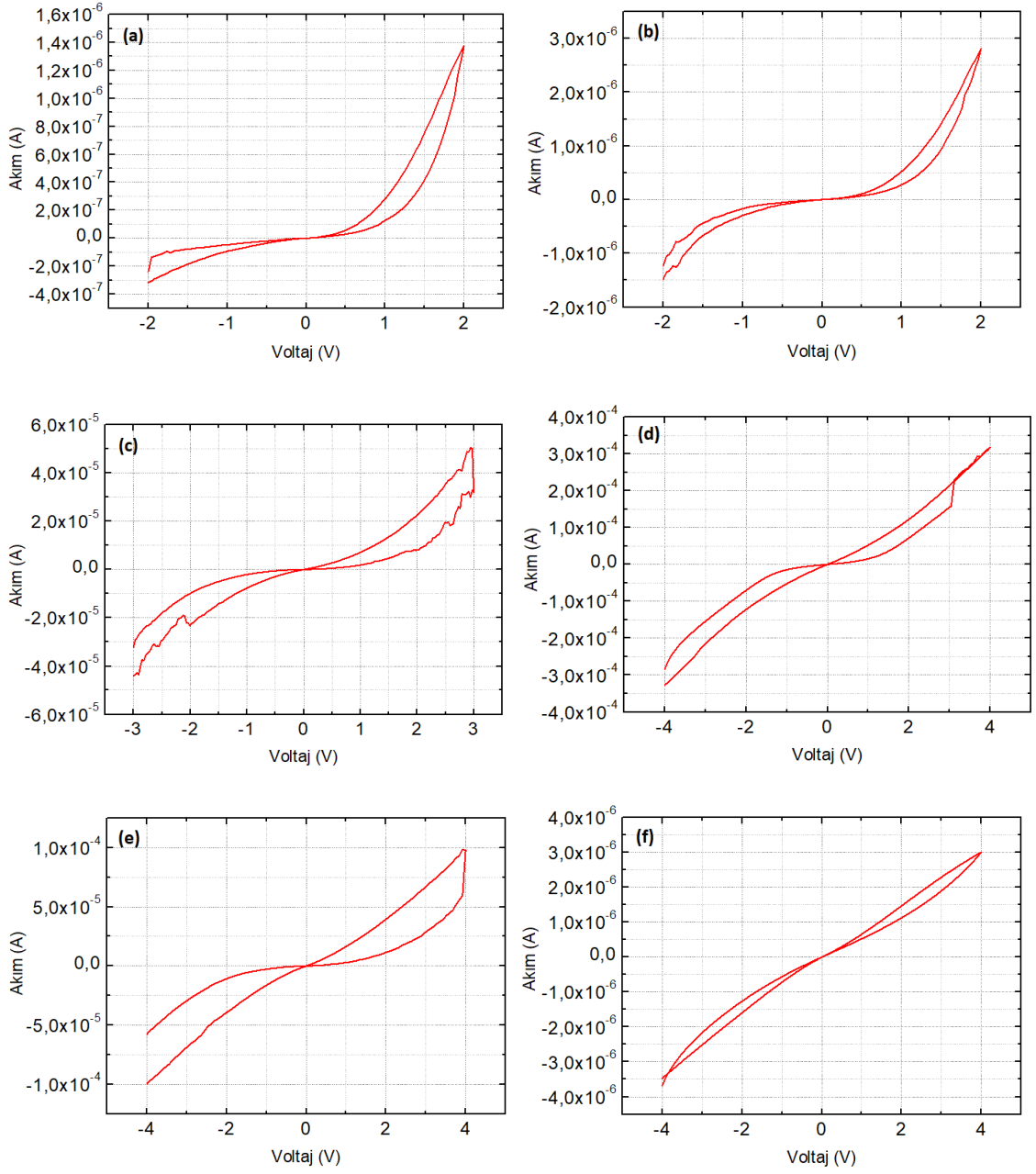
Metal-yalıtkan-metal (MIM) sistemlerde yapının memristif özellikler gösterdiğinin söylenebilmesi için, akım-voltaj grafiğinde birbirini kesen iki eğriden oluşan "8-tipi" histerezis döngüsünün (*İng. pinched hysteresis loop*) gözlemlenebilmesi gerekir. Gerçekleştirilen ilk teorik çalışmalarda [62], kesişim noktasının (0,0) olması gerektiği düşünülse de pratik sistemlerde bu noktanın kayabildiği gözlemlenmiştir. Literatürde bu

durumun nedeni olarak yapıda kapasitif özellik gözlenmesi [44], doğru akım bileşeninin olması (*İng. DC offset*) [42][100] ve aktif kısımda elektrokimyasal değişimler nedeniyle nanopil (*İng. nanobattery*) oluşumu [101] gösterilmiştir.

Bölüm 2'de ayrıntılı olarak açıklandığı gibi, memristörlerde anahtarlama olayı farklı şekillerde gerçekleşebilmektedir. İletken filaman ile iletimin sağlandığı durumlarda, aktif elektrotlar kullanıldığında elektrokimyasal metalleşme, pasif elektrotlar kullanıldığında ise değerlik değişimli anahtarlama gerçekleşirken; arayüz tipi anahtarlama ile iletim, metal ve yalıtkan arayüzünde meydana gelir. Seçilen materyallere göre, iletimin gerçekleşmesinde bir ya da birden fazla anahtarlama mekanizması rol oynayabilmektedir [11][48]. Anahtarlama esnasında düşük ve yüksek direnç durumları arasındaki geçişlerin karakteristiği, anahtarlama türünü belirlemektedir. Tek kutuplu, çift kutuplu ve kutupsuz eğrilere ek olarak tek yönlü-çift kutuplu eğrilere de rastlanabilmektedir. Özellikle elektrotlarla olan arayüzlerde görülebilen bariyer nedeniyle cihaz diyot gibi davranmakta ve histerezis eğrisi sadece tek tarafta açılmaktadır. İletim mekanizmasında olduğu gibi, farklı malzeme konfigürasyonları anahtarlama türünü de etkilemektedir. Aktif kısımda kullanılan geçiş metal oksitlerin elektrot seçimine göre tek kutuplu ya da çok kutuplu anahtarlama tipi gösterebildiği görülmüştür [34].

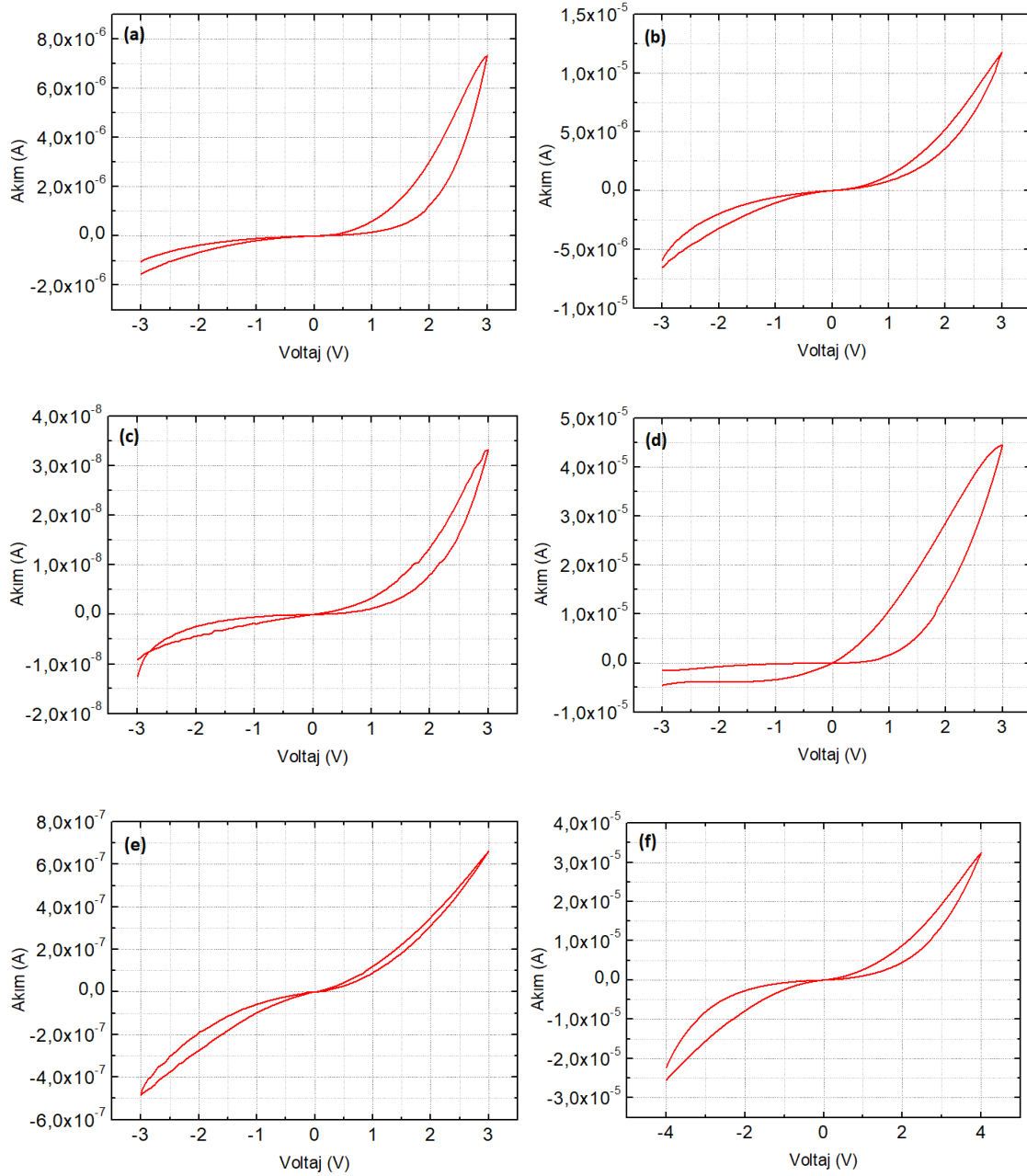
5.5.1 Titanyum İnce Film Elektrotlar

Anodik oksidasyon yöntemiyle -0.5 V ve 5 V gerilimleri arasında oluşturulan oksit yapı ve paslanmaz çelik (SS) elektrotlar kullanılarak SS/TiO_x/Ti/SS konfigürasyonu ile alınan akım-voltaj grafikleri Şekil 50'de verilmiştir. Paslanmaz çelik oksitlenme eğiliminde olmaması nedeniyle platin gibi pasif elektrot davranışı gösterir. Ölçümler alınırken düşük gerilim aralıklarından başlanmış, dielektrik çökümünün gerçekleştiği gerilim değerine kadar arttırılmıştır. Uygulanan gerilim arttırıldıkça akım değerleri de yükselmiş, daha geniş histerezis eğrileri elde edilmiştir. Bu durum, gerilim değerinin artmasıyla beraber yapıdaki oksijen eksikliği oranının artması ve böylece direncin düşmesi olarak açıklanabilir. Direnç değerlerinin gerilimin polaritesine bağlı olarak değişmesi, cihazlarda çift kutuplu anahtarlamanın bulunduğunu göstermektedir. Pasif metallere beraber kullanıldığında titanyum oksit yapısının çift kutuplu anahtarlama yapması sık karşılaşılan bir durumdur.



Şekil 50. -0.5 V ve 5 V aralığında titanyum ince film elektrotlar üzerinde üretilen oksitlerden SS elektrotlarla alınan histerezis eğrileri a) C1 b) C2 c) C3 d) C4 e) C5 f) C6 örnekleri

-0.5 V ve 10 V gerilimleri arasında tarama yapılarak cam üzerinde titanyum ince film elektrotlarda üretilen aktif tabakalarda gözlemlenen akım-voltaj grafikleri Şekil 51'de verilmiştir. Bu durumda da, histerezis eğrilerinin çift kutuplu olduğu görülmektedir.

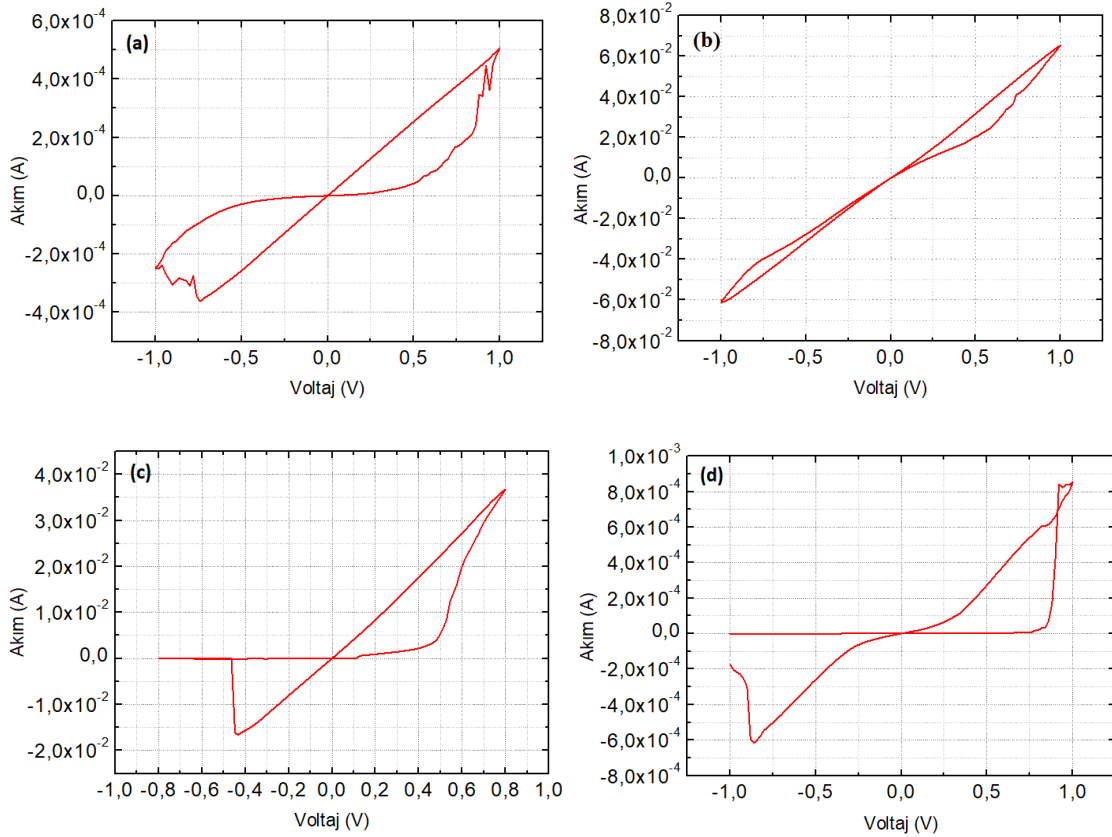


Şekil 51. -0.5 V ve 10 V aralığında titanyum ince film elektrotlar üzerinde üretilen oksitlerden SS elektrotlarla alınan histerezis eğrileri a) C7 b) C8 c) C9 d) C10 e) C11 f) C12 örnekleri

5.5.2 Folyo elektrotlar

Dönüşümlü voltametriye iki farklı tarama kullanılarak titanyum folyo üzerinde üretilen oksit yapıların akım-voltaj grafikleri incelenmiştir. İlk tarama $0.5\text{ V} \rightarrow -0.5\text{ V} \rightarrow 10\text{ V} \rightarrow -0.5\text{ V}$ şeklinde katodik bölgede tamamlanırken, ikinci tarama $-0.5\text{ V} \rightarrow 10\text{ V} \rightarrow -0.5\text{ V} \rightarrow 10\text{ V}$ şeklinde anodik bölgede sonlandırılmıştır. Mangan katkısı cam elektrotların histerezis eğrilerinde gözle görülür bir değişiklik yaratmazken, folyolarda belirgin

farklılıklara neden olmuştur. 100 mM eklentisinde mangan oksit katmanının yüzeyden ayrılması nedeniyle, 100 mM katkılı ve katkısız çözeltilerde üretilen titanyum oksitlerden benzer histerezisler elde edilmiştir. 10 mM eklendiği durumda yüzeyde biriken mangan oksit Schottky bariyer oluşturarak anahtarlama tipini değiştirmiş, arayüzde diyot gibi davranarak tek yönlü çift kutuplu anahtarlamanın görülmesine neden olmuştur.



Şekil 52. Titanyum folyo üzerinde üretilen oksitlerden $Ag/TiO_x/Ti/Au$ konfigürasyonu ile alınan histerezis eğrileri a) F1 b) F4 c) F3 d) F6 örnekleri

Şekil 52'de katkısız çözeltilerde ve 100 mM Mn^{+2} katkılı çözeltilerde üretilmiş oksit filmlerden $Ag/TiO_x/Ti/Au$ konfigürasyonu kullanılarak alınan histerezis eğrileri gösterilmektedir. Ölçümler farklı elektrot konfigürasyonlarıyla denenmiş, en iyi sonuç $Ag/TiO_x/Ti/Au$ konfigürasyonu ile elde edilmiştir. Memristif sistemlerde cihaz performansı genellikle R_{off} / R_{on} oranına göre değerlendirilmektedir. Oranın yüksek olması, düşük ve yüksek direnç durumlarının daha belirgin olduklarını göstermektedir. Bu sayede memristörde 1 ve 0'a ek olarak çok durumlu (*İng. multistate*) veri tutulabilmektedir. R_{off} ve R_{on} değerleri, HRS ve LRS eğrilerinin eğimleri kullanılarak

hesaplanmıştır. Titanyum ince film elektrotlara benzer şekilde çift kutuplu anahtarlama gözlenirken, daha düşük gerilim değerlerinde daha geniş eğrilerin elde edilmiş olması (yüksek R_{off} / R_{on} oranı) cihaz performansının yükseldiğini göstermiştir. Şekil 52'de verilen grafiklere göre 0.5 V noktasında hesaplanan R_{off} / R_{on} değerleri sırasıyla F1 için 6.04, F4 için 1.55, F3 için 4.47 ve F6 için 84.85 şeklindedir. En yüksek oran 100 mM Mn^{+2} katkısında ikinci yöntem ile üretilen F6 örneğine aittir. Buna göre, ikinci yöntemde oksit kalınlığındaki artışın iletim mekanizmasını olumlu yönde etkilediği söylenebilir.

5.5.2.1 Rezistif Anahtarlama Mangan Etkisi

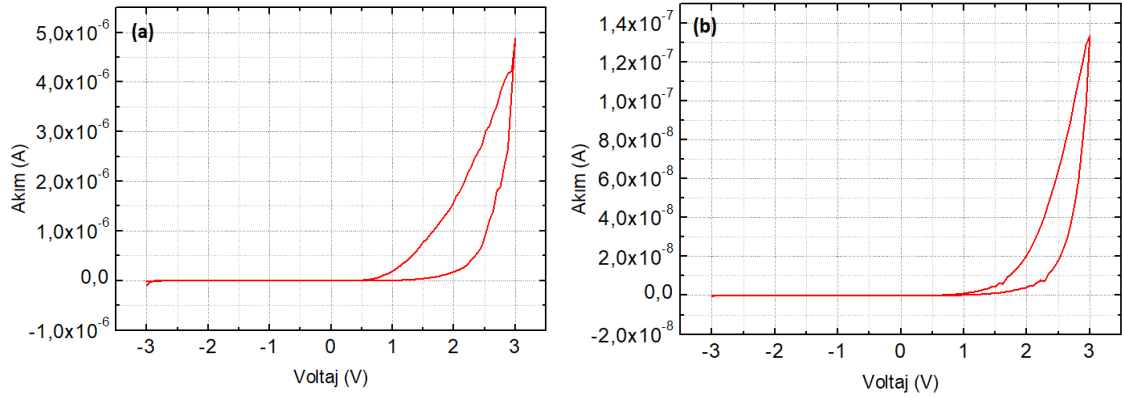
Şekil 53, 10 mM Mn^{+2} katkılı olarak üretilen oksitlerle oluşturulan $Ag/MnO_x-TiO_x/Ti/Au$ sandviç yapısında gözlenen akım-voltaj grafiklerini göstermektedir. Yapıda titanyum oksite ek olarak mangan oksit olması durumunda, negatif yönde yapılan taramada akımın iletilmediği, yani cihazın negatif bölgede açılmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum arayüzde mangan oksitten dolayı meydana gelmiş Schottky bariyer oluşumuna işaret etmektedir. Literatür taramasında tek başına aktif katmanı oluşturan mangan oksitlerde ya da diğer bir geçiş oksite katkılı şekilde yapıda mangan bulunması durumlarında, genellikle pasif elektrotlarla kullanıldığında bariyer oluşumu gözlemlenmiştir [61][65][102]. Ancak burada olduğu gibi titanyum oksitle beraber rezistif anahtarlama uygulamasında kullanıldığı bir duruma rastlanmamıştır. Şekil 52 ve 53 karşılaştırıldığında, katkısız ve 100 mM katkılı örneklerde daha düşük gerilim aralığı kullanılmasına rağmen akım artmıştır. 10 mM katkılı örneklerde ise yapının direncinin yüksek olması nedeniyle, daha geniş gerilim aralığında ölçüm alınsa da akım miktarı düşük kalmıştır. Elektrot malzemesinin bariyer oluşumuna etkisinin incelenmesi için $Au/oksit/Ag$, $Au/oksit/Au$, $Ag/oksit/SS$, $SS/oksit/Ag$ ve $Cu/oksit/Cu$ olacak şekilde farklı malzemeler ve konfigürasyonlar denenmiş, ancak bakır elektrot kullanıldığı durum hariç tek yönlü çift kutuplu histerezis eğrisi elde edilmiştir. Bakırın yükseltgenme eğilimi kullanılan diğer elektrotlardan daha yüksek, aktif bir metal olmasından dolayı, elektrot olarak kullanıldığında bariyerin bulunduğu arayüzde iletimi destekleyerek çift yönlü histerezis oluşumuna yardımcı olduğu görülmüştür.

Mangan oksitin yüksek dirence sahip olduğu bilinmektedir [103]. Elektrotlar ve oksit arasındaki kontak direncini ölçmek amacıyla gerçekleştirilen 4-noktalı iletkenlik ölçümü ile diğer elektrotlarla olan dirençler megaohm ($M\Omega$) mertebelerindeyken, bakır ile alınan direnç değerleri en yüksek noktada kiloohm ($k\Omega$) seviyesinde

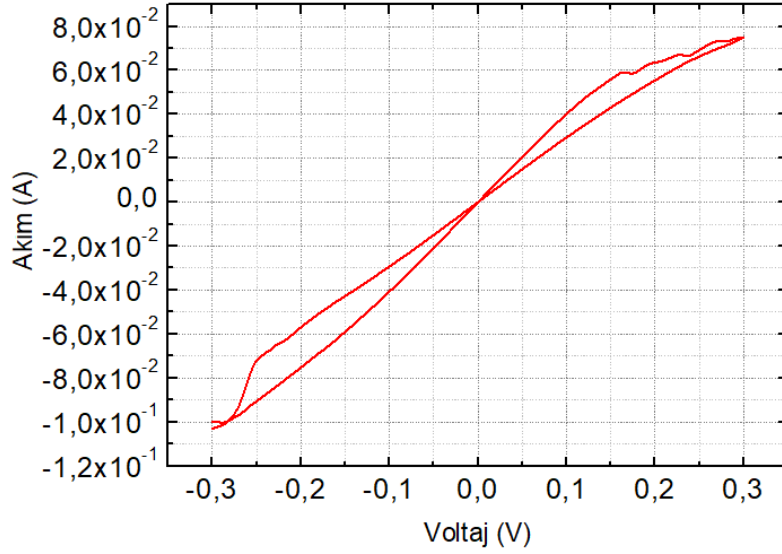
gözlemlenmiştir. Şekil 54'de de görüldüğü gibi, bakır elektrot kullanıldığında gerilim aralığının düşük olmasına rağmen yüksek akım değerleri elde edilmiştir.

Bakır elektrot kullanılması dışında, negatif gerilim değerinin artırılması da eğrinin negatif yönde açılmasını sağlamıştır. Negatif yönde gerilimin artırılması, bu bölgede oksijen boşluğu miktarının artarak bariyer kalınlığının azalmasına ve böylece iletimin tamamlanmasına yardımcı olmuştur (Şekil 55).

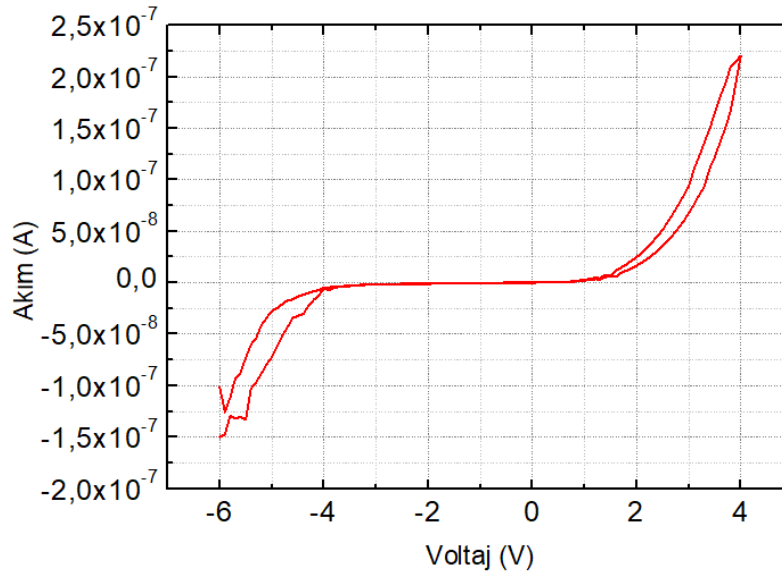
Genel olarak üretilen memristörlerdeki iletim yapısı açıklanacak olursa; mangan katkısı olmadığı durumda iletim, Magneli fazı titanyum oksitlerin yapısında bulunan oksijen boşluklarının hareketiyle (VCM) gerçekleşmektedir. Gümüş elektrot kullanıldığında, aktif bir metal olması nedeniyle, gerilim altında metalleşerek VCM mekanizmasını desteklediği düşünülmektedir. Yüzeyde titanyum oksit yapısına mangan oksit katıldığında ise, arayüzde bariyer oluşmakta ve oksijen boşluklarının yeterli olmadığı durumlarda iletim bu yönde gerçekleşmemektedir. Bakır gibi standart yükseltgenme potansiyeli yüksek aktif elektrotların kullanımı, oksijen boşluklarına ek olarak elektrokimyasal metalleşmenin de gerçekleşmesiyle iletimin çift yönlü olarak tamamlanmasını sağlamaktadır.



Şekil 53. Titanyum folyo üzerinde a) 10 mM Mn^{+2} katkısında ilk yöntem b) 10 mM Mn^{+2} katkısında ikinci yöntem ile üretilen oksitlerden $Ag/TiO_x/Ti/Au$ konfigürasyonu ile alınan histeresis eğrileri



Şekil 54. 10 mM Mn^{+2} katkısında üretilen oksitlerden $\text{Cu/TiO}_x/\text{Ti/Cu}$ konfigürasyonu ile alınan histerezis eğrisi



Şekil 55. 10 mM Mn^{+2} katkısında üretilen oksitlerden $\text{Ag/TiO}_x/\text{Ti/Au}$ konfigürasyonu ile asimetrik gerilim aralığında alınan histerezis eğrisi

Tek yönlü memristörler, çaprazlı dizilimde kullanılmak için oldukça uygundur. Çapraz dizilimde yerleştirilmiş memristif sistemlerde, seçilen memristörde okuma-yazma işlemi yapılabilmesi için transistörle ya da diyotla beraber kullanılarak çevredeki elementlerin uygulanan gerilimden etkilenmeleri (*İng. sneak path*) engellenmeye çalışılmaktadır [15]. Schottky bariyerden dolayı halihazırda diyot gibi davranan tek yönlü memristörlerde, bu işlem için ekstra devre elemanı kullanılmasına gerek

kalmamaktadır. Bu sayede de daha basit yapı ve daha düşük güç tüketimi elde edilebilmektedir.

Cam elektrotlar ve folyo elektrotlardan alınan histerezisler incelendiğinde, camlarda folyolara kıyasla daha yüksek gerilim aralığında tarama yapılmış ancak daha düşük akım değerleri elde edilmiştir. Bu durumun ince filmlerin direncinin yığın malzeme direncinden daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, bir tür elektrokimyasal kaplama yöntemi olan anodik oksidasyon kullanılarak memristör aktif bölgesi üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Mangan eklenen çözeltilerde oksitleme süreci incelenmiş, manganın oksit yapısına etkileri analiz edilmiştir. Memristör üretiminde sık rastlanan atomik katman kaplama ve sıçratma gibi yöntemlerin aksine, elektrokimyasal kaplama ile aktif katman üretimi henüz gelişmekte olan bir alandır. Buna ek olarak, literatürde mangan metaliyle katılanan memristör aktif katmanı ile ilgili çalışmalar olmasına rağmen, anodizasyon işlemiyle aktif katman oksiti üretimi sırasında mangan metalinden faydalandığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu açıdan tez çalışmasının yenilikçi bir yönü bulunmaktadır. Memristif özelliklerin gözlemlenebildiği metal-yalıtkan-metal (MIM) yapılarındaki her bir katman, memristör performansında rol oynamaktadır. Tez kapsamında, aktif ve pasif olmak üzere farklı elektrotlar denenerek, rezistif anahtarlama etkileri açıklanmıştır. Aktif bölgede kullanılacak geçiş metali olarak titanyum seçilmiş, üzerinde oksit oluşturulacak titanyum alttaşın yapısı ve kalınlığının, oluşturulan ince filmler üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Oksit tabakanın yapısı, iletimin gerçekleşmesinde büyük önem taşımaktadır. Özellikle yapısında oksijen boşlukları bulunan Magneli fazındaki titanyum oksitlerin dirençlerinin tam oranlı TiO_2 'den düşük olması, iletimi desteklemektedir. Aktif kısım oksitinin yapısına ek olarak, kalınlığı da iletimde büyük rol oynamaktadır. Mangan katkısıyla değişen kalınlık ve yapının incelenmesi de bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Memristörde gerçekleşen rezistif anahtarlama mekanizmasını anlayabilmek ve cihazın çalışma şekliyle bağlantı kurabilmek amacıyla elektrokimyasal, yüzeysel, yapısal ve elektriksel karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve yaklaşık film kalınlıkları belirlenmiştir. Buna göre;

- ✓ Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda, mangan derişimi arttırıldıkça akım yoğunluğunda ve dolayısıyla oksitlenme oranında artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun nedeni olarak manganın titanyumla beraber oksitlenerek yapıya katılması ve/veya katalizör gibi davranarak titanyumun oksitlenme miktarını arttırması düşünülmüştür. Ayrıca mangan derişimi 100 mM'a çıkarıldığında, yüzeyde oluşan filmin kalktığı görülmüştür.

- ✓ Yüzey karakterizasyonu için AFM ve SEM'den alınan görüntülerde tanecikli oksit yapısı gözlemlenmiş, ancak ek olarak, özellikle titanyum folyo alttaşı kullanılan ve mangan katkısında üretilen örnek yüzeylerinde gözenekli bir yapıya rastlanmıştır, literatür çalışmalarında bu birikme şeklinin mangan oksite ait olduğu bulunmuştur. 100 mM manganla üretilen oksit tabakasının yüzeyden ayrılışı da yine bu görüntülerde görülmektedir.
- ✓ Gerçekleştirilen yapısal karakterizasyon çalışmaları sonucunda, katkısız ve 100 mM mangan katkılı örneklerin yüzeyinde TiO_x , 10 mM katkılı örneklerin yüzeyinde ise MnO_x çoğunlukta olmak üzere MnO_x-TiO_x yapısına rastlanmıştır. Bu sonuçlar SEM görüntülerini destekler niteliktedir. Ayrıca elektrokimyasal çalışmalarda akım yoğunluğu artışında manganın oksitlenmesinin etkisi olduğunu da göstermiştir. Yapılan analizlerden edinilen diğer bir sonuç ise, kaplanan oksitin Magneli fazında olduğudur. Mangan oksit ise amorf yapıda bulunmaktadır.
- ✓ Film kalınlıkları için yapılan analizlerde, mangan derişimi arttıkça film kalınlığının da arttığı görülmüştür. 100 mM katkısında, üst tabaka yüzeyden kalktıktan sonra alınan titanyum oksit ölçümlerinde, katkısız oksitlere göre kalınlığın daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum, manganın oksit yapıya katılmasının yanı sıra, titanyum oksit oluşumunu da desteklediğini göstermiştir.
- ✓ Elektriksel ölçümlerde, cam ve folyo alttaşı kullanılan sistemlerin ikisinde de, cihaz açık konuma geçtikten sonra çift kutuplu anahtarlama gözlenmiş, ancak folyo elektrotlarda performansın daha yüksek olduğu görülmüştür. İletimde, farklı anahtarlama mekanizmalarının birlikte çalıştığı düşünülmektedir. Yüzeyde mangan oksit bulunan arayüzlerde Schottky bariyer oluşmuş, tek yönlü çift kutuplu anahtarlama gerçekleşmiştir. Farklı elektrot konfigürasyonlarıyla alınan ölçümlerde, yalnızca bakır elektrotlarda iletim iki yönlü gerçekleşebilmiştir. Bu tip diyot benzeri anahtarlama yapıları çaprazlı dizilimde kullanılmak için uygundur. Oksit yapıda manganın bulunmadığı durumlarda ise en yüksek elektriksel performansı 100 mM mangan katkılı çözeltide hazırlanmış titanyum oksit göstermiştir. Katkısız çözeltilere kıyasla daha kalın oksit tabakası bulunduran bu örnekte, oksit kalınlığının artması oksijen eksikliğini de artırarak memristörün performansını olumlu yönde etkilemiştir.

KAYNAKLAR

- [1] T. W. Hickmott, Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films, *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 9, pp. 2669–2682, 1962.
- [2] L. O. Chua, Memristor—The Missing Circuit Element, *IEEE Trans. Circuit Theory*, vol. 18, no. 5, pp. 507–519, 1971.
- [3] R. Tetzlaff, *Memristors and memristive systems*, vol. 9781461490. Springer New York, 2013.
- [4] A. G. Radwan and M. E. Fouda, *On the Mathematical Modeling of Memristor, Memcapacitor, and Meminductor*, vol. 26. Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- [5] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, The missing memristor found, *Nature*, vol. 453, no. 7191, pp. 80–83, May 2008.
- [6] L. Chua, Resistance switching memories are memristors, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 102, no. 4, pp. 765–783, Mar. 2011.
- [7] D. Acharyya, A. Hazra, and P. Bhattacharyya, A journey towards reliability improvement of TiO₂ based Resistive Random Access Memory: A review, *Microelectronics Reliability*, vol. 54, no. 3. pp. 541–560, Mar-2014.
- [8] D. Ielmini, Resistive switching memories based on metal oxides: Mechanisms, reliability and scaling, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 31, no. 6. Institute of Physics Publishing, 16-May-2016.
- [9] A. C. Khot *et al.*, Bipolar resistive switching and memristive properties of hydrothermally synthesized TiO₂ nanorod array: Effect of growth temperature, *Mater. Des.*, vol. 151, pp. 37–47, Aug. 2018.
- [10] D. Kumar, R. Aluguri, U. Chand, and T. Y. Tseng, Metal oxide resistive switching memory: Materials, properties and switching mechanisms, *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. S547–S556, Aug. 2017.
- [11] R. Waser and M. Aono, Nanoionics-based resistive switching memories, *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 11, pp. 833–840, Nov. 2007.
- [12] R. Waser, R. Dittmann, C. Staikov, and K. Szot, Redox-based resistive switching memories nanoionic mechanisms, prospects, and challenges, *Advanced Materials*, vol. 21, no. 25–26. pp. 2632–2663, 13-Jul-2009.
- [13] G. E. Moore, Progress in digital integrated electronics [Technical literature,

- Copyright 1975 IEEE. Reprinted, with permission. Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.], *IEEE Solid-State Circuits Soc. Newsl.*, vol. 11, no. 3, pp. 36–37, Mar. 2009.
- [14] T. Prodromakis and C. Toumazou, A review on memristive devices and applications, in *2010 IEEE International Conference on Electronics, Circuits, and Systems, ICECS 2010 - Proceedings*, 2010, pp. 934–937.
- [15] S. G. Hu *et al.*, Review of nanostructured resistive switching memristor and its applications, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, vol. 6, no. 9, pp. 729–757, Sep. 2014.
- [16] S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, and W. Lu, Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems, *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1297–1301, Apr. 2010.
- [17] C. Ciufudean, *Advances in Memristor Neural Networks - Modeling and Applications*. InTech, 2018.
- [18] J. Borghetti, G. S. Snider, P. J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart, and R. S. Williams, Memristive switches enable stateful logic operations via material implication, *Nature*, vol. 464, no. 7290, pp. 873–876, Apr. 2010.
- [19] G. Boeing, Visual Analysis of Nonlinear Dynamical Systems: Chaos, Fractals, Self-Similarity and the Limits of Prediction, *Systems*, vol. 4, no. 4, pp. 37–54, Nov. 2016.
- [20] M. Alamon and J. Sen (Ed.), *Chaotic Electronic Circuits in Cryptography*, in *Applied Cryptography and Network Security*, InTech, 2012.
- [21] B. P. S. Rathore, R. Prakash, and D. Kaur, Effect of AlN layer on the resistive switching properties of TiO₂ based ReRAM memory devices, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 1, pp. 102–106, Jan. 2018.
- [22] Y. C. Yang, F. Pan, and F. Zeng, Bipolar resistance switching in high-performance Cu/ZnO : MMn/Pt nonvolatile memories: Active region and influence of Joule heating, *New J. Phys.*, vol. 12, p. 11pp, Feb. 2010.
- [23] Y. C. Yang, F. Pan, Q. Liu, M. Liu, and F. Zeng, Fully room-temperature-fabricated nonvolatile resistive memory for ultrafast and high-density memory application, *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1636–1643, Apr. 2009.
- [24] Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, and W. Lu, Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories, *Nat. Commun.*, vol. 3, 2012.
- [25] H. Xu *et al.*, Effect of Co doping on unipolar resistance switching in

- Pt/Co:ZnO/Pt structures, *J. Alloys Compd.*, vol. 658, pp. 806–812, Feb. 2016.
- [26] K. Krishnan, T. Tsuruoka, C. Mannequin, and M. Aono, Mechanism for Conducting Filament Growth in Self-Assembled Polymer Thin Films for Redox-Based Atomic Switches, *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 4, pp. 640–648, Jan. 2016.
- [27] Y. Han, I. Chung, S. Park, K. Cho, and S. Kim, Influences of electrode materials on the resistive memory switching properties of ZnO_xS_{1-x}: Mn thin films, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 9, pp. 6208–6211, Sep. 2013.
- [28] K. Park and J. S. Lee, Controlled synthesis of Ni/CuO_x/Ni nanowires by electrochemical deposition with self-compliance bipolar resistive switching, *Sci. Rep.*, vol. 6, Mar. 2016.
- [29] J. Molina-Reyes and L. Hernandez-Martinez, Understanding the resistive switching phenomena of stacked Al/Al₂O₃/Al thin films from the dynamics of conductive filaments, *Complexity*, vol. 2017, Jan. 2017.
- [30] X. Wu *et al.*, Transparent bipolar resistive switching memory devices based on Mn doped SnO₂ films, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 602. Elsevier Ltd, pp. 175–179, 25-Jul-2014.
- [31] C. S. Dash, S. Sahoo, and S. R. S. Prabaharan, Resistive switching and impedance characteristics of M/TiO_{2-x}/TiO₂/M nano-ionic memristor, *Solid State Ionics*, vol. 324, pp. 218–225, Oct. 2018.
- [32] N. N. Ge, C. H. Gong, X. C. Yuan, H. Z. Zeng, and X. H. Wei, Effect of Mn doping on electroforming and threshold voltages of bipolar resistive switching in Al/MnNiO/ITO, *RSC Adv.*, vol. 8, no. 52, pp. 29499–29504, 2018.
- [33] I. Köymen, P. Aydoğan Göktürk, C. Kocabaş, and Ş. Süzer, Chemically addressed switching measurements in graphene electrode memristive devices using: In situ XPS, *Faraday Discuss.*, vol. 213, pp. 231–244, 2019.
- [34] Y. Hu, D. Perello, M. Yun, D. H. Kwon, and M. Kim, Variation of switching mechanism in TiO₂ thin film resistive random access memory with Ag and graphene electrodes, *Microelectron. Eng.*, vol. 104, pp. 42–47, 2013.
- [35] K. Szot, M. Rogala, W. Speier, Z. Klusek, A. Besmehn, and R. Waser, TiO₂ - A prototypical memristive material, *Nanotechnology*, vol. 22, no. 25. 24-Jun-2011.
- [36] S. Zhang, S. Long, W. Guan, Q. Liu, Q. Wang, and M. Liu, Resistive switching characteristics of MnO_x-based ReRAM, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, p. 055112, Mar. 2009.
- [37] F.-C. Chiu, P.-W. Li, and W.-Y. Chang, Reliability characteristics and

- conduction mechanisms in resistive switching memory devices using ZnO thin films., *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 178, Mar. 2012.
- [38] J. Shang *et al.*, Highly flexible resistive switching memory based on amorphous-nanocrystalline hafnium oxide films, *Nanoscale*, vol. 9, no. 21, pp. 7037–7046, Jun. 2017.
- [39] T. D. Dongale *et al.*, Mimicking the Synaptic Weights and Human Forgetting Curve Using Hydrothermally Grown Nanostructured CuO Memristor Device., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 2, pp. 984–991, Feb. 2018.
- [40] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser, Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃, *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 312–320, Apr. 2006.
- [41] A. Beck, J. G. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 1, pp. 139–141, Jul. 2000.
- [42] M. P. Sah, C. Yang, H. Kim, B. Muthuswamy, J. Jevtic, and L. Chua, A generic model of memristors with parasitic components, *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.*, vol. 62, no. 3, pp. 891–898, Mar. 2015.
- [43] Y. Ji, S. Lee, B. Cho, S. Song, and T. Lee, Flexible organic memory devices with multilayer graphene electrodes, in *ACS Nano*, 2011, vol. 5, no. 7, pp. 5995–6000.
- [44] O. Pabst, Ø. G. Martinsen, and L. Chua, The non-linear electrical properties of human skin make it a generic memristor, *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, Dec. 2018.
- [45] X. F. Wang, H. M. Zhao, Y. Yang, and T. L. Ren, Graphene resistive random memory - The promising memory device in next generation, *Chinese Phys. B*, vol. 26, no. 3, Mar. 2017.
- [46] B. J. Choi *et al.*, Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition, *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 3, Aug. 2005.
- [47] W. Y. Chang, Y. C. Lai, T. B. Wu, S. F. Wang, F. Chen, and M. J. Tsai, Unipolar resistive switching characteristics of ZnO thin films for nonvolatile memory applications, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 2, 2008.
- [48] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, and R. S. Williams, Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 7, pp. 429–433, 2008.
- [49] N. Xu *et al.*, Characteristics and mechanism of conduction/set process in TiN/ZnO/Pt resistance switching random-access memories, *Appl. Phys. Lett.*, vol.

- 92, no. 23, 2008.
- [50] K. Miller, K. S. Nalwa, A. Bergerud, N. M. Neihart, and S. Chaudhary, Memristive behavior in thin anodic Titania, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, no. 7, pp. 737–739, Jul. 2010.
- [51] D. Gokcen, O. Şentürk, E. Karaca, N. Ö. Pekmez, and K. Pekmez, Memristive behavior of TiO_x obtained via Pb(II)-assisted anodic oxidation process, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 6, pp. 5733–5743, Mar. 2019.
- [52] V. Prusakova *et al.*, The development of sol-gel derived TiO_2 thin films and corresponding memristor architectures, *RSC Adv.*, vol. 7, no. 3, pp. 1654–1663, 2017.
- [53] T. D. Dongale, S. S. Shinde, R. K. Kamat, and K. Y. Rajpure, Nanostructured TiO_2 thin film memristor using hydrothermal process, *J. Alloys Compd.*, vol. 593, pp. 267–270, Apr. 2014.
- [54] Z. Wan, H. Mohammad, Y. Zhao, R. B. Darling, and M. P. Anantram, Bipolar Resistive Switching Characteristics of Thermally Evaporated V_2O_5 Thin Films, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 39, no. 9, pp. 1290–1293, Sep. 2018.
- [55] J. J. D. Leon *et al.*, Reflectometry-Ellipsometry Reveals Thickness, Growth Rate, and Phase Composition in Oxidation of Copper, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 34, pp. 22337–22344, Aug. 2016.
- [56] W. Wang, R. Dong, X. Yan, B. Yang, and X. An, Memristive behavior of ZnO/Au film investigated by a TiN CAFM Tip and its model based on the experiments, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 6, pp. 1135–1139, 2012.
- [57] J. Joshua Yang *et al.*, The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches, *Nanotechnology*, vol. 20, no. 21, 2009.
- [58] M. D. Stoller, S. Park, Z. Yanwu, J. An, and R. S. Ruoff, Graphene-Based ultracapacitors, *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, Oct. 2008.
- [59] H. Gao, F. Xiao, C. B. Ching, and H. Duan, One-step electrochemical synthesis of PtNi nanoparticle-graphene nanocomposites for nonenzymatic amperometric glucose detection., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 3049–57, Aug. 2011.
- [60] Z. Ertekin, U. Tamer, and K. Pekmez, Cathodic electrochemical deposition of Magnéli phases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ thin films at different temperatures in acetonitrile solution, *Electrochim. Acta*, vol. 163, pp. 77–81, May 2015.
- [61] Y. Nam *et al.*, Switchable Schottky diode characteristics induced by

- electroforming process in Mn-doped ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 16, Apr. 2013.
- [62] L. O. Chua and S. M. Kang, Memristive Devices and Systems, *Proc. IEEE*, vol. 64, no. 2, pp. 209–223, 1976.
- [63] L. Goux and S. Spiga, Unipolar Resistive-Switching Mechanisms, in *Resistive Switching*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, pp. 363–394.
- [64] H. Abunahla *et al.*, Switching characteristics of microscale unipolar Pd/Hf/HfO₂/Pd memristors, *Microelectron. Eng.*, vol. 185–186, pp. 35–42, Jan. 2018.
- [65] S. Wu and S. Li, Compliance current dependence of conversion between bipolar, unipolar, and threshold resistance switching in Mn₃O₄ films, *AIP Adv.*, vol. 5, no. 8, Aug. 2015.
- [66] D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, Mechanism for bipolar switching in a Pt/TiO₂/Pt resistive switching cell, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 19, May 2009.
- [67] J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart, Memristive devices for computing, *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 1. Nature Publishing Group, pp. 13–24, 2013.
- [68] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, and F. Zeng, Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance, *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 83, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 1–59, 2014.
- [69] J. M. Luo, S. P. Lin, Y. Zheng, and B. Wang, Nonpolar resistive switching in Mn-doped BiFeO₃ thin films by chemical solution deposition, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 6, Aug. 2012.
- [70] B. Mohammad *et al.*, State of the art of metal oxide memristor devices, *Nanotechnology Reviews*, vol. 5, no. 3. Walter de Gruyter GmbH, pp. 311–329, 01-Jun-2016.
- [71] D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, Coexistence of bipolar and unipolar resistive switching behaviors in a Pt/TiO₂/Pt stack, *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, no. 8, 2007.
- [72] I. Valov, Redox-based resistive switching memories (ReRAMs): Electrochemical systems at the atomic scale, *ChemElectroChem*, vol. 1, no. 1. Wiley-VCH Verlag, pp. 26–36, 2014.
- [73] I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson, and M. N. Kozicki, Electrochemical

- metallization memories - Fundamentals, applications, prospects,
Nanotechnology, vol. 22, no. 25. 24-Jun-2011.
- [74] G. Wei *et al.*, Impact of insertion of ultrathin TaOx layer at the Pt/TiO₂ interface on resistive switching characteristics, in *Microelectronic Engineering*, 2011, vol. 88, no. 7, pp. 1152–1154.
- [75] J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches, *Applied Physics Reviews*, vol. 2, no. 3. American Institute of Physics Inc., 01-Sep-2015.
- [76] X. Zhao, H. Xu, Z. Wang, Y. Lin, and Y. Liu, Memristors with organic-inorganic halide perovskites, *InfoMat*, vol. 1, pp. 183–210, May 2019.
- [77] J. D. Plummer, M. D. Deal, and P. B. Griffin, *Silicon VLSI technology : fundamentals, practice, and modeling*. Prentice Hall, 2000.
- [78] L. J. Durney, *Electroplating engineering handbook*. Van Nostrand Reinhold, 1984.
- [79] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018.
- [80] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *A.J. Bard and L.R. Faulkner. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000. John Wiley & Sons, 2000.
- [81] N. Jalili and K. Laxminarayana, A review of atomic force microscopy imaging systems: Application to molecular metrology and biological sciences, *Mechatronics*, vol. 14, no. 8, pp. 907–945, 2004.
- [82] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition*. John Wiley and Sons, 2005.
- [83] M. Sezen, Focused Ion Beams (FIB) — Novel Methodologies and Recent Applications for Multidisciplinary Sciences, in *Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences*, InTech, 2016.
- [84] H. Toraya, Introduction to X-ray Analysis Using the Diffraction Method, *Rigaku J.*, vol. 32, no. 2, pp. 35–43, 2016.
- [85] S. Tougaard, SURFACE ANALYSIS | X-ray Photoelectron Spectroscopy, in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2013.
- [86] G. Giannis, Experimental Energy Resolution of a Paracentric Hemispherical

- Deflector Analyzer for Different Entry Positions and Bias, 2015.
- [87] Filmetrics, Thin-Film Measurement, 2012.
- [88] M. Hasan and J. F. Rohan, Cu electrodeposition from methanesulfonate electrolytes for ULSI and MEMS applications, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 5, 2010.
- [89] M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, and P. Janney, Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages, *Green Chem.*, vol. 1, no. 3, pp. 127–140, 1999.
- [90] M. V. Diamanti, R. Pisoni, A. Cologni, A. Brenna, F. Corinto, and M. Pedferri, Anodic oxidation as a means to produce memristive films., *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. e290-5, Jul. 2016.
- [91] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, no. 1, 2007.
- [92] J. Wei, N. Nagarajan, and I. Zhitomirsky, Manganese oxide films for electrochemical supercapacitors, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 186, no. 1–3, pp. 356–361, May 2007.
- [93] J. K. Chang, W. T. Tsai, P. Y. Chen, C. H. Huang, F. H. Yeh, and I. W. Sun, Preparation of manganese thin film in room-temperature butylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid and its application for supercapacitors, *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, no. 1, 2007.
- [94] H. Xia, M. O. Lai, and L. Lu, Nanostructured manganese oxide thin films as electrode material for supercapacitors, *JOM*, vol. 63, no. 1. pp. 54–59, Jan-2011.
- [95] J. N. Broughton and M. J. Brett, Variations in MnO₂ electrodeposition for electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 24, pp. 4814–4819, Aug. 2005.
- [96] B. Djurfors, J. N. Broughton, M. J. Brett, and D. G. Ivey, Electrochemical oxidation of Mn/MnO films: Formation of an electrochemical capacitor, *Acta Mater.*, vol. 53, no. 4, pp. 957–965, Feb. 2005.
- [97] D. Das, P. K. Sen, and K. Das, Mechanism of potentiostatic deposition of MnO₂ and electrochemical characteristics of the deposit in relation to carbohydrate oxidation, *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 289–295, Dec. 2008.
- [98] G. E. Wagner, C.D. , Riggs, W.M. , Davis, L.E. , Moulder, *Handbook of X-ray*

Photoelectron Spectroscopy. Minnesota, USA: Perkin-Elmer Corporation
Physical Electronics Division, 1979.

- [99] Z. S. Wu, W. Ren, D. W. Wang, F. Li, B. Liu, and H. M. Cheng, High-energy MnO₂ nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors, *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5835–5842, Oct. 2010.
- [100] L. Chua, If it's pinched it's a memristor, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 10, p. 104001, Oct. 2014.
- [101] I. Valov *et al.*, Nanobatteries in redox-based resistive switches require extension of memristor theory, *Nat. Commun.*, vol. 4, 2013.
- [102] M. Zhao *et al.*, Electrical control of magnetism via resistive switching in Pt/Mn₃O₄/Nb-doped SrTiO₃ heterostructures, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, no. 26, Jun. 2017.
- [103] Y. S. Chen, C. C. Hu, and Y. T. Wu, Capacitive and textural characteristics of manganese oxide prepared by anodic deposition: Effects of manganese precursors and oxide thickness, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 8, no. 7, pp. 467–473, Jun. 2004.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih:27/09/2019

Tez Başlığı / ~~Konusu~~: Elektrokaplama Yöntemi ile Elde Edilen Metal Oksitlerin Memristif ve Yapısal Özellikleri

Yukarıda başlığı/~~konusu~~ gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 75 sayfalık kısmına ilişkin, 27/09/2019 tarihinde ~~sağım~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/~~dâhil~~
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Esin GÜL
Öğrenci No: N16128119
Anabilim Dalı: Nanoteknoloji ve Nanotip
Programı: Tezli Yüksek Lisans
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

30.09.2019

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Dr. Öğr. Üyesi Dinçer GÖKCEN

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Esin GÜL
Doğum yeri : Amasya
Doğum tarihi : 17.07.1991
Medeni hali : Bekar
E-posta adresi : esingul@gmail.com

Eğitim

Lise : Nermin Mehmet Çekiç Anadolu Lisesi
Lisans : Çankaya Üniversitesi Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce - Çok iyi

Çalışma Alanları

Nanoelektronik, Elektrokimya, Mikro/Nano fabrikasyon teknolojileri, Malzeme karakterizasyon teknikleri

Tezden Üretilmiş Projeler

Memristör Üretimi İçin Yenilikçi Proses Aşamalarının Geliştirilmesi, TÜBİTAK Proje No: 117E043

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar

- E. Gül, D. Gökçen, O. Şentürk, E. Karaca, N. Özçiçek Pekmez, K. Pekmez, Memristive Property of TiO_x Deposited by Catalyzed Anodization Process, 6th Nano Today Conference, Lizbon, Portekiz, 16-20 Haziran 2019. (Poster sunumu)
- E. Gül, D. Gökçen, Memristive Properties of TiO_x Active Layers Obtained via Catalyzed Anodic Oxidation Process, NanoTR-15, 15th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Antalya, Türkiye, 3-6 Kasım 2019. (Sözlü sunum)